

NİTRASYON VE BORLAMA YAPILAN YÜKSEK MANGANLI ÇELİĞİN KOROZİF VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir Tevfik SEZGİN

2022 METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı Doç. Dr. Fatih HAYAT

NİTRASYON VE BORLAMA YAPILAN YÜKSEK MANGANLI ÇELİĞİN KOROZİF VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir Tevfik SEZGİN

T.C. Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi Olarak Hazırlanmıştır

> Tez Danışmanı Doç. Dr. Fatih HAYAT

> > KARABÜK Şubat 2022

Cihangir Tevfik SEZGİN tarafından hazırlanan "NİTRASYON VE BORLAMA YAPILAN YÜKSEK MANGANLI ÇELİĞİN KOROZİF VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fatih HAYAT Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 01/02/2022

<u>Ünvanı,</u>	Adı SOYADI (Kurumu)	<u>İmzası</u>
Başkan	: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)	
Üye	: Prof. Dr. İbrahim SEVİM (YÜ)	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK (BÜ)	
Üye	: Doç. Dr. Fatih HAYAT (KBÜ)	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Engin ÇEVİK (KBÜ)	

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Doktora derecesini onamıştır.

.....

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

Cihangir Tevfik SEZGİN

ÖZET

Doktora Tezi

NİTRASYON VE BORLAMA YAPILAN YÜKSEK MANGANLI ÇELİĞİN KOROZİF VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir Tevfik SEZGİN

Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

> Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih HAYAT Şubat 2022, 177 sayfa

Bu çalışmada, yüksek manganlı bir çelik (YMÇ) döküm yapıldıktan sonra soğuk haddeli hali ve ısıl işlemli hali olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Isıl işlem, 1000 °C'de 30 dakika ısıtma ve sonrasında suda su vererek gerçekleştirilmiştir. Her iki gruptaki YMÇ'lere, 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4 ve 6 saat borlama işlemi; 520 ve 570 °C'de 12, 18 ve 24 saat gaz nitrasyon işlemi uygulanmıştır. Borlanmış ve nitrürlenmiş YMÇ'ler ile ana malzemelerin XRD analizleri yapılmış, SEM, EDS nokta analizi, EDS elementel haritalama ve optik mikroskopta mikroyapıları incelenmiş, oluşan tabakaların kalınlıkları ölçülmüştür. Daha sonra tabakaların mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. VDI 3198 normuna göre adezyon testleri yapılarak tabakaların adezyon özellikleri incelenmiştir. Pürüzlülükleri incelenen numunelerin daha sonra 5, 10 ve 15 N yük altında aşınma testi ile aşınma hacim kayıpları, aşınma oranları ve sürtünme kat sayıları (COF) tespit edilmiştir. EDS elementel haritalama ve EDS çizgisel analiz ile aşınma izindeki elementel dağılımların değişimi tespit edilip, SEM görüntülerinden

aşınma testi sonucu ortaya çıkan aşınma hasarları tespit edilerek analizleri yapılmıştır. Korozyon testleri %3,5 tuzlu su çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ölçümü yapılarak korozyon hızları tespit edilmiştir.

YMÇ alaşımlı bir çelik olmasına rağmen borlanmış numunelerde az alaşımlı ve az karbonlu çeliklerde görülen "testere diş morfolojisi" gözlemlenmiştir. Soğuk hadde sonrası gaz nitrürlenen numunelerde "genişlemiş martenzit" tabakası ile karşılaşırken ısıl işlem sonrası gaz nitrürlenmiş numunelerde "beyaz tabaka" meydana gelmiştir.

Borlanmış YMÇ'lerde en yüksek sertlik 1915 $HV_{0,05}$; gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerde 1035 $HV_{0,05}$ olarak tespit edilmiştir. Her iki işlem de ana malzemenin yüzey sertliklerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Adezyon testleri yapılan borlanmış numuneler, VDI 3198 normuna göre HF1-HF3; gaz nitrürlenmiş numunelerin hepsinin HF1 kalite sınıfında oldukları tespit edilmiştir.

Aşınma testinden önce yapılan pürüzlülük testlerinde en düşük pürüzlülüğe 0,267 µm ile soğuk haddeli orjinal malzeme sahipken en yüksek pürüzlülüğe 1,759 µm ile ısıl işlem ve 570 °C'de 12 saat gaz nitrasyon uygulanmış numune sahiptir. Aşınma testleri, soğuk hadde sonrası borlanmış bütün numunelerin bütün aşınma testi yüklerinde soğuk haddeli YMÇ ile mukayesesinde aşınma hacim kayıplarının düşük olduğu ve YMÇ'nin aşınma özelliklerini geliştirdiğini ortaya koymuştur. Isıl işlem sonrası borlanan numunlerin bazılarının 5 N yük altında yapılan aşınma testlerinde ısıl işlemli YMÇ'den daha yüksek; 10 ve 15 N yük altındaki testlerde daha düşük aşınma hacim kayıplarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nitrürlenmiş bütün numuneler hem soğuk haddeli ve hem de ısıl işlemli numunelerden daha iyi aşınma performanlarına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Dolayısıyla gaz nitrasyon, borlamaya göre YMÇ'nin aşınma direncini daha çok geliştirmiştir.

Borlama ve nitrasyon işlemlerinin soğuk haddeli ve ısıl işlemli orjinal YMÇ'nin korozyon potansiyellerini daha pozitif yöne doğru çektiklerini tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testinde, borlamanın genel olarak soğuk haddeli ve ısıl işlemli orjinal YMÇ'nin korozyon hızlarını düşürdükleri tespit edilmiştir. Gaz nitrasyon uygulanan numunelerin hepsinin korozyon hızı soğuk haddeli ve ısıl işlemli

orjinal YMÇ'den daha düşük çıkmıştır. Bu da gaz nitrasyonun, borlamaya göre YMÇ'nin korozyon direncini daha iyi geliştirdiği göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Yüksek manganlı çelik, borlama, gaz nitrasyon, korozyon, aşınma, adezyon.

Bilim Kodu : 91510

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE INVESTIGATION OF CORROSIVE AND WEAR PROPERTIES OF NITRIDED AND BORIDED HIGH MANGANESE STEEL

Cihangir Tevfik SEZGİN

Karabük University Institute of Graduate Programs Department of Metallurgy and Materials Engineering

> Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih HAYAT February 2022, 177 pages

In this study, after a high manganese steel (HMS) was produced, it was clasiffied two parts as cold rolled and anealled. HMS was annealed at 1000 °C for 30 minutes and cooled in water. HMSs in both groups were borided at 850, 900 and 950 °C for 2, 4 and 6 hours and nitrided for 12, 18 and 24 hours at 520 and 570 °C by using gas nitriding method. XRD analyzes of all samples were carried out, microstructures were examined in SEM, EDS point analysis, EDS elemental mapping and optical microscope, boriding and nitriding layer thicknesses were measured with SEM. The microhardness values of the layers were investigated by performing adhesion tests according to the VDI 3198 norm. The roughness of sample was investigated. The wear volume losses, wear rates and coefficients of friction (COF) of the samples were determined by the wear test under 5, 10 and 15 N loads. With EDS elemental mapping and EDS

linear analysis, the changes in the elemental distributions in the wear trace were determined, and the analyzes were carried out by detecting the wear damage resulting from the wear test from the SEM images. Corrosion tests were performed with potentiodynamic polarization measurement in 3.5% NaCl solution, and corrosion rates were determined.

Although HMS is an alloy steel, the "saw tooth morphology" seen in low alloyed and low carbon steels was observed in boronized samples. While "expanded martensite" layers were observed at cold-rolled gas nitrided samples, "white layer" occured in annealed gas nitrided samples. While the highest hardness was determined in borided samples as 1915 $HV_{0,05}$, the highest hardness was determined in gas nitrided samples as 1035 $HV_{0,05}$. Both processes increased the surface hardness of the base material. Although borided samples are classified in HF1-HF3 adhesion quality, all gas nitrided samples are classified in HF1 adhesion quality according to VDI 3198 norm.

The roughness tests showed that while unannealed base metal had the lowest roughness with 0.267 μ m, HMS annealed and nitrided for 12 hours at 570 °C had highest roughness with 1.759 μ m. Wear tests revealed that all nitrided and boronized samples had lower wear volume losses compared to unannealed base metal at all wear test loads and both of these surface treatment improved wear properties of HMS. All nitrided samples also had better wear performance than unannealed base metal and annealed base metal. Gas nitriding process improved the wear resistance of HMS more than boriding process.

It has been determined that boriding and nitriding processes caused more nobler the corrosion potentials of unannealed base metal and annealed base metal. In the potentiodynamic polarization test, it was determined that boriding generally reduced the corrosion rates of unannealed base metal and annealed base metal. The corrosion rate of all nitrided samples was lower than unannealed base metal and annealed base metal and annealed base metal. It has been observed that gas nitriding improves corrosion resistance better than boriding.

Key Word : High manganese steel, boriding, gas nitriding, corrosion, wear, adhesion.

Science Code : 91510

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin yazılmasında, araştırılmasında, planlanmasında desteğini her zaman bana veren başta kıymetli hocam Doç. Dr. Fatih Hayat'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Tezim boyunca yardımlarını esirgemeyen juri üyelerim Prof. Dr. İbrahim Sevim ve Dr. Öğr. Üyesi Engin Çevik hocalarıma da teşekkür ederim.

Yapılan çelik döküm, haddeleme, borlama, gaz nitrasyon işlemleri, aşınma ve korozyon testlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mustafa Sabri Gök, Prof. Dr. Hüsnü Gerengi, Doç. Dr. Abdullah Cahit Karaoğlanlı, Doç. Dr. Salih Uğur Bayça, Doç. Dr Ali Günen, Doç. Dr. Temel Kan Bakır, Doç. Dr. Mehmet Akkaş, Dr. Öğr. Üyesi Sadettin Şahin, Dr. Öğr. Üyesi Derviş Özkan, Dr. Öğr. Üyesi Cihan Özorak, Öğretim Görevlisi İbrahim Çalışkan ve Mehmet Kalkan ustama teşekkür ederim. Special thaks to Dr. Atef Saad Hamada.

Bu çalışma, Karabük Üniversitesi BAP Koordinatörlüğünün FDK-2020-2114 proje numaralı desteği ile yapılmıştır. Kendilerine teşekkür ederim. Vezneciler A.Ş., Has Lazer ve İstanbul Ticaret Odası'na (İTO) gösterdikleri desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bu zorlu yolculukta bir an bile beni bırakmayan sevgili eşime, varlıklarıyla beni her zaman mutlu eden oğullarıma, dualarıyla hep yanımda olan muhterem babama, kayınpederime, kayınvalideme ve bütün sevdiklerime, en kalbi teşekkürlerimi sunar; kıymetli anneme Cenab-1 Hak'tan rahmet dilerim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	X
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
YÜKSEK MANGANLI ÇELİKLER	4
2.1. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ	
2.1.1. Mangan	
2.1.2. Aluminyum	
2.1.3. Silisyum	
2.1.4. Karbon	
2.1.5. Krom	14
2.2. KULLANIM ALANLARI	14
BÖLÜM 3	
BORLAMA	
3.1. BORLAMA ÇEŞİTLERİ	
3.1.1. Kutu (Katı) Borlama	
3.1.2. Gaz Borlama	
3.1.3. Plazma Borlama	
3.1.4. Pasta (Macun) Borlama	
3.1.5. Elektrolitik Borlama	
3.1.6. Elektroliz Borlama	
3.2. BORLAMA UYGULAMALARI	
BÖLÜM 4	
NİTRASYON	

xi

4.1. NİTRASYON ÇEŞİTLERİ	
4.1.1. Gaz Nitrasyon	
4.1.2. Plazma Nitrasyon	30
4.1.3. Katı Nitrasyon	32
4.1.4. Sıvı Nitrasyon	32
4.2. NİTRASYON UYGULAMALARI	32
BÖLÜM 5	
AŞINMA	
5.1. AŞINMA ÇEŞİTLERİ	
5.1.1. Adezif Aşınma	
5.1.2. Abrazif Aşınma	
5.1.3. Erozif Aşınma	
5.1.4. Yorulma Aşınması	
5.1.5. Korozyon Aşınma	
BÖLÜM 6	45
KOROZYON	
6.1. KOROZYON TÜRLERİ	
6.1.1. Homojen (Uniform) Korozyon	
6.1.2. Galvanik Korozyon	
6.1.3. Çukurcuk Korozyonu	
6.1.4. Çatlak Korozyonu	46
6.1.5. Filiform Korozyonu	
6.1.6. Taneler Arası Korozyon	
6.1.7. Seçimli Korozyon	47
6.1.8. Erezyonlu Korozyon	
6.1.9. Stres Korozyonu	48
BÖLÜM 7	49
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
7.1. MALZEME ÜRETİMİ, BORLAMA VE NİTRASYON	49
7.2. NUMUNE HAZIRLAMA VE MİKRO YAPI ANALİZLERİ	52
7.3. MEKANİK, AŞINMA VE KOROZYON TESTLERİ	53
BÖLÜM 8	57
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57

8.1. XRD SONUÇLARI	57
8.2. MİKROYAPI	64
8.2.1. OM ve OMI'nın Mikroyapıları	64
8.2.2. Borlama Sonrası YMÇ'nin Mikroyapı ve EDS Analizleri	65
8.2.3. Bor Tabakası Kalınlığı	
8.2.4. Gaz Nitrasyon Sonrası YMÇ'nin Mikroyapı ve EDS Analizleri	85
8.2.3. Nitrasyon Tabakası Kalınlığı	100
8.3. MİKROSERTLİK	101
8.4. ADEZYON DAVRANIŞI	105
8.5. AŞINMA TESTİ	112
8.5.1. Pürüzlülük ve Sürtünme Kat Sayısı (COF)	112
8.5.2. Aşınma Testi Sonuçları	119
8.6. KOROZYON DENEYİ	140
8.6.1. Açık Devre Potansiyel (OCP) ölçümleri	140
8.6.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi	144
BÖLÜM 9	156
SONUÇLAR	156
KAYNAKLAR	160
ÖZGEÇMİŞ	177

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. TWIP çeliğinin XRD sonucu ve gerilim sonrası mikroyapısı	
Şekil 2.2. Tavlanmış YMÇ'nin östenit tane boyutunun çekme-uzama eğrisi9	
Şekil 2.3. Östenit tane boyutuna göre değişen gerilim ve uzama değerleri 10	
Şekil 2.4. YMÇ'de östenit ikizlenmesi durumunda gerçekleşen pekleşme 11	
Şekil 2.5. Ağırlıkça % Mn değişiminin İHE'ye etkisi12	
Şekil 2.6. Aluminyumun gecikmeli kırılmaya etkisi13	
Şekil 2.7. Mermi sönümlemesi gösteren bir YMÇ18	
Şekil 4.1. a) γ (Fe ₄ N) ve b) ϵ (Fe ₃ N) kristal kafes yapıları	
Şekil 4.2. Nitrür tabakasının şematik görünümü ve malzemeye etkileri	
Şekil 5.1. Yüzeyler arasındaki bağıl hareketin adezif aşınmayı etkisi 40	
Şekil 7.1. Borlama işemi	
Şekil 7.2. VDI 3198 normu adezyon kalite haritası	
Şekil 7.3. Aşınma testi	
Şekil 8.1. OM ve OMI'nın XRD analiz sonuçları57	
Şekil 8.2. 850 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları	
Şekil 8.3. 900 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları	
Şekil 8.4. 950 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları 59	
Şekil 8.5. 850 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları60	
Şekil 8.6. 900 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları60	
Şekil 8.7. 950 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları61	
Şekil 8.8. 520 °C'de nitrürlenmiş SHS numunelerin XRD analiz sonuçları	
Şekil 8.9. 570 °C'de nitrürlenmiş SHS numunelerin XRD analiz sonuçları	

<u>Sayfa</u>

Şekil 8.10. 520 °C'de nitrürlenmiş IİS numunelerin XRD analiz sonuçları	63
Şekil 8.11. 570 °C'de nitrürlenmiş IİS numunelerin XRD analiz sonuçları	63
Şekil 8.12. SHS OM'nin optik mikroyapı görüntüsü	64
Şekil 8.13. IİS OMI'nın optik mikroyapı görüntüsü	64
Şekil 8.14. B850-4'ün optik mikroskop kesit görüntüsü	65
Şekil 8.15. B900-4'ün optik mikroskop kesit görüntüsü	66
Şekil 8.16. B950-2I'nın optik mikroskop kesit görüntüsü	66
Şekil 8.17. a) B850-2, b) B850-4, c) B850-6'nın SEM kesit görüntüleri	67
Şekil 8.18. a) B850-2I, b) B850-4I, c) B850-6I'nın SEM kesit görüntüleri	68
Şekil 8.19. a) B900-2, b) B900-4, c) B900-6'nın SEM kesit görüntüleri	69
Şekil 8.20. a) B900-2I, b) B900-4I, c) B900-6I'nın SEM kesit görüntüleri	70
Şekil 8.21. a) B950-2I, b) B950-4I'nın SEM kesit görüntüleri	71
Şekil 8.22. a) B950-2, b) B950-4'ün SEM kesit görüntüleri	72
Şekil 8.23. a) B950-6, b) B950-6I'nın SEM kesit görüntüleri	73
Şekil 8.24. B950-2'nin EDSelementel haritalaması	75
Şekil 8.25. B900-6I'nın EDS elementel haritalaması	76
Şekil 8.26. B850-6I'nın EDS elementel haritalaması	76
Şekil 8.27. B850-4I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	78
Şekil 8.28. B850-6'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	79
Şekil 8.29. B900-4'ün EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	80
Şekil 8.30. B900-4I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	81
Şekil 8.31. B950-2I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	82
Şekil 8.32. B950-6'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü	83
Şekil 8.33. SHS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabaka kalınlığı	85
Şekil 8.34. IİS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabaka kalınlığı	85
Şekil 8.35. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-24, d) N570-12, e) N570-18, f) N57	'0-
24'ün mikroyapı fotoğrafları	86
Şekil 8.36. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-24'ün SEM fotoğrafları	87
Şekil 8.37. a) N570-12, b) N570-18, c) N570-24'ün mikroyapı fotoğrafları	88
Şekil 8.38. a) N520-12I, b) N520-18I'nın mikroyapı fotoğrafları	89
Şekil 8.39. a) N520-24I, b) N570-12I'nın mikroyapı fotoğrafları	89

<u>Sayfa</u> Şekil 8.40. a) N570-18I, b) N570-24I'nın mikroyapı fotoğrafları...... 89 Şekil 8.43. a) N520-24I, b) N570-12I, c) N570-18I, d) N570-24I'nın SEM kesit Şekil 8.46. a)N520-12, b) N570-24'ün EDS noktasal analiz SEM görüntüsü...........94 Şekil 8.47. a)N570-18I, b) N520-18I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü......96 Şekil 8.48. a) N520-12I, b) N520-24I, c) N570-12I ve d) N570-24I'nın EDS Şekil 8.49. SHS borlanan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı...... 101 Şekil 8.52. İİS nitrasyon yapılan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı 104 Şekil 8.54. a) B850-6, b) B900-2, c) B900-4, d) B900-6'nın adezyon test izleri... 106 Şekil 8.55. a) B950-2, b) B950-4, c) B950-6, d) B850-2I'nın adezyon test izleri... 107 Şekil 8.56. a) B850-4I, b) B850-6I, c) B900-2I, d) B900-4I'nın adezyon test izleri107 Şekil 8.57. a) B900-6I, b) B950-2I, c) B950-6I, d) B950-4I'nın adezyon test izleri108 Sekil 8.58. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-12I, d) N520-18I'nin adezyon test Şekil 8.59. a) N520-24, b) N570-12, c) N520-24I, d) N570-12I'nın adezyon test Şekil 8.60. a) N570-18, b) N570-24, c) N570-18I, d) N570-24I'nın adezyon test Şekil 8.61. 6 saat borlanmış YMÇ'lerin 5 N yük altındaki COF grafiği 116 Şekil 8.62. 4 saat borlanmış YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği 116 Şekil 8.63. 2 saat borlanmış YMÇ'lerin 15 N yük altındaki COF grafiği 117 Şekil 8.64. 520 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5 N yük altındaki COF grafiği 117 Şekil 8.65. 520 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği 118 Şekil 8.66. 570 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği 118

<u>Sayfa</u>

Şekil 8.67. 570 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 15 N yük altındaki COF grafiği 119
Şekil 8.68. OM ve SHS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma
hacim kayıp grafiği
Şekil 8.69. OM ve SHS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma
oranı grafiği120
Şekil 8.70. OMI ve IİS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma
hacim kayıp grafikleri 121
Şekil 8.71. OMI ve IİS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma
oranı grafikleri121
Şekil 8.72. OM ve SHS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki
aşınma hacim kayıp grafiği122
Şekil 8.73. OM ve SHS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki
aşınma oranı grafiği123
Şekil 8.74. OMI ve IİS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki
aşınma hacim kayıp grafiği 123
Şekil 8.75. OMI ve IİS gaz nitrürlenmiş YMC'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği
aşınma oranı grafiği

<u>Sayfa</u>

Şekil 8.91. B950-4'ün 10 N yük altında aşınma izi SEM ve EDS analizi 137
Şekil 8.92. Nitrürlenmiş YMÇ'nin farklı yüklerdeki aşınma izi 138
Şekil 8.93. Nitrürlenmiş YMÇ'nin farklı yüklerdeki aşınma izi 139
Şekil 8.94. N520-24I'nın 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi 139
Şekil 8.95. N570-12'nin 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi 140
Şekil 8.96. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin OCP-zaman grafiği 142
Şekil 8.97. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın OCP-zaman grafiği 142
Şekil 8.98. SHS gaz nitrürlenmiş numunelerin ve OM'nin OCP-zaman grafiği 143
Şekil 8.99. IİS gaz nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın OCP-zaman grafiği 144
Şekil 8.100. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın Tafel eğrileri
Şekil 8.101. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin Tafel eğrileri
Şekil 8.102. B850-6'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi 149
Şekil 8.103. B900-2I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi 150
Şekil 8.104. IİS nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın Tafel eğrileri
Şekil 8.105. SHS nitrürlenmiş numunelerin ve OM'nin Tafel eğrileri 152
Şekil 8.105. N570-24'ün korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi 154
Şekil 8.106. N520-18I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi 154

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 7.1. Ana malzemenin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça) 50
Çizelge 7.2. Deney numunelerinin kısaltmaları
Çizelge 8.1. B850-4I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça
Çizelge 8.2. B850-6'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça
Çizelge 8.3. B900-4'ün EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça 80
Çizelge 8.4. B900-4I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça81
Çizelge 8.5. B950-2I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça
Çizelge 8.6. B950-6'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça83
Çizelge 8.7. N520-12 ve N570-24'ün EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça94
Çizelge 8.8. N520-18I ve N570-18I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça97
Çizelge 8.9. N520-12I ve N520-24I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça99
Çizelge 8.10. N570-12I ve N570-24I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça 99
Çizelge 8.11. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin nitrasyon derinlikleri, (µm)105
Çizelge 8.12. Borlanmış YMÇ'lere uygulanan adezyon testi sonuclarının VDI 3198
normuna göre kalite sınıflandırmaları109
Çizelge 8.13. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lere uygulanan adezyon testi sonuclarının VDI
3198 normuna göre kalite sınıflandırmaları112
Çizelge 8.14. Ortalama pürüzlülük (Ra) değerleri113
Çizelge 8.15. Isıl işlemsiz numunelerin COF değerleri
Çizelge 8.16. Isıl işlem uygulanan numunelerin COF değerleri
Çizelge 8.17. Ortlama aşınma hacim (µm ³ x 10 ⁶) kaybı sonuçları 125
Çizelge 8.18. Ortlama aşınma oranı (10 ⁻⁵ mm ³ \Nm) sonuçları 126

<u>Sayfa</u>

- Çizelge 8.19. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın korozyon test sonucları 145
- Çizelge 8.20. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin korozyon test sonucları 147
- Çizelge 8.21. IİS nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın korozyon test sonuçları. 151
- Çizelge 8.22. SHS nitrürlenmiş numunelerin ve OM'nin krozyon test sonuçları ... 152

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- C : karbon
- B : bor
- Fe : demir
- Al : alüminyum
- Cr : krom
- Mn : mangan
- Cu : bakır
- H₂ : hidrojen
- P : fosfor
- Mo : molibden
- Ni : nikel
- S : kükürt
- γ : östenit
- MnS : mangan sülfür
- HCl : hidroklorik asit
- Si : silisyum
- NaCl : sodyum klorür
- KBF₄: potasyum bor florür
- SiC : silisyum karbür
- B_4C : bor karbür
- ε : epsilon martenzit
- α : alfa martenzit
- Cl⁻ : klor iyonu
- OH⁻:hidroksil iyonu

KISALTMALAR

- AISI : American Iron and Steel Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)
- ASTM: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
- BB :Borlanmış Bölge
- GB : Geçiş Bölgesi
- IİS : Isıl İşlem Sonrası
- SHS : Soğuk Hadde Sonrası
- SZB : Silikonca Zengin Bölge
- TRIP : Transformation Induced Plasticity (Dönüşümle İndüklenen Plastisite)
- TWIP : Twinning Induced Plasticity (Ikizlenmeyle İndüklenen Plastisite)
- VDI : Verein Deutscher Ingenieure (Alman Mühendisler Birliği)
- YMÇ :Yüksek Manganlı Çelik
- XRD : X-ray Diffraction (X ışını kırınım diffraksiyonu)
- SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çelik, geçmişden günümüze en çok kullanılan, geliştirilen ve hakkında bilgi sahibi olunan metaldir. Otomotiv sanayisinden, havacılığa, savunma sanayisinden nükleer reaktörlere kadar bir çok endüstri dalında çok kullanılan ve vazgeçilemeyen yapısal ekipmanların ana malzemesi çeliklerden oluşur. Her ne kadar yoğunluğu fazla olsa da yerine ikame edilecek magnezyum ve aluminyumun gibi mekanik özellikleri çeliğe göre zayıf, titanyum ve kompozit malzemeler gibi yüksek maliyetli bir malzeme değildir. Fakat kullanıcılar, çeliğin üstün mekanik özellikleri ve düşük maliyeti ile beraber kullanım alanları daha da geliştirmek için üreticileri araştırma geliştirmeye zorlamaktadır. Bu sebeple bir çok yeni çelik türü üretilmiştir ve hala üretilmektedir. Hükümetler de çevre kirliliği, yolcu güvenliği, karbon salınımı, savunma araçlarının balistik korunması gibi konulardan dolayı üreticilerin mevcut çelik türlerini geliştirmelerine ve yeni çelik türlerinin üretilmesine sebep olmaktadırlar. Bu çeliklerden biri de yüksek manganlı çeliklerdir (YMÇ).

1881 yılında Sir Robert Hadfield tarafından bulunan YMÇ, madencilik, cevher zenginleştirme, ray üretimi gibi sanayi kollarında uzun zamandır kullanılmaktadır. Fakat özellikle otomotiv sanayisinde karbon emisyon değerlerini düşürmek ve yolcu güvenliğini yükseltmek konularında konvansiyonel ve geliştirilmiş yüksek mukavemetli çeliklerin yetersiz kalması sebebiyle tekrardan gündeme gelen bir çelik türüdür.

Özellikle Pohang Iron and Steel Company (POSCO) adlı Kore firması, YMÇ için çok yüksek yatırımlar yaparak 5 sanayi dalı için "limitsiz inovasyon" sloganıyla ortaya çıkmış, dünya genelinde bir çok uluslararası firma ve endüstri ile işbirlikleri yaparak YMÇ'nin kullanım alanlarını ve oranlarını arttırmıştır. Bu 5 farklı sektördeki YMÇ'ler; petrol taşıma boruları, aşınmaya karşı dirençli iş makinalarının ekipmanları, manyetik olmayan elektrik çelikleri, sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) taşımacılığı için üretilmiş kriyojenik çelikler ve otomotiv sektörü için geliştirilmiş ikizlenme ile plastisite kazanan (TWIP) çelikleridir. Bunlardan başka denizaltı yapımında, tank ve savunmaya yönelik kara taşıtlarında balistik korumaya yönelik uygulamarda, deniz petrol platformlarında, binalar için ses yalıtımı için de YMÇ üretimleri gerçekleştirilmiştir. Fakat bu kadar çok endüstriye hitap ettiği halde korozyon ve aşınmanın fazla olduğu şartlarda malzemelerin kullanım süreleri azalmakta bu da şirketlere yeni malzeme temini ile beraber o ekipmanların değiştirilmesi esnasında zaman ve para kaybı olarak geri dönmektedir. Bu sebeple de yüzey işlemleri YMÇ için başka fırsatların doğmasına sebep olmaktadır.

Günümüzde bir çok yüzey işlemi bulunmakla beraber nitrasyon ve borlama işlemleri birer termokimyasal yüzey işlemleri olup tabikatları, kontrolleri kolay, haklarında değişik malzemelerde bir çok araştırmalar yapılmış iki metottur. Nitrasyon ve borlamanın bir çok çeşidi olmasına rağmen nitrasyonda gaz nitrasyon, borlamada ise katı yani kutu borlama ülkemizdeki endüstriyel firmalarda kullanılmaktadır. Fakat borlama, nitrasyona göre oldukça az sayıdaki firmada gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, önümüzdeki yıllarda kullanım alanı ve öneminin daha da artacağını düşündüğümüz YMÇ'nin nitrasyon ve borlama işlemleri ile aşınma ve korozyon özelliklerini incelemek kendi aralarında, kendi içlerinde ve ana malzemeler ile mukayesesini yaparak çıkan sonuçları tartışmak, borlama ve gaz nitrasyonun YMÇ'lerin endüstriyel kullanımlarında ne gibi imkanlara ve kısıtlamalara sebebiyet verdiklerini gözlemlemektir.

Hazırlanan bu doktra tezinin birinci bölüm "Giriş" bölümü olup burada çalışmanın kısa özeti ve çalışmanın amacı verilmiştir. İkinci bölümde YMÇ hakkında, üçüncü bölümde borlama, dördüncü bölümde nitrasyon, beşinci bölümde korozyon, altıncı bölümde aşınma hakkında bilgiler verilmiş ve literatürdeki çalışmalar anlatılmıştır.

Yedinci bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler, borlama ve nitrasyon parametreleri, işlemlerden sonra yapılan mikroyapı analizi için kullanılan cihazlar, mikrosertlik, adezyon, aşınma ve korozyon teslerinde kullanılan cihazlar ve parametreleri tanıtılmıştır.

Çalışmanın sekizinci bölümünde, yapılan testlerden ve mikroyapı analizlerinden elde edilen veriler, literatürle mukayese edilerek tartışılmıştır. Ayrıca mikroyapılar ile alakalı resimler, yapılan çeşitli analiz metotları sayesinde incelenmiş ve literatür ile mukayese edilmiştir.

Deneysel çalışmaların nihai sonuçlarının açıklandığı dokuzuncu ve son bölümde, deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular, deneysel çalışmanın amacına uygun bir biçimde yorumlanarak sonuçlandırılmıştır.

BÖLÜM 2

YÜKSEK MANGANLI ÇELİKLER

Yüksek manganlı çelikler (YMÇ), Sir Robert Hadfield tarafından 19. yüzyılın sonlarında keşfedilmiştir [1]. Hadfield çeliği olarak da bilinen YMÇ, en eski yüksek alaşımlı çeliklerden biridir. Hadfield çeliklerinde 10:1 oranı vardır. Yani karbon (C) miktarının 10 katı kadar mangan (Mn) vardır. Bu sebeple Hadfield çelikleri %12 Mn içerirken %1,2 oranında C ihtiva eder. Yapısı tamamen östenitiktir. Ticari olarak da kullanılan ilk östenitik çelik olma özelliğine sahiptir. Hadfield çelikleri özellikle maden arama, cevher hazırlama, sondaj ve petrol arama işlemlerinde, demir yollarında ray olarak, savunma sanayisinde çeşitli koruyucu zırh uygulamalarında kullanılmıştır ve kullanılmaktadır [2,3]. Darbe esnasında gösterdiği pekleşme sayesinde aşınmaya karşı direnç göstererek abrazif ortamlarda uzun süreli kullanıma sebep olması, bu sektrörlerde kullanımını kolaylaştırmış ve yaygınlaştırmıştır. Yüksek mangan oranından dolayı maliyetinin konvasiyonel çeliklere göre daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden kullanım alanları sınırlı kalmıştır.

Fakat teknolojinin gelişmesi, doğal kaynakların azalması, değişen müşteri talepleri ve hükümetlerin çevre korunması ile alakalı yürülüğe koydukları kanunlardan dolayı üreticilerin yeni çelik türlerine ihtiyaçları artmıştır. Bu sebeple birçok araştırmageliştirme faaliyetleri yapılarak yeni nesil çelikler ortaya çıkmaya başlamıştır. Konvansiyonel çeliğe göre yüksek maliyeti sebebiyle birçok sektörde tercih edilmeyen YMÇ yukarıda bahsedilen sebeblerden dolayı tekrar ilgi odağı olmaya başlamıştır.

Güney Koreli, dünyanın en büyük çelik üreticilerinden olan POSCO firması bu alanda amiral gemisi olmuştur. Milyarlarca dolar yatırım ile "Limitsiz İnovasyon" sloganıyla 5 ana endüstri dalına uygun YMÇ üreterek piyasaya sürmüştür. Bunlar otomotiv, elektrik sanayis (manyetik olmayan elektrik sacı), ham petrol taşımacılığı, LPG taşımacılığı ve ağır ekipman imalatıdır [4]. YMÇ'lerde 3 farklı deformasyon tipi vardır. Bunlar, ikizlenme yoluyla plastisite kazanma (TWinning Incuded Plasticity-TWIP), dönüşümle plastisite kazanma (Transformation Induced Plasticty-TRIP) ve her ikisinin birlikte olduğudur (TRIP/TWIP).

Düşük mangan ilavesinin çelik üzerinde belirgin bir sertleşebilirlik etkisi vardır. Bu da kübik α martenzit dönüşümünü sağlar. Daha yüksek mangan içeriğinde ise hekzagonal sıkı paket (HSP) ε -martensit oluşur. Her iki martenzit türü de kalıntı östenitin stres ve gerinim kaynaklı dönüşümleri sebebiyle oluşur. Oda sıcaklığında kararlı bir östenit fazı için demir-mangan alaşım ikili sisteminde, kütlece %27'den fazla Mn içermesi gerekir [5]. %25 Mn içeriğinde oda sıcaklığında kararlı bir östenit yapı elde edip karbür, α ve ε martenzit oluşumunu engellemek için %0,6 C eklemek gereklidir. Karbon, östeniti stabilize edilerek mangan oranı düşürülebilir. Fakat yüksek C ilavesi, M₃C karbür oluşumuna da sebep olur [5]. Yapılan bir çalışmada, %18 Mn ve %0,6 C içeren bir TWIP çeliği gerilim altında nispeten iri taneli, tek fazlı östenitik mikroyapıya sahip olduğu ve genellikle geniş yeniden kristalleşme ikizleri içerdiği Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu çalışmanın XRD pikleri incelendiğinde, α ve ε martenzitlerinin piklerine rastlanmadığı görülmüştür [5]. Eğer gerilim altındaki YMÇ, faz dönüşümü olmaksızın ikizlenme bantları oluşturur ise buna TWIP mekanizması adını verilmektedir [6].



Şekil 2.1. TWIP çeliğinin XRD sonucu ve gerilim sonrası mikroyapısı [5].

TRIP mekanizmasında, darbe veya gerilim sebebiyle, YMÇ mikroyapısındaki östenit fazı ε martenzite veya ε + α martenzit dönüşümünü sağlar. Bu dönüşüm, makroskopik gerinim-sertleşme oranını artırma etkisine sahiptir [7]. Düşük miktarlarda Mn içeren TRIP çeliklerinde ferrit, östenit, beynit ve martenzit olmak üzere 4 faz birden bulunabilir. Bazılarında martenzit olmadan 3 faz da bulunabilir. Deformasyon sonucunda kalıntı östenit martenzite dönüşür. Östenitin hacim oranı mekanik yükleme sırasında değiştiğinden, TRIP çeliği "dinamik kompozit" bir malzeme olarak düşünülebilir [8]. Fakat YMÇ lerde yüksek Mn oranı, mikroyapının yüksek oranının oda sıcaklığında östenitik olmasına sebep olur. Mikroyapıyı oluşturan diğer yapı ise ε ve/veya α martenzittir [5].

TRIP/TWIP mekanizmasında hem östenit ikizlenmeleri meydana gelir hem de östenitten martenzite dönüşüm meydana gelir [8]. Deformasyon sonrası östenit varlığı hala devam eder. TRIP mekanizması ile TWIP mekanizmasının her ikisi de görüldüğü için bu mekanizma, TRIP/TWIP veya TWIP/TRIP olarak isimlendirilir.

Her 3 mekanizmanın oluşmasının ve birbirleriyle olan farkı, östenitin oda sıcaklığında kararlı, mekanik yükler altında ise kararsız olmasıdır. Faz dönüşümü veya ikiz bantların oluşması, mekanik yüklenmeler altında karşılaşılan bir durumdur. TWIP mekanizmasında östenitin oryantasyonu, deformasyon sırasında faz dönüşümü görülmeden mekanik ikizlenme olayı ile değişebilir. Östenitin bu davranışı istif hata enerjisi (IHE) ile yakından alakalıdır [9,10]. Bir YMÇ'de ikiz bantlarının oluşmasının kontrol edilmesi yani ikiz bantlarının oluşup oluşmamasının kontrol edebilmek, İHE ile alakalıdır. Bu nedenle, İHE, YMÇ'nin deformasyon altında hangi mikroyapısal mekanizma eğiliminde olduğunu belirlemek için kullanılan yaklaşımlardan birisidir. İHE'yi kontrol etmek amacıyla, sıcaklık ve çeliğin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi, mekanik deformasyonu belirlemede bilinmesi gerekli faktörlerdendir [9]. Eğer İHE çok düşükse ($\leq 20 \text{ mJ/m}^2$), YMÇ martenzitik dönüşüme uğrar [9,11]. İHE, 25 mJ/m²'yi geçtiğinde, 60 mJ/m² İHE'ye kadar faz dönüşümü bastırılıp bunun yerine mekanik ikizlenme olayı meydana gelir [6,9]. 60 mJ/m² ve üzerindeki İHE değerlerinde dislokasyonların Shockley kısmi dislokasyonlarına dönüşmesi zordur. Bu sebeple mükemmel dislokasyonlar, baskın deformasyon mekanizması olur [9,12].

Yaklaşık 25 mJ/m² lik İHE'ye sahip YMÇ'lerde faz dönüşümü veya dislokasyon kayması yerine mekanik ikizlerin oluşumu görülür [9,12]. 18 mJ/m²'nin altındaki İHE'lerinde mikro ikizlenme kaybolur bunun yerine ε martenzit dönüşümü görülür [13].

Kübik yüzey merkezli kristallerde ikizlenme, paralel bitişik yoğun düzlemlerde genişleyen istifleme hatalarından kaynaklanmaktadır. Onları genişletmek, her iki düzlemde bir ε martenzit oluşumuna yol açar. Bir istifleme hatası, yoğun düzlemler içinde iki atomik ε martenzit katmanı ile modellenebilir [13]. İHE'yi veren termodinamiksel formül ise aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [14,15]:

$$\Gamma = 2\rho\Delta G^{\gamma \to \varepsilon} + 2\delta^{\gamma/\varepsilon} \tag{2.1}$$

 $\Delta G^{\gamma \to \epsilon}$; $\gamma \to \epsilon$ (östenitten epsilon martensite) dönüşümünün serbset molar entalpisini, ρ ; (111) düzlemindeki atomların molar yüzey yoğunluğunu, $\delta^{\gamma/\epsilon}$; γ ve ϵ arasındaki her bir (111) yüzeyinin enerjisini temsil etmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda $\delta^{\gamma/\epsilon}$, 8 mJ/m² [13], ρ ise 2,94 × 10⁻⁵ mol m⁻² olarak hesaplanmıştır [16]. Östenitin epsilon martenzite dönüşümünün serbest molar entalpisi ise aşağıdaki formülle hesaplanır [13]:

$$\Delta G^{\gamma \to \varepsilon} = \Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{FeMnX} + x_c \Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{FeMnX/C} \to \varepsilon + \Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{mg}$$
(2.2)

 $\Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{FeMnX}$, kübik yüzey merkezli kafesteki bütün elementlerin kimyasal katkısıdır. Demir ve mangan hesaba katılır fakat diğer alaşım elementlerinin, silisyum hariç, oranları az olduğu için onların katkıları ihmal edilir. Bu sebeple $\Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{FeMnX}$ için;

$$\Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{\text{FeMnX}} = \sum_{i} \chi i \ \Delta G_{i}^{\gamma \to \varepsilon} + x_{\text{FeXMn}} [C + D(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Mn}})] + x_{\text{FeX}} [E + Fx_{\text{Fe}} - x_{\text{Si}})]$$
(2.3)

$$\Delta G_i^{\gamma \to \varepsilon} = A_i + B_i T, i = Fe, Mn, Cu, Cr, Al, Si$$
(2.4)

kullanılır [13]. x_{i} , i elementinin molar fraksiyonunu, T, sıcaklığı, A_i, B_i, C, D, E ve F ise sabitleme parametlerini belirtmektedir.

Allain vd. 2004'deki çalışmasında artan karbon etkisini hesaba katarak mangan içeriği ile alakalı oluşturdukları kuralla birlikte [16]:

$$\Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{\text{FeMnX/C}} = \frac{a}{xc} (1 - e^{-bxc}) c x_{\text{Mn}}$$
(2.5)

formülünü geliştirmişlerdir. Formüldeki a,b,c harfleri referans [17]'ye göre olan sabitleme parametleridir. $\Delta G^{\gamma \to \varepsilon}_{mg}$, her δ fazının Neel geçişinden (paramanyetikten antiferromanyetiğe) dolayı manyetik bir terimidir ve formülü [13]:

$$\Delta \mathbf{G}^{\gamma \to \varepsilon}{}_{\mathrm{mg}} = \mathbf{G}^{\varepsilon}{}_{\mathrm{m}} - \mathbf{G}^{\gamma}{}_{\mathrm{m}} \tag{2.6}$$

$$G_{m}^{\delta} = RTln(1 + \frac{\beta^{\delta}}{\mu_{B}}) f(\frac{T}{T_{N}^{\delta}}), \qquad \delta = \gamma, \epsilon$$
 (2.7)

 β^{δ} , manyetik moment, T_N^{δ} , δ fazının Neel sıcaklığı, μ_B , Bohr manyetonunu ve f, polinom fonksiyonun ifade etmektedir.

Bazı araştırmacılar östenit tane boyutunun azalmasıyla (özellikle 30 μ m altında) fazla serbest enerjinin artacağını da ifade etmişlerdir [18,19]. ΔG_{ex} olarak ifade edilen fazla serbest enerji, aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir [19]:

$$\Delta G_{ex} = 170,06 \exp\left(\frac{-d}{18,55}\right) \tag{2.8}$$

 ΔG_{ex} fazla serbest enerjinin birimi J/mol dür. Formüldeki d, östenit tane boyutunu simgeleyip birimi µm dir. Formülden anlaşılacağı üzere östenit tane büyüklüğü arttıkça ΔG_{ex} azalacaktır. İHE tespitinde Eşitlik 2.1'e bu formül de eklendiği zaman aşağıdaki formül ortaya çıkmaktadır:

$$\Gamma = 2\rho\Delta G^{\gamma \to \varepsilon} + 2\delta^{\gamma/\varepsilon} + 2\rho\Delta G_{ex}$$
(2.9)

Yukarıda bahsedildiği gibi östenit tane boyutunun azalmasıyla ΔG_{ex} artacaktır. Dolayısıyla İHE'de artmış olacak; orta ve yüksek İHE'ye sahip YMÇ'ler elde edilebilecektir. Fakat östenit tane boyutu 1 µm'ye yaklaştıkça ve bu değerin altına düştükçe deformasyon ikizleri azalır ve süneklik baskılanır [20]. Dolayısıyla uzama miktarı düşer. Çünkü mekanik ikizlenmelerin tetiklenmesi için düzlemsel dislokasyon yığınlarının olması lazımdır [20] ve tanelerin irileşmesiye ikizlenme mekanizması artar [21-24]. Şekil 2.2'de Ueji vd. (2008) %88 soğuk hadelenmiş bir YMÇ'nin (Fe-31Mn-3Al-3Si) süresi sabit olacak şekilde (30 dakika) 700, 800 ve 1000 °C'de tavlama yapıp, tavlama sonrası YMÇ'de oluşan östenitlerin tane büyüküklerinin çekme mukavemetine ve yüzde uzamaya olan etkilerini incelemişler. 700, 800 ve 1000 °C'de oluşan östenit tane boyutları (d) sırasıyla 1,8; 7.2 ve 49,6 µm olarak ölçülmüş [21]. Sıcaklığın artmasıyla beraber soğuk hadde sonrası aynı sürede tavlama olmasına rağmen sıcaklığın tane büyüklüğüne etkisi görülmektedir. Sıcaklık arttıkça taneler sıcaklığın etkisiyle büyümeye yani tane kabalaşmasını yaşamaktadır.



Şekil 1.2. Tavlanmış YMÇ'nin östenit tane boyutunun çekme-uzama eğrisi [21].

Şekil 2.3'de de Dini vd. (2010) sıcaklığı 850 °C'de sabit tutarak 5 ila 120 dakika arasında 5 farklı sürede aynı YMÇ'yi tavladıktan sonra östenit tane boyutunun (d, μm) gerilim mukavemetine etkisini incelemiştir [24]. Sıcaklık sabit olmasına rağmen tavlama süresi arttıkça taneler sıcaklığın ve sürenin etkisiyle büyümüşlerdir. Her iki şekilde görüldüğü üzere östenit tane boyutunun inceltilmesi yani tane büyüklüğünün azalması ile yüzde uzama değerleri de azalma, çekme ve akma mukavemetlerinde ise artma görülmüştür.



Şekil 2.3. Östenit tane boyutuna göre değişen gerilim ve uzama değerleri [24].

Östenit tane büyüklüğü arttıkça pekleşme için gerekli gerilim artmaktadır. Artarak devam eden gerilim ise mekanik ikizlenmeyi arttırır. Dolayısıyla çalışma sertleşmesi yani pekleşme, östenit tane büyüklüğü ile değişen bir özelliktir [24]. Fakat tane boyutunun inceltilmesiyle pekleşme gerilmesi azalır, mekanik ikizlenmeler baskılanır ve ikizlenmeler önlenir [20]. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi ikizlenme mekanizmasına sahip YMÇ'de uygulanan gerilim ile östenit tane içinde ikiz bantları oluşur. Bu bantlar, dislokasyonların hareketini bir bariyer gibi engeller ve dislokasyon yoğunluğunun artmasına sebep olur. Bu da pekleşme sertleşmesine sebebiyet verir. Şekil 2.4 "dinamik Hall-Petch etkisi"ni çok güzel tanımlamaktadır. Özellikle ikizlenme gösteren YMÇ'lerde dominant deformasyon şeklinin dislokasyon kayması olmakla birlikte gerilimin devam etmesine rağmen dinamik Hall-Petch etkisi, mekanik ikizlenmelerin oluşmasını ve şekil vermenin devam etmesini sağlar [25]. Mekanik ikizler, yeni kristal oryantasyonlarının oluşumunu içerdiği için ikizler, dislokasyon ortalama serbest yollarını azaltır ve akış gerilimlerini arttırır. Yavaş yavaş artan ikiz

yoğunluğu, YMÇ'lerde gözlemlenen çok yüksek gerinim sertleşmesi ile sonuçlanır [25].



71. Distokasyon ortanama serbest yolu

Şekil 2.4. YMÇ'de östenit ikizlenmesi durumunda gerçekleşen pekleşme [25].

2.1. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

YMÇ'ler şüphesiz üstün mekanik özelliklerini başta mangan olmak üzere bazı alaşım elementlerine borçludurlar. YMÇ'lerde en çok kullanılan alaşım elementleri karbon, aluminyum ve silisyumdur. Ayrıca krom ve azot kullanımı da mevcuttur.

2.1.1. Mangan

Mangan, şüphesiz ki YMÇ'lerde demirin yanında ana alaşım elementidir. Mangan koyulmasının ana gayesi, östeniti stabil hale getirerek oda sıcaklığında kararlı östenit yapının mekanik özelliklerinden istifade etmektir. YMÇ'ler mangan ilavesinin ana etkilerinden birisi de İHE'yi kontrol etmektir. Şekil 2.5, mangan oranının YMÇ'lerdeki İHE'ye etkisini gösteren 3 çalışmayı göstermektedir [26-28]. Oluşan grafikler incelendiğinde mangan oranının artmasıyla İHE önce azalmakta belli bir oranda dip yapıp yükselişe geçmektedir. Manganın %30-32'yi geçmesi istenmez. Çünkü kırılgan β -Mn fazı ortaya çıkar [20]. Bu sebeple YMÇ'lerde mangan oranı, genellikle %15-30 arası değişmektedir.



Şekil 2.5. Ağırlıkça % Mn değişiminin İHE'ye etkisi [9].

2.1.2. Aluminyum

Aluminyum, YMÇ'lerde sıklıkla kullanılan alaşım elementlerinden biridir. Aluminyum ilavesi ile İHE önemli miktarda artar. Bu artış gerilim sertleşmesinin azalmasına sebep olur [5] ve östeniti stabil hale getirir. Bu da gerilim uygulanan YMÇ'lerde östenitten martenzit fazına dönüşümünü sağlayabilir [29]. Fakat aslında aluminyum, östenitin ε martenzite dönüşümünü etkili bir şekilde baskılar ve ikiz oluşumunu destekler [5]. Katı çözünme sertleşmesi sayesinde östenitin dayanımını, pasivasyon özelliği ile de YMÇ'nin korozyon direncini arttırır [9]. Ayrıca sementit oluşumunu da baskılar ve YMÇ'nin özgül ağırlığını düşürerek daha hafif ekipmanlar oluşmasını sağlar [20]. Aluminyumun YMÇ'lerdeki bir diğer etkisi ise gecikmeli kırılmayı önlemesidir. Şekil 2.6'da mangan oranının artması gecikmeli kırılmayı önleyemezken ilave edilen aluminyum sayesinde derin çekme sonucu oluşan bu hata engellenmiştir. Gecikmeli kırılmanın tahmin edilen sebebi kalıntı gerilim altındaki hidrojen gevrekliğidir [30]. Aluminyum İHE'yi etkili biçimde arttırarak kalıntı gerilimi bastırır [30].



Şekil 2.6. Aluminyumun gecikmeli kırılmaya etkisi [30].

2.1.3. Silisyum

Aluminyum ve manganın yanı sıra YMÇ'lerde sıklıkla kullanılan bir diğer alaşım elementi silisyumdur. Silisyum, aluminyumun tersine kübik yüzey merkezli kristal yapıdaki faz oluşumunu azaltırken, soğuma ve deformasyon esnasında oluşan östenitten ε martenzite dönüşümünü destekler [9]. Her %1 silisyum artışı östenitin katı çözelti sertleşmesini 50 MPa arttırmaktadır [9]. %1'den yüksek olan silisyum miktarı, östeniti oda sıcaklığında stabilize hale getirmekte, sementit oluşumunu engellemektedir [31]. Ayrıca silisyum, katı çözelti sertleşmesini artırarak mukavemeti arttırır, ε martenziti rafine eder, kırılma mukavemetini arttırır fakat sünekliği geliştirmez [20]. %28-32 arası mangan içeren YMÇ'ler %4-7 arası silisyum içerirse şekil hafizalı alaşım elde edilir [32].

2.1.4. Karbon

İlk YMÇ olan Hadfield çeliklerinde ASTM standartı olarak %1-1,4 arası karbon ve%10-14 arası mangan içermesi gerekmektedir [32]. Dolayısıyla yüksek karbon, Hadfield çelikleri için zaruri olan bir alaşım elementidir. Karbonun östenit içinde yüksek çözülmesi sayesinde östenit stabilizatörü olarak kullanılmaktadır [33]. Katı
çözelti sertleşmesi sayesinde mukameti arttırır [9]. İHE'yi arttırarak ε martenzit oluşumunu engeller [20].

2.1.5. Krom

Konvansiyonel çeliklerde krom, ferrit stabilizatörü olarak görev alırken YMÇ'lerde İHE'yi arttırır [34]. Korozyon direncinin arttırılması içinde ilave edilmektedir. Hatta YMÇ'lerin östenitik paslanmaz çelikler yerine kullanılması için krom ilave edilerek paslanmaya karşı direnç sağlanmaya çalışılmaktadır [35].

2.2. KULLANIM ALANLARI

YMÇ'ler, uzun yıllardır üstün aşınma özellikleri sayesinde madencilik, mineral çıkarma, cevher hazırlama, tren raylarında kullanılan çelik türlerindendir [1-3,36,37]. Darbe altında deformasyon sertleşme özelliği bu endüstriyel alanlardaki kullanımının artmasını sağlamıştır. Yüksek tokluk ve aşınmaya karşı direnç gösteren YMÇ'ler zamanla gelişen teknoloji, değişen ihtiyaçlar ve çevre kirliliğini engellemek amacıyla farklı sektörlerde de kullanılmaya başlanmıştır. Bu sektörlerin başlıcası otomotiv sektörüdür.

Otomotiv endüstrisi için karbondioksit (CO₂) salınımının azaltılması, araç ağırlığının hafifletilmesi, yolcu güvenliği, yüksek kaynak kabiliyeti ve yakıt tasarrufu için yüksek mukavemetli çeliklerin kullanımı her geçen gün artmaktadır [38-40]. Özellikle otomotiv endüstrüsinde üstün mekanik özelliklerinden dolayı yolcu güvenliği ve bu mekanik özellikler sayesinde daha ince sac kullanımı sayesinde araç ağırlığının azaltılması gerçekleştirilebildiği için YMÇ kullanımı tercih edilmektedir. Bu endüstri YMC türlerinden adlarını darbe altında gösterdikleri mikroyapı dalında. değişimlerinden alan TWIP, TRIP ve TWIP/TRIP çelikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların içinde en popüler olanı ise TWIP çeliğidir. TWIP çelikleri, yüksek plastisite özellikleriyle beraber yüksek mukavemet özellikleri ile mükemmel bir kombinasyon oluşturarak [41-50] otomotiv sektörünün vazgeçilmez çeliklerinden birisi olmuştur. Önümüzdeki yıllarda elektrikli araç üretiminde ise daha çok kullanılması beklenmektedir. 100 km giden araçlarda batarya ağırlığı 150 kilogramı geçerken 300 km den daha fazla yol alan limuzin tipi vasıtalarda 500 kilogramı geçmektedir. Elektrikli arabaların bazı modellerinde batarya ağırlığı bütün aracın yaklaşık olarak %25'ine denk gelmektedir [51]. Gelişen teknoloji ile beraber şüphesiz batarya ağırlıkları azalacaktır. Fakat fosil yakıt kullanan bir arabaya göre elektrikli araçlarda bataryadan oluşan fazla ağırlık, bir şekilde tolere edilebilmelidir. Mesela akü koruması için YMÇ kullanımı darbe anında göstereceği yüksek tokluk sebebiyle iyi bir seçim olabilir. Yine tavan saclarında kullanımı, kaza anında yolcu güvenliğini konvensiyonel bir çeliğe veya yüksek mukavemetli başka bir çeliğe göre daha etkin kılabilir. Bu yüzden YMÇ kullanımının elektrikli araçlarda artması düşünülmektedir.

Her ne kadar polimerler ve aluminyum ve magnezyum alaşımları, düşük özgül ağırlıkları sayesinde otomotiv sektöründe ağırlık azaltmak için kullanılsalar da gösterdikleri üstün mekanik özellik ve düşük maliyeti ile çelikler, otomotiv sektörü için vazgeçilmezdir [52]. 7,3 gr/cm³ [35] gibi konvansiyonel çeliğe nazaran daha düşük bir yoğunluğa sahip olan YMÇ'ler ise bu bakımdan da otomotiv endüstrisinde kullanımı her geçen gün artan çelik malzeme grubunalarından birisi olma yolundadır. Aracın ön tarafında bulunan çarpışma kutuları [53], kapı koruma bariyerleri [9], yolcu koltuğu iskeleti [9], B sütunu denilen ön ve arka kapı arasında kalan sütunlarda [32] yüksek enerji sönümleyebilme kabiliyeti sebebiyle YMÇ'ler tercih edilmektedir. Sadece yüksek enerji sönümleyebilme değil aynı zamanda aluminyum ve magnezyum gibi özgül ağırlıkları demire göre oldukça az olan metallerin YMÇ'lerde alaşım elementi olarak kullanılmasıyla araç ağırlıklarında da mühim bir azalmaya [54,55] yüksek şekillenebilme kabiliyeti ile de kompleks şekillerdeki ürünlerin üretilmesine [56,57] sebep olmaktadırlar.

Gürültü ve sismik dalgaları absorbe etmede de YMÇ kullanımı artmaktadır. Son yıllarda, sık ve şiddetli deprem yaşayan ülkelerde yüksek sismik faaliyetler nedeniyle, çeşitli sismik titreşim kontrolü ve sismik olarak izole edilmiş yapılar giderek daha fazla geliştirilmekte ve binalarda kullanılmaktadır [58]. Bu çeliklerin istenen özellikleri, inşaat çeliklerinden belirgin şekilde farklıdır. İlk olarak, elastoplastik sönümleme işlevselliğini elde etmek için çeliğin düşük gerilimde akması gerekir. İkincisi, servis sırasında sönümleme performansını korumak için nispeten düşük bir döngüsel sertleşme hızı gereklidir. Son zamanlarda, üçüncü bir değişken, yani düşük devirli

yorulma ömrü önem kazanmaktadır çünkü yüksek büyüklükteki depremler ve büyük birincil depremlerin ardından sıklıkla oluşabilecek büyük artçı şoklar tarafından yapı elemanlarında öngörülemeyen hasarlar verebileceğini göstermiştir. Büyük bir plastik gerinim yorulma deformasyonuna karşı sismik titreşim sönümleyicilerinde yüksek direnç sağlamak için düşük devirli yorulma direncine sahip yeni bir YMÇ sönümleme alaşımı geliştirilmiştir. Fe–15Mn–10Cr–8Ni–4Si adlı YMÇ, yükleme üzerine deformasyona bağlı ε-martensitik dönüşüm ve sonraki ısıtmada ostenite dönüşmesi ile plastik gerinim geri kazanımı (yani şekil hafıza etkisi) sergileyen Fe-Mn-Si şekil hafızalı alaşım sistemine dayalı olarak geliştirilmiştir [58]. Yüksek düşük devirli yorulma ömrüne sahip bu YMÇ'ler, Japonya'da 40 katlı bir gökdelende uzun vadeli sismik sönümleyiciler olarak pratik kullanım elde etmiştir [59]. 100 ila -20 °C arasındaki sıcaklıkta 304 kalite paslanmaz çeliğe göre mükemmel bir yorulma ömrüne sahip olduğu tespit edilmiştir [60].

Hadfield çeliği olarak da bilinen X120Mn12 YMÇ'si aşınmaya karşı direnç sağlaması istenen maden taşıma kamyonlarında, cevher hazırlama ekipmanlarda, cevher kırıcılarda kullanılmaktadır [1-3]. Sondaj yapan döner kepçeli kazıcı, maden kazma dengeleyici cihazı, elek, kova, tarak sıyırıcıları, maden taşıma vagonu olarak kullanılmaktadır. Konstrüksiyon ve ağır taşıt ekipmanları içinde uzun ömürlü oluşu sayesinde kullanımı açısından büyük bir potansiyel barındırmaktadır. Darbe esnasında sertleşebilme kabiliyetleri sayesinde ceza evlerinde demir parmaklık, ev kilidi ve kasa imalatında kullanılma potansiyelleri yüksektir.

Konvansiyonel çeliklere göre erozif aşınma direnci daha yüksek olan YMÇ'ler, ham petrol taşımacılığında da kullanılmaya başlanmıştır. POSCO firması ile Exxon Mobil arasında yapılan antlaşma ile 2012-2017 yılları arasında petrol taşıma hattında boru olarak YMÇ kullanılmıştır [61,62].

Kübik hacim merkezli kafes yapısına sahip metallerde sünek gevrek geçiş sıcaklığı sebebiyle malzemeye bağlı olan belli sıcaklıklarda tokluk değerleri aniden düşer. Bu da kriyojenik ve soğuk ortamlarda kullanılan malzemelerin olası maruz kalacakları darbelerde çok şiddetli hasarlara uğramalarına sebep olur. Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) taşımacılığında da özellikle sünek gevrek geçiş sıcaklığı çok düşük olan veya

kübik yüzey merkezli kristal kafese sahip sünek gevrek geçiş sıcaklığı olmayan metaller tercih edilmektedir. Fakat üretim zorluğu, maliyeti, zor kaynak edilebilirliği gibi konular LPG taşımacılığı yapan firmaları başka alternatiflere doğru itmektedir. YMÇ, kriyojenik çentik darbe mukavemeti sayesinde bu sektörde de günden güne artarak tercih edilmektedir [63-65]. Özellikle darbe etkisiyle ε ve/veya α martenzit dönüşümü gösteren YMÇ'ler de düşük sünek gevrek geçiş darbe tokluğu gözlemlenip, aluminyum katkısı ile bu durum iyileştirilmiştir [66]. YMÇ'lerin soğuk ortamda yapılan Charpy darbe testinin geliştirilmesinde önemli rol oynayan bir etkinin İHE'nin arttırılması olduğu tespit edilmiştir [67].

Östenitin paramanyetik özelliği sayesinde YMÇ'ler, elektro manyetik indüksiyon cihazları, süper iletken nükleer güç jeneratörleri, elektrik güç ekipmanları [4], kriyojenik süper iletkenler [68] gibi manyetik olmayan elektronik cihazlar için kritik bir malzeme olmaktadır. Paramanyetik olarak kullanılacak YMÇ'lerde dikkat edilmesi gerekn konulardan birisi gerlim altında ε/α martenzit dönüşümü oluşmasının engellenmesidir. Zira bu dönüşüm sayesinde paramanyetiklik özelliği zarara uğrar ve düşük sıcaklık kırılganlık dayanımına zarar verir [68]. Bu sebeple karbon gibi östenit stabilleştiriciler paramanyetik YMÇ'de kullanılır. Fakat karbon, her ne kadar östenit stabilleştirici olarak kullanılsa da %0,6'yı geçen miktarı manyetik olan metal karbür çökeltilerinin tavlama esnasında artmasına sebep olur [68]. Hem karbon difüzyonunu ve aktifliğinin engellemek [68] hem de İHE'yi arttırarak östenit ikizlenmelerini stabil hale getirerek paramanyetik özelliği ve düşük sıcaklık tokluğunu korumak için aluminyum takviyesi ile YMÇ'ler paramanyetik hale gelirler. %3 aluminyum takviyesi ε/α martenzit dönüşüm sıcaklığını düşürür [68] ve paramanyetik özelliklerini korur.

Yüksek darbe tokluğu sayesinde YMÇ 'lerin savunma sanayisinde zırh çeliği olarak kullanımı potansiyeli yüksektir. Geleneksel zırh çelikleri, kurşunu karşılaması sırasında yüksek sertliklerinden dolayı kurşunu parçalamak üzere tasarlanmıştır. Bu da bu parçaların ayrıca tehlike doğurmalarına sebep vermektedir. Çünkü parçalanan mermiler şarapnel gibi davranırlar. YMÇ'ler ise yüksek toklukları sayesinde mermilerin enerjisini sönümler [69]. Bu sebeple YMÇ'lerin, tank, zırhlı araçlar, banka para taşıma araçlarının kullandığı geleneksel zırh çeliklerinin yerini alabileceği

düşünülmektedir. Şekil 2.7'de zırh çeliği olarak kullanılan bir YMÇ'nin mermileri sönümlemesi gösterilmektedir. Ayrıca kaynak sonrası faz dönüşümü göstermeyen YMÇ'ler kaynak sonrası sertleşme yaşamazlar. Kaynak sonrasında yaşadıkları sertleşme sebebiyle kırılgan hale gelen geleneksel zırh çeliklerini olası darbelere karşı korumak için ek koruma ekipmanları kullanılır [69]. YMÇ kullanımı sayesinde ek koruma ekipmanları kullanılır [69]. YMÇ kullanımı sayesinde ek koruma ekipmanları kullanımı azaltılarak hem maliyette hem de aracın ağırlığında azalma olacaktır. Zırhlı araçlarda araç ağırlığını azaltmak da mühim bir konudur. Aracın ağırlığının azalmasıyla zırhlı vasıta daha hızlı hareket edebilme imkanına sahip olacağı gibi hem yakıt tasarrufunu sağlayacaktır hem de daha fazla personel veya ekipman taşıma kapasitesine sahip olacaktır. Araç ağırlığını azaltmak için "delikli çelikler (perforated steel)" kullanılmaktadır. YMÇ'nin yüksek darbe tokluğu sayesinde bu tip çeliklerde de ağırlıktan tasarruf sağlanabilir. Çünkü YMÇ'nin darbe tokluğu değerlerine ulaşabilmek için daha kalın delikli çelik kullanımı gerekmektedir. Bu da araç ağırlığını arttıran önemli bir faktördür.



Şekil 2.7. Mermi sönümlemesi gösteren bir YMÇ [69].

BÖLÜM 3

BORLAMA

Bir çok metal, bulundukları ortamdan dolayı çeşitli yüzey hasarları ile karşılaşırlar. Bunların başında aşınma ve korozyon gelir. Bu tip zorlayıcı ortamlardan korunmak için çeşitli yüzey işlemleri geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de borlamadır. Borlama prosesi, termokimyasal bir yüzey işlemidir ve bor elementi, yüksek sıcaklıkta metal yüzeyine difüze olur. Yüzeyde metalik borürler oluşturarak bir bor tabakası elde edilir. Metalik borürler, yüksek aşınma, sertlik ve genelde korozyon dirençlerine sahip olan intermetalik birleşiklerdir. Borür tabakalarının çekirdeklenmeleri yani başlangıç noktaları, dislokasyonlar, tane sınırları, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile beraber yüzey çizikler ve pürüzlülükleri gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerlerdir [70]. Saf demir [71], nikel [72], tungsten [73], kobalt [74], molibden [75] ve titanyumun [76] borlanabilen metallerdir.

Özellikle çelik malzemelerde borlama işlemi başarılı ve yaygın şekilde tatbik edilmektedir. Bir çok çelik türü aşınma, korozyon direncinin ve sertliğinin artması için borlama prosesine tabi tutulur. Çelik türleri için 800 ile 1050 °C arasındaki sıcaklıklarda 30 dakika ile 10 saat süren borlama işlemi yapılmaktadır [77]. Borlama işlemi sayesinde yüzeyin aşınmaya, korozyona karşı dayanımı ve yüzey sertliği arttırılarak ekipmanların servis ömürleri uzatılarak daha uzun ömürlü ekipman kullanımı sağlanır.

Çelikler ve saf demir (Armco) borlandığı zaman öncelikle Fe₂B fazı çekirdeklenir, yüzeyin tamamını kaplar ve [001] yönünde kolonsal bir biçimde çelik malzemenin çekirdeğine doğru büyür [78]. Fe₂B'nin aktivasyon enerjisinin FeB'ninkinden daha düşük olması sebebiyel öncelikle Fe₂B oluşur [79]. Eğer bor %9 civarındaysa Fe₂B büyümeye devam eder. Eğer bor miktarı yaklaşık olarak %16 'ya gelmişse Fe₂B'nin dış tarafında FeB oluşmaya başlar [80]. Tabaka kalınlıkları sıcaklık ve zaman ile değişim gösterdiği gibi çeliğini alaşım oranı ile de değişiklik gösterir. Borlamada bor atomlarının metal içine yayılması difüzyon sayesinde olduğu için difüzyon kinetiği önemlidir.

Borlama esnasında borür tabakalarının kalınlığını, difüzyon hızı ile kontrol edilmektedir. Kalınlığın zaman ile değişimi aşağıdaki formülle belirlenir [81]:

$$x^2 = Dt ag{3.1}$$

Bu formülde x; mm cinsinden kalınlığı, D sıcaklığıa bağlı olaraktan difüzyon kat sayısını ve t saniye cinsinden zamanı belirtir. D yani difüzyon katsayısını bulmak için de aşağıdaki Arhenius denklemi kullanılır [81]:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \exp(-\mathbf{Q}/\mathbf{R}\mathbf{T}) \tag{3.2}$$

Formüldeki D₀; yayınan atomların yayınma sabitini (cm²/sn), R; gaz sabitini (J/mol K), T; sıcaklığı (K), Q ise aktivasyon enerjisini (J/mol) vermektedir.

Formüllerden anlaşılacağı gibi borlama süresi ve sıcaklığı arttıkça bor atomlarının difüzyonu artacak ve böylece borlanmı tabaka kalınlığı da artmış olacaktır [82].

3.1. BORLAMA ÇEŞİTLERİ

Termokimyasal borlama işlemleri, sıcaklık-zaman fonksiyonu olarak bor atomunun metale difüzyonuna dayanan bir yüzey işlemidir. Termokimyasal borlama prosesleri kutu (katı), gaz, plazma, pasta (macun), elektrolitik ve elektroliz sıvı borlama olarak uygulanmaktadır.

3.1.1. Kutu (Katı) Borlama

Kutu (paket, toz veya katı) borlama işlemi, güvenliği, uygulama basitliği, az ve ucuz teçhizat yatırımı sebebiyle en yaygın olarak tercih edilen borlama tekniğidir. İşlem, sertleştirme işlemleri için fırınlarla donatılmış hemen hemen her tavlama atölyesinde gerçekleştirilebilir [82].

Bor tozu, genelde 3 sınıf tozdan meydana gelir. Bunların ilki bor ajanıdır. Bunlar amorf bor, ferrobor veya bor karbürdür (B₄C). Ferrobor ve amorf bor pahalı olduğu

için nispeten dah ucuz olan B₄C borlama ajanı olarak tercih edilir [83]. Kutu borlama işleminde bor ajanının oksijenle teması kesmek gerekmektedir. Eğer oksijenle teması olursa borlama işlemi gerçekleşmez [80]. Sadece borlama ajanı kullanılacak olan sistemlerde mukakkak inert bir ortam olması gerekmektedir. Argon gazı, azot gazı veya yüksek vakum sayesinde bu sağlanabilir. İnert ortamı oluşturmak için bir diğer metot ve katı borlamanın ikinci birleşeni deoksidant tozdur. Deoksidant olarak SiC veya Al₂O₃ kullanılmaktadır. Deoksidant kutu borlamada 2 yerde kullanılır. Bunlardan ilki borlama tozunun içinde olup borlayıcı tozun katılaşmasını engellemek ve dolgu malzemesi olarak kullanılmasıdır. Bir diğer görevi bor tozu ilavesinden sonra tozun üçüncü bileşeni bor aktivatörleridir. Aktivatörler, ilk demir borürün yüzeyde çekirdeklenmesinde görev alırken daha sonra demir borürlerin büyümesinde görev almazlar [80].

3.1.2. Gaz Borlama

Gazla borlama, diboronun (B₂H₆) termal parçalanması veya bir bor halojenin, genellikle BCl₃'ün hidrojen ile indirgenmesi veya (CH₃)₃B ve (C₂H₅)₃B gibi organik bor bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Diboran kullanımı, son derece tehlikeli olan yüksek toksisitesinden dolayı ticari olarak uygun değildir ve patlayıcı bir gazdır. Bu da karmaşık ekipmanların kullanılmasını gerektirir [82]. (CH₃)₃B ise ortamda karbon kirliliğine sebebiyet verir ve tabaka kalitesini bozar [83]. Bu dez avantajlara rağmen gaz borlamanın borlama sonrası temizleme gerektirmemesi, karmaşık geometriye sahip parçaların kolayca borlanabilmesi homojen tabaka kalınlığı, bor miktarının ayarlanabilmesi ve bu sayede bor kaplamasının tek tabaka olabilmesi gibi mühim avantajları da vardır.

3.1.3. Plazma Borlama

Demir ve demir dışı metalik malzemelere uygulanan BCl₃, Ar, H₂ veya B₂H₆, H₂ gaz karışımlarının kullanılarak plazma sayesinde numune üzerine bor difüzyonunu sağlayan bir metottur. Diğer bor kaynağı olarak BF₃ ve B(OCH₃)₃ kullanılmaktadır [82]. Mikroyapı ve bor tabaka kalınlığı, gaz karışım oranları, proses sıcaklığı,

malzemenin kimyasal yapısı, plazma akım yoğunluğu ve işlem basınç değişim oranları ile kontrol edilebilmektedir [83]. BCl₃–H₂–Ar karışımı ile diğer proseslere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda (600°C) işlem uygulanabilir, enerji tasarrufu sağlanır ve borlanmış tabakanın bileşimi ve derinliği üzerinde iyi bir kontrol sağlanır. Ayrıca, kutu borlamaya kıyasla artan bor potansiyeli nedeniyle işlem süreleri kısalır. Fakat BCl₃'ün zehirli bir gaz olması sebebiyle sınırlı kullanımı vardır [82].

3.1.4. Pasta (Macun) Borlama

Bu tekniğin en mühim avantajı, parçaların belirli bir kısmının borlanabilmesine imkan vermesidir. Bu yöntemde, %45 B₄C, (200- 400 mesh tane boyutu) ve %55 kriyolit (Na₃AlF₆) kullanılır ya da iyi bir bağlama ajanı içinde (bütil asetat içinde çözünmüş nitro selüloz) geleneksel Ekabor kullanılır [82]. Yüzeyine hazırlanmış macun sürülen numune, kurutma işlemi için fırına konulur. Kurutma sonrası borlama için tekrar fırına konulur. Fırın içinde borlama kalitesini muhafaza etmek için inert ortam gerekmektedir. Borlama sonrası numune yüzeyine macunun yapışması bu tekniğin önemli bir dezavantajıdır. % 3 polivinil alkol, sodyum silikat çözeltisi ve organik karakterli çözeltiler veya % 0,5 metil selüloz içeren sulu çözeltiler kullanılarak bu yapışma en aza indirilebilir [83].

3.1.5. Elektrolitik Borlama

Sıvı esaslı bir borlama çeşitidir. 1930'larda Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği'nde geliştirilmiş olup en eski borlama tekniğidir. Grafit bir potada erimiş boraksı ısıtılması ile yapılır. Borlanacak malzeme katota bağlanıp grafit anot ile erimiş boraksa daldırılıp aralarından akım geçirilir. Kaynaşmış durumda, boraks, elektrik alanının etkisi altında sırasıyla katoda ve anoda doğru hareket eden sodyum (Na⁺) ve tetraborat B_4O_7 ⁻² iyonlarını içerir. Tetraborat iyonu nötralize edilir ve borik aside indirgenir ve oluşan oksijen serbest bırakılır. Oksijen, grafit anot ile reaksiyona girerek CO oluşturur. Sodyum iyonları katot bölgesinde nötralize edilir ve borik asit ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda sodyum oksit (Na₂O) ve serbest bor atomu oluşur. Bu şekilde katot çevresinde yüksek bir borlama potansiyeli oluşturulur [82].

3.1.6. Elektroliz Borlama

Çoğu işlem, banyo viskozitesini makul 1sı ve kütle transferini mümkün kılan bir seviyeye düşürmek için gerekli olan 900-950°C sıcaklıklarda erimiş boraksın (Na₂B₄O₇) indirgenmesine dayanır. Boraksın SiC ile indirgenmesi banyo viskozitesini arttırdığı için pratikte kullanılmaz. Bunun yerine, tipik olarak ağırlıkça %30 olan B₄C ilaveleri tercih edilir. Ferrotitanyum ve alüminyum ilaveli boraks içeren düşük maliyetli banyoların, yüksek kaliteli katmanlar üretmek için tatmin edici bir şekilde kullanılabilirler. Daha etkili bir indirgeyici olduğu için ağırlıkça %20'ye kadar B₄C'nin ferroalüminyum ile değiştirilmesiyle borlama etkisi daha da geliştirilebilir. Fakat ağırlıkça %55 boraks, %40-50 ferroboron ve %4-5 ferroalüminyum içeren bir tuz banyosu karışımı kullanılarak üstün sonuçlar elde edilebilmektedir. Bor tabakalarının oluşumu için boraksa sadece alüminyum ilavesinin kullanılabilir. Bu durumda boraks sadece tabakanın eski elemanlarının çözündüğü araç değil aynı zamanda bor kaynağı olur. Böylece borlamanın aktif bir ajanı olur [82]. Nikel alaşımlarının borlanmasında %75 KBF4 ve %25 KF karışımı, 670 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uygulanır [83].

3.2. BORLAMA UYGULAMALARI

Borlama ile kaplanan malzemelerin yüzey sertliklerinin önemli ölçüde arttığı literatürde belirtilmiştir. Zong vd. (2018) 440C martenzitik paslanmaz çeliğini borladıklarında ana metal sertliğinin 393 HV olduğunu borlanmış tabakanın sertliğinin ise 1730-2080 HV'ye ulaştığını tespit etmişler [84]. Kayalı vd. (2012) 52100 ve 440 C çeliklerini kutu borlama yöntemi ile borladıktan sonra bor tabakası sertliklerinin sırasıyla 1530 ile 2170 HV_{0.05} arasında ve 1620 ile 1989 HV_{0.05} arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir [85]. Uslu vd. (2007) AISI 1040 ve AISI P20 çeliklerini 800, 875, and 950 °C de 2, 4, 6, ve 8 saat Ekabor-II tozuyla borlamışlardır. Ortalama sertlik 1500 HV'nin üzerine çıkmıştır [86]. Gencer (2011) mangan oranlarının borlama yapılan çelik üzerindeki etkisini araştırdığı çalışmasında bor tabakalarının 1700-2150 HV sertlik değerlerine ulaştığını belirtmiştir [87].

Yüksek yüzey sertliği aynı zamanda yüzey aşınma direncini de etkileyen ve geliştiren faktörlerden birisidir. Güneş ve Yıldız (2016) AISI 310 çeliğine Ekabor-II tozu ile 850

ve 1050 °C de 2 ve 6 saat borlama yaparak aşınma oranlarını mukayese etmişlerdir. Borlanmış ve borlanmamış malzemelerin aşınma oranları sırasıyla 4,57 ve 71,42 mm³/Nm olarak tespit edilip borlanmanın aşınma dayanımına katkısını vurgulanmıştır [88]. Mertgenç vd. (2019) 303 kalite paslanmaz çeliğe yaptıkları borlama sayesinde aşınma oranını %90 azaltmayı başarmışlardır [89]. Tabur vd. (2009) AISI 8620 çeliğine 2, 4, 6 saat 850, 900 ve 950 °C de borlama yapıp 10,20,30 N yük altında aşınma testi uygulamışlar ve borlama sayesinde aşınma dayanımının %500 arttığını gözlemlemişlerdir [90]. Vera Cardenes vd. (2016) 1000 °C de 8 saat H13 ve D2 takım çeliklerine borlama yapmışlar ve aşınma direncinin borlama sayesinde 13 kat arttığı tespit etmişlerdir [91]. Yapıcı vd. (2019) AISI D2 çeliğini borlayarak işlemsiz ana malzemenin aşınma özelliklerini incelemişler. Borlama işleminin ana malzemenin aşınma direncini 6,7 kat arttırdığını hesaplamışlardır [92].

Borlamanın korozyon önlenmesi ve korozyon direncini arttırmak için de uygulamaları bulunmaktadır. Kullanım alanı geniş olan östenitik 304 paslanmaz çeliğinin borlanması ile alakalı Günen vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada asitli ortamda borlanmış 304 kalite çeliğin borlanmamış 304 kalite paslanmaz çeliğe göre 7 kat daha kuvvetli korozyon direnci olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada tuz spreyi testi de yapılmış borlamanın bu testte başarısız olduğu ve erozyon korozyonunun önüne geçemediği görülmüştür [93]. Jiang vd. (2011) sade karbonlu çeliğe yaptıkları borlama işlemlerinin korozyona etkisini hem Tafel polarizasyon metodu ile hem de elektrokimyasal impedans spektrometresi ile ölçtükleri çalışmada borlamanın sade karbonlu çeliklerde korozyona karşı koruma kullanılabilecek bir yüzey kaplama çeşidi olduğu ve bir bariyer görevi gördüğünü gözlemlemişlerdir [94]. Yüksek mukavemetli çelikler, sadece otomotiv sanayisinde değil üstün mekanik özellikleri ile bir çok sektör için potansiyel kullanımı olan çeliklerdir [95-97]. Kayalı ve Anatürk (2013) yaptıkları calışmada çift fazlı çeliği borlayarak bunun korozyon direncine etkisini araştırdıkları çalışmalarında borlamanın, çalışmada kullanılan çift fazlı çelikğin korozyon direncini 3 kat arttırdığını ifade etmişlerdir [98]. Çetin ve Demirel (2018) 8620 çeliğinin borlayarak işlemsiz olan çelikle hem korozyon hem de aşınma dirençlerini mukayese ettiklerinde borlamanın bu çeliğin her iki özelliğinin de iyileştirdiği sonucunu tespit etmişlerdir [99].

Borlamanın sağladığı bu üstün özellikler, araştırmacaları, bu işlemin başka sektörlerde de kullanılıp kullanılmayacağına dair başka araştırmalar yapmalarına yol açmıştır. Öztürk vd. (2019) dizel motor parçalarını borlayarak performanslarını araştırdıkları çalışmalarında borlamanın malzemeye mükemmel bir termal direnç kazandırdığını belirlemişlerdir [100]. Yılmaz vd. (2019) Hardox aşınma dirençli saclarına borlama yaparak borlamanın radyasyondan korunma konusunda ne kadar etkili olduğunu belirlemeye çalışmışlar. Bu çalışmada özellikle gama ışınlarının borlama sayesinde kalkanlanabildiği tespit edilmiştir. Radyasyon absorblamada alternatif bir uygulama olacağını rapor etmişlerdir [101]. 4140 çeliğine uygulanan borlamanın tribokorozyon davranışlarını inceleyen Costa Aichhloz vd. (2018) borlama metodunun, ana malzemenin tribokorozif özelliklerini geliştirdiğini rapor etmişlerdir [102].

BÖLÜM 4

NİTRASYON

Nitrasyon işlemi veya nitrürleme, nitrojen atomlarının metal bir yüzeye difüzyonunu sağlayan termokimyasal bir yüzey işlemidir. Nitrasyon işlemi, türüne bağlı olaraktan 260-600 °C sıcaklık aralığında uygulanan bir prosestir [103]. Nitrasyon işleminde, metal parça yüzeyine azot atomlarını göndererek ara yer atomu olarak davranması ile açıklanır. Çeliklerde nitrasyon sonucunda azot atomları, ferrit fazı içine difüze olarak mikroyapıda metal nitrür bileşikleri içeren sert bir yüzey oluşmasını sağlar [104]. Yüzey sertliği, nitrasyon sayesinde yüzeyde oluşan nitrür birleşikleri sayesinde artar. Ayrıca oluşan nitrürler, yorulma dayanımının ve aşınma aşınma direncinin artmasına sebep olur. Nitrasyonun, malzeme korozyon direncine etkisi konusunda bazı çalışmalarda korozyon direncinin artmasına yönelik neticeler alınsa da [105-108], malzemenin korozyon direncini azaltan bir etkisi olduğu görülen çalışmalar da olmuştur [109,110].

Nitrasyon; sementasyon ve borlama gibi termokimyasal yüzey işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanmaktadır. Çeliklerin nitrasyonunda östenitleme sıcaklığına varılmaz. Bu da nitrasyon sonrası parça çekirdeğinin faz değişimine karşı korunması sağlar. Yani nitrasyon sonucunda sıcaklığın etkisiyle çeliklerde herhangi bir faz değişimi söz konusu değildir. Su vererek soğutulmaya ihtiyaç olmaması sayesinde parçanın çarpılmasını engellenir. Ayrıca düşük sıcaklık sayesinde nitrasyon

Özellikle gaz nitrasyonda amonyak gazı kullanılır ve sıcaklığın etkisiyle azot ve hidrojen atomlarına ayrışır. Ayrışmadan sonra aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşerek metal üzerinde mtal nitrür tabakaları oluşur [103].

 $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$

(4.1)

(4.2)

$$2N \rightarrow N_2$$
 (4.3)

 $2H \rightarrow H_2 \tag{4.4}$

Amonyak gazının (NH₃) ayrışması için hazırlanması 500 °C'de gerçekleştirilir. Bu kesin bir sayı veya kesin bir sıcaklık değildir; herhangi bir sıcaklık seçilebilir. Bu seçilen sıcaklık tamamen ekonomik bir değerlendirmeye dayanmaktadır. Sıcaklık değerine, önceki ısıl işlem tavlama sıcaklığı dikkate alınarak ulaşılır ve çeliğin çekirdek sertliğini etkilememek için bu tavlama sıcaklığının yaklaşık 50 °C altında tutulur. Fırın içindeki işlem odasına %100 amonyak akışı olabilir. Bu durum, bir miktar amonyağın fırın işlem sıcaklığına maruz kaldığında nitrojen ve hidrojen gazlarına ayrışacağını gösterir. Seçilen sıcaklığa ve çelik yüzeyinde gerçekleşen aktiviteye bağlı olarak ise amonyağın bir kısmı ayrışmaz ve ayrışmamış amonyak olarak isimlendirilir. Ayrışma oranı genellikle %30 ile %35 arasında bir değerde tutulur. Ancak bu, çeliğin bileşimine, proses sıcaklığına ve gaz akış değerlerine bağlıdır [103].

Nitrasyon işlemi için çeliklere özellikle nitrür yapabilecek alaşım elementleri ilave edilir. Böylece nitrasyon derinliği arttırılır ve çeliğin nitrasyon sonucu oluşan sert, aşınmaya dayanıklı olan nitrür tabakası oluşturulur. Çelik malzemelerde başta demir olmak üzere diğer nitrür yapıcı elementler; aluminyum, krom, vanadyum, molibden, volfram ve silisyumdur [103]. Krom ve titanyum yüzey sertliğinin arttırılmasında, molibden, nitrasyon sıcaklığında kararlı nitrürler oluşturulmasında ve oluşan nitrürler işlem sıcaklığında yüzey kırılganlığını azaltılmasında, volfram ise yüksek çalışma sıcaklıklarda çelik sertliğinin korunmasında kullanılmaktadır [104]. Paslanmaz çeliklerde 450 °C ve üstü sıcaklıklarda yapılan nitrasyon işlemlerinde CrN oluşumu yüzünden paslanmaz çeliklerde krom kaybı yaşanır ve bu da paslanmaz çeliğin korozyon direncini düşürür [109]. Nikel, cobalt ve bakır gibi alaşım elementleri, yalnızca demir nitrürlerin (yüzeyde) gelişimi için gerekli olandan bile daha yüksek

kimyasal azot potansiyellerinde nitrürler oluşturabilir ve bu nedenle burada dikkate alınmaz [111].

Nitrasyon işlemleri uygulanan çeliklerin bir çoğunun yüzeyinde "beyaz tabaka (white layer)" veya "birleşik katman compound layer)" denilen bir tabaka oluşur. Şekil 4.1'de göterildiği gibi bu tabakada kübik kristal yapıdaki γ (Fe₄N) ve hekzagonal kristal yapıdaki ε (Fe₃N) sembolleriyle gösterilen iki tip demir nitrür fazlarından meydana gelir. Farklı kafes yapısına sahip olan ε ve γ fazları, beyaz tabakada iç gerilmelere yol açıp mikro çatlaklara sebep olabilir [104]. Beyaz tabaka gevrek yapıdadır. Çoğu uygulamalarda beyaz tabaka istenmemekle beraber malzemelerin bazı kullanım yerlerinde bu tabakanın olması arzu edilir. Eğer beyaz tabakanın kalınlığını azaltmak istenilirse hidrojenin nitrojene olan gaz oranlarını değiştirmek gerekir. Seyreltme ile azotun hidrojene oranını arttırılır veya azaltılır. Seyreltme, ayrışmamış amonyakta bulunan gazların dikkatli bir şekilde ölçülmesiyle gerçekleştirilir [103]. Fazların oluşmasında proses sıcaklığı ve fırındaki azot konsantrasyonu etkilidir. Yani azot konsantrasyonu ve sıcaklık ile bu fazların oluşumu ve kalınlıkları kontrol edilebilmektedir [104] fakat çeliğin kimyasal kompozisyonu ve nitrasyon süresi de mühimdir [103]. Şekil 4.2'de belirtildiği gibi γ ve ε fazları yüzeyde aşınmaya ve korozyona dayanıklı bir yapı oluşturmaktadır [103, 104].



Şekil 4.1. a) γ (Fe₄N) ve b) ϵ (Fe₃N) kristal kafes yapıları [104].

Beyaz tabakanın hemen altında difüzyon bölgesi oluşur. Difüzyon tabakası, yayılan atomik nitrojen ile alüminyum, krom, molibden, vanadyum, tungsten, silikon ve demir olan nitrür oluşturan elementler arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak oluşur [103]. Difüzyon tabakası, malzeme yorulma dayanımını geliştirir [104].



Şekil 4.2. Nitrür tabakasının şematik görünümü ve malzemeye etkileri [104].

4.1. NİTRASYON ÇEŞİTLERİ

4.1.1. Gaz Nitrasyon

Gaz nitrasyon yöntemi, atmosfer konrollü bir fırında istenilen sıcaklık ve sürede nitrasyon yapılacak metalin yüzeyine azot atomlarının difüzyonudur. Ortam gazdır. Gazlar fırına verilmeden önce havanın ortamdan uzaklaştırılması için vakum işlemi uygulanır. Azot kaynağı olarak amonyak (NH₃) kullanılır. Amonyak ile beraber ayrıca azot gazı (N₂) ve hidrojen gazı (H₂) da kullanılır. Fırın 500-600 °C'ye ısıtılır. Bu koşullar altında amonyak, hidrojen ve azota ayrışır. Serbest kalan azot atomları, metale difüze olur. Hidrojen ise reaksiyona girmeden fırın atmosferine dahil olur. Serbest kalan azot atomları demir ile birleşerek ε ve γ bileşiklerini oluşturur. Oluşan fazlar, en dış yüzeyde çeliğin türüne bağlı olaraktan beyaz tabakayı oluşturur. Gaz nitrasyon işlemi tamamlandıktan sonra fırın içinde soğutma işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra meneviş için tekrar 300-350 °C'ye ısıtılır. Gaz nitrasyon işleminde nitrasyon kalınlığını belirlemek kullanılan parametreler; sıcaklık, süre, fırın içi temizlik, nitrasyon için fırına verilen gaz karışımı, bu gaz karışımının oranları ve işlem öncesi vakum olarak söylenebilir.

Gaz nitrasyon uygulanan bazı çeliklerin dış yüzeyinde, beyaz tabaka gözenekleri oluşabilmektedir. Bu gözeneklerin sebebi, alaşımlama tabakası oluştuğunda amonyak ayrışmasının yavaşlamasıyla birlikte tabakada gaz baloncukları oluşmasıdır [104].

Fırın atmosferinin nitrasyona etkisi amonyak gazının ayrışmasının verimine bağlıdır. Amonyak gazının ayrışması yüksekse nitrasyon etkisi düşer [104]. Bu nedenle, nitrasyon atmosferindeki gaz bileşiminin kontrollü değişimiyle, yüzeydeki nitrojenin aktivitesi ve dolayısıyla yüzeydeki çözünmüş nitrojen konsantrasyonu değiştirilebilir [112]. Nitrasyon potansiyeli (Kn), çözünmüş azotun sabit sıcaklıktaki aktivitesinin kontrol edildiği orandır[104]. Nitrürlenmiş tabakanın oluşumu, derinliği ve morfolojisi esas olarak nitrasyon firınındaki Kn'ye bağlıdır, bu da yüzeydeki azot konsantrasyonuna bağlıdır [113]. Nitrasyon, Kn sayesinde tekrar ve kontrol edilebilir. Dolayısıyla nitrasyon için Kn, zaman ve sıcaklık parametrelerine göre daha mühümdir [104]. Kn'yi bulmak için amonyağın basıncının hidrojen basıncına oranını bilmek lazımdır ki aşağıdaki formülle bulunur [104]:

$$Kn = pNH_3/pH_2^{3/2}$$
 (4.5)

4.1.2. Plazma Nitrasyon

Plazma nitrasyon; aynı zamanda iyon nitrasyon, elektriksel boşalımla nitrürleme ve plazma iyon nitrasyon olarak da bilinir. Bu teknoloji, 1932'de iki Alman fizikçi, Wenheldt ve Berghaus tarafından geliştirildi ve gaz halinde nitrasyona dayanan bir sistemdir. Kullanılan gazlar N₂ ve H₂'dir [103]. Azotun hidrojene oranı, bire birdir. Bu oran, işlenecek çeliğe uyacak şekilde değiştirilebilir. Nitrasyon tabaka bileşimini ve yapısını belirlemek için çeliğin kimyasını ve özellikle karbon içeriğini bilmek gerekir. Azot ve hidrojenin molekülerden atomik hale ayrıştırılması, vakum koşulları altında elektronik olarak gerçekleştirilir. Bu, kısmi basınç koşulları altında ve iyonize bir gazla, gaz atomlarının sürekli hareket halinde olduğu anlamına gelir. Gaz molekülleri, dış kabuklarından serbest elektronları serbest bırakacak, rastgele hareket etmeye ve birbirleriyle çarpışmaya başlayacaktır [103]. Elektronlar birbirine çarptığında gaz normal atmosferik sıcaklık ve basınçtaysa, enerji açığa çıkar. Pozitif azot iyonları, katot boşalımındaki yüksek enerjileri sayesinde numune yüzeyine doğru hızlanarak belirli bir kinetik enerjiyle numune yüzeyine çarparlar. Buradaki kinetik enerji değeri, partikül değişkenlerine ve uygulanan gerilime bağlıdır. Bu enerji, birkaç elektron volt ile birkaç yüz volt arasındadır. Bu değerler, plazma parçacıklarının enerjisini tanımlayan on bin ile birkaç yüz bin derece arasında değişen elektron sıcaklığıyla alakalıdır. Bu kadar yüksek sıcaklıklara rağmen nitrürlenecek parçada ergime gerçekleşmez [114]. Serbest bırakılan enerji miktarı voltaja, işlem odası basıncına, işlem sıcaklığına ve işlem gazı bileşimine bağlıdır [103]. Yüksek vakumda, mevcut elektronların miktarı nedeniyle iki elektron arasındaki çarpma olasılığı uzaktır, bu da enerji salınımının düşük olacağı, ancak çarpmadan kaynaklanan yüksek sıcaklık olacağı anlamına gelir [103].

Elektriksel boşalımlı nitrasyon işleminin az bilinen ancak önemli bir avantajı ön temizlemedir. Ön temizleme, atomik bilyeli püskürtme ile temizleme işlemi olan "püskürtme temizleme" adı verilen bir prosedürle gerçekleştirilir. İş parçasının yüzeyi, serbest bırakılmış ve iyonize edilmiş gaz iyonları tarafından nitrür prosedürünün ısınma aşaması sırasında iyonik olarak bombardımana tutulur. Püskürtme temizliği için kullanılan proses gazları arasında hidrojen, nitrojen ve argon bulunur. Atomik kütlesi ve yoğunluğu nedeniyle argon ile püskürtme temizliği yapılırken dikkatli olunmalıdır; agresif bir şekilde kullanılırsa çelik yüzeyinde aşınma meydana gelir. Argon, genellikle (azami) %90 hidrojen ve %10 argon oranına hidrojen ile seyreltilir [103].

İyon nitrürleme işleminin avantajı, yüzey metalurjisinin bileşik katman açısından parça uygulamasına uyacak şekilde değiştirilebilmesidir. Beyaz katman oluşumu, ikili faz (ϵ ve γ), mono faz (ϵ veya γ) ve fazsız (yalnızca difüzyon bölgesi) oluşturacak şekilde kontrol edilebilir. Bileşenin uygulanması için uygun yüzey metalurjisini oluşturma kabiliyetine sahip olmanın yanı sıra, azotun demirdeki çözünürlük limiti daha iyi kontrol edilebilir. Ekipman tamamen amortismana tabi tutulduğunda, işletme maliyetleri ihmal edilebilir düzeydedir. Hem yüzey metalurjisi (bileşik tabaka) hem de difüzyon bölgesi içindeki metalurji sonsuz tekrarlanabilir. Proses tarifleri, belirli bileşen uygulaması için kullanıcı tarafından geliştirilir [103].

4.1.3. Katı Nitrasyon

Katı nitrasyonda takriben % 15 oranında nitrasyon hızlandırıcı malzeme, kutunun dibine konulduktan sonra nitrasyon yapılacak numuneler yerleştirilir ve nitrasyon tozları numunelerin üzerine dökülür. Fırına kutular sıkıca kapatılıp çelik numuneler için sıcaklığı takriben 520-570°C olarak 12 saati geçmeyecek şekilde yerleştirilir. 12 saati aşan proseslerde, çelik yüzeylerde gözenek (oyuk) oluşumu ve pul biçiminde dökülmeler meydana gelebilir [115].

4.1.4. Sıvı Nitrasyon

Sıvı nitrasyonda erimiş potasyum siyanür (KCN) ve sodyum (NaCN) siyanür tuzları kullanılmaktadır. Çeliğin sıvı nitrasyonunda 550-570 °C sıcaklıklarda kullanılan tuz karışımı genellikle ağırlıkça %60-70 NaCN ve %30-40 KCN içerir. Nitrasyon süresine bağlı olarak yüzeyde boşluk oluşumunu önlemek için erimiş tuza oksijen veya hava verilip siyanat miktarı kontrol altına alınır [115].

4.2. NİTRASYON UYGULAMALARI

Nitrasyon işlemi, çeliklerde yüzey sertliğini, yorulma ömrünü, korozyon ve aşınma dirençlerini arttırmak üzere kullanılan ve oldukça başarılı olan bir yüzey işlemidir. Yukarıda bahsedildiği gibi nitrasyonun etkili ve verimli olması için çelik parçalara aluminyum, krom, molibden, vanadyum gibi alaşım elementleri ilave edilir. Nitrasyon işlemi için hususi üretilen bu tip çeliklere nitrasyon çelikleri adı verilir. Bunlara 34CrAlNi7-10, 41CrAlMo7-10 ve 31CrMoV9 çelikleri örnek olarak verilebilir. Fakat nitrasyon, sadece nitrasyon çeliklerine uygulanan bir yüzey işlemi değildir. Takım çelikleri, paslanmaz çelikler, imalat çelikleri gibi çeliklere uygulandığı gibi demirdışı olan aluminyum ve titanyuma da nitrasyon işlemi uygulanabilir.

Karslı vd. (2021), 32CrMoV12-10 çeliğinin su vermilmiş ve gaz nitrasyon yapılmış numunelerinin mekanik özelliklerini kıyasladıklarında gaz nitrasyon uygulanmış numunelerin, su verilmiş numunelere göre daha yüksek darbe direncine ve yüzey sertliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir [116]. Güven vd. (2014), plazma nitrasyon uyguladıkları AISI 4140 çeliğinin yorulma dayanımının nitrürlenmemiş numuneye göre aynı gerilmede değerinde (278 MPa) 1000 kat daha fazla çevrim sayısına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu da nitrasyonun, çeliğin yorulma ömrüne sağladığı muazzam bir katkıdır [114]. Bakdemir vd. (2020), gaz nitrasyon uygulayarak DIN 1.2344 sıcak iş takım çeliğinin aşınma direncinde artış meydana geldiğini gözlemlemişlerdir [117]. Almeida vd. (2015), AISI H13, N-8550 ve AISI P20 çeliklerine plazma, gaz ve katı nitrasyon uygulayarak, çeliklerin yüzey sertliklerinin, oluşan metal nitrürler sayesinde arttırığını gözlemlemişlerdir [118]. Ferreira vd. (2015), yaptıkları çalışmada martenzitik paslanmaz çelik olan AISI 420, 416, 410NiMo ve 410 çeliklerine farklı derecelerde plazma nitrasyon uygulamışlar ve martenztik paslanmaz çeliklerin yüzey sertliklerinin arttığını görmüşlerdir. Fakat 500°C'de 410NiMo çeliği haricindekilerde 450°C'de yapılan nitrürleme işlemine göre CrN çökelmesinden dolayı yüzey sertliklerinde düşüs olduğunu gözlemlemişlerdir [119]. Bir başka martenzitik paslanmaz çeliğe gaz nitrürleme işlemi yapılan çalışmada, gaz nitrasyon işleminin AISI 410 ve 420 çeliklerinin sertliğini olağan üstü arttırdığı, korozyon ve aşınma direncini çok iyi şekilde geliştirdiği rapor edilmiştir [120].

Cajner vd. (2015), plazma nitrasyon işleminin martenzitik X17CrNi16-2 paslanmaz çeliğinin korozyon dayanımına etkisini incelemek için nitrasyonlu çeliği %1 HCl solüsyonuna daldırma, %5 NaCl ile tuz sprey testi ve %3.5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal teste tabi tutmuşlardır. Elektro kimyasal test ve daldırma testinde plazma nitrasyonun, martenzitik paslanmaz çeliğin korozyon direncini arttırmasına rağmen tuz sprey testinde oldukça başarısız olduğunu gözlemlemişlerdir [121]. Borgioli vd. (2016) de yine paslanmaz çeliklerden AISI 304L 316Lve 202'ye düşük sıcaklık plazma nitrasyon metodunu uygulamışlar ve plazma nitrasyon sayesinde paslanmaz çeliklerin korozyon direnciyle yüzey sertliklerinin arttığını tespit etmişlerdir [122]. Boru veya profillere yüzey işlemi yapmak zor ve sınırlıdır. Bu sebeple Braceras vd. (2018) yaptıkları çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik boruya plazma nitrasyon işlemi uygulayarak aşınma, sertlik ve korozyon özelliklerine etkisini

inceledikleri çalışmalarında plazma nitrasyon işleminin AISI 316L paslanmaz çelik borunun korozyon ve aşınma özelliklerinin geliştirdiğini, yüzey sertliğini oluşan metal nitrürler sayesinde arttığını rapor etmişlerdir [123].

Kavitasyon erezyonu, akışkan olan sıvıların içinde bulunan partiküllerin malzemede oluşturduğu zararlardandır. Plazma nitrasyon işleminin AISI 410 martenzitik paslanmaz çeliğinin kavitasyon erezyon direncine etkisini araştıran Espitia vd. (2013) üst tabakada 5 µm kalınlığında demir nitrür çökeltisi ve genişlemiş martenzitten oluşan kompakt bir tabakanın oluştuğunu ve kavitasyon erozyon direncini oldukça hızlı bir şekilde düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Fakat bu tabakanın altında oluşan genişlemiş martenzit tabakanın paslanmaz çeliğin kavitasyon erozyon direncini geliştirdiğini rapor etmişlerdir [124].

Yukarıda bahsedildiği gibi nitrasyon işlemi aluminyum ve titanyum gibi demir dışı malzemelere de uygulanan bir yüzey işlemidir. Galvenetto vd. (2002) Ti–6Al–4V titanyum alaşımını plazma nitrasyon ile işleme tutup hidroklorik asitteki korozyon direncini inceledikleri çalışmalarında plazma nitrasyon işleminin sadece titanyum alaşımının yüzey sertliğinin arttırmadığını aynı zamanda korozyon direncini de geliştiridiğini gözlemlemişlerdir [125]. OT4-0 titanyum alaşımının korozyon direncini inceleyen Wierzchoń ve Fleszar (1997), plazma nitrasyonu korozyon direncini geliştirici bir yöntem olarak buldular [126]. Ti–6Al–3Mo–2Cr titanyum alaşımına plazma nitrasyon uygulayıp elektro kimyasal korozyon ve aşınma testleri uygulayıp sonuçları inceleyen Fleszar vd. (2000), plazma nitrasyonun hem aşınma hem korozyon direncini arttırdığını rapor etmişlerdir [127]. El-Hossary vd. (2015) saf titanyumu plazma nitrasyon metodu ile nitrasyonlayıp aşınma ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Testlerin sonucunda yüzeyde oluşan titanyum nitratlar sayesinde saf titanyumu plazma nitrasyon metoduyla aşınma ve korozyon dirençlerinin geliştiğini gözlemlemişlerdir [128].

Titanyum gibi aluminyum ve alaşımlarının da nitrasyon uygulanmasıyla alakalı literatürde çalışmalar mevcuttur. Plazma nitrasyon işleminin 6061 aluminyum alaşımının korozyon direncini çok başarılı şekilde geliştirdiğini Taherkhani ve Soltanieh (2018) çalışmalarında göstermişlerdir [129]. AlMg4.5Mn aluminyum

alaşımını plazma nitrasyon ile nitrürleyen Richter vd. (2000) nitranyonsuz numune göre oldukça başarılı bir aşınma direnci sergilediğini çalışmalarında göstermişlerdir [130]. Silva Savanov vd. (2019), uçak endüstrisinde yüksek mukavemet değerleri sebebiyle sıklıkla kullanılan 7075 aluminyum alaşımının korozyon direncine, plazma nitrasyonun geliştirici etkisi olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [131].

BÖLÜM 5

AŞINMA

DIN 50320'ye göre, kullanımdaki malzemelerin başka malzemelere (katı, sıvı, gaz) teması sonucunda mekanik etkenler ile yüzeyden küçük parçaların ayrılması sonucu istenilmeyen yüzey bozulması, aşınmanın tanımı olarak geçer [132]. Aşınma, gündelik hayatta en sık karşılaşılan, yüzeyden kademeli ve aşamalı malzeme kaybı oluşturan mekanizmalardan biridir. Yüzeylerden kontrolsüz ve homojen olmayan malzeme kaybı, yüzey dalgalanmasını ve yüzey pürüzlülüğünü arttırır. Bu da en sonunda bileşenin boyutunda ve şeklinde, diğer yüzey bozunma mekanizmalarını destekleyecek, bileşeni zayıflatacak ve statik veya dinamik yükler altında mekanik arızaya eğilimli hale getirecek ölçüde değişikliğe yol açarak tüm sistemin doğru çalışmamasına veya arızasına sebebiyet verir.

Aşınma kaybından dolayı her yıl milyarlarca dolar para boşa gitmektedir. Holmberg vd. (2017), yaptıkları çalışmada madencilik sektöründe aşınmanın global ekonomiye olan maliyetini geniş kapsamlı araştırmışlardır. Madencilik sektörü için aşınmanın yıllık maliyetinin 56,7 milyar avro olduğunu belirtmişlerdir. Madencilikte kullanılan cihazların işlem esnasında aşınmanın üsesinden gelebilmek için toplam harcadıkları enerjinin %40'nı harcamakta olduklarını hesaplamışlardır ki bu miktar parasal olarak 84 milyar avrodur. Enerji olarak ise 2 EJ enerji, madencilikte yıpranmış parçaların yeniden üretilmesi için yıllık olarak kullanılmaktadır. Bu enerjinin maliyeti de 36 milyar avroya denk gelmektedir. Çevresel olarak da yaşanan bazı dez avantajlardan bahseden Holmberg vd. (2017), sürtünme ve aşınma sebebiyle dünya çapındaki mineral ve maden endüstrisinde 970 milyon ton CO₂ emisyonu oluştuğunu, bunun da dünyadaki CO₂ emisyonunun %2,7 si olduğuna dikkat çekmişlerdir. Sürtünme ve aşınma kaynaklı malzeme kaybı için yeni geliştirilen yeni malzeme ve metotlar ile kısa

dönemlik yani 10 yıllık süreçte %15; uzun dönemlik yani 20 yıllık süreçte ise %30 civarında ekipman kaybından korunulabileceği aynı çalışmada belirtilmiştir [133].

5.1. AŞINMA ÇEŞİTLERİ

5.1.1. Adezif Aşınma

Adezif aşınmanın diğer adı yapışkan aşınmadır. Adezif aşınma, etkileşimli yüzeylerin birbirlerine göre bir hareket geliştirdiğinde meydana gelir ve pürüzler yoluyla doğrudan metalden metale (tepeler ve çukurlar) eşleşme yüzeylerinde temas halinde bulunurlar [134]. Temas eden yüzeyler birbirlerine mikro kaynaklanmış şekilde yapışırlar ve hareketin etkisiyle yüzeyden ayrılan parçalar olur. Yağlayıcı bir ortam olsada olmasada adezif aşınma meydana gelir [135-138].

Adezif aşınma en çok kristal kafes yapıları benzer olan malzemelerde görülür. Bu metallerin hareket ettikçe sürtünme nedeniyle ara yüzeyde sıcaklık yükselir ve ara yüzeylerinde daha kolay mikro kaynaklanma oluşur. Hareket devamlılığı sonucunda kaynaklanma bağlantıları kopar. Kaynak bağının oluştuğu nokta haricindeki üst veya alt bir bölgeden diğer malzemeye yapışık bir biçimde kopma meydana gelir ve bir yüzeyden diğer yüzeye kaynaklanma yani yapışma sayesinde malzeme aktarımı gerçekleşir. Bu olayın tekrarlanması sonucunda, temas eden yüzeylerde mühim miktarda malzeme kayıpları oluşur [139].

Aslında, tüm gerçek temaslar, etkileşimli yüzeylerdeki pürüzler yoluyla gerçekleşir; bu nedenle, gerçek temas alanı, nominal temas alanının sadece yaklaşık %0,1-1'i kadardır, bu nedenle, etkileşen elemanın ölü ağırlığı veya dış yükler nedeniyle nominal gerilmenin yaklaşık 100-1000 katı olan gerçek temas alanlarında gerçek gerilmenin gelişmesine yol açar. Bu tür yüksek stres koşulları altında, pürüzler (tepeler ve çukurlar) plastik olarak deforme olur yani akma sınırını geçmiş olurlar ve etkileşimli yüzeyler arasında doğrudan metal-metal teması geliştirir. Bu deformasyon ve eşleşen yüzeyler arasında doğrudan metalik temasın kurulması, mekanik kilitleme, elektron değişimi ve difüzyon sebebiyle soğuk bağ veya bağlantıların oluşmasına neden olur [134]. Mekanik kilitlemede, eşleşen yüzeylerdeki pürüzlerin etkileşimi deformasyon sayesinde yüzey düzensizliklerinin birbirine geçmesi sebebiyle mekanik bağlantılar oluşturur. Ayrıca, arayüzde bu tür soğuk kaynak bağının gücü öncelikle yüzey katmanlarının deformasyon sertleşmesiyle yönetilir, böylece yüzey katmanlarını yüzey altı katmanlarından ve çekirdek malzemelerden daha sert hale getirir [134]. Birbiriyle kolay bir şekilde alaşım oluşturabilen krom, nikel demir gibi metaller arasındaki soğuk kaynak bağlantıları kuvvetlidir [139].

Elektron değişiminde ise ara yüzlerde metalik bağın gelişimi serbest elektronların bir taraftan diğerine değişimi (yüksek enerjiden düşük enerjiye doğru), örneğin kayma durumunda olduğu gibi, kontaklar sadece saniyenin bir kısmı için kurulduğunda çok hızlı gerçekleşir [134].

Arayüzde yüksek sıcaklık altında daha uzun sürede oluşan difüzyon, eşleşen bileşenlerde bulunan alaşım elementlerinin difüzyonuna yol açar. Difüzyon, doğrudan metal-metal temaslarının olduğu alanlardan başlar ve bu da arayüzlerde difüzyonun gelişmesine yol açar [134].

Adezif aşınma, en çok metaller arasındaki kayma sürtünmesi sebebiyle meydana gelir ve aşınan parçalar, daha yumuşak olan metalden kopar. Çeşitli metal çiftlerindeki aşınma testleri neticesinde adezif aşınmanın, yumuşak metalden sert metale kaynaklanma sonucunda yapışarak geçiş yaptığını göstermiştir. Bu geçiş yani yapışma sonucunda yumuşak metalden ayrılan parçaların bir kısmı diğer metale transfer olup, bir kısmı temas eden yüzeyler arasında kalarak yüzeyleri aşındırmayı sürdürmektedir. Düşük sertliğe sahip metallerdeki aşınma miktarı, yüksek sertlikteki diğer metale göre göre daha fazla gerçekleşir. Eğer iki metalin de sertliği aynıysa, aşınma her iki metalde de gerçekleşir [139].

Adezif aşınmayı etkileyen faktörlerin başında uygulanan yük gelmektedir. Kayma sırasında yükün artması, yapışkan aşınma koşulu altında daha yüksek metalik yakınlık ile sonuçlanır ki bu da aşınma oranının artmasına sebep olur. Normal yükün fonksiyonu olarak aşınma hızındaki artışın, hafif oksidatif aşınma koşullarında düşük

ve doğrusal olduğu bulunmuştur. Hafif aşınma koşulları altında, aşınma yüzeyi tutarlı kalır ve büyük ölçekli plastik deformasyon yaşamaz. Normal yükte kritik bir değerin üzerinde artış geçiş yükü olarak adlandırılan değer, aşınma yüzeylerini kararsız hale getirerek büyük ölçekli plastik deformasyon ve metalik hatalara sebep olur. Ayrıca, hafif oksidatif aşınmadan şiddetli metalik aşınmaya kadar aşınma mekanizmasındaki değişimin meydana geldiği kritik yük, kayma hızı, karşı yüzey sıcaklığı, metalin kristal yapısı ve mikroyapısı gibi birçok kayma aşınma koşulundan etkilenir [134].

Kayma hızı da adezif aşınmayı etkileyen parametrelerden biridir. Kayma hızı, sürtünme ısısı oluşumunu ve üretilen ısının lokalizasyonunu etkiler. Sürtünme ile ısınmadan dolayı sıcaklıktaki artış; etkileşen yüzeylerin oksidasyona, yakın kayma yüzey katmanlarının termal yumuşamasına ve elementlerin ara yüzde tamamen veya kısmen erimesine sebep olur. Ancak, küçük hafif aşınma koşulları altında meydana gelen sıcaklık artışı (yaklaşık 10–30 °C), yani düşük normal yük ve düşük kayma hızı, öncelikle etkileşimli yüzeylerin oksidasyonuna sebep olur. Bu oksitler, eşleşen yüzeyler arasındaki metalik yakınlığı azaltır ve bu da adezif aşınmayı azaltır. Bu nedenle, düşük yüklü kayma koşulları altında, başlangıçta kayma hızındaki bir artış, aşınma oranını azaltır. Belirli bir sınırın üzerindeki kayma hızındaki artış, eşleşen yüzeylerde ısı lokalizasyonunda o kadar artar ki, ısıl yumuşama, oksidasyonu bastırır [134].

Yüzeyler arasında oluşan bağıl hareket de adezif aşınmayı etkilemektedir. Pin on disk gibi tek yönlü hareketlerde yüzeyden ayrılan parçalar merkez kaç kuvveti ile aşındırıcı ile yüzey arasında kalan bölgelerden iç veya dış tarafa doğru hareket ederek aşınma testinin gerçekleştiği çizgiden uzaklaşır (Şekil 5.1a). Lineer hareket eden karşılıklı harekette ise yüzeyden ayrılan parçalar aşındırıcı ile aşınan malzeme arasında kalarak daha da aşındırıcı bir ortam oluştururlar. Bu sebeple aşınma oranı daha fazla olur (Şekil 5.1b) [134].



Şekil 5.1. Yüzeyler arasındaki bağıl hareketin adezif aşınmayı etkisi [134].

Karşı yüzey, kayma sistemlerinde metal parçaya temas eden diğer yüzeydir. Karşı yüzeyin bileşimi, kristal yapısı, sertliği ve sıcaklığı, arayüzdeki metalik yakınlığı deformasyonu yüzey düzensizlikleri ve numunenin aşınma oranı etkileyen etkileşen yüzeylerin oksidasyonu olarak etkiler. Kompozisyonun benzerliği ve karşı yüzeyin kristal yapısı, yüzey ve aşınma numunesi daha fazla metalik yakınlık sağlar. Kayma sırasında artan metal-metal teması daha yüksek aşınma oranına neden olur. Bu nedenle karşı yüzey, -tasarım aşamasında olan mühendislik uygulaması için bile- genellikle farklı bileşenlerin kompozisyonları ve kristal yapıları göz önünde bulundurularak seçilir. Sıcaklık, karşı yüzeyin hem oksidasyon eğilimini hem de termal yumuşamasını etkiler. Karşı yüzey sıcaklığındaki hafif artış, etkileşimin oksidasyonunu arttırır ve metal-metal temasını etkiler. Karşı yüzeyin yüksek sertliği, sınırlı ara yüzey akması sebebiyle metalik temasın bir miktar azalmasıyla genellikle aşınma oranını azalır. Bu nedenle karşı yüzey ile yakın sertliğe sahip eşleşen aşınma bileşeni, yüksek aşınma oranına sebep olur [134].

Çevresel koşullar da adezif aşınmayı mühim miktarda etkileyen faktörlerden birisidir. Çevrenin aşınma hızı üzerindeki etkisi, temas arayüzünde oluşan oksitlerin, nitrürlerin ve diğer metalik bileşenlerin metalden metale aşınmayı ne kadar etkilediğine bağlıdır [134].

5.1.2. Abrazif Aşınma

Bileşenlerin fonksiyonel yüzeylerinin kaya gibi sert parçacıklarla etkileşimi, kum, toz, basitleştirilmiş bir biçimde, sert parçacıkların rastgele yönlendirilmiş ince kesici kenarlarının sayısıyla mikro kesmeye benzer bir şekilde meydana geldiği varsayılan aşınma tipine aşınma türlerinin en önemli biçimlerinden birisi olan abrasif aşınma denir. Aşınma yüzeyinin görünümüne bağlı olarak mühendislik bileşenlerinin aşınması, sürme ve kesme olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Teknik olarak, altındaki yüzeylerden kaynaklanan malzeme kaybından genellikle sorumlu tutulan mekanizmalar aşındırıcı aşınma koşulları, plastik deformasyonu ve ardından gerilim sertleştirmesini ve ardından yorulma, tane kopması ve kırılgan kırılmayı içerir.

Abrazif aşınmanın üç farklı biçimi vardır. Bunlar; mikro kesme, kama şekilinde ve sürme şeklindedir. Sürme modunda sığ bir oluk oluşur ve bir aşınma parçacığı oluşturmak için tekrarlanan yükleme gereklidir. Kama şeklindeki abrazif aşınmada, kama tipi aşınma döküntüsü oluşur. Mikro kesme modunda ise, uzun, kıvrılmış şerit benzeri parçacıklar meydana gelir [134].

Abrazif aşınmayı iki gövdeli ve üç gövdeli olarak iki gruba bölünmektedir. İki gövdeli aşındırıcı aşınma, daha yumuşak bir yüzeyin sert ve pürüzlü bir yüzeyle sürtünmesinden kaynaklanırken, üç gövdeli abrasif aşınma, iki kayan yüzey arasında sıkışan sert parçacıklardan kaynaklanır [139].

Mutton (1988) abrazif aşınmayı dört sınıfa ayırmıştır. Bunlar sürülme, yüksek gerilim (öğütme), düşük gerilim (çizme) ve erozif-korozif aşınmadır [140].

Sürülme aşınmasında yırtılma ve kesme aşınması birlikte görülür. Bu aşınmada aşındırılan yüzeyler uygulanan kuvvetler altında plastik deformasyon sonucu gerilim sertleşmesi yaşarlar [140].

Yüksek gerilim aşınması, çok küçük yerel bölgelerde oluşur. Aşındırıcı partiküllerin öğütücü top ya da miller tarafından tutulup, yüksek basınç sayesinde yüzeyi çizmesi tozlaştırması veya yüzeye batması ile meydana gelir. Bu aşınma türünde kesme,

plastik deformasyon, mikroskobik ölçüde yüzeyde kırılma şeklinde meydana gelebileceği gibi, kırılma, kopma veya pul halinde dökülme olarak da gerçekleşebilir [139].

Düşük gerilim aşınması, abrasif taneciklerin, hafif yükler altındaki malzeme yüzeyine batarak hareketiyle meydana gelir. Aşınan yüzeyde oluşan sürülme ve kesmeler mikroskobik seviyededir [139].

Erozif-korozif aşınmada sulu veya içerisinde sıvı bulunan ortamlarda abrazif aşınma ile beraber malzemenin korozyona da uğraması ile oluşur. Özellikle petrol transferi yapan boru hatlarında, kumlu ortamlarda çalışan ekipmanlarda ve pervanelerde sıklıkla görülen bir aşınma türüdür [139].

5.1.3. Erozif Aşınma

Katı yüzeylerin erozyonu, ince parçacıkların yüksek düzeyde veya yüksek hızda hareket ederek yüzeylere çarpması nedeniyle meydana gelebilir. Erozyona bağlı olarak yüzeylerde parçaların ayrılması mekanizması yüzeye çarpan parçaların hızına, açısına, şekline, boyutuna, sıvı veya katı olmasına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Bu parametreler, kesme ve kesme (aşınma gibi), plastik deformasyon, kırılgan kırılma, yorulma, süper plastik akış veya erime gibi yüzeyden malzeme kaybı mekanizmalarını belirler. Hakim erozyon mekanizmalarına göre, malzemenin sertliği, tokluğu, kırılma tokluğu ve yorulma direnci bileşenlerin ömrünü belirlemede baskın rol oynar [134].

Parçaların geliş açısının erozyon aşınmaya etkisine bakıldığında makaslama ve kesme, yalnızca kinetik enerji nedeniyle çarpışan parçacıklardan kaynaklanan bir miktar girinti meydana gelirse gerçekleşir. Çarpma açısındaki azalma bu enerjiyi azaltır. Dolayısıyla ilgili girinti de azalarak erozyonu azaltır. Kırılgan metaller için 90°'deki parçacıkların enerjisi maksimum etkiye sahiptir ve en yüksek erozyon oranına neden olur. Minimum erozyon aşınması düşük bir açıyla çarpanlar için gözlenir. Çarpma açısının yaklaşık 30°'de olması, sünek metallerde maksimum erozif aşınmaya sebep olur [134].

Parçaların şekil olarak erozyon aşınmaya etkisinde keskin kenarlı ve köşeli parçacıklar malzemeyi keserek erozyonu arttırır fakat küresel parçacıklar, erozyon aşınmasını azaltır. Boyutsal olarak etkide ise çok yüksek hızda hareket eden atomik ölçekli parçacıklar (iyonlar ve atomlar) yüzeyde atomların kafesinden ayrılamalarına sebep olarak zarar verirken büyük boyutlu partiküllerde (50 µm'den fazla) ise erime ve süper plastik akışı, erozif aşınma oranını ağırlıklı olarak belirler [134].

5.1.4. Yorulma Aşınması

Yorulma aşınması; değişken ve tekrarlı yükler altında, temas eden yüzeylerde oluşan aşınma hasarıdır. Birbiriyle devamlı yük altında periyodik olarak temas eden yüzeyler arasında adhesif aşınma ile beraber yorulma aşınması da oluşabilir. Yorulma aşınması esnasında malzeme yüzeyinde çatlak meydana gelmesiyle başlar, oyuk ve çukurların oluşmasıyla devam ederek yüzeyden parçacıklar ayrılır. Yorulma aşınması, aynı zamanda yuvarlanma hareketi yapan ekipmanların yüzeylerinde malzeme yorulması sonucunda oluşan bir aşınma türüdür [139].

Tahrip edici yorulma ve basit yorulma aşınması olarak iki çeşidi vardır. Basit yorulma aşınmasında oluşan çukurcuklar çok küçük olup büyümez. Bu sebeple yüzeye yayılamazlar. Tahrip edici yorulma aşınmasındaysa ise oluşan çukurcuklar zamanla büyüyerek yüzeye yayılırlar [139].

5.1.5. Korozyon Aşınma

Yüzey ve çevresinde bulunan sıvı arasındaki etkileşim (kimyasal reaksiyon şeklinde) nedeniyle fonksiyonel yüzeyden malzeme kaybına korozyon aşınma denir. Yüzeyde oksit, nitrür şeklinde reaksiyon ürününün doğası, metallerin yüzeyinden malzeme kaybı (aşınma) oranını belirler. Oksit formunda tutarlı, yapışkan ve gözeneksiz bir reaksiyon ürünü (alüminyum oksit, krom oksit gibi) önemli ölçüde düşük aşınma oranına neden olur çünkü bu oksitler, havadaki oksijenin metalle reaksiyona girmesine izin vermezler. Böylece oksit tabakasının altında daha fazla oksidasyon veya korozyonu önler veya azaltırlar. Bununla birlikte, metal ile metalin etkileşimi ile oluşan gözenekli, gevşek tutulan ve koherent olmayan reaksiyon ürünlerinin (pas

şeklindeki demir oksit gibi) oluşumu. aşındırıcı sıvı, korozyon yoluyla fonksiyonel yüzeylerden yüksek oranda malzeme kaybına neden olur. Bu reaksiyon ürünleri korozif ortamların erişimine izin verdiğinden yüzeyden kolayca ayrılmalar meydana gelir [134].

Korozyon aşınmasında, aşınma olayı iki aşamada gerçekleşir. Bunlardan ilki birbirleriyle sürtünen yüzeyler ortamla reaksiyona girerek yüzeyde reaksiyon ürünlerinden meydana gelen bir bir tabaka oluşturur. İkinci olarak temas noktasında çatlak oluşumu ve/veya abrasif etkilerden dolayı reaksiyon katmanı hasar görür. Olumsuz çevre koşulları bu aşınma tipinde çok mühimdir. Ayrıca korozyon aşınmasının onucunda oluşan korozyon ürünleri, aşınma hızını arttırır. Korozyon, genelde mekanik aşınmaya sebep olur fakat mekanik aşınma korozyon mekanizmasını olumsuz çevre koşullarına tesir etmemektedir [139].

BÖLÜM 6

KOROZYON

Çevredeki bir çok metalin paslandığını görülmektedir. Paslanma olayının temelinde ise korozyon denilen bir oluşum yatmaktadır. Bulunduğu ortamdan dolayı metallerin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda malzeme özelliklerinin negatif olarak etkilenmesine korozyon denilmektedir [141]. Korozyon, endüstriyel yatırım ve uygulamaları en çok etkileyen unsurlardan biridir. Dünya çapındaki korozyon otoritesi olan NACE (National Association of Corrosion Engineers), korozyonun, 2013 yılında global ekonomiye maliyetinin 2,5 trilyon dolar olduğunu tespit etmiştir [142]. Bu kadar ciddi bir maliyete karşı bir çok önlem arayışı firmalar ve akademisyenler tarafından hala devam eden bir konudur.

6.1. KOROZYON TÜRLERİ

Çevresel faktörler korozyonun oluşmasına ilerlemesine sebep olur. Ortamın asidik, bazik, nemli, kuru, yüksek sıcaklığa sahip olması gibi birçok etken korozyonun başlamasını ve devam etmesini etkilemektedir. Çevresel faktörlerden dolayı farklı türlerde korozyon türleri meydana gelmektedir.

6.1.1. Homojen (Uniform) Korozyon

Homojen korozyon, korozif ortamla temas halinde olan metalik malzemenin tüm yüzeyini etkileyen bir korozyon şeklidir. Saldırı eşit olarak yayılırsa, homojen (uniform yani tek tip) korozyon olarak adlandırılır, aksi takdirde korozyon eşit olmayan şekilde genelleştirilir [143]. Diğer korozyon türleri ile karşılaştırıldığında metal kaybının en fazla olduğu korozyon türü üniform korozyondur [144].

6.1.2. Galvanik Korozyon

İki farklı metal korozif bir ortama daldırılarak elektriksel bir bağlantıyla birbirlerine bağlanması sonucunda bir pil oluşturulur. Bu metallerden, elektrot potansiyeli düşük olan metal anot olup korozyona uğrar. İki metal arasındaki potansiyel fark, galvanik bir hücrede korozyonun hızını belirler. Fakat bu fark, polarizasyon sebebiyle zamanla azalır. Bu sebeple galvanik seride yer alan deniz suyundaki potansiyellerinin alınması daha doğru olur. Korozyon hızını etkileyen bir diğer faktör katot ve anot alanıdır. Katot alanı anottan büyük olursa korozyon hızı artar. Metallerden hangisinin anot hangisinin katot olacağına elektromotor kuvvet serisine bakarak anlaşılır. Galvanik seride birbirlerine yakın metalleri tercih etmek büyük katot- küçük anot yüzeyinden kaçınmak, metal yüzeylerin boyanması veya kaplanması, kapalı bir sistem varsa inhibitör kullanmak gibi önlemler ile galvanik korozyon önlenebilir veya yavaşlatılabilir [145].

6.1.3. Çukurcuk Korozyonu

Diğer ismi pitting korozyonudur. Korozyondan sonra çukurcuklar meydana gelir ve bu çukurcuklarda korozyon devam eder. Bu korozyonun metal yüzeyinin dar bölgelerinde meydana gelmektedir. Malzeme kaybı az olmakla beraber oldukça tehlikeli bir korozyon türüdür. Çukurcukların içi korozyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünler ile doludur. Bu da çukur derinliğini ve sayılarını tespit etmeyi zorlaştırır. Çukurcuk korozyonu, metal yüzeyinin anot olarak davrandığı bir yerde başlar ve otokatalitik reaksiyonlarla hızlı şekilde devam ederek çukur oluşturur. Korozyon sonucu oluşan metal hidroksitler çukurcuğun içini doldurarak ağzını kapatır. Böylece klor iyonlarının metal iyonlarına ulaşması güçleşir ve korozyon hızı yavaşlar [145]. Pasifleşme gösteren metal ve alaşımları çukurcuk korozyonuna karşı hassastırlar [144].

6.1.4. Çatlak Korozyonu

Çatlak içinde elektrolit akışı yavaş olduğundan bölgedeki oksijen konsantrasyonu çevreye göre düşük seviyededir. Farklı konsantrayon oranları çevre ile çatlak arasında

bir konsantrasyon hücresi oluşturur. Çatlak içi anot, dışı katot görevindedir. Sulu ortamda metal elektronlarını vererek iyon haline gelir. Verdiği elektronlar hidroksil (OH⁻) iyonlarını oluşturur. Reaksiyonlar devam ettikçe oksijen azalır ve durgun bir ortam haline gelir. Civata ve perçin kullanımının olduğu yerlerde sıklıkla çatlak korozyonuna rastlanır. Civata ve perçin yerine kaynak kullanmak, kap içinde çökelti kalıp kalmadığının kontrol edilmesi, iki levhanın üst üste birleştiği yeri kaynak veya lehimle kapatmak, ıslak kalabilen malzemelerin metallerden uzak tutulması gibi önlemlerle çatlak korozyonu engellenebilir [145].

6.1.5. Filiform Korozyonu

Metal yüzeyindeki kaplama veya boya altında olşan bir korozyon çeşitidir. Kabuk altı korozyonu da denen filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir çeşitidir. Kabuk altında solucan hareketi gibi hareket eder [145].

6.1.6. Taneler Arası Korozyon

Kristal yapıları bozuk olan tane sınırları korozyon açısından en dayanıksız bölgelerdir. Bu korozyon türünde taneler arasındaki alaşım elementi gibi safsızlıklardan dolayı oluşur. Özellikle paslanmaz çeliklerde ısıl işlem veya kaynak sonrası görülür. 500-800 °C'de bir miktar tutulan östenitik paslanmaz çeliklerin taneler arasına krom karbür çökelmeye başlar. Krom karbürler tane içine değil taneler arasındaki sınır çizgisinde toplanırlar. Taneler arası bölgedeki krom azlığı korozyona karşı direnci azaltır [145].

6.1.7. Seçimli Korozyon

Dezinsifikasyon da denilen seçimli korozyon bir alaşım içinde nulunan metallerin birisinin korozyona uğraması sonucu uzaklaşması ile oluşur. En bilindik örneği bakır çinko alaşımı olan pirinçtir. Çinkonun korozyonu sonucunda yapıdan uzaklaşması ile sarı renkte olan pirinç kırmızı renge döner. Alaşımın gözenekli yapıya dönmesi yüzünden mekanik özellikler zayıflar. Çinko oranının artması ile alaşımın korozyona dayanımı ters orantılıdır. Çinko yüzdesini %15'in altında tutmak, inhibitör olarak

arsenik, antimon, fosfor ilavesi ve %1 oranında kalay ilavesi ile seçimli korozyonun önüne geçilebilir [145].

6.1.8. Erezyonlu Korozyon

Hareketli sıvıların aktığı veya hareket ettiği boru, pervane, santrifüj, karıştıcı, pervane gibi ekipmanlarda sıklıkla rastlanan bir korozyon hasarıdır. Korozif çözeltinin hızlı akışı sebebiyle korozyon ve erozyon birlikte yaşanır. Özellikle pasif filmi olan aluminyum, paslanmaz çelik ve kurşun gibi metallerin erozyonlu korozyondan çok etkilenirler. Pasif filmi erozyon sebebiyle zarara uğrayan metaller korumasız kalır ve ana metal şiddetli şekilde korozyona uğrar. Erzyonlu korozyondaki en önemli etken sıvının akış hızıdır. Akış hızının artması ve sıvının içinde katı partikül bulunması korozyonu arttırır. Korozyon sonucu yüzeyde meydana gelen oyuklarda türbülans etkisiyle erozyon korozyonu başlatır [145].

6.1.9. Stres Korozyonu

Korozif ortamdaki bir metal, aynı zamanda statik bir yük altındaysa metalin yüzeyindeki pasif film zarar görerek veya kırılarak korozyon başlama noktası oluşturur. Stres altındaki yüzeyde pasif film oluşamaz ve yüzeyde zarar sebebiyle oluşan çukurlarda korozyon başlayıp metalin çatlamasına sebebiyet verir.

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. MALZEME ÜRETİMİ, BORLAMA VE NİTRASYON

Bu çalışmada, yüksek manganlı yeni bir çelik üretilmiştir. Bu çalışmada kullanılan YMÇ, bir indüksiyon fırınında eritildi. Şarj malzemesi olarak Erdemir'den alının AISI 1030 çelik saclar fırına girecek şekilde ebatlanarak kullanılmıştır. Eritme işlemi, 1550 ila 1600 °C aralığında gerçekleştirildi. Eritme işleminden sonra mangan oranını ayaralamak için yüksek saflıkta (%97) mangan hurdası; silisyum oranını ayarlamak için de FeSi75 eklenmiştir. Çelikteki Si ve Mn konsantrasyonları istenen seviyenin altındaysa, doğrudan indüksiyon ocağına FeSi75 ve yüksek saflıkta mangan hurdası ilave edildi. İndüksiyon fırınının elektromanyetik karıştırılması sonucunda homojen alaşımlama elde edilmiştir. Cüruf alma işlemi için, kireçtaşı ve ferrosilikon kullanıldı. Çeliğin kompozisyonu belirlenip düzeltildikten sonra slab olarak dökülmüştür.

Slab, 1100 °C'de 6 saat homojenleştirme işlemi yapıldı. Levha daha sonra oda sıcaklığına kadar durgun havada soğutulmuştur. Sıcak haddelemeden için 1100 °C'de 30 dakika ısıtılan slablar 5mm kalınlığa kadar haddelendi ve havada soğutuldu. Sıcak haddelenmiş levha daha sonra 4 geçişte 2,75 mm kalınlığa indirilene kadar soğuk haddelenmiştir. Sac plakamız 30 x 15 mm ebatında diktörtgen biçiminde lazer kesim ile kesildi.

Isıl işlemin borlama ve nitrasyon üzerine etkisini de görebilmek için soğuk haddeli parçaların bir kısmı 1000 °C'de 30 dakika tavlanıp, ardından karbür çökelmesini önlemek için suyla soğutuldu. YMÇ'nin kimyasal kompozisyonu Çizelge 7.1'de gösterilmektedir.
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо	Cu	Al	Fe
0.278	2.75	13.804	0.011	0.017	0.195	0.036	0.058	0.067	0.092	kalan

Çizelge 7.1. Ana malzemenin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça).

Bütün parçalar 2 dakika boyunca %15 lik HCl çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki oksitler ve yağlardan arındırıldı. Daha sonra saf su ile temizlenen yüzeyler lazer kesim sonrası kenarlarda oluşan çapakların ve asidik çözelti sonrası yüzeyden temzileyen kalıntı tabakaların giderilmesi için her numune, 180 numara zımpara kağıdı ile zımparalandı.

Borlama işlemi için çelikten bir kutu imal edildi. Her numune için sağ-sol, ön-arka, ve üst-alt taraflarından 2 cm bor tozu kaplanacak şekilde dizildi. Bor tozu olarak ticari Ekabor-II tozu kullanıldı. Bu tozun muhteviyatı %90 SiC, %5 KBF₄ ve %5 B₄C'dir. Bor tozunun üstüne antioksidan olarak SiC tozu ilave edilerek ağzı kapalı bir şekilde fırına konuldu. Borlama işlemi 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle gerçekleştirildi. Borlamanın uygulanışı Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Borlama işemi.

YÜZEY	SICAKLIK	ZAMAN	ISIL İŞLEM	KOD
İŞLEMİ	(°C)	(SAAT)		
-	-	-	-	OM
-	-	-	X	OMI
BORLAMA	850	2	-	B850-2
BORLAMA	850	4	-	B850-4
BORLAMA	850	6	-	B850-6
BORLAMA	900	2	-	B900-2
BORLAMA	900	4	-	B900-4
BORLAMA	900	6	-	B900-6
BORLAMA	950	2	-	B950-2
BORLAMA	950	4	-	B950-4
BORLAMA	950	6	-	B950-6
BORLAMA	850	2	X	B850-2I
BORLAMA	850	4	Х	B850-4I
BORLAMA	850	6	Х	B850-6I
BORLAMA	900	2	X	B900-2I
BORLAMA	900	4	X	B900-4I
BORLAMA	900	6	X	B900-6I
BORLAMA	950	2	Х	B950-2I
BORLAMA	950	4	Х	B950-4I
BORLAMA	950	6	Х	B950-6I
NİTRASYON	520	12	-	N520-12
NİTRASYON	520	18	-	N520-18
NİTRASYON	520	24	-	N520-24
NİTRASYON	570	12	-	N570-12
NİTRASYON	570	18	-	N570-18
NİTRASYON	570	24	-	N570-24
NİTRASYON	520	12	Х	N520-12I
NİTRASYON	520	18	Х	N520-18I
NİTRASYON	520	24	X	N520-24I
NİTRASYON	570	12	X	N570-12I
NİTRASYON	570	18	X	N570-18I
NİTRASYON	570	24	X	N570-24I

Çizelge 7.2. Deney numunelerinin kısaltmaları.

Gaz nitrasyon işleminde derinliği 1200 mm, genişliği 900 mm ve yüksekliği 900 mm olup azami şarj ağırlığı 1 ton olan firin, öncelikle inert bir ortam sağlamak için vakumlandı. Bu iş için vakum pompaları kullanıldı. 10 Pa basıncında vakum sağlandıktan sonra 520 ve 570 °C'de 12, 18 ve 24 saatlik gaz nitrasyon işlemi yapıldı. Gaz nitrasyon işleminde % 99,99 saflıkta olan NH₃ gazı % 66,66 oranında; % 33,33 oranında ise N₂ gazından oluşan bir gaz karışımı kullanıldı. İşlem sonrası sıcaklık 130 °C'ye düşürüldü. Daha sonra 300 °C'ye ısıtılan malzemelerimiz menevişleme işlemi yapılarak nitrasyon işlemi sonlandırıldı. Yapılan bütün işlemlerden sonra 32 farklı numune elde edildi. Bu numuneler Çizelge 7.2'deki şekilde kısaltılarak isimlendirildi. Kısaltmanın yanında yazan "İ" ısıl işlem uygulandığını, "B" borlama uygulandığını, "N" nitrasyon uygulandığını, 3 rakamlı sayılar santigrat cinsinden uygulama sıcaklığını, tek ve çift rakalı sayılar ise uygulamanın süresini göstermektedir. Herhangi bir yüzey işlemi yapılmayan ana metallere orjinal metal (OM) ismi verilmiştir.

7.2. NUMUNE HAZIRLAMA VE MİKRO YAPI ANALİZLERİ

Borlanmış parçalar asetonda ultrasonik temizleyicide temizlendikten sonra nitrasyonlu numuneler ve orjinal malzemeler ile birlikte kesme işlemine tabi tutulmuştur. Kesilen parçaların kesit görüntülerinin optik mikroskop ve SEM cihazında incelenebilmesi için 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500'lük zımpara kağıtlarında zımparalandıktan sonra 3 µm'lik elmas pasta ile parlatıldı. Saf alkol ile numuneler temizlenip kurutuldu.

Optik mikroskop (Olympus GX41) ile kesit görüntüleri incelemek için numunelere %4'lük Nital çözelti ile dağlama işlemi yapıldı. Fakat denemeler sonucunda farklı süreler kullanılarak en uygun mikroyapı görüntileri elde edildi. Borlanmış bütün numuler 120 saniye, ısıl işlemli nitrasyona tabi tutulmuş numuneler 30 saniye, ısıl işlemsiz nitrasyona tabi tutulmuş numuneler 5 saniye, OMI 30 saniye, OM ise 5 saniye %4'lük Nital çözeltide bekletilerek dağlama işlemi gerçekleştirildi. Numunelerin yüzeyinde nitrasyon ve bor tabakalarının oluştuğu gözlemlendikten sonra 200 nm tarama adımı, 16.00 ışın yoğunluğunda 20 kV ivmelendirme voltajında taramalı elektron mikroskobu (SEM-TESCAN MAIA3 XMU) cihazında kesit görüntüleri alındı ve tabaka kalınlıkları hesaplandı. Noktasal ve haritalama EDS analizi uygulanarak analiz yapılan bölge ve noktalardaki element yüzdeleri tespit edilip borlama ve nitrasyon sonrası elementlerin miktarlarının değişimi analiz edildi. OM, OMI ve borlanmış numunelerde BSE modunda; nitrasyonlu numunelerde SE modunda görüntü alınmıştır.

OM, OMI, borlama ve nitrasyon işlemleri uygulanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan fazların tespit edilmesi için X-ışınları difraksiyon (XRD- Rigaku Ultima IV diffractometer) cihazı kullanılmıştır. XRD parametreleri 30 kV gerilim, 20 mA akım

ve Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) ışıması, dakikada 3° ilerleyecek şekilde 3-90° açılarında tarama hızı uygulanmıştır. OMI 'de oluşabilecek östenit fazından dolayı tarama derecesi biraz daha geniş tutulup 3-100 ° açılarında tarama gerçekleştirilmiştir.

7.3. MEKANİK, AŞINMA VE KOROZYON TESTLERİ

Tabaka sertlik dağılımı mikrosertlik cihazı (Shimadzu HMV-G series) ile 50 gr yük altında 15 saniye uygulama süresi ile Vickers Sertliği cinsinden hesaplanmıştır. En dış yüzeyden ana matrise doğru yani kesit boyunca iki iz arası mesafe sabit kalacak şekilde sertlik ölçümleri alınmıştır.

Oluşan tabakaların ana malzemeye yapışma kalitelerini ölçmek için VDI 3198 normunda Daimler-Benz Rockwell-C adezyon testi uygulandı. Daimler-Benz Rockwell-C adezyon testi, elmas konik uçla 150 kg yükte BMS 200 RB sertlik cihazı ile tatbik edildi. Bu yöntem tahribatlı bir metot olmasına rağmen hem uygulanması kolay hem de maliyetsizdir. Doğru sonuç elde edebilmek için borlanmış ve nitrürlenmiş her numuneye 3 adet adezyon testi uygulanmıştır. SEM altında alınan görüntüler VDI 3198 normu kalite haritasına göre mukayese edilerek HF1 ile HF6 arasındaki kalite numarası verilerek yüzey adezyon kaliteleri belirlenmiştir. VDI 3198 normu adezyon kalite haritası Şekil 7.2'de verilmiştir. Yüzey pürürzlülüğü Mitutoyo SJ-410 series cihazı ile her bir numuneden 3 ölçüm alınıp ortalama değerleri hesaplanarak yapılmıştır.



Şekil 7.2. VDI 3198 normu adezyon kalite haritası [146].

Aşınma testleri, 5, 10, 15 N yükleri altında 200 m boyunca Turkyus POD&HT&WT cihazı ile yapılmıştır. Aşındırma topu olarak sertlği 1917 HV olan WC top kullanılmıştır. Her yük için 3 test yapılıp ortalaması alınmıştır. Oluşan aşınma izlerinin tespiti için HUVITZ HDS-5800 marka 3 boyutlu (3-D) profilometre kullanılmıştır. Aşınma hacmi ve aşınma oranı olarak iki ayrı hesaplama gerçekleştirilmiştir. Aşınma hacmi için aşınma izinin kesit görüntüsü iz boyuyula çarpılarak hesaplanmıştır. Aşınma orabı için aşağıdaki formül uygulanmıştır [84]:

$$AO = V/(L.D)$$
7.1

AO; aşınma oranını (mm³/Nm), V; aşınma hacmini (mm³), L; uygulanan yükü (N), D; kayma mesafesini (m) belirtmektedir. Aşınma testi sonucunda yüzeylerde oluşan değişimler SEM cihazı EDS analizi ile gözlemlenmiştir. Aşınma testinin temsili resmi Şekil 7.3 de gösterilmiştir.



Şekil 7.3. Aşınma testi.

Aşınma testi esnasında sürtünme kat sayısı (COF) da cihaza bağlı bilgisayar programı sayesinde hesaplanmıştır. Çıkan COF grafikleri birbirleri ile mukayese edilmiştir.

Korozyon testi için %3,5 tuzlu su kullanılmıştır. Gamry Referans 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA cihazı ile önce stabil bir ortam tespiti için bütün numuneler 3600 saniye boyunca açık devre potansiyeli ölçümleri (OCP) yapıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon yani Tafel metoduyla korozyon hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak numunelerimiz, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarakgrafit kullanılmıştır. Herbir çalışma elektrodunun yüzey alanı 1,5 cm² olarak ayarlanmıştır. Katodik yöne doğru - 250 mV ve anodik yöne doğru + 250 mV aralığında 0,001 V/s tarama hızı ile polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

Korozyon hızını tespit etmek için aşağıdaki formül kullanılmıştır:

Korozyon Hızı = $(3,27 \text{ x } \text{ I}_{\text{corr}} \text{ x } \text{ E.A}) / (\text{A x } \text{d})$ 7.2

 I_{corr} ; korozyon akım yoğunluğunu (A/cm²), E.A; çalışma elektrodunun eşdeğer ağırlığını, d; çalışma elektrodunun özgül ağırlığı (gr/cm³) ve A; çalışma elektrodunun alanını (cm²) vermektedir.

Korozyon testinden sonra SEM ve EDS ile korozyon sonrası oluşan yüzeyler incelenmiştir.

BÖLÜM 8

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. XRD SONUÇLARI

Şekil 8.1'de soğuk haddeleme sonrası (SHS) ve ısıl işlem sonrası (IİS) OMI ve OM'de oluşan fazlar görülmektedir. OM'de ε ve α martenzit fazlarının oluştuğu görülmektedir. OMI'de ise bu iki fazla birlikte östenit fazının da oluştuğu görülmektedir.



Şekil 8.1. OM ve OMI'nın XRD analiz sonuçları.

Şekil 8.2'den Şekil 8.4'e kadar SHS borlanmış numunler; Şekil 8.5'den Şekil 8.7'ye kasar IİS borlanmış numunelerin XRD sonuçları verilmiştir.

Borlanmış bütün numulerde FeB, Fe₂B, SiC ve MnB oluştuğu gözlemlenmiştir. Mangan borürlerin birçok çeşitleri vardır. YMÇ'deki yüksek mangan oranından dolayı da çeşitli mangan borürlerin oluşması beklenmekteydi. Fakat XRD sonuçlarında sadece MnB oluşumu belirlenebildi. Fazların, oluşabilmesi için termodinamik açıdan stabil bir durumda olmaları gereklidir ve entalpi değerlerinin negatif olması onların termodinamiksel olarak kararlılıklarını gösterir. Wang vd. (2011) yaptıkları çalışmada bir çok mangan borür sentezleyerek bu borürlerin kristal yapı özelliklerini ve bazı mekanik özelliklerini gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada en düşük entalpiye sahip mangan borürün MnB olduğunu tespit etmişlerdir [147]. Borlanmış YMÇ'de sadece MnB oluşumu bu sebepten dolayı olabilir. XRD sonuçlarından ortaya çıkan diğer bir faz ise SiC olmuştur. YMÇ'deki yüksek silisyum oranı muhtemelen SiC oluşumuna sebep olmuştur.



Şekil 8.2. 850 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.3. 900 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.4. 950 °C' borlanmış SHS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.5. 850 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.6. 900 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.7. 950 °C'de borlanmış IİS numunelerin XRD analiz sonuçları.

Isıl işlemli ve ısıl işlemsiz nitrürlenmiş YMÇ'lerin XRD sonuçları Şekil 8.8'den Şekil 8.11 'e kadar gösterilmiştir. Nitrasyon sonucu bütün numunlerde Fe₃N, Fe₄N fazları oluşmakla beraber yüksek silisyum oranından dolayı FeSi fazı da oluştuğu gözlemlenmiştir. Yalnızca ısıl işlemli 520 °C'de gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ'lerin XRD analizlerinde FeSi piklerine rastlanamamıştır. Isıl işlemli nitrürlü YMÇ'lerde östenit fazı görülmekle beraber ısıl işlemsiz nitrürlü numunelerde de östenit görülmüştür. Halbuki ısıl işlemsiz YMÇ'de Şekil 8.1'de görüleceği üzere östenit fazı gözlemlenmemiştir ve gaz nitrasyon yapılan her iki sıcaklık da östenitlemeye uygun bir sıcaklık değildir. Nitrasyon sonrası YMÇ'de görülen östenit fazının azot sebebiyle oluştuğu tahmin edilmektedir. Zira azot, östenit stabilleştirici bir elementtir [32,42] ve yoğun şekilde yüzeye verilen azot elementi sayesinde yüksek sıcaklığında etkisiyle yapıda östenit oluşma ihtimali yüksektir.



Şekil 8.8. 520 °C'de nitrürlenmiş SHS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.9. 570 °C'de nitrürlenmiş SHS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.10. 520 °C'de nitrürlenmiş İİS numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.11. 570 °C'de nitrürlenmiş İİS numunelerin XRD analiz sonuçları.

8.2. MİKROYAPI

8.2.1. OM ve OMI'nın Mikroyapıları

Şekil 8.12'de OM'de oluşan mikroyapı görülmektedir. Tanelerin uzama yönünden hadde yönü anlaşılmaktadır. Şekil 8.13'de ise OMI'da oluşan mikroyapı görülmektedir. İkiz bantların içinde oluşan yapılar ε martenzit; ikiz bantları dışındaki siyah renkliler α martenzittir. Östenit tanelerin şekilleri ise oldukça net olarak görülmektedir. Yüksek mangan oranı IİS suda su verme yapılmasına rağmen oda sıcaklığında YMÇ'de artık östenit kalmasına sebep olmuştur. Çünkü yukarıda bahsedildiği gibi mangan, östenit stabilleştirici bir elementtir.



Şekil 8.12. SHS OM'nin optik mikroyapı görüntüsü.



Şekil 8.13. IİS OMI'nın optik mikroyapı görüntüsü.

8.2.2. Borlama Sonrası YMÇ'nin Mikroyapı ve EDS Analizleri

Şekil 8.14'ten 8.16'ya kadar borlama işlemi uygulanan YMÇ'lerin optik mikroskop kesit görüntüleri görülmektedir. YMÇ sac numunelerde yekpare bir bor tabakası oluşumu Şekil 8.14'te görülmektedir. Sac parcanın hem kenarlarında hem de köşelerinde bor tabakası oluşmuş ve herhangi bir kopma meydana gelmemiştir. B850-4 numunesini gösteren Şekil 8.14, borlama sonrası YMÇ'nin matrisindeki mikro yapısındaki tane sınırlarının belirginleşmesini ve ikizlenme olaylarını göstermektedir.



Şekil 8.14. B850-4'ün optik mikroskop kesit görüntüsü.

Şekil 8.15, B900-4 numunesinin mikroyapısını göstermektedir. Şekilde görüleceği bor tabakası testere diş morfolojisi olarak meydana gelmiştir. Bor tabakası ile ana malzeme arasında çok net bir sınır çizgisi görülmektdir. YMÇ mikroyapısında yine tane sınırlarının belirginleşmesi ve oluşan ikiz bantları görülmektedir.



Şekil 8.15. B900-4'ün optik mikroskop kesit görüntüsü.



Şekil 8.16. B950-2I'nın optik mikroskop kesit görüntüsü.

Şekil 8.16'da B950-2I'nın optik mikroskop kesit görüntüsü görülmektedir. 950 °C'de 2 saat borlama yapılan YMÇ'lerin kesit görüntüleri haricinde diğer borlanmış YMÇ'lerin kesit görüntülerinde FeB tabakası belli olmamasına rağmen yukarıdaki XRD sonuçları, FeB tabakası bütün borlanmış YMÇ'lerde oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 8.17. a) B850-2, b) B850-4, c) B850-6'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.17'de ısıl işlemsiz 850 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin SEM kesit görüntüleri gösterilmektedir. Sürenin artması ile beraber bor tabakası üzerindeki yatay mikro çatlakaların sayısının arttığı görülmektedir.



Şekil 8.18. a) B850-2I, b) B850-4I, c) B850-6I'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 208.18'de SHS ısıl işlem uygulanan ve ardından 850 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin testere diş morfolojisine sahip bor tabakaları görülmektedir. SHS borlama yapılan numunelere göre bor tabakasında daha az sayıda mikroçatlak olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.19. a) B900-2, b) B900-4, c) B900-6'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.19'da SHS 900 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabakalarının süre uzamasıyla beraber tabakalarda oluşan mikro çatlaklar görülmektedir.



Şekil 8.20. a) B900-2I, b) B900-4I, c) B900-6I'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.20'de IİS 900 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabakalarının süre uzamasıyla beraber yüzeye yakın yerlerinde gözenek sayısının arttığı tespit edilmiştir. Testere dişi şeklinde oluşan bor tabakasındaki gözeneklilik olayı birçok çalışmada gözlemlenmiştir [87, 148, 149]. Malzeme yüzeyinde gözenekliliğin etkisi yoktur. Pratikte, geniş yüzey bor konsantrasyonu nedeniyle gözeneklilik gözlemlenebilir [150].



Şekil 8.21. a) B950-2I, b) B950-4I'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.21, IİS 950 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabakalarını göstermektedir. Yüzeye yakın olan yerlerde bor tabakasında gözenekler; tabakanın ortalarına doğru ise mikroçatlaklar görülmektedir. Bor tabakasının yüzeyinde gözlenen bu gözeneklilik, YMÇ yüzeyinde oluşan başlangıçta düzensiz bor kristallerinin oluşumu ve Fe'nin Fe₂B'ye dönüşmesi nedeniyledir, bu da hacimde %16'lık bir artışla ilişkilidir [149]. Bayça vd. (2020), FeB ve Fe₂B fazlarının termal genleşme uyumsuzluğunun borlama tabakasında arayüzey çatlamasına neden olduğunu bildirmiştir [151].



Şekil 8.22. a) B950-2, b) B950-4'ün SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.22a'da, SHS 950 °C'de borlama yapılan YMÇ'lerin SEM kesit görüntülerinde 2 saatlik borlama sonrasında FeB tabakası gözlemlenmiştir. Aynı durum soğuk hadde sonası ısıl işlemli 950 °C'de 2 saat borlama yapılan numunede de mevcuttur (Şekil 8.21a). Diğer SEM ve mikro yapı resimlerinde FeB tabakası görülmemesine rağmen XRD sonuçları FeB fazının oluştuğunu göstermiştir. Sınır çizgisi bütün borlanmış numunelerde görülmüştür. Testere diş morfolojisine sahip bor tabakaları gözlemlenen çalışmalarda bu şekilde bir sınır çizgisi yoktur [87, 88, 149]. Sinha (1991), karbon ve silisyumun bor tabakasında önemli ölçüde çözünmediğini ve bor tabakası boyunca yayılmadığını belirtti. Ayrıca borlama sırasında karbon ve silisyum borür tabakasından matrise difüze olur ve Fe₂B tabakasının altında ayrı bir tabaka olarak boro-sementit (Fe₃(B, C)) ve demir silikat borürleri oluştuğunu da belirtmiştir [152]. Şekil 8.22b'de borlanmış bölge (BB), silisyumca zengin bölge (SZB), geçiş bölgesi (GB) olarak 3; OM matrisi ile toplam 4 bölge oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.23. a) B950-6, b) B950-6I'nın SEM kesit görüntüleri.

Şekil 8.23a ve b'de 950 °C'de 6 saatlik borlama sonrası sırasıyla borlama öncesinde ısıl işlem uygulanmayan ve uygulanan YMÇ'lerin SEM kesit görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntülerinde görüleceği üzere borlama öncesi ısıl işlem yapılan numunelerin bor tabakalrında ya mikro çatlak oluşmamıştır veya ısıl işlemsiz numunelere göre çok daha az oluşmuştur. Bunun sebebi yukarıda bahsedilen YMÇ yüzeyinde oluşan başlangıçta düzensiz bor kristallerinin oluşumu ve Fe'nin Fe2B'ye dönüşmesi sebebiyle hacimce %16'lık bir artışın olduğu düşünülmektedir. SHS YMÇ'nin tane boyutu, IİS oluşacak tane boyutundan daha küçüktür. Dolayısıyla borlama yapılırken OM'nin tane sınırları sayısı OMİ'den daha çok olacaktır. Küçük tane boyutları oluşan demir borürlerin hem düzensiz oluşumunu arttırmış hem de hacimce artışı engelleyerek bir artık gerilme oluşturmuş olabilir.

XRD sonuçları, SEM ve optik kesit görüntülerinden görüldüğü gibi bor tabakaları YMÇ yüzeyinde oluşmuştur ve borlama esnasında oksijensiz bir ortam sağlanmıştır. Çünkü KBF₄ aktivatörü kullanilan borlama tozlarinda oksijenin ortamda bulunmasıyla BF₃ gazı oluşmaz. 530 °C'de KBF4, BF₃ gazına ve KF katısına ayrışır. Bunun yerine sisteme sızan oksijen, KBF₄ ile reaksiyona girerek katı halde O₂BF₄ oluşturur. Bu da çeliğin yüzeyinde demir borür oluşmasının başlamasını engeller [153]. Fakat çeliğin yüzeyinde demir borür oluşumu, BF₃, BC₄ ve demir arasındaki reaksiyondan kaynaklanır. Oluşan ilk borür tabakası Fe₂B'dir ve bir kez oluşturulduktan sonra çeliği paket bileşenlerinden ayıran ve paket tozu ile çelik arasındaki reaksiyonu durduran bir bariyer haline gelir. Çünkü BF₃ gazı demir borür tabakası ile doğrudan reaksiyona

Termodinamik analizler ve ampirik veriler, demir borür tabakasının demir borür ve bor karbür arasındaki bir reaksiyonla büyüdüğünü göstermektedir. Bu reaksiyon, karbon ve bor oluşumu ile sonuçlanır. Her iki demir borür türü, FeB ve Fe₂B, oluşturabilir; bununla birlikte, çeliğin yüzeyindeki serbest bor konsantrasyonu, hangi demir borür bileşiğinin büyüyeceğini belirleyen anekdotsal kanıtlar da vardır [153].

Testere diş diye tabir edilen "V" şeklinde bor tabakası borlanmış bütün YMÇ'lerde gözlemlendi. Fakat testere diş morfolojisi, düşük alaşımlı ve düşük karbonlu çeliklerde görülen bir durumdur [71, 79, 86]. Paslanmaz çelikler, takım çelikleri gibi yüksek

alaşımlı çeliklerde "düz" bir tabaka görülmektedir [84, 88, 89]. Düz tabakanın sebebi, tane sınırlarındaki alaşım elementleri, bor atomlarının çeliğin yüzeyinden çekirdeğine doğru olan difüzyonunu engellemesi sebebiyledir [92]. Sinha (1991) da, manganın borür tabakasının kalınlığını azalttığını ve karbon çeliğinde testere dişi morfolojisini düzleştirdiğini rapor etmiştir [152].

Martini vd. (2004) demir borürlerin çelik içerisinde [001] kristalografik yönünde büyümeyi tercih ettiğini, Demir borürler komşu kristallerle temas eder ve metalin içinde sivri (testere dişi) şeklinde büyür. Bu katman derinlemesine büyür ve güçlü bir tercih edilen (002) yönelimine yol açarak testere diş morfolojisinin oluşumunu izah etmişlerdir [78]. Bu analiz, MnB için de uygun olabilir. Ma vd. (2017) MnB ve FeB'nin benzer kristal yapılara sahip olduğunu tespit etti [154]. Bu benzerlik borlanmış YMÇ'de testere diş morfolojisine sebep olmuş olabilir. Gencer (2011) de yaptığı Fe-Mn alaşımında testere diş morfolojisi oluştuğunu gözlemlemiştir [87]. Bununla alakalı bir diğer destekleyici veri ise Şekil 8.24'ten Şekil 8.26'ya kadar olan EDS haritalama fotoğraflarında gösterilmiştir.



Şekil 8.24. B950-2'nin EDS elementel haritalaması.



Şekil 8.25. B900-6I'nın EDS elementel haritalaması.



Şekil 8.26. B850-6I'nın EDS elementel haritalaması.

EDS haritalamalarda görüleceği üzere mangan elementinin dağılımı aynı demir borürler gibi testere diş morfolojisinde yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi yukarıda bahsedildiği gibi MnB ve FeB'nin kristal yapılarının benzer olmasından dolayı olabilir.

EDS haritalamalarda dikkat çeken bir diğer husus ise silisyum dağılımıdır. Testere diş morfolojisinde neredeyse hiç silisyum yoğunluğu yokken dişler arasında kalan bölgede YMÇ'nin yüksek silisyum oranının da etkisi ile oldukça yoğun silisyum birikmesi vardır. Borürler oluştukça Si atomlarını çelik çekirdeğe doğru iterler. Ek olarak, çelikteki Si atomları artan sıcaklıkla yüzeye doğru hareket eder. Si atomları yüzeye ulaşamaz çünkü silisyum, demir borürlerde çözünemeyen elementlerden birisidir [155]. Bu sebeple Si atomları çeliğin arayüzünde etkili bir şekilde konsantre olurlar. Si atomları BB ve GB arasında birikerek SZB'yi oluşturur. Bu oluşuma literatürde "silikonların kompakt transferi (compact transfer of silicones-CTS)" olarak isim verilmiştir [156, 157].

EDS noktasal analiz sonuçları da SZB'yi ve manganın bor tabakalarındaki yoğunluğunu doğrulamaktadır. Çizelge 8.1'de Şekil 8.27'de görülen SEM görüntüsünden alınan EDS noktasal analiz sonuçları verilmiştir. Bor elementine SZB'de rastalanmadığı gibi bor tabakalarında da silisyuma rastlanmamıştır. Fakat SZB'de yoğun bir sislisyum birikmesi vardır. Aynı şekilde aluminyumda bor tabakalarında çok az seviyede tespit edilmişken SZB'de yoğunluğu artmıştır. Aluminyumun AlB₂ ve AlB₁₂ gibi borla yaptığı intermetalik bileşenleri vardır. Fakat bunlar oda sıcaklığında stabil halde değildirler [158]. Aynı sonuçlar Şekil 8.29 ve Şekil 8.30 'daki noktasal analiz sonuçlarını veren Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4'te de verilmiştir.

Bütün EDS noktasal analizlerde bor tabakalarında silisyumun olmaması veya çok az olmasına (%0,1-0,2) rağmen bazı EDS analizlerinde SRZ 'de bor elementi tespit edilmiştir. Çizelge 8.2'deki veriler Şekil 8.28'de gösterilen noktalardan alınan EDS noktasal analizlerinin sonucunu vermektedir. SZB'de bor elementi tespit edildiği gibi GB'de de bor elementi tespit edilmiştir.



Şekil 8.27. B850-4I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	B	Mn	Si	C	Al	S
432	BB	61,7	15,4	12,5	-	10,5	-	-
433	BB	56,2	20,8	9,9	-	13	0,2	-
434	BB	59,3	17,7	12,2	-	10,7	0,2	-
435	SZB	78	-	8,7	4,7	6,5	2,1	-
436	SZB	75,4	-	13,9	3,8	5,1	1,8	-
437	SZB	78,2	-	8,4	4,9	6,1	2,3	-
438	BB	58,7	16,4	16,7	-	8	0,2	
439	BB	59,9	14,1	15,6		10,1	0,2	0,1
440	BB	61,8	15,2	15,4	-	7,2	0,2	0,2
441	GB	75,4	-	13,5	1,3	8,4	0,6	0,8
442	GB	79,9	-	14,8	0,8	3,9	0,4	0,2
443	GB	76,7	-	13,9	0,9	7,5	0,5	0,5
444	OM	71,7	-	13,9	2,2	10,6	1,2	0,3
445	OM	72,8	-	15,3	1,9	8,7	0,9	0,3
446	OM	80,2	-	15,8	0,7	2,7	0,4	0,2

Çizelge 8.1. B850-4I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.



Şekil 8.28. B850-6'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	B	Mn	Si	C	Al	S
259	BB	64,5	11,1	13,9	-	10,3	0,3	-
260	BB	63,8	15	12,7	0,1	8,3	0,1	-
261	BB	72,9	6,3	15,3	-	5,3	-	0,2
262	BB	64,5	4,6	17,4	-	13,6	-	-
263	BB	61,6	16	14,5	-	7,7	0,2	-
264	BB	59,5	15,8	15,7	-	8,8	0,2	-
265	SZB	70,7	7,9	7,5	4,1	8	1,8	-
266	SZB	68,5	8,3	7,2	4,1	10,1	1,7	-
267	SZB	65	9,5	12	2,7	9,7	1,2	-
268	GB	67,5	8,2	12,9	1,3	9,4	0,7	-
269	GB	69,5	6,3	13,6	1,5	8,4	0,7	-
270	GB	69,9	6	14,7	1,5	7,2	0,7	-

Çizelge 8.2. B850-6'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.



Şekil 8.29. B900-4'ün EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	B	Mn	Si	C	Al	S
463	BL	57.4	19	13.1	-	10.4	0.1	-
464	BB	57	19.3	12.5	-	11.2	0.1	-
465	BB	57.2	18.2	12.6	-	11.9	0.2	-
466	SZB	76.6	-	9.9	5.7	5.9	1.9	-
467	SZB	76.3	-	9.9	5.9	5.9	1.9	-
468	SZB	75.9	-	9.5	5.8	7.1	1.7	-
469	BB	65.3	11.2	18	-	5.4	-	-
470	BB	62.9	11	18	-	8.1	-	-
471	BB	58.5	15.4	16.4	-	9.6	0.1	-
472	GB	64	-	11.9	1.5	21.1	0.7	0.8
473	GB	73.4	-	14.4	2.1	8.9	1	0.2
474	GB	71.4	-	14	2	11.2	0.9	0.4
475	OM	72,8	-	17	2,6	6,6	1	-
476	OM	77,6	-	13,8	1,5	6	1	-
477	OM	72,7	-	12,6	1,6	11,8	0,9	0,3

Çizelge 8.3. B900-4'ün EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.



Şekil 8.30. B900-4I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	B	Mn	Si	C	Al	S
478	BB	68.5	11.4	12.4	-	7.7	-	-
479	BB	67.4	11.3	15	-	6.3	-	-
480	BB	69	11.9	11.3	-	7.8	-	-
481	SZB	78.3	-	8.6	6.4	6.7	-	-
482	SZB	77.8	-	8.5	7.4	6.3	-	-
483	SZB	78.6	-	7.9	7.6	5.7	0.2	-
484	BB	67.3	11.8	14.3	-	6.6	-	-
485	BB	60.4	13.4	14.1	0.2	11.8	0.2	-
486	BB	60.8	16.3	14.3	-	8.5	0.1	-
487	GB	68.3	-	11.9	2.7	15	2.1	-
488	GB	73.6	-	14.5	2.8	8.7	0.4	-
489	GB	72.8	-	14.2	3.6	9.4	-	-

Çizelge 8.4. B900-4I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.

Borlama işlemi öncesi ısıl işlem uygulanan ve uygulanmayan bütün YMÇ'lerin SZB'lerinde ve GB'de bor elementi, 950 °C'de yapılan bütün borlamalarda tespit edilmiştir. Şekil 8.31 ve 8.32'nin analizlerini gösteren Çizelge 8.5 ve 8.6 bu sonuçalrı göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla beraber difüzyon hızının artmasının bu sonuca sebep olduğu zannedilmektedir.



Şekil 8.31. B950-2I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	В	Mn	Si	C	Al	S	Cu
271	BB	52,2	24,3	10,5	-	13,1	0,3	-	-
272	BB	51,9	25,6	11,8	0,1	10,6	-	-	-
273	BB	53,9	24,7	10,9	-	10,3	0,2	-	-
274	BB	61	16,7	12,9	-	9,2	0,2	-	-
275	BB	60,6	16,9	15	0,1	7,3	0,1	-	-
276	BB	60,3	16,4	15,4	-	7,7	0,2	-	-
277	SZB	64,5	8,3	8	4,4	12	1,9	0,2	0,6
278	SZB	71,2	5,3	8,3	4,2	8	2	0,2	0,7
279	SZB	66,5	4,6	6,9	4	15,3	1,8	0,3	0,6
280	GB	61,6	2,5	11,8	0,9	22,6	0,5	0,1	-
281	GB	44,6	3	8,2	0,7	40,9	0,3	0,3	-
282	GB	67,5	6,2	13	0,8	12,2	0,4	-	-
283	GB	62,8	7,8	12,8	1,4	14,6	0,7	-	-

Çizelge 8.5. B950-2I'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.



Şekil 8.32. B950-6'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Bölge	Fe	В	Mn	Si	C	Al	S	Cu
181	BB	61,2	17,4	11,3	-	10	0,1	-	-
182	BB	62,8	16,6	11,8	-	8,6	0,2	-	-
183	BB	63,8	16,3	12,3	0,3	7,2	0,1	-	-
184	BB	58,3	17,5	13,3	-	10,8	0,1	-	-
185	BB	66,7	12,3	15,2	-	5,8	-	-	-
186	BB	64,7	11,7	15,8	-	7,8	-	-	-
187	SZB	67,8	8	7,8	5,2	9,9	1,2	-	-
188	SZB	66,9	8	8,7	5	10,3	1,2	-	-
189	SZB	68,9	7	8,1	5,2	9,7	1,2	-	-
190	GB	66,6	6,3	9,9	2,2	14,4	0,5	-	-
191	GB	56,4	9,6	9,7	2,4	21	0,9	-	-
192	GB	61,9	6,4	8,8	3,9	17,1	0,9	0,3	0,7
193	GB	59	9,8	13,5	1,7	15,1	0,6	-	0,3
194	GB	70,6	6,4	13,3	1,3	7,7	0,6	-	-
195	GB	63,9	8,4	12	1,6	13,4	0,7	-	-

Çizelge 8.6. B950-6'nın EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.

Yukarıda verilen EDS noktasal analizlerinde de görüleceği üzere özellikle borlama öncesi 1sıl işlem uygulanan YMÇ'lerin SZB ve GB'lerinde bor elementine rastlanmazken soğuk haddeden hemen sonra yapılan borlama işlemlerinin çoğunda SZB ve GB'lerde bor elementi tespit edilmiştir. SHS tane boyutu küçülür ve tane sınırı sayısı artar. Östenitleme bölgesinde yapılan IİS'de ise tane boyutu büyüyerek kaba taneleşme oluşur ve tane sınırı sayısı azalır. Borlama bir termokimyasal difüzyon metodu olduğu için bor elementinin yayılımı difüzyon şeklinde olur. Tanelerin küçük olması difüzyonu olumlu etkileyen bir durumdur. Bu sebepten dolayı SHS SZB ve GB 'lerde bor rastlanmasına sebep olmuş olabilir. Bir diğer sebep ise bor elemntinin bir arayer atomu olmasından dolayıdır. Demir ve mangana göre atom yarıçapı çok küçük olan bor atomları rahat bir şekilde YMÇ içerisine difüze olmuşlardır. Mangan elementinin de bor difüzyonuna olumlu bir etkisi olduğu söylenebilir. Çünkü mangan ile demir atomlarının kristal yapı, atomik yarıçap ve kimyasal reaktiviteleri benzerdir. Dolayısıyla nikel veya titanyum gibi alaşım elementlerinin bor difüzyonuna bariyer olması manganda gerçekleşmemektedir [87].

8.2.3. Bor Tabakası Kalınlığı

Şekil 8.33'de SHS borlama yapılan YMÇ'nin; Şekil 8.34'de IİS borlama yapılan YMÇ'nin bor tabakası kalınlık değerlerini göstermektedir. SHS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabakası kalınlığı 31,41 ile 117,65 µm arasında değişirken, IİS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabakası kalınlığı 26,13 ile109,04 µm arasında değişmektedir. Her iki grupta da en düşük bor tabaka kalınlığı 850 °C'de 2 saat yapılan borlama işlemlerinde görülürken en kalın bor tabaka kalınlığı 950 °C'de 6 saat yapılan borlama işlemlerinde görülmüştür. Zaman ve sıcaklığın artışı bor tabakası kalınlığının artışına sebep olmuştur.



Şekil 8.33. SHS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabaka kalınlığı.



Şekil 8.34. IİS borlama yapılan YMÇ'lerin bor tabaka kalınlığı.

8.2.4. Gaz Nitrasyon Sonrası YMÇ'nin Mikroyapı ve EDS Analizleri
Şekil 8.35'de SHS gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerin resimleri verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere beyaz tabaka denilen yapıya benzer bir tabaka oluşmuştur. Fakat beyaz tabakanın teşhisi için Şekil 8.36 ve Şekil 8.37'deki SEM görüntülerine bakılınca bu tabakanın oluşmadığı görülmüştür.

Martenzitik paslanmaz çeliklerin nitrasyonu üzerine yapılan çalışmalarda buna benzer şekilde beyaz tabaka oluşmadığı, fakat nitrasyon açısından zengin başka bir tabakanın oluştuğu literatürde gözlemlenmiştir [159-165]. Kim vd. (2003) AISI 420 paslanmaz çeliğine düşük basınç plazma nitrasyon uygulayıp mikroyapısını incelediklerinde beyaz tabakanın oluşmadığını gözlemlediler. Bu oluşan yeni tabakaya "genişlemiş martenzit" adını vermişlerdir [165]. Azot aşırı doygunluğu, yüzey merkezli kübik kristal kafesinin genişlemesini ve östenitik, martenzitik paslanmaz çeliklerde sıkıştırıcı artık gerilmelerin veya genişletilmiş martenzitin oluşumunu destekler [166].



Şekil 8.35. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-24, d) N570-12, e) N570-18, f) N570-24'ün mikroyapı fotoğrafları.



Şekil 8.36. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-24'ün SEM fotoğrafları.



Şekil 8.37. a) N570-12, b) N570-18, c) N570-24'ün mikroyapı fotoğrafları.

Şekil 8.38'den Şekil 8. 40'a kadar IİS gaz nitrasyon yapılan YMÇ'lerin optik mikroskoptan alınan görüntüleri; Şekil 8.41'den Şekil 8.43'e kadar SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Beyaz tabaka dediğimiz tabakanın yüzeyin en üstünde oluştuğu görülmüştür. Beyaz tabakanın hemen altında ise difüzyon tabakası denilen bölge görülmektedir. Isıl işlemin nitrasyon öncesi olması sayesinde teniden kristalleşmeler olması sayesinde özellikle difüzyon bölgesinde tane sınırlarının belirginleşmesi sayesinde tane yapısı net olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 8.38. a) N520-12I, b) N520-18I'nın mikroyapı fotoğrafları.



Şekil 8.39. a) N520-24I, b) N570-12I'nın mikroyapı fotoğrafları.



Şekil 8.40. a) N570-18I, b) N570-24I'nın mikroyapı fotoğrafları.

Şekil 8.41, N520-12I 'yı; Şekil 8.42, N520-18I'yı ve Şekil 8.43 de diğer IİS gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ'lerin SEM kesit görüntülerini göstermketedir.



Şekil 8.41. N520-12I'nın SEM kesit görüntüsü.



Şekil 8.42. N520-18I'nın SEM kesit görüntüsü.

Şekil 8.41, Şekil 8.42 ve Şekil 8.43'te görüleceği üzere beyaz tabaka bütün IİS gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerde oluşmuştur. Soğuk işlem sonrası gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerde beyaz tabakanın oluşmamasının sebebini genişlemiş martenzit oluşumundan kaynaklandığı yukarıda bahsedilmişti. IİS ise mikroyapının değişmesi sayesinde beyaz tabaka gaz nitrasyon sonrası YMÇ'nin en üst yüzeyinde oluşmuştur. Ayrıca beyaz tabakanın altında çok belirgin olarak difüzyon bölgesi oluşumu da Şekil 8.41, Şekil 8. 42 ve Şekil 8.43'te gözlemlenmiştir.



Şekil 8.43. a) N520-24I, b) N570-12I, c) N570-18I, d) N570-24I'nın SEM kesit görüntüsü.

Gaz nitrasyon sonrası oluşan element dağılımını gösteren EDS elementel haritalama ve noktasal EDS analizleri, nitrasyon sonrası YMÇ'de oluşan mikroyapı hakkında daha derinlemesine bilgi vermektedir. Şekil 8.44, SHS gaz nitrasyon uygulanan N520-12 numunesinin kesit görüntüsünün belirlenen alanında yapılan EDS elementel haritalamayı göstermektedir. Şekil 8.44'te görüleceği gibi genişlemiş martenzit oluşan nitrasyon bölgesinde (koyu renkli bölge) azot yoğunluğu oluşmuşken bölgenin alt tarafında kalan (açık renkli bölge) kısımda ise azot yoğunluğu düşmüştür. Tabakanın en üst bölgesinde net bir şekilde aluminyum yoğunlaşması görülmektedir. Bunun sebebi aluminyumun azota karşı afinitesinin çok yüksek olmasıdır. Karbon elementinin dağılımını gösteren haritadaki yoğunluk ise numunenin bakalite alınması sonucunda yüzeyde kalan bakalitten dolayı olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 8.44. N520-12'nin EDS elementel haritalaması.



Şekil 8.45. N570-18I'nın EDS elementel haritalaması.

Şekil 8.45'te IİS gaz nitrasyona mağruz bırakılan N570-18I'nın EDS elementel haritalaması gösterilmektedir. Burada da azot yoğunluğunun yüzey kısmında artmakta olduğu görüldüğü gibi nitrasyon sebebiyle aluminyumunda bölgesel olarak yoğunlaştığı yerler görülmektedir. Aluminyum kadar olmasa da kuvvetli bir nitrür yapıcı olan silisyumun da azot yoğunluğu ile beraber yüzey kısımlarında yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. Manganın ise yüzey kısımlarında yoğunlağınış görülmektedir.

Elementlerin bölgesel olarak artması veya azalmasını renkler sayesinde gösteren EDS elementel haritalama fotoğrafların doğruluğunu teyyit edebilmek amacıyla noktasal EDS analizleri de yapılmıştır. Şekil 8.44'te N520-12; Şekil 8.45'te N570-18I numunelerinden analizler yapıldığı için EDS noktasal analizlerin de bu numuneler üzerinden gidilmesi EDS elementel haritalamayı doğrulamak adına daha uygun olacakatır. Ayrıca bu iki numuneyi kendi kategorileriyle de (soğuk hadde ve ısıl işlem uygulananlar) mukayese ederek gaz nitrasyon sonucu benzer veya farklı sonuçları göstermek gerekmektedir. Bu sebeple Şekil 8.46a'da N520-12 numunesinin EDS noktasal analiz yapıldığı yerleri gösteren SEM görüntüsü varken Şekil 8.46b'de ise N570-24 numunesinin SEM görüntüsü vardır.

Her iki numunenin EDS noktasal analiz sonuçları Çizelge 8.7'de gösterilmiştir. 36 numaralı noktadan 43 numaralı noktaya kadar olan EDS noktasal analiz sonuçları N520-12 numunesinin; 93 numaralı noktadan 104 numaralı noktaya kadar olan EDS noktasal analiz sonuçları N570-24 numunesine aittir. EDS elementel haritalamaya uygun olarak azot, demir, mangan, silisyum, aluminyum ve karbon miktarlarına bakılmıştır.



Şekil 8.46. a)N520-12, b) N570-24'ün EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Fe	Mn	Ν	С	Si	Al
36	69,8	13,4	7,9	5,3	3	0,5
37	74,3	11,5	5,5	5,6	2,4	0,8
38	73,1	11,9	7,3	5	2,4	0,5
39	74,8	14,5	0,3	5,2	2,7	0,4
40	76,9	14	-	6,2	2,4	0,5
41	74,1	15,1	-	7,7	2,7	0,4
42	72,5	15,6	-	8,4	3,1	0,4

Çizelge 8.7. N520-12 ve N570-24'ün EDS noktasal analiz sonuçları, %ağırlıkça.

43	75,7	14,8	-	6,5	2,5	0,5
44	73,4	16,2	-	7,1	2,8	0,4
93	74,3	10,3	6,8	4,8	3,5	0,4
94	75,7	8,6	5,4	6,3	3,4	0,6
95	74	10	7,7	4,9	3	0,4
96	77,1	12,1	1,7	5,8	2,7	0,7
97	78	12,2	1,1	5,6	2,4	0,8
98	76,5	12,9	0,8	6,7	2,4	0,6
99	57,9	9,5	-	30,5	1,6	0,6
100	73,6	13,8	0,7	8,4	2,4	1,1
101	74,1	13,4	1,2	7,9	2,3	1
102	74,6	10,5	6	5,2	3,1	0,6
103	79,3	9,2	3,9	4	3,2	0,4
104	73,9	9,4	6,5	6,4	3,4	0,5

Çizelge 8.7'de N520-12 numunesinde koyu renkteki hatta (39 nolu noktanın üstünde kalan bölge) azot miktarı %5,5-7,9 arasında değişirken aşağıdaki bölgeye azot yaınımı gerçekleşmemiştir. Sadece 39 nolu noktada %0,3 oranında azot tespit edilebilmiştir. Şekil 8.44'deki elementel haritalama da doğrulanmıştır. Aynı çizelgede N570-24 numunesinde de benzer bir durum ortaya çıkmıştır. Fakat gerek sıcaklığın artmış olması gerekse sürenin uzun olması yüzeyden çekirdeğe doğru azot bulunmasına sebep olmuştur. Ayrıca azotun ara yer atomu özelliği de bu sonuçlarda etkili olmuştur. SHS gaz nitrasyon yapılan diğer numunelerde de benzer neticeler tespit edilmiştir.

Şekil 8.47a'da IİS gaz nitrasyon uygulanan N570-18I ve Şekil 8.47b'de N520-18I numunesinin Çizelge 8.8'de ise bu noktalardan elde edilen elementel analiz sonuçları verilmiştir. 155'den 166'ya kadar numaralı noktaların analizi N570-18I'ya ait olup 78'den 92'ye kadar numaralı noktaların analizi N520-18I'ya aittir.

N570-18I numunesinde gerek beyaz tabakada gerekse difüzyon bölgesi dediğimiz beyaz tabakanın altında kalan bölgede azot varlığı tespit edilmiştir. Fakat Çizelge 8.7'de verilen değerlere göre oldukça azdır. Difüzyon bölgesinin altında kalan ana metal matrisinde ise azot tespit edilememiştir. Şekil 8.45'te beyaz tabakada azot yoğunluğunu az olduğu yerlerden alınan EDS noktasal analizlerinde (nokta 155 ve 157) azot miktarları oldukça az çıkmıştır. Mangan yoğunluğu Şekil 8.45'de az gözükmektedir. Çizelge 8.7'ye bakıldığında mangan oranı da Şekil 8.45'e uygun olarak 155, 156 ve 157 numaralı noktalarda sırasıyla %2,3, %2,8 ve %2,1 bulunmuştur.



Şekil 8.47. a)N570-18I, b) N520-18I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

			- •	-		
78	82,9	2,7	5,5	4,7	4,3	-
79	76,4	7,6	7,2	4,1	4,5	0,3
80	86,9	2,3	2,7	4,8	3,8	-
81	74,3	10,3	2,1	8,9	3,4	1
82	76,8	9,1	-	10,6	3,2	0,3
83	76,9	8,7	1,5	8,5	3,8	0,8
84	73,2	10,7	1,3	11,1	3,1	0,6
85	75,5	11,9	-	9,1	3	0,3
86	77,8	11,7	0,2	7,6	2,4	0,4
87	79,1	7,5	2,3	8,2	1,5	1,3
88	44,4	37,3	4,1	-	9,8	4,4
89	27,1	55	2,5	3	10,9	1,4
90	73,8	14,4	-	9,4	1,7	0,8
91	74,7	14,5	-	8,2	1,7	0,9
92	73,4	14,6	0,8	8,3	1,8	0,9
155	88,2	2,3	0,3	4,8	4,2	0,2
156	84	2,8	4,4	4,5	4,3	-
157	89,8	2,1	0,1	3,9	4,1	-
158	68,4	10,5	6,4	7,9	5,3	1,4
159	80,5	10	0,4	5,1	3,6	0,3
160	74	8,6	1,7	11,6	4	0,2
161	75,2	14,2	-	7,7	2,1	0,8
162	75	14,5	-	7,7	1,9	0,9
163	76,6	14,7	-	6,3	1,7	0,7
164	72,1	14,4	-	10,6	2	1
165	74,4	14,1	-	8,4	1,8	1,2
166	76,2	14,3	-	7,1	1,6	0,9

Çizelge 8.8. N520-18I ve N570-18I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça.

Mangan miktarının ve azot miktarının beyaz tabakada düşük olması durumu N520-18I numunesinde de mevcuttur. Bu noktalarda mangan ve azot miktarı düşükken demir oranı %80'in üzerine çıkmaktadır. Bu durum, IİS gaz nitrasyon uygulanan diğer YMÇ'lerde, N520-12I numunesi dışında, tespit edildi.



Şekil 8.48. a) N520-12I, b) N520-24I, c) N570-12I ve d) N570-24I'nın EDS noktasal analiz SEM görüntüsü.

Nokta	Fe	Mn	Ν	С	Si	Al
57	77,8	10	8,2	2,2	1,7	0,2
58	74,9	9,3	11,6	2,3	1,7	0,2
59	77,5	9,5	9,3	1,9	1,6	0,2
60	77,4	12	3,3	4,8	2,1	0,4
61	82,6	12,7	1,1	1,6	1,6	0,4
62	75,2	12	3,3	6,6	2,7	0,3
17	90,4	-	0,2	6,1	3,1	0,2
18	92	-	-	5	3	-
19	93,5	-	0,2	2,7	3,4	0,2
20	77,1	10,6	2	5,7	3,3	1,3
21	75,2	11,4	4,2	5,6	2,9	0,5
22	78,3	10,1	1	6	4,1	0,5

Çizelge 8.9. N520-12I ve N520-24I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça.

Çizelge 8.9'da görüleceği gibi 520 °C'de 12 saat gaz nitrasyon uygulanan N520-12I numunesinin beyaz tabakasında mangan ve azot miktarı SHS gaz nitrasyon yapılan YMÇ'lere yakın değerlere sahiptir. Fakat süre 18 saate çıktığında beyaz tabakadaki azot ve mangan oranları önemli ölçüde düşmüştür. Aynı sonuçlar 24 saat uygulanan YMÇ'nin beyaz tabakasında da tespit edildi.

Çizelge 8.10. N570-12I ve N570-24I'nın EDS noktasal analizleri, %ağırlıkça.

Nokta	Fe	Mn	Ν	С	Si	Al
131	89,5	2,4	1,1	3,3	3	0,8
132	87,5	2,3	1,3	5	3,4	0,6
133	82,3	2	0,7	12	2,7	0,4
134	73,7	9,3	3	9,1	3,8	1,1
135	80,5	9,1	2,5	4,2	3,1	0,6
136	75,7	12,2	3,3	4,1	3,7	1,1
105	82,8	2,9	4,8	4,7	4,2	0,6

106	83	3,2	5,5	3,4	4,4	0,4
107	82,5	2,8	6	3,7	4,5	0,5
108	76,5	4,2	11	-	3,5	0,5
109	85,7	3,4	6,4	-	4,1	0,4
110	74,8	11,9	-	8,4	4,6	0,4
111	78,1	12,6	0,5	5,5	2,9	0,4
112	80,5	12,4	0,5	3,8	2,4	0,4

Çizelge 8.10'da 570 °C'de 12 ve 24 saat gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerin beyaz tabakalarındaki noktasal elementel analizi sergilenmektedir. Bu tabakalarda da azot ve mangan miktarının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda çeliğin kimyasal kompozisyonuna da bağlı olarak beyaz tabakadaki azot miktarının % 20'ye civkadar çıktığı görülmüştür [167]. Bu sebeple tamamen östenit faza sahip YMÇ'lerde de oluşabilecek [168] ama esasen östenitik paslanmaz çeliklerde yüzey merkezli kübik yüzeyde yarı kararlı ve aşırı doymuş östenitik fazın katı bir nitrojen çözeltisi olan yüz merkezli tetragonal kristal yapıya sahip, genellikle S fazı veya genişletilmiş östenit olarak bilinen [169-172] bir fazdan oluşan bir tabakanın oluşumu ile ilişkilendirilebilmesine bakıldı. Östenitik paslanmaz çeliklerde 500 °C'nin altında nitrit yapıların oluşumu kontrol edilerek oluşturulan bu fazın [172] azot sayesinde aşırı doygun hale gelmesi gerekmektedir. Bu oranda %22'nin üzerindedir [173]. Ayrıca literatürdeki XRD piklerinin çıktığı dereceler [173] ile mevcut çalışmanın XRD piklerinden çıkan sonuçlar örtüşmemektedir. Bu çalışma sonucu YMÇ yüzeyinde gaz nitrürleme oluşan beyaz tabakanın yukarıda bahsedilen ve "S Fazı" olarak adlandırılan beyaz tabaka olmadığı görülmektedir.

8.2.3. Nitrasyon Tabakası Kalınlığı

Nitrasyon kalınlığını borlamadaki gibi SEM veya optik resimlere bakarak ölçmek doğru bir yöntem olmaz. "Kasa derinliği" denilen nitrasyon sonrası çekirdek metale göre belirli bir sertlik değerine kadar ölçülen yüzeyden metal çekirdeğine kadar olan derinlik, nitrasyon derinliğini veren ölçüdür. Literatürde, nitrürlenmiş tabaka kalınlığını ölçmek için iki model sunulmuştur. Birinci modelde sertlik değerinin çekirdek sertliğinden 100 HV daha yüksek olduğu yer kasa derinliği için sınırdır [174,

175]. İkinci modelde ise çekirdek sertliğinden %10 daha yüksek Vickers sertlik cinsinden bir sertlik değerine ulaşılan yer, nitrürlenmiş tabakanın sınırını kabul eder [174, 175]. Bu sebepten dolayı nitrasyon derinliği sonuçları Mikrosertlik bölümünde verilmiştir.

8.3. MİKROSERTLİK

OM'nin sertliği 532 HV olarak tespit edilirken OMİ'nin sertlik değeri 356 HV olarak tespit edilmiştir. Şekil 8.49'da SHS borlama uygulanan YMÇ numunelerinin mikrosertlik dağılım grafiğini göstermektedir. En yüksek sertlik değeri 1915 HV_{0,05} ile B900-2 numunesinde tespit edilmiştir. OM'ye göre neredeyse 4 kat yüzey sertliğinde artış olmuştur. En düşük bor ytabakası sertliği 1120 HV_{0,05} ile B900-6 numunesinde gözlemenmiştir. Fakat diğer izlerde 1590 HV_{0,05}'ye çıkmıştır. Bor tabakasının yüzeye yakın yerlerindeki sertliğin düşük olmasının sebebi, yüzeye yakın yerlerde tabaka kaybı sebebitye oluşan gözeneklerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.49. SHS borlanan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı.

Şekil 8.50'de IİS borlama uygulanan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılım grafiği görülmektedir. B900-4I numunesi 1757 $HV_{0,05}$ sertlikle en yüksek sertlik görülen

numune oldu. OMİ'ye göre neredeyse sertlik artışı 5 katı bulmuştur. En düşük sertlik B900-6I numunesinde 1136 HV_{0,05} sertlik ile tespit edilmiştir.



Şekil 8.50. IİS borlama yapılan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı.

Borlama sonrası sertlik dağılımında literatürde sıcaklık ve zamanın artmasıyla beraber sertlik değerinin arttığı bildirilmiştir [81,84,86]. Her iki grafikte de böyle bir korelasyon görülmemektedir. Bu dalgalanmaların sebebi bor tabakasında oluşan MnB, FeB, Fe₂B gibi fazların homojen dağılmaması, bor tabakası içinde özellikle MnB fazının testere diş morfolojisinde dağılmış olması ile alakalı olabilir. Bor tabakalarının "V" şeklinde olması da bu durumu etkilemiştir. Yüzeyden metal çekirdeğine doğru ilerledikçe Vickers indentasyon ucunun sadece bor tabakasına değil aynı zamanda SZB'ye de basması sonucunda sertlik izinin büyümesine sebep olmuştur. Bu da yüzeyden metal çekirdeğine doğru ölçüm yapıldıkça sertlik değerinin düşmesine sebep olmuştur.

Rodriguez-Castro vd. (2013) sertliğin borlama süresi ve sıcaklığı na bağlı olaraktan FeB için 14,5 GPa–19 GPa ve Fe₂B için 13–16,3 GPa arasında değiştiğini gözlemlemiştir [148]. Gueddouh vd. (2016) Fe₂B ve FeB'nin sertliklerini sırasıyla 18.3 ve 26.3 GPa olarak hesapladı [176]. Her iki çalışmada da FeB Fe₂B'ye göre daha sert bir faz olarak hesap edilmiştir. Bu çalışmada XRD sonuçlarında FeB fazının bütün borlama süreçlerinde yüzeyde oluştuğu belirlenmesine rağmen SHS borlama yapılan YMÇ'de en yüksek sertlik 18,78 GPa; IİS borlama yapılan YMÇ'de ise 17,2 GPa olarak tespit edilmiştir. Wang vd. (2011) yaptıkları çalışmada iki farklı kafes parametresine sahip MnB olduğunu tespit etmişlerdir. Bunların birine CrB tipi; diğerine ise FeB tibi MnB denilmiştir. Bunların kafes yapısı aynı olup sadece kafes parametreleri farklıdır. Sertliklerine baktıklarında FeB tipi MnB'nin 14,9 GPa sertliğe sahip olduğunu CrB tipi MnB'nin ise sadece 2 GPa sertliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir [147]. Bu çalışmamızda her iki tipte MnB oluşmuş olabilir ve bu kombinasyon literatüre göre daha düşük bor tabakası sertlikleri elde edilmesine sebep olmuş olabilir.



Şekil 8.51. SHS nitrürlenen YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı.

Şekil 8.51'de SHS nitrasyon yapılan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere en sert nokta N570-18 numunesinde 1032 $HV_{0,05}$ olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın veya gaz nitrasyon uygulama süresinin arttırılmasıyla beraber sertliğin artışında orantısal bir artış gerçekleşmemiştir.



Şekil 8.52. İİS nitrasyon yapılan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı.

Şekil 8.52'de IİS nitrasyon yapılan YMÇ'lerin mikrosertlik dağılımı gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere en sert nokta N570-24I numunesinde 1035 HV_{0,05} olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın veya gaz nitrasyon uygulama süresinin arttırılmasının tabaka sertliğine etkisiyle alakalı herhangi bir korelasyon olmadığı görülmektedir. Yani sıcaklık ve/veya zaman arttıkça sertlik artışını etkilememiştir.

Nitrasyon derinliğini bulmak için 2 model olduğundan yukarıda bahsedilmiştir. Çizelge 8.11'de gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin nitrasyon derinlikleri verilmiştir. Model 1'de çekirdek sertliğinin 100 HV üzerindeki sertliğe göre; Model 2'de çekirdek sertliğinin %10 fazlasına göre hesap edilmektedir. Model 1'e bakıldığında en uzun nitrasyon derinliği N520-24 numunesinde en kısası ise N520-18 ve N520-18I numunelerinde görülmüştür. Model 2'ye göre en uzun nitrasyon derinliği N520-24, N570-18, N570-18I ve N570-24I numunelerinde en kısa derinlik ise N520-18I numunesinde görülmüştür. Nitrasyon derinliğinin 200-500 µm olduğunu bildiren çalışmalar literatürde vardır [177-180]. Bu çalışmada nitrasyon derinliğinin az olmasının sebebi aluminyum, krom, vanadyum gibi kuvvetli nitrür yapıcıların YMÇ'de ya olmaması veya çok az olmasıdır.

Numune	Beyaz Tabaka Kalınlığı	Model 1	Model 2
N520-12	*	50	70
N520-18	*	20	50
N520-24	*	80	90
N570-12	*	50	80
N570-18	*	70	90
N570-24	*	50	60
N520-12I	12,54	40	70
N520-18I	23,76	20	20
N520-24I	12,16	50	60
N570-12I	12,97	30	80
N570-18I	24,06	70	90
N570-24I	11,62	70	90

Çizelge 8.11. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin nitrasyon derinlikleri, (µm).

8.4. ADEZYON DAVRANIŞI

Kaplama tabakalarının altlık ile arasındaki yeterli yapışma sağlaması, iyi bir kaplama malzemesinden beklenen en temel özelliklerden biridir. Başarılı bir kaplama, kaplama ile altlık arasındaki yeterli yapışma davranışına bağlıdır. Borlanmış ve nitrürlenmiş tabakaların yapışmasını analiz etmek için basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle VDI 3198 indentasyon testi uygulanarak değerlendirildi. Yüzeyde meydana gelen izlerin SEM görüntüleri alınarak Şekil 7.2'deki kalite haritasına göre değerlendirildi. Bu kalite haritasına göre HF1-HF4 arası oluşan izler kabul edilebilir güçlü arayüzey yapışmasını tanımlarken, HF5 ve HF6, kaplama ile kaplama arasında zayıf arayüzey yapışmasını tanımladı.

Şekil 8.53'ten Şekil 8.57'ye kadar borlanmış YMÇ'lerin adezyon test sonuçlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.53'te çok az sayıda radyal çatlaklar görülürken Şekil 8.54'te sıcaklığın artmasıyla beraber radyal çatlak sayısı artmış ve belirginleşmiştir.



Şekil 8.53. a) B850-2, b) B850-4'ün adezyon test izleri.



Şekil 8.54. a) B850-6, b) B900-2, c) B900-4, d) B900-6'nın adezyon test izleri.

Şekil 8.55 a ve c'de radyal çatlaklar görülrken Şekil 8.55 b'de neredeyse hiç radyal çatlak görülmemiştir. Deleminasyon hiçbir soğuk işlem sonrası borlama yapılan YMÇ'de görülmemiştir.



Şekil 8.55. a) B950-2, b) B950-4, c) B950-6, d) B850-2I'nın adezyon test izleri.



Şekil 8.56. a) B850-4I, b) B850-6I, c) B900-2I, d) B900-4I'nın adezyon test izleri.

Şekil 8.55 d'de neredeyse hiç radyal çatlak yokken Şekil 8.56'da radyal çatlak sayısı borlama zamanı ve sıcaklığı arttıkça artmıştır. Şekil 8.57'de ise az sayıda da olsa deleminasyonlar görülmüştür. Deleminasyonlar 950 °C'de 2 ve 6 saat borlama yapılan numunelerde gözlemlenmiştir (Şekil 8.57 b ve Şekil 8.57 d). Fakat bunlar da az sayıdadırlar.



Şekil 8.57. a) B900-6I, b) B950-2I, c) B950-6I, d) B950-4I'nın adezyon test izleri.

SHS borlama yapılan YMÇ'lerin adezyon davranışları IİS borlama yapılanlara göre daha iyi sonuç vermiştir. Çizelge 8.12'de görüleceği üzere borlama yapılan YMÇ'lerin adezyon kaliteleri Daimler-Benz Rockwell C testi uygulanan VDI 3198 normuna göre kabul edilebilir düzeydedir. Bütün numuneler HF1-HF3 arası kalitede adezyon kalitesine sahiptirler. VDI 3198 indentasyon testi, borlanmış yüzey ve YMÇ arasında güçlü ara yüzey bağları olduğunu göstermiş oldu. Bunun sebebi testere diş morfolojisi sayesinde borlama yüzeyinin ana malzemeye mükemmel yapışabilme kabiliyeti olmasındandır [80].

Numune	Kalite	Numune	Kalite	Numune	Kalite
B850-2	HF1	B900-2	HF1	B950-2	HF2
B850-2I	HF1	B900-2I	HF2	B950-2I	HF3
B850-4	HF1	B900-4	HF2	B950-4	HF1
B850-4I	HF2	B900-4I	HF2	B950-4I	HF1
B850-6	HF1	B900-6	HF1	B950-6	HF2
B850-6I	HF1	B900-6I	HF1	B950-6I	HF3

Çizelge 8.12. Borlanmış YMÇ'lere uygulanan adezyon testi sonuclarının VDI 3198 normuna göre kalite sınıflandırmaları.

Yüksek silisyum oranı konvensiyonel çeliklerde ferrit oluşumunu destekler ve bor tabakasının altında ana metal çekirdeğinden daha yumuşak bir yapı oluşumuna sebep olur. Yüksek basınç uygulandığında sert bor tabakası bu yüzeyin içine doğru nüfus ederek önemli ölçüde zarar görür. Literatürde bu olaya "yumurta kabuğu etkisi (eggshell effect)" denilmektedir [152]. Bu sebepten dolayı konvensiyonel çelikler eğer borlama yapılacaksa %0,8'ten az silisyum miktarı istenir [82]. Adezyon testi sonuçlarına bakıldığında, YMÇ %2,75 silisyum içermesine rağmen yumurta kabuğu etkisinin görülmediği ortaya çıkmıştır. Bunun sebebini YMÇ'lerde silisyumun ε martensiti rafine etmesine bağlanabilir [20]. Çünkü ε martenzit, ferrite göre çok daha sert bir yapı olup sert bor tabakasının çeliğin içine doğru nüfuziyetini engellemiştir.

Şekil 8.58'de 520 °C'de 12 ve 18 saat gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ'lerin adezyon testi sonucu oluşan izlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Her 4 numunede de radyal çatlak miktarı oldukça az görülmüştür. N520-12I numunesinde neredeyse radyal çatlak yok denecek kadar az sayıda ve kısa ortaya çıkmıştır.

Şekil 8.59'da 520 °C'de 24 saat ve 570 °C'de 12 saat gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ'lerin adezyon testi sonucu oluşan izlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Her 4 numunede de radyal çatlak miktarının az olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8.58. a) N520-12, b) N520-18, c) N520-12I, d) N520-18I'nın adezyon test izleri.



Şekil 8.59. a) N520-24, b) N570-12, c) N520-24I, d) N570-12I'nın adezyon test izleri.



Şekil 8.60. a) N570-18, b) N570-24, c) N570-18I, d) N570-24I'nın adezyon test izleri.

Şekil 8.60'da 570 °C'de 18 ve 24 saat gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerin adezyon testlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her dört numunede de çok az sayıda radyal çatlaklar gözlemlenmiştir.

Gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerin VDI 3198 normuna göre adezyon kaliteleri Çizelge 8.13'te gösterilmiştir. Bütün numunelerin adezyon kaliteleri HF1 olarak tespit edilmiştir. Uygulanan yük ve temas geometrisi, arayüzde kesme gerilmelerine neden olur. Uygun kaplama bu gerilimlere direnmeyi başarır ve genişletilmiş dairesel delaminasyon, bununla birlikte, genişletilmiş delaminasyon krater, zayıf bir arayüzey yapışmasını belirtir. Gaz nitrasyon sıcaklık ve zaman artışının adezyon kalitesine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüş olup mükemmel adezyon dayanımına sahip oldukları görülmüştür. Yani ara yüzey bağları çok güçlü olması sebebiyle indentasyon uygulanan bölgede bile herhangi bir deleminasyon belirtisi görülmedi.

Numune	Kalite	Numune	Kalite
N520-12	HF1	N570-12	HF1
N520-18	HF1	N570-18	HF1
N520-24	HF1	N570-24	HF1
N520-12I	HF1	N570-12I	HF1
N520-18I	HF1	N570-18I	HF1
N520-24I	HF1	N570-24I	HF1

Çizelge 8.13. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lere uygulanan adezyon testi sonuclarının VDI 3198 normuna göre kalite sınıflandırmaları.

8.5. AŞINMA TESTİ

8.5.1. Pürüzlülük ve Sürtünme Kat Sayısı (COF)

Yüzeysel işlemlerden sonra malzemennin yüzeyinde yapılan kaplama işlemine göre pürüzlülük değerleri değişmektedir. Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) sonuçları Çizelge 8.14'te verilmiştir. Sırasıyla OM ve OMI'nın yüzey pürürzlülükleri 0,267 ve 0,356 µm'dir. SHS borlama yapılan numunelerin içinde en düşük pürüzlülüğe sahip numune B900-6 iken en yüksek pürüzlülük B850-4'de belirlenmiştir. IİS borlama yapılan numuneler içersinde en küçük ve en büyük pürüzlülüğe sahip numuneler sırasıyla B950-2I ve B900-4I'dır. SHS gaz nitrasyon uygulaması neticesinde YMÇ yüzeylerinde oluşan en yüksek ve en düşük pürüzlülüğe sahip numuneler N520-24 ve N520-18 olurken IİS gaz nitrasyon uygulanan YMÇ'lerde en yüksek ve en düşük pürüzlülüğe sahip numuneler sırasıyla N570-12I ve N570-18I olmuştur. IİS gaz nitrasyon uygulanan numunelerin pürüzlülükleri diğer numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. OM SHS borlama ve nitrasyon yapılan numunelere göre en az yüzey pürüzlülüğüne sahip numune olurken OMI'nın yüzey pürüzlülüğü, B950-2I ve B950-4I numuneleri haricinde IİS gaz nitrasyon ve borlama uygulanan numunelerden daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahiptir.

Numune	Ra (µm)	Numune	Ra (µm)
OM	0,267	OMI	0,356
B850-2	0,836	B850-2I	0,668
B850-4	1,044	B850-4I	0,562
B850-6	0,71	B850-6I	0,605
B900-2	0,813	B900-2I	0,917
B900-4	0,758	B900-4I	1,037
B900-6	0,417	B900-6I	0,519
B950-2	0,745	B950-2I	0,284
B950-4	0,854	B950-4I	0,333
B950-6	0,74	B950-6I	0,415
N520-12	0,454	N520-12I	1,732
N520-18	0,446	N520-18I	1,591
N520-24	0,663	N520-24I	1,582
N570-12	0,535	N570-12I	1,759
N570-18	0,653	N570-18I	0,481
N570-24	0,556	N570-24I	0,888

Çizelge 8.14. Ortalama pürüzlülük (Ra) değerleri.

Çizelge 8.15'te soğuk haddeli YMÇ ve SHS borlama, gaz nitrasyon işlemi yapılan YMÇ numunelerin; Çizelge 8.16 ise ısıl işlem görümüş YMÇ ve ısılişlem sonrası borlama, gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ numunelerin 5, 10 ve 15 N yük altında aşınma testi esnasında bilgisayar programı sayesinde tespit edilen COF değerleri verilmiştir. COF ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiler literatürde farklı olarak belirtilmiştir. Sahoo ve Ali (2006) yüzey pürüzlüğü arttıkça COF'nin azaldığını bildirmişken [181], Svahn vd. (2003), artan yüzey prürüzlülüğünün COF'yi arttırdığını belirtmişlerdir [182]. Bu çalışmada COF değerleri ile pürüzlülük arasında herhangi bir korelasyon gözlemlenmedi. Çünkü COF sadece yüzey pürüzlülüğünden etkilenmez. Yüzey sertliği, yüzeydeki faz dağılımı, kaplamanın adezyon kuvveti gibi parametreler de COF'yi etkiler [157].

Uygulanan yük ile COF arasında da herhangi bir korelasyon gözlemlenmedi. Bazı numunelerde yükün artmasıyla beraber COF artarken bazılarında azaldı. Bu durum hem borlanmış hem de nitrürlenmiş numuneler için geçerlidir.

Numune	5 N	10 N	15 N
OM	0,506	0,403	0,359
B850-2	0,503	0,485	0,421
B850-4	0,509	0,558	0,579
B850-6	0,557	0,444	0,559
B900-2	0,594	0,514	0,479
B900-4	0,454	0,540	0,548
B900-6	0,569	0,525	0,542
B950-2	0,627	0,540	0,607
B950-4	0,474	0,401	0,410
B950-6	0,598	0,571	0,541
N520-12	0,518	0,481	0,482
N520-18	0,437	0,480	0,483
N520-24	0,407	0,321	0,306
N570-12	0,234	0,193	0,219
N570-18	0,499	0,487	0,506
N570-24	0,564	0,569	0,558

Çizelge 8.15. Isıl işlemsiz numunelerin COF değerleri.

Çizelge 8.16. Isıl işlem uygulanan numunelerin COF değerleri.

Numune	5 N	10 N	15 N
OMI	0,525	0,507	0,431
B850-2I	0,545	0,551	0,519
B850-4I	0,606	0,536	0,528
B850-6I	0,571	0,552	0,520

B900-2I	0,724	0,637	0,575
B900-4I	0,16	0,16	0,14
B900-6I	0,590	0,565	0,532
B950-2I	0,402	0,606	0,598
B950-4I	0,547	0,453	0,428
B950-6I	0,658	0,568	0,598
N520-12I	0,24	0,344	0,43
N520-18I	0,25	0,475	0,505
N520-24I	0,318	0,412	0,436
N570-12I	0,256	0,3	0,28
N570-18I	0,405	0,442	0,487
N570-24I	0,456	0,524	0,493

Şekil 8.61'den Şekil 8.67'e kadar bazı numunelerin zaman içinde değişen COF değerlerini gösteren grafikler verilmiştir. Grafiklerde görülen hareketlerin pik noktaları ile dip noktaları arasındaki farklar genelde büyük çıkmıştır. Bu zigzag hareketinin derin vadiler şeklinde olması asperit denilen yüzey çıkıntılarından oluşmaktadır [157].

Yüzeydeki kaplamanın çıkıntıları, sert olduğu için aşındırma topu bunların üzerinden geçerken bu tabakaların yüksek sertlikleri sebebiyle daha fazla zorlanır. Bu zorlanma grafikteki pik yani zirve noktalarını oluşturur. Fakat bu tabakanın kırılmasıyla beraber engel aşılmış olur ve hareket için gerekli kuvvet azaldığı için COF azalır ve dip noktaları oluşturur. Hareket devam ettikçe derin zigzaglar oluşmaya devam eder.

Yüksek yüzey pürüzlülüğünün de sebep olduğu bu derin zigzag hareketi, keskin köşeli asperitlerin sebep olduğu bir sonuçtur. Netice itibariyle bu durum 3 cisimli abrazif aşınmaya sebep olur [156].



Şekil 8.61. 6 saat borlanmış YMÇ'lerin 5 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.62. 4 saat borlanmış YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.63. 2 saat borlanmış YMÇ'lerin 15 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.64. 520 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.65. 520 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.66. 570 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 10 N yük altındaki COF grafiği.



Şekil 8.67. 570 °C'de nitrürlenmiş YMÇ'lerin 15 N yük altındaki COF grafiği.

8.5.2. Aşınma Testi Sonuçları

Şekil 8.68'de soğuk işlem sonrası borlama yapılan YMÇ'ler ile OM'nin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma testlerinden sonra 3 boyutlu profil kullanarak hesaplanan aşınma havim kayıplarının grafikleri verilmiştir.



Şekil 8.68. OM ve SHS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma hacim kayıp grafiği.

Bütün numunelerde yük arttıkça aşınma hacmi artmıştır. Grafikte görüleceği üzere bütün yüklerde, borlanmış YMÇ'lerin aşınma hacmi OM'ye göre daha azdır. Bu sonuç SHS YMÇ'ye borlama yapılmasının ana malzemenin aşınma hacmini azaltıcı etki sağladığını göstermektedir. Şekil 8.68'de görüleceği gibi 5 ve 10 N yük altında en az aşınma hacmine sahip numune B950-4 numunesi olurken 15 N yük altında en az aşınma kaybı yaşayan numune B850-6 numunesi olmuştur. 15 N yük altında en az aşınma hacmine sahip numune B950-4 numunesi olmuştur.

Şekil 8.69'da, Şekil 8.68'de aşınma hacmi kaybı verilen numunelerin aşınma oranlarının grafiği verişmiştir. En düşük oranlar 5 ve 10 N yük altında B950-4 numunesinde; 15 N yük altında B850-6 numunesinde olmuştur. OM'nin aşınma oranı bütün yüklerde borlanmış numunelere göre büyük çıkmıştır.



Şekil 8.69. OM ve SHS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma oranı grafiği.

Şekil 8.70'de OMI ve IİS borlanan numunelerin aşınma hacim kayıp grafiği verilmiştir. 10 N ve 15 N yüklerde en yüksek aşınma hacim kaybı yaşayan numune OMI olurken en az aşınma hacim kaybı görülen numune B950-2I numunesi olmuştur. 5 N yük altında yapılan aşınma testlerinin sonucun göre en yüksek aşınma hacim kaybı B850-2I numunesinde yaşanırken en az aşınma hacim kaybı B850-4I numunesinde gözlemlenmiştir. 10 ve 15 N yük altında bütün borlanmış YMÇ'ler OMI'dan daha iyi

bir aşınma performansı sergilerken 5 N yük altında B850-4I ve B950-6I'dan sonra en az aşınma hacim kaybına sahip numune OMI olarak tespit edilmiştir.



Şekil 8.70. OMI ve IİS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma hacim kayıp grafikleri.



Şekil 8.71. OMI ve IİS borlanmış YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma oranı grafikleri.

Şekil 8.71'de OMI ve IİS borlanan numunelerin aşınma oranı grafiği verilmiştir. 10 N ve 15 N yüklerde en yüksek aşınma oranı yaşayan numune OMI olurken en az aşınma oranı görülen numune B950-2I numunesi olmuştur. 5 N yük altında yapılan aşınma testlerinin sonucun göre en yüksek aşınma oranı B850-2I numunesinde yaşanırken en az aşınma oranı B850-4I numunesinde gözlemlenmiştir. 10 ve 15 N yük altında bütün borlanmış YMÇ'ler OMI'dan daha düşük aşınma oranına sahipken; 5 N yük altında
B850-4I ve B950-6I'dan sonra en az aşınma oranına sahip numune OMI olarak tespit edilmiştir.

Hadfield çelikleri de bir YMÇ türüdür. Hadfield çeliği, ostenitin, gerinim kaynaklı α veya ε martensite dönüşümüne, dislokasyon istifleme hatasının etkileşimleri ve darbe yükleri altında mekanik ikizlenme oluşumuna atfedilen hızlı iş sertleşmesi nedenleriyle iyi bir aşınma direncine sahiptir [183]. 5 N yük altında birçok borlanmış YMÇ'ye göre OMI'nın aşınmaya karşı perfromansının daha yüksek olmasının sebeblerinden birisi bu dönüşüm olabilir.

Şekil 8.72'de soğuk işlem sonrası gaz nitrasyon yapılan YMÇ'ler ile OM'nin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma testlerinden elde edilen aşınma hacim kayıplarının grafikleri; Şekil 8.73'de ise aynı numunelerin aşınma oranlarının grafikleri verilmiştir. Aşınma hacim kaybında her 3 kuvvette de en yüksek değerler OM'de görülürken en düşük değerler N520-12 numunesinde görülmüşür. Aşınma oranı sonuçları da aynıdır. Gaz nitrürlenmiş bütün YMÇ'ler OM'den daha iyi aşınma direnç performansı sergilemişlerdir.



Şekil 8.72. OM ve SHS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma hacim kayıp grafiği.



Şekil 8.73. OM ve SHS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma oranı grafiği.



Şekil 8.74. OMI ve IİS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma hacim kayıp grafiği.

Şekil 8.74'de IİS gaz nitrasyon yapılan YMÇ'ler ile OMI'nın 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma testlerinden elde edilen aşınma hacim kayıplarının grafikleri; Şekil 8.75'de ise aynı numunelerin aşınma oranlarının grafikleri verilmiştir. Aşınma hacim kaybında her 3 kuvvette de en yüksek değerler OMI'da görülürken en düşük değerler N520-12I numunesinde görülmüşür. Aşınma oranı sonuçları da aynıdır. Gaz nitrürler bütün YMÇ'ler OM'den daha iyi aşınma direnç performansı sergilemişlerdir.



Şekil 8.75. OMI ve IİS gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin 5, 10 ve 15 N yük altındaki aşınma oranı grafiği.

Çizelge 8.17'de bütün numunelerin ortalama aşınma hacim kaybı; Çizelge 8.18'de ortalama aşınma oranları miktarları verilmiştir. Gaz nitrasyon uygulanmış YMÇ'lerin aşınma kayıplarının hem ana metallere hem de borlanmış YMÇ'lere göre çok düşük olduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda borlamanın nitrasyona göre aşınmaya karşı daha dirençli yüzeyler oluşturduğu yazmaktadır [184-186]. Fakat bu çalışmada tam tersi bir durum gözlemlenmiştir. COF sonuçlarını gösteren Çizelge 8.14 ve 8.15'te nitürlenmiş YMÇ'lerin COF değerlerinin genel olarak borlanmışlarınkine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Aşınma miktarını arttıran sebeplerden biri budur. COF grafiklerini gösteren şekillere bakıldığında ise borlama yapılmış numunelerin COF grafiklerindeki dalgalanmaların daha derin olduğu görülmüştür. Bu dalgalanmalar, yukarıda bahsedildiği gibi yüzeyden kopan asperitler sebebiyle oluşmuştur. Yüzeyden kopan bor tabakasının asperitleri, borlanmış yüzeylerde 3 cisimli aşınmaya sebep olarak yüzeydeki aşınma miktarını arttırmış olabilir. Çünkü borlu tabakaların sertlikleri nitrürlenmişlere göre daha serttir. Bu da yüzeydeki aşınma miktarını arttıracak bir durumdur. Aşındırıcı topun yüksek sertliği de bunlardan birisi olabilir. Zira aşındırıcı top ile aşınan yüzeyin sertliklerinin birbirlerine yakın olması aşınma oranını arttırır [134].

Numune	5 N	10 N	15 N	Numune	5 N	10 N	15 N
ОМ	95,88	174,99	244,34	OMI	37,8	135,5	196,7
B850-2	55,21	58,27	65,14	B850-2I	59,6	68,4	70,2
B850-4	32,03	49,75	68,96	B850-4I	30,7	43,1	63,5
B850-6	27,13	31,1	35,98	B850-6I	47,4	61,3	74,9
B900-2	35,67	43,16	65,2	B900-2I	54,6	54,9	64,4
B900-4	42,76	43,79	51,67	B900-4I	43,5	54,1	62,5
B900-6	38,23	56,31	63,65	B900-6I	41,8	51,3	53,2
B950-2	36,72	47,92	78,39	B950-2I	38,8	42,1	43,3
B950-4	17,6	25,35	39,4	B950-4I	45,9	47,9	48,2
B950-6	46,66	49,1	76,14	B950-6I	35,2	45,1	53,5
N520-12	9,91	12,32	17,74	N520-12I	13,66	14,35	17,28
N520-18	20,94	33,78	36,27	N520-18I	18,41	24,58	36,05
N520-24	20,62	22,16	24,36	N520-24I	19,31	30,1	43,624
N570-12	12,70	20,72	25,80	N570-12I	15,14	38,68	33,53
N570-18	12,82	26,71	36,90	N570-18I	29,16	24,35	39,95
N570-24	23,31	29,67	28,80	N570-24I	23,27	28,07	26,93

Çizelge 8.17. Ortlama aşınma hacim (μ m³ x 10⁶) kaybı sonuçları.

Borlanmış numunelerde nitrürlenmişlere göre aşınma miktarının fazla olmasınun sebeplerinden birisi kısmen de olsa bor tabakasında oluşan, 142 HV gibi çok düşük bir sertliğe sahip [187] MnS oluşumu kaynaklı olabilir. Şekil 8.76 ve Şekil 8.77'de sırasıyla OM ve OMI numunelerinin 15 N yük altında aşınma testi sonrası oluşan aşınma izinden alınan çizgisel EDS elementel analizinin sonuçları gösterilmektedir. OM ve OMI numunelerinde mangan ve kükürt miktarlarında bakıldığında aralarında herhangi bir korelasyon olmadığı görülmektedir. Yani pikler birbirleriyle örtüşmemektedir.

Numune	5 N	10 N	15 N	Numune	5 N	10 N	15 N
OM	9,58	8,75	8,14	OMI	3,78	6,77	6,56
B850-2	5,52	2,91	2,17	B850-2I	5,96	3,42	2,34
B850-4	3,2	2,49	2,3	B850-4I	3,07	2,16	2,12
B850-6	2,71	1,55	1,2	B850-6I	4,74	3,06	2,50
B900-2	3,56	2,15	2,17	B900-2I	5,46	2,74	2,15
B900-4	4,27	2,18	1,72	B900-4I	4,35	2,70	2,08
B900-6	3,82	2,81	2,12	B900-6I	4,18	2,57	1,77
B950-2	3,67	2,4	2,61	B950-2I	3,88	2,10	1,44
B950-4	1,76	1,26	1,31	B950-4I	4,59	2,39	1,61
B950-6	4,66	2,45	2,53	B950-6I	3,52	2,25	1,78
N520-12	0,99	0,62	0,59	N520-12I	1,37	0,72	0,58
N520-18	2,09	1,69	1,21	N520-18I	1,84	1,23	1,20
N520-24	2,06	1,11	0,81	N520-24I	1,93	1,51	1,45
N570-12	1,27	1,04	0,86	N570-12I	1,51	1,93	1,12
N570-18	1,28	1,34	1,23	N570-18I	2,92	1,22	1,33
N570-24	2,33	1,48	0,96	N570-24I	2,33	1,40	0,90

Çizelge 8.18. Ortlama aşınma oranı (10⁻⁵ mm³ Nm) sonuçları.

Kırmızı daire içine alınanlarda oksijen, EDS çizgisel analizde daire içine alınan kısımda pikler yapmış ve miktar skalasında artış göstermiştir. Ayrıca koyu renkli kısımlarda da oksijen miktarının oldukça yüksek seviyede arttığı EDS çizgisel analizde görülmektedir. Dolayısıyla bunlar oksittir. Bunların oksit olduğuna dair destekleyici bilgiler ilerleyen bölümlerdeki SEM analizlerinde verilecektir. Demir miktarının, EDS çizgisel analizde kırmızı daire içine alınan bölgeye kadar yüksek miktarda bulunduğu görülürken, buraya ve oksijenin artış yaptığı bölgelerde ömenli miktarda azaldığı görülmektedir. Bu sebeple oluşan oksitlerin demir oksit olma ihtimali yüksektir.



Şekil 8.76. OM'nin EDS çizgi analizi.



Şekil 8.77. OMI'nın EDS çizgi analizi.

Fakat Şekil 8.78 ve 79'da 15 N yükte uygulanan aşınma testi sonucu oluşan aşınma izinin çizgisel EDS analizinde borlanmış numunelerde mangan ve kükürt arasında pik örtüşmeleri görülebiliyor. Noktasal olarak her iki elemnette de benzer pikler

görülmektedir. Uyuşan pikler kırmızı daire içine alınmıştır. Aşınma izinin dışına çıkıldığında her iki element de oldukça yükseliyorlar.

Ayrıca kükürt miktarının borlama sonucu yüzeyde arttığı, OM ve OMI 'nın EDS çizgi analizinin sol tarafında verilen miktar skalalarıyla mukayese edilince görülmektedir. OM ve OMI 'da kükürt miktarı resimdeki skalaya bakıldığında en yüksek 700-800 civarındayken borlama sonrası 2400 ve 7000 civarı bir kükürt miktarı tespit edilmiştir. Bu yüksek artış da MnS oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 8.78. B850-2I'nın EDS çizgi analizi.

Borlanmış numunelerinin aşınma miktarının gaz nitrürlenmiş numunelere göre fazla olmasının sebeplerinden biri de uygulanan lineer kuru kayma (İngilizcesi reciprocating) testidir. Pin on disk tarzı aşınma testlerinde aşınan malzemenin yüzeyinden ayrılan tabalar merkez kaç kuvveti sayesinde aşınma topunun hareket ettiği yerin uzağına doğru hareket ederler. Böylece aşındırıcı top ile aşınan yüzey arasına giremez ve 3 cisimli aşınma görülmez. Fakat lineer kuru kayma aşınma

testinde topun hareket yolunda kalan kopan asperitler topun hareketiyle aşınma izi boyunca hareket ederler ve 3 cisimli aşınma görülür [134].



Şekil 8.79. B950-4'ün EDS çizgi analizi.

Bor miktarı da EDS çizgisel analiz ile verilmiştir. Oksijen demir arasındaki miktarsal uyum, borlanmış numunelerde de görülmektedir. Borlanmış YMÇ'lerde yapılan bütün yüklerde yapılan aşınma izi EDS çizgisel analizlerinde mangan ile kükürt arasındaki bu uyum gözlemlendi.

Şekil 8.80'de de B900-6I'nın 5 N yük altında yapılan aşınma testinde ortaya çıkan aşınma izinin EDS çizgisel analizinde mangan ve kükürt arasındaki uyum görülmektedir. Sadece her iki element için pik uyuşmasını değil ayrıca aşınma izi bölgesindeki miktar olarak ortak bir azalma olduğu da EDS çizgisel analizde Şekil 8.78, 79 ve 80'de görülmektedir. Yüksek mangan miktarı, MnS oluşumuna sebep olmakla beraber yüksek sıcaklıklara çıkılması MnS çekirdeklenmesi için gerekli ortamı sağlayarak MnS oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.80. B900-6I'nın EDS çizgi analizi.



Şekil 8.81. N570-12I'nın EDS çizgi analizi.

Şekil 8.81'de N570-12I'nın 5 N yük altında aşınma testi uygulandıktan sonra ortaya çıkan aşınma izinin SEM görüntüsü ve EDS çizgisel analizi gösterilmektedir. Borlama esnasında oluşan mangan ve kükürt arasındaki uyumu bu analizde görülmemektedir. Demir oranının arttığı yerlerde oksijen azalmakta iken demir miktarının azaldığı yerlerde arttığı görülmüştür. Oksijen miktarı, aşınma izi boyunca oluşmuştur. Bazı bölgelerde miktarı artmıştır. Demir, oksijen mşktarının azaldığı yerde artarken arttığı yerde azalmıştır. Mangan miktarının da aşınma izi boyunca azaldığı gözlemlenmiştir. Azot miktarı aşınma izi boyunca kararlı bir durumda oluşmamıştır.

Şekil 8.82'de N570-18'in 15 N yük altında aşınma testi uygulandıktan sonra ortaya çıkan aşınma izinin SEM görüntüsü ve EDS çizgisel analizi gösterilmektedir. Şekil 8.82'den elde edilen verilerle aynı sonuçlara varılmıştır. Borlamaya göre nitrasyonlu numunelerin yüzeylerinde oksijen miktarının fazla olduğu tespit edilmiştir. Aşınma testi sonuçlarında gaz nitrürlenmiş numunelerin borlanmışlarınkinden daha iyi sonuç vermesinin sebeplerinden birisi de bu olabilir. Çünkü oksitlenmiş tabakalar, yüzeyde cila (İnglizcesi glaze) etkisi göstermektedir [134]. Borlamadaki gibi mangan ile kükürt arasında bir uyuşma gözlemlenmedi.



Şekil 8.82. N520-18'in EDS çizgi analizi.

Şekil 8.83'te 5 N yükte OM'de oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri ve EDS haritalama analizi verilmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakaları aşınmanın etkisi ile yüzeyden kalkarak deleminasyonlar oluşturmuştur. Oksitler, yüzeyde koyu renkli olarak görülmektedir. EDS haritalama ile de bu tabakaların oksit olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 8.83. OM'nin 5 N yük altında oluşan aşınma izi ve EDS analizi.



Şekil 8.84. OM'nin 10 N yük altında oluşan aşınma izi ve EDS analizi.

Şekil 8.84'te 10 N yükte OM'de oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri ve EDS haritalama analizi verilmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakaları aşınmanın etkisi ile oldıkça azalmıştır. Aşınmanın etkisi ile döküntü parçaları yüzeyde tespit edilmiştir. Aşınma izleri ise oksit tabakanın kalkması sonucu yüzeyde daha belirgin hale gelmiştir. Oksitler, yüzeyde adacıklar halinde görülmektedir. EDS haritalama ile de bu tabakaların oksit olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 8.85. OM'nin 15 N yük altında oluşan aşınma izi ve EDS analizi.

Şekil 8.85'te 15 N yükte OM'de oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri ve EDS haritalama analizi verilmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakaları aşınmanın etkisi neredeyse tamamen kalkmıştır. EDS haritalama ile de bu durum doğrulanmıştır. Aşınmanın etkisi ile döküntü parçaları yüzeyde tespit edilmiştir. Aşınma izleri ise oksit tabakanın kalkması sonucu yüzeyde 10 N yük uygulanan aşınma testine göre daha belirgin hale gelmiş ve sayısı artmıştır.

Şekil 8.86a, OMI'nın 5 N yük altında aşınma testi oluşan aşınma izinin SEM görüntüsü vermektedir. Aşınma izinin üzerinde delaminasyon tam olarak gözükmezken yakınlaştırarak büyütülen fotoğrafta deleminasyonlar ve oksit tabakaların kenarında oluşan mikro çatlaklar görülmektedir. Mikro çatlaklar, deleminasyonun başlangıcı olup herhangi bir tabakayı çevreledikten sonra uygulanan aşınma yükü ve kareketi sayesinde ana parçadan, o tabakanın kopmasını sağlar. Şekil 8.86b, OMI'nın 10 N yük altında aşınma testi oluşan aşınma izinin SEM görüntüsü vermektedir. Yükün artmasıyla beraber deleminasyon miktarı ve aşınma izinin eni mühim miktarda artmıştır. Aşınma izi sayısı ve derinliğinin de arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 8.86. OMI'nın a) 5 N, b) 10N yük altında oluşan aşınma izi.



Şekil 8.87. OMI'nın 15 N yük altında oluşan aşınma izi ve EDS analizi.

Şekil 8.87'de OMI'nın 15 N yük altında oluşan aşınma izi ve EDS analizi verilmiştir. Oksit tabakalarının 10 N yük altında oluşan ize göre daha da azaldığı, aşınma izlerinin arttığı görülmektedir. Deleminasyon ve döküntüler de oluşmuştur. Resmin sağ tarafında oksit tabakanın tamamen aşındığı yerini aşınma izlerine yani aşınma oluklarına bıraktığı görülürken sol tarafta ise oksit tabakanın kısmen deleminasyonu görülmektedir.



Şekil 8.88. 850 °C'de 2 saat borlanan numunelerin aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 8.88'de 850 °C'de 2 saat borlanan numunelerin aşınma izi SEM görüntüleri verilmiştir. Resimlerde daire içine alınan bölgeler deleminasyonları göstermektedir. OM ve OMI'dan çok daha az sayıda deleminasyon görülmüştür. Aşınmanın etkisiyle yüzeyde oksit tabakaları oluşmutur. Yük arttıkça B850-2 numunesinde deleminasyon sayısı artmışken B850-2I 'da az sayıda deleminasyon oluşmuştur. B850-2I numunesinin 10 N yük altındaki aşınma izinde oluşan partikül darbe kaynaklı gevrek kırılmanın oksit tabakasının parçalanması sonucu oluşan bölgesel dökülme denilen bir hata oluşmuştur. Oksit tabakası, çarpma kraterinden çok daha büyük bir alanda parçalanırken, altlık neredeyse hiç etkilenmez [156].



Şekil 8.89. B900-4 ve B900-6I'nın tüm yüklerde aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 8.89'da B900-4 ve B900-61'nın tüm yüklerde aşınma izi SEM görüntüleri verilmiştir. Bu numunelerde de OM ve OMI'dan çok daha az sayıda deleminasyon görülmüştür. Aşınmanın etkisiyle yüzeyde oluşan oksit tabakaları koyu renktedir. Fakat beyaz renk olarak da görülmüştür. Bölgesel dökülmeler oksit tabakanın parçalanması ile oluşmuştur. Bütün borlanmış yüzeylerde çukurcuk denilen yüzey yorulması kaynaklı oluşumlar gözlemlenmiştir [188].

Şekil 8.90'da B900-6I'nın 10 N yük altında aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. Bölgesel dökülmenin EDS elementel haritalama ile analizinde dökülmenin olduğu yerlerde potasyum varlığı tespit edilmiştir. Kutu borlama işleminde aktivatör olarak kullanılan KBF4'ten kaynaklı olarak ve muhtemelen aşındırıcı topa yapışarak bölgede bulunmuştur. Dökülme olmadan önce kabuk şeklinde oksit tabakanın varlığı şekilde görülmektedir. Ayrıca mangan ve kükürt elementlerinin yoğunluklarının arttığı yerlerde kesişmeler meydana gelmiştir. Bu yerler daire içine alınmıştır. Bunların MnS bileşiğidir. Benzer bir durum Şekil 8.91'de de gösterilmiştir. Oksit tabakanın kırılması ile birlikte yüzeydeki potasyum döküntü içine geçmiş. Bölgesel döküntü içerisinde MnS oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 8.90. B900-6I'nın 10 N yük altında aşınma izi SEM ve EDS analizi.



Şekil 8.91. B950-4'ün 10 N yük altında aşınma izi SEM ve EDS analizi.

Şekil 8.92'de gaz nitrasyon sonrası yapılan aşınma testi sonucunda yüzeylerden alınan aşınma izinin SEM görüntüleri verilmiştir. Çeşitli yükler altında yapılan aşınma testlerinden elde edilen görüntülere bıldığında aşınma testi sonucunda yüzeylerde oksit tabakası oluştuğu görülmüştür. Mikro çatlak, bölgesel dökülme deleminasyon oluştuğu görülmüştür. Aşınma oluğu sadece N570-18I numunesinde 10 N yük altında yapılan aşınma testlerinde gözlemlenmiştir. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin borlanmış numunelere göre daha az aşınma kaybı yaşamasının sebeplerinden birinin oksit tabakası sayesinde yüzeyinde cilalı bir yapının oluşmuş olması ihtamili yüksektir. Deleminasyon sayısının borlanmış numunelere göre daha az ve daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.92. Nitrürlenmiş YMÇ'nin farklı yüklerdeki aşınma izi.

Şekil 8.93'te Şekil 8.92'de olduğu gibi bazı gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin çeşitli yükler altında aşınma testleri sonucunda oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. 5 ve 10 N yük altındaki aşınma testlerinde N570-12 ve N520-24 numunelerinin yüzeylerin bazı bölgelerinde aşınma izi bile oluşmamıştır. 15 N yük uygulanan bütün gaz nitrürlü numunelerde aşınma izi oluşmuştur. Oksit tabakaların etrafında mikro çatlaklar oluşmuştur.



Şekil 8.93. Nitrürlenmiş YMÇ'nin farklı yüklerdeki aşınma izi.



Şekil 8.94. N520-24I'nın 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi.

Şekil 8.94'te N520-24I'nın 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi verilmiştir. Açık gri renkteki bölümlerde demir ve azot miktarının artmış olması biralarda demir nitrür oluştuğuna işarettir. Koyu renkteki bölgeler ve beyaza yakın renkte hafif parlak bölgelerde oksit oluşumu gözlemlenmiştir. Yapıda bölgesel dökülme görülmektedir. Oksit tabakalarının kenarlarında mikro çatlaklar görülmektedir. Silisyumun, oksit tabakalarının bulunduğu yerlerde yoğunluğu artarken bölgesel dökülmenin olduğu yerde mangan yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 8.95. N570-12'nin 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi.

Şekil 8.95'te N570-12'nin 10 N yük altındaki aşınma izinin EDS analizi verilmiştir. Koyu renkli bölgelerde oksijen miktarının yoğunluğu artarken açık gri renkteki bölgelerde azot, demir ve mangan yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Yüzeyde herhangi bir gözeneklenme, mikrao çatlak veya delaminasyon gözlemlenmemektedir. Kısmen bölgesel dökülme yaşanmıştır.

8.6. KOROZYON DENEYİ

8.6.1. Açık Devre Potansiyel (OCP) ölçümleri

Açık Devre Potansiyeli (Open Crcuit Potential-OCP), çalışma elektroduna yakın olacak şekilde elektrolite yerleştirilecek bir referans elektroda göre, çalışma elektrodu (incelenecek metalik yüzey) ile ortam arasında kurulan potansiyeldir. Yani, bir devrenin terminal uçları ayrıldığında mevcut olan voltajdır ve harici yük yoktur. OCP'nin diğer adı "korozyon potansiyeli"dir. E_{OCP} olarak simgelenir. Bir elektrokimyasal hücrede, akım daha düşük korozyon potansiyeline sahip metallerden daha yüksek korozyon potansiyeline sahip malzemelere akacaktır. Bu nedenle, doğal olarak yüksek korozyon potansiyeline sahip bir malzemenin hücrenin katodu olması muhtemeldir. OCP bize korozyon hızı ile alakalı bilgi vermez fakat Tafel eğrisinin başlangıcı çıkan OCP değerine göre başlar.

OCP'nin doğru olması için korozyon potansiyeli- zaman grafiğinde sabit hıza düşmüş olması gereklidir. mV/saniye cinsinden bir birim çıktığı için 1 mV/saniye olan tarama hızında OCP taraması tamamlanabilir. Bu sebepten dolayı tarama zamanı 3600 saniye olacak şekilde oda sıcaklığında %3,5 tuzlu çözeltide korozyon potansiyeli taraması yapılmıştır.

Şekil 8.96'da SHS borlanmış YMÇ'ler ile OM'nin OCP-zaman grafikleri verilmiştir. Grafikte görüleceği üzere borlanmış bütün numunelerin potansiyelleri, OM'ye göre daha yüksektir. Şekil 8.97'de ise IİS borlanmış YMÇ'ler ve OMI'nın OCP-zaman grafikleri verilmiştir. Borlanmış bütün numunelerin potansiyellerinin OMI'nınkine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. B850-2I haricindeki bütün borlanmış numunelerin potansiyelleri zamanla düşerken yaklaşık 1000 saniye sonra sabit hale gelmişlerdir. Bu durum OMI için de geçerli iken OM çok küçük miktarda pozitif yönde yani yukarıya doğru hareket etmiştir.



Şekil 8.96. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin OCP-zaman grafiği.



Şekil 8.97. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın OCP-zaman grafiği.

Genel olarak, E_{OCP}'nin pozitif yönde bir değişimi altlık yüzeyinde pasif bir tabaka oluşumunun varlığını gösterirken, negatif yönlü olumsuz değişimi ise, OCP'deki

homojen tip korozyona bağlı olabilir [189, 190]. Bu negatif yönelim, daldırma öncesi havayla oluşturulmuş oksit tabakasının yıkılmasının bir sonucu olarak [191], klorür iyonları, oksijen ve metalik iyonlardaki konsantrasyon değişiklikleri sebebiyle pasif tabakanın çözülmesi [192], bölgesel tabaka bozulmaları veya pasif katman oluşmaması [189,190] sebeplerinden dolayı oluşmuş olabilir.

OM gibi B850-4, B850-6I ve B950-2I numuneleri testin ilk zamanları önce daha az negatif olan yöne doğru hareket ederek maksimum bir noktaya ulaşmışlar fakat sonra yönlerini daha çok negatif olan yöne doğru çevirmişlerdir. E_{OCP}'nin pozitif yönlü bu haraketi yüzeyde pasif bir film oluşmasını gösterirken negatife yönelmesi numune yüzeyinin korozyona uğramış olduğu göstermektedir [193].

Şekil 8.98, SHS gaz nitrasyona uğrayan YMÇ'lerin ve OM'nin OCP-zaman grafiklerini göstermektedir. Şekil 8.99 IİS gaz nitrasyona uğrayan YMÇ'lerin ve OMI'nın OCP-zaman grafiklerini göstermektedir.



Şekil 8.98. SHS gaz nitrürlenmiş numunelerin ve OM'nin OCP-zaman grafiği.



Şekil 8.99. IİS gaz nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın OCP-zaman grafiği.

Gaz nitrasyon yapılmış YMÇ'lerin hepsinin E_{OCP} değerlerinin zamanala daha negatifleştiği görülmüştür. N570-18I numunesinde dalgalanmalar görülse de test sonuna doğru stabilleşmiştir. Gaz nitrürlenmiş bütün numunelerin E_{OCP} değerlerinin OM ve OMI'dan daha pozitif oldukları şekillerde görülmektedir. Borlanmış numuneler ile mukayese edildiğinde genelde benzer değerlerde oldukları görülmektedir.

8.6.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi

OCP değerleri alındıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon testi uygulanan numunelerin korozyon hızları tespit edildi. Elde edilen Tafel eğrileri sayesinde ekstrapolasyon metodu ile hesaplamalar yapıldı. Borlanmış numunelerin, OM ve OMI'nın test sonrası orataya çıkan Tafel eğrileri Şekil 8.100 ve Şekil 8.101'de verilmiştir. Şekil 8.100 IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın Tafel eğrilerini verirken Çizelge 8.19 test sonrası ortaya çıkan korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğunu göstermektedir. Tafel eğrilerinden elde edilne veriler ışığında Eşitlik 7.2 sayesinde korozyon hızları hesaplanmış çizelgelerde gösterilmiştir.



Şekil 8.100. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın Tafel eğrileri.

Numune	Ecorr (mV)	Icorr (µA/cm ²)	Korozyon Hızı (mpy)
OMI	-808,5	8,8	3,57
B850-2I	-805,1	11,33	4,56
B850-4I	-651,3	651	2,62
B850-6I	-673,5	4,75	1,91
B900-2I	-671,8	6,7	2,7
B900-4I	-755,4	3,24	1,3
B900-6I	-659,8	8,47	3,41
B950-2I	-692,3	7,41	2,98
B950-4I	-668,4	4,83	1,94

Çizelge 8.19. IİS borlanmış numunelerin ve OMI'nın korozyon test sonuçları.

B950-6I	-671,8	7,13	2,87

Tafel eğrilerine bakıldığında numuneler borlandığında anodik yöne doğru kaymışlardır. Bu durum Çizelge 8.19'da da görülmektedir. Korozyon potansiyellerinin (Ecorr) borlanmış numunelerde OMI'ya göre daha az negatif olduğu görülmektedir. OMI'nın Ecorr değeri -808,5 mV iken ona en yakın değere sahip B850-2I numunesinin E_{corr} değeri -805,1 mV olarak hesaplanmıştır. E_{corr} değeri en yüksek numune -651,3 mV ile B850-4I numunesidir. Daha pozitif potansiyel değeri, anodik reaksiyonları hızlandırır numune yüzeyini oksitlenir. Oksitlenmiş yüzeyler Ecorr'u pozitif yöne kaydırıtr. E_{corr} değeri bize korozyon hızı ile alakalı net bir bilgi veremez. Korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) korozyon hızı ile alakalı bilgiyi doğrudan verir. Çizelge 8.19'a bakıldığında en yüksek I_{corr} değerine sahip numunenin en yüksek korozyon hızına da sahip olduğu görülecektir. Çizelge 8.19'da, en düşük korozyon hızı B900-4I numunesine aitken en yüksek korozyon hızı B850-2I numunesine aittir. İkinci en büyük korozyon hızı OMI'ya aittir. Diğer borlanmış numunelerin korozyon hızı OMI'dan düşüktür. Borlanma sayesinde ısıl işlem yapılan YMÇ'nin korozyon direnci artmıştır.



Şekil 8.101. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin Tafel eğrileri.

Numune	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA/cm ²)	Korozyon Hızı (mpy)
	010.0	7 0.4	0.07
OM	-818,8	5,84	2,37
B850-2	-709,4	3,99	1,61
B850-4	-709,4	1,76	0,71
B850-6	-649,6	3,56	1,43
B900-2	-769,2	7,13	2,87
B900-4	-759	7,07	2,85
B900-6	-760,7	3,53	1,42
B950-2	-699,1	6,74	2,72
B950-4	-706	6,14	2,48
B950-6	-678,8	5,38	2,17

Çizelge 8.20. SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin korozyon test sonuçları.

Şekil 8.101'de ise SHS borlanmış numunelerin ve OM'nin Tafel eğrileri gösterilirken Çizelge 8.20'de bu test sonucu çıkan veriler gösterilmektedir. Tafel eğrilerine bakıldığında numuneler borlandığında anodik yöne doğru kaymışlardır. Bu durum Çizelge 8.20'de de görülmektedir. E_{corr} değerleri borlanmış numunelerde OM'ye göre daha az negatif olduğu görülmektedir. OM'nin E_{corr} değeri -818,8 mV iken ona en yakın değere sahip B900-2 numunesinin E_{corr} değeri -769,2 mV olarak hesaplanmıştır. E_{corr} değeri en yüksek numune -649,6 mV ile B850-6 numunesidir.

Çizelge 8.20'de, en düşük korozyon hızı B850-4 numunesine aitken en yüksek korozyon hızı B900-2 numunesine aittir. Borlanma sayesinde soğuk hadde yapılan YMÇ'nin korozyon direnci genel olarak artmıştır. Her iki çizelge incelendiğinde en düşük korozyon direnci B850-4 numunesine aitken en yüksek korozyon hızı B850-2I numunesine aittir. Genel olarak borlamanın YMÇ'nin klor iyonuna karşı korozyon

direncini geliştirdiği söylenebilir. Burada mangan borürün olumlu etkisiden de bahsedilebilir. Çünkü Tavakoli ve Khoie mangan borürün demir borürden daha iyi koruma özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir [194]. Fakat bazı numunler OMI ve OM'den daha yüksek korozyon hızına sahiptirler. Agresif Cl⁻ iyonlarına karşı borlanmış numunelerin yüksek korozyon oranı, muhtemelen artık gerilme kaynaklı mikro çatlaklardaki artışa ve borlanmış yüzeyde gözeneklik varlığına bağlıdır [195,196]. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü, ve borlanmış yüzeylerdeki kompleks faz oluşumu da korozyon hızını arttıran faktörlerdendir [196]. Farklı termal genleşme katsayılarına sahip intermetalik borürler borlanmadan sonra soğuma esnasında bor tabakasında mikro çatlaklar meydana getirir [196]. Şekil 8.17, 8.18 ve 8.19'da bu çatlaklar yüzeyde görülebiliyor. %3,5 NaCl çözeltisi özellikle ince bor tabakaya sahip veya derin çatlakları olan parçaların iç tarafına sızarak korozyonu hızlandırmış olabilirler. Cl⁻ iyonları gözeneklere ve mikro çatlaklara nüfuz etmiş ve ana metal matrisine ulaşmış olabilir. Adsorplanan Cl⁻ korozyon sonucu oluşan demir iyonları ile birleşir ve demir klorür (FeCl₂) şeklinde çözeltiye geçer. OH⁻ iyonlarının FeCl₂ ile reaksiyona girmesi sonucunda kaplama yüzeyinde pas oluşur. Klor ise tekrardan klorür iyonu olarak çözeltiye geri döner. Çözeltideki klorür iyonları gözeneklere ve mikro çatlaklara taşınarak devamlı bir korozyona sebep olur ve korozyon hızının artmasına neden olur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir [197]:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 8.1

$$Fe + 2Cl^{-} + 4H_2O \rightarrow FeCl_2 \cdot 4H_2O + 2e^{-}$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$$
8.3

$$FeCl_2 \cdot 4H_2O + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Cl^- + 4H_2O \qquad 8.4$$

Şekil 8.102'de B850-6'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi ve Şekil 8.103'te B900-2I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi verilmiştir. Yüzeyde oksijen miktarının arttığı görüldü. Borlama sonrası yüzeyde MnS oluşumuna dair ek deliller her iki şekilde de görülmektedir. Borlanmış numunelerde yüksek korozyon hızına sebep olan bir diğer sebep de MnS oluşumudur. MnS inklüzyonları, çeliklerin yüzeyinde korozyona neden olmasına rağmen, eğer bor tabakasının üzerinde porozite ve mikro çatlaklar yoksa ana metalin korozyonunu engeller [157]. Şekil 8.102'de potasyum ve aluminyumda daire alınan kısımlar da birçok EDS analizinde birbirleriyle eşleşmekte olduğu görüldü. Hatta birçoğunda bunlara sodyum da eklenmektedir. Aluminyum ve alaşımlarının birçoğunun, NaOH (sodyum hidroksit) ve KOH (potasyum hidroksit) gibi alkali çözeltilere maruz kaldıklarında korozyon direncleri zayıftır [198]. NaCl çözeltisinden gelen sodyum ve borlama tozundan gelen potasyum sebebiyle aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmiş olabilir [157]:

$$2AI + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2$$
8.5

8.6



 $2A1 + 2KOH + 6H_2O \rightarrow 2KA1(OH)_4 + 3H_2$

Şekil 8.102. B850-6'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi.



Şekil 8.103. B900-2I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi.

Şekil 8.104'te OMI ve IİS gaz nitrürlenmiş numunelerin Tafel eğrileri gösterilmektedir. Tafel eğrilerine bakıldığında gaz nitrasyon sonrası numunelerin anodik yöne kaydığı görülmektedir.



Şekil 8.104. IİS nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın Tafel eğrileri.

Çizelge 8.21'de test sonrası çıkan elektrokimyasal test sonuçları verilmiştir. E_{corr} sonuçlarına bakıldığında OMI'nın, bütün gaz nitrürlenmiş YMÇ'lere göre daha negatif olduğu görülmüştür. Gaz nitrürleme işlemi sayesinde YMÇ daha soy bir hale gelmiştir. En yüksek korozyon hızı OMI'da görülürken en düşük korozyon hızı N520-18I numunesinde görülmüştür. Bütün gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin korozyon hızı OMI'dan düşük çıkmıştır.

Numune	Ecorr (mV)	Icorr (µA/cm ²)	Korozyon Hızı (mpy)
OMI	-808,5	8,8	3,57
N520-12I	-574	2,08	0,84
N520-18I	-724,8	1,91	0,78
N520-24I	-724,4	4,25	1,73
N570-12I	-553,8	2,56	1,04
N570-18I	-719,7	2,37	0,96
N570-24I	-779,5	5	2,03

Çizelge 8.21. IİS nitrürlenmiş numunelerin ve OMI'nın korozyon test sonuçları. 1

Şekil 8.105'te OM ve SHS gaz nitrürlenmiş numunelerin Tafel eğrileri gösterilmektedir. Tafel eğrilerine bakıldığında gaz nitrasyon sonrası numunelerin anodik yöne kaydığı görülmektedir.

Gaz nitrürleme sıcaklığının ve süresinin Tafel eğrilerine doğrudan bir etkisinin oluşmadığı gözlemlendi. Yani gaz nitrasyon parametreleri arttıkça veya azaldıkça eğrilerin anodik veya katodik tarafa doğru kaydığına dair herhangi bir korelasyon göürlmedi. Bu korelasyon borlama esnasında da görülmedi.



Şekil 8.105. SHS nitrürlenmiş numunelerin ve OM'nin Tafel eğrileri.

Çizelge 8.22'de test sonrası çıkan elektrokimyasal test sonuçları verilmiştir. E_{corr} sonuçlarına bakıldığında OM'nin, bütün gaz nitrürlenmiş YMÇ'lere göre daha negatif olduğu görülmüştür. Gaz nitrürleme işlemi sayesinde YMÇ daha soy bir hale gelmiştir. En yüksek korozyon hızı OM'de görülürken en düşük korozyon hızı N570-18 numunesinde görülmüştür. Bütün gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin korozyon hızı OMI'dan düşük çıkmıştır. Sonuçlara bakıldığında gaz nitrasyon YMÇ'yi klor iyonlarına karşı çok iyi korumaktadır.

Numune	Ecorr (mV)	Icorr (µA/cm ²)	Korozyon Hızı (mpy)
OM	-818,8	5,84	2,37
N520-12	-776,9	2,96	1,2
N520-18	-560,3	2,52	1,02
N520-24	-619,2	1,63	0,66
N570-12	-598,7	1,38	0,56

N570-18	-594,9	0,94	0,38
N570-24	-577,8	4,9	1,99

Genel olarak korozyon testi sonuçlarına bakıldığında en düşük E_{corr} değeri -818,8 mV ile OM'de görülürken en yüksek -553,8 mV ile N570-12I numunesinde gözlemlenmiştir.

En yüksek korozyon hızı gaz nitrasyona uğramış YMÇ'ler ile borlanmışlar mukayese edildiğinde 4,56 mpy ile B850-2I numunesinde görülürken en düşük korozyon hızı 0,37 mpy ile N570-18 numunesinde görülmüştür. Gaz nitrürlenmiş numunelerin hem işlemsiz olan ana metallere göre hem de borlanmışlara göre daha iyi korozyon direncine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Gaz ortamda yapılan yüzey işlemleri toz ortamda yapılanlara göre daha homojen olmaktadır. Nitrasyon tabakasında herhangi bir gözenek ve mikro çatlak bulunmaması da bu sonucu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Ayrıca borlmadaki gibi MnS gibi yüzeyi çözelti içinde korozyona uğratabilecek bir oluşumun olmaması da bu sonucu etkilemiştir.

Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerin borlamalara göre daha iyi korozyon direnci performansı göstermesinin bir diğer sebebi de genişlemiş martenzit fazından azot atomlarının salınmasından dolayı amonyum iyonları oluşturarak çözeltinin pH'ını artırmak, ve korozyon çukurlarının büyümesini baskılamak olduğu literatürde bildirilmiştir [199].

YMÇ türlerinden olan TWIP çeliğine 400, 500 ve 600 °C'de gaz nitrasyon yapılan bir çalışmada gaz nitrasyon sıcaklığı arttıkça korozyon hızının düştüğü tespit edilmiştir [168]. Fakat şu anki çalışmada gaz nitrasyon parametrelerinin yani sıcaklık ve zamanın arttırılılması veya azaltılmasının korozyon hızına etkisine dair bir bağlantı elde edilememiştir.



Şekil 8.105. N570-24'ün korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi.



Şekil 8.106. N520-18I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi.

Şekil 8.105'de N570-24'ün korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi gösterilmiştir. Aluminyum kuvvetli bir nitrür yapıcı olduğu gibi alkali metallerle

korozyon eğilimi olduğundan yukarıda bahsedilmişti. Borlama yapılan numunelerin EDS haritalama analizlerinde pek de görülmeyen bölgesel aluminyum yoğunlukları şekilde gmrülmektedir. Ayrıca şekilde kabuk gibi görülen kısımda silisyum yoğunluğunun fazla olduğu görülmektedir. Oksitlenmeden dolayı oksijen miktarındaki yoğunluk görülmektedir. Klorun bölgesel olarak toplandığı yerler olmasına rağmen sodyumda homojen bir dağılım görülmektedir.

Şekil 8.106'da N520-18I'nın korozyon testi sonrası EDS haritalama analizi gösterilmiştir. Şekil 8.105'te olduğu gibi aluminyumun bölgesel yoğunluğu göze çarpmaktadır. Silisyumun yoğunlaştığı bölge SEM görüntüsünde koyu renktedir. Klorda herhangi bir yerde yoğunlaşma görülmemiştir.

BÖLÜM 9

SONUÇLAR

Bu çalışmada son zamanlarda çelik dünyasının gözdelerinden olan YMÇ üretildikten sonra soğuk haddeli hali ve soğuk haddeden sonra 1000 °C'de 30 dakika tavlabnmış yani ısıl işlemli hali olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Daha sonra her iki gruptaki YMÇ 'ler 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4 ve 6 saat borlanmış; 520 ve 570 °C'de 12, 18 ve 24 saat gaz nitrasyon uygulanmıştır. Borlanmış ve nitrürlenmiş malzemeler ile SHS ve ısıl işlemli ana malzemelerin XRD analizleri yapılmış, SEM, EDS nokta analizi, EDS elementel haritalama ve optik mikroskopta mikroyapıları incelenmiş, tabaka kalınlıkları ölçülmüştür. Daha sonra tabakaların sertlik dağılımları gözlemlenip, Daimler-Benz Rockwell C testi VDI 3198 normuna göre adezyon testleri yapılarak tabakaların adezyon özellikleri incelenmiştir. Pürüzlülükleri incelenen numunelerin daha sonra 5, 10 ve 15 N yük altında aşınma testi ile aşınma hacim kayıpları, aşınma oranları ve sürtünme kat sayıları (COF) tespit edilmiştir. EDS elementel haritalama ve EDS çizgisel analiz ile aşınma izindeki elementel dağılımların değişimi tespit edilip, SEM görüntülerinden aşınma testi sonucu ortaya çıkan aşınma hasarları tespit edilerek analizler yapılmıştır. Korozyon testleri %3,5 tuzlu (NaCl) su çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ölçümü ile yapılarak korozyon hızları tespit edilmiştir. EDS elementel haritalama kullanılarak korozyon testi boyunca yüzeydeki elementel dağılım ile alakalı bilgiler elde edilmiştir. Madde madde bakılacak olursa bu doktora tezi çalışması sonucunda:

1. XRD sonuçlarına göre OM'de ε ve α martenzit tespit edilirken OMI'da bunlara ek olarak östenit de tespit edilmiştir. Borlanmış numunelerde MnB, FeB, Fe₂B ve SiC tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş numunelerde FeSi, Fe₃N, Fe₄N, östenit, ε ve α martenzit tespit edilmiştir.

- 2. Optik ve SEM görüntülerine bakıldığında OM'nin soğuk hadde sebebiyle tanelerinin hadde yönünde şekil aldığı görülürken, OMI'nın içinde östenit, ɛ ve α martenzit oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca ikiz bantları da gözlemlenmiştir. YMÇ alaşımlı bir çelik olmasına rağmen borlanmış numunelerde az alaşımlı ve az karbonlu çeliklerde görülen "testere diş morfolojisi" gözlemlenmiştir. Manganın, bu testere diş morfolojisinde yoğunlaştığı EDS elementel haritalama ve noktasal analiz ile tespit edilmiştir. Bunun sebebinin MnB ile FeB nin kristal yapılarının benzer olmasından olduğu düşünülmektedir. Borlanmış YMÇ'nin yüzeyinde borlanmış bölge, silisyumca zengin bölge ve geçiş bölgesi olarak üç; çeliğin matrisi de dahil edildiğinde dört adet bölge oluşmuştur. Bor tabakalaarının bazılarında mikro çatlaklar ve gözenekler tespit edilmiştir. Fakat ısıl işlem gördükten sonra borlanmış numunelrede bunun çok az olduğu gözlemlenmiştir. Borlamada sıcaklık ve zaman arttıkça bor tabakasının kalınlığının arttığı görülmüştür. SHS gaz nitrürlenen numunelerde "genişlemiş martenzit" tabakası ile karşılaşırken İİS gaz nitrürlenmiş numunelerde "beyaz tabaka" ile karşılaşılmıştır. Difüzyon tabakaşı SHS gaz nitrürlenen numunelerde belli olmazken IİS gaz nitrürlenen numunelerde çok net görülmektedir. Gaz nitrasyon sıcaklığının ve zamanının artmasının nitrasyonun etkin derinliğine etkisi gözlemlenmemiştir. Bunun en büyük sebebi aluminyum, vanadyum, titanyum gibi güçlü nitrür yapıcılarının YMÇ'de ya bulunmaması veya çok az bulunmasındandır.
- 3. Borlanmış numunelerde sertlik değerinin en yüksek görüldüğü nokta 1915 HV_{0,05} sertlik ile B900-2 numunesinde tespit edilmiştir. Gaz nitrürlenmiş YMÇ'lerde ise en sert nokta N570-24I numunesinde 1035 HV_{0,05} olarak tespit edilmiştir. Her iki işlemde ana malzemenin yüzey sertliklerini arttırmıştır.
- 4. Adezyon testleri yapılan borlanmış numuneler, VDI 3198 normuna göre HF1-HF3 arası kalite sınıfına girerek kabul edilebilir adezyon özelliğine sahip oldukları görülmüştür. Gaz nitrürlenmişlerin hepsinin HF1 kalite sınıfına girerek kabul edilebilir adezyon özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Daimler-Benz Rockwell C testi borlama ve gaz nitrasyon işlemleri ile YMÇ arasında
güçlü ara yüzey bağları olduğunu göstermiş oldu. Ayrıca konvensiyonel çeliklerde %0,8'den fazla silisyum içeren çeliklerin borlamasından sonra görülen "yumurta kabuğu etkisi"nin YMÇ'de oluşan ε martenzitin katkısıyla görülmediği tespit edilmiştir.

- 5. Aşınma testinden önce yapılan pürürzlülük testlerinde en düşük pürüzlülüğe 0,267 μm ile OM sahipken en yüksek pürüzlülüğe 1,759 μm ile N570-12I numunesi sahiptir. Borlama ve nitrasyon işlemlerinin parametrelerinin artış veya azalışlarının pürüzlülüğe etkisi ile olan korelasyonu görülmemiştir. COF değerlerinde de borlama ve nitrasyon işlemlerinin parametrelerinin artış veya azalışlarıyla ve aşınma testi yüklerinin değişmesiyele ilgili korelasyon gözlemlenmemiştir.
- 6. Aşınma testleri, nitrürlenmiş ve borlanmış bütün numunelerin bütün aşınma testi yüklerinde OM ile mukayesesinde aşınma hacim kayıplarının düşük olduğu ve YMÇ'nin aşınma özelliklerini geliştirdiğini ortaya koymuştur. Fakat 5 N yükte OMI 'nın birçok borlanmış numuneden daha iyi aşınma performansı göstermesi çalışma sertliği özelliğine atfedilmiştir. Nitrürlenmiş bütün numuneler OM ve OMI'dan daha iyi aşınma performansı sergilemişlerdir. En düşük aşınma oranı ve aşınma hacim kaybı N520-12 numunesinde görülmüştür. Genel olarak gaz nitrürlenmiş numuneler, borlanmış numunelerden daha iyi bir aşınma direnci sağlamışlardır. Borlamada aşınma testi easnasında kopan sert borürlerin yüzeyde 3 cisimli aşınma meydana getirmesi, yüzeyde yumuşak MnS oluşumu gibi sebeplerin bunu etkilediği düşünülmektedir.
- 7. Borlama ve nitrasyon işlemlerinin OM ve OMI'nın korozyon potansiyellerini daha soy yani daha pozitif yöne doğru çektiklerini OCP testinde tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testinde borlamanın genel olarak OM ve OMI'nın korozyon hızlarını düşürdükleri tespit edilmiştir. Fakat yüzeyde bulunan gözenekler, mikroçatlaklar korozyon hızının artmasını sağlamıştır. Ayrıca MnS oluşumu sebebiyle tuzlu çözeltinin korozyon aktifliğinin artmış olması da muhtemeldir. Nitrasyonlanmış numunelerin hepsinin korozyon hızı OM ve OMI'dan düşük çıkmıştır. Gaz nitrasyonun borlamaya göre YMÇ'de

korozyon hızını daha etkin bir şekilde düşürdüğü görülmüştür. Borlama ve gaz nitrasyon sıcaklık, süre parametrelerinin korozyon hızına doğrudan etkileri görülmemiştir. Yani sıcaklık ve sürenin artması, korozyon hızını arttırır veya azaltır denilebilecek bir bağlantı gözlemlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- 1. Jacob, R., Raman Sankaranarayanan, S., and Kumaresh Babu, S. P., "Recent advancements in manganese steels-A review", Materials Today: Proceedings, 27: 2852–2858 (2019).
- Wen, Y. H., Peng, H. B., Si H. T., Xiong, R.L., Raabe, D., "A novel high manganese austenitic steel with higher work hardeningcapacity and much lower impact deformation than Hadfield manganese steel", *Materials & Design*, 55:798-804 (2014).
- Surzhenkov, A., Goljandin, D., Traksmaa, R., Viljus, M., Talviste, K., Aruniit, A., Latokartano, J., Kulu, P., "High Temperature Erosion Wear of Cermet Particles Reinforced Self-Fluxing Alloy HVOF Sprayed Coatings", *Materials Science* (*Medžiagotyra*), 21(3): 386-390 (2015).
- Internet: POSCO, "Five High Manganese Steels for Limitless Innovations", https://newsroom.posco.com/en/five-high-manganese-steels-limitlessinnovations-2/ (2021).
- 5. De Cooman, B. C., "Phase transformations in high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steels", Phase Transformations in Steels, 2: 295-332 (2012).
- Frommeyer, G., Brüx, U., Neumann, P., "Supra-Ductile and High-Strength ManganeseTRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes", *ISIJ International*, 43(3): 438–446 (2003).
- Bouaziz, O., Zurob, H., Huang, M., "Driving Force and Logic of Development of Advanced High Strength Steels for Automotive Applications", *Steel Research Int.*, 84 (10): 937-947 (2013).
- Benzing, J.T., Poling, W.A., Pierceb, D.T., Bentley, J., Findley, K.O., Raabe, D., Wittig, J.E., "Effects of strain rate on mechanical properties and deformation behavior of an austenitic Fe-25Mn-3Al-3Si TWIP-TRIP steel", *Materials Science* and Engineering: A, 711: 78-92 (2018).
- Hamada, A.S., "Manufacturing, mechanical properties and corrosion behaviour of high-mn TWIP steels", Ph. Thesis, *Faculty Of Technology, Department Of Mechanical Engineering, University Of Oulu*, Oulu, Finland, 15-23 (2007).
- Güven, G., "İkizlenme yoluyla plastisite kazanan (twinning induced plasticity (TWIP) steel) yüksek mukavemetli yassı çeliklerin üretimi ve geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 16-19, 37-43 (2012).

- 11. Krüger, L., Meyer, L.W., Brüx, U., Frommeyer, G., Grässel, O., "Stressdeformation behaviour of high manganese (Al, Si) TRIP and TWIP steels", *Journal of Physics IV*, 110: 189-194 (2003).
- 12. Başkurt, Ş., "TWIP çeliğinde isil işlem sicakliğinin mikroyapi, sertlik ve çekme dayanimi üzerine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Karabük, 41-45, (2016).
- Dumay, A., Chateau, J.P., Allain, S., Migot, S., Bouaziz, O., "Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel", *Materials Science and Engineering A*, 483–484: 184–187 (2008).
- 14. Adler, P.H., Olsen, G.B., Owen, W.S., "Strain hardening of Hadfield manganese steel" *Metallurgical and Materials Transactions A*, 17 (A): 1725–37 (1986).
- 15. Hirth, J.P., "Thermodynamics of stacking faults", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1 (A): 2367–2374 (1970).
- 16. Allain, S., Chateau, J.P., Bouaziz, O., Migot, S., Guelton, N., "A physical model of the twinning-induced plasticity effect in a highmanganese austenitic steel", *Materials Science and Engineering A*, 387–389: 158–162 (2004).
- 17. Allain, S. "Changes of structure and properties of austenitic steel caused by hot deformation", Doktora Tezi, *INPL*, Nancy, France (2004).
- S. Takaki, H. Nakatsu, and Y. Tokunaga, "Effects of austenite grain size on ε martensitic transformation in Fe-15mass% Mn alloy", *Materials Transactions JIM*, 34: 489–95 (1993).
- 19. Lee, Y.K., Choi, C.S., "Driving force for $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensitic transformation and stacking fault energy of γ in Fe-Mn binary system", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (A): 355–360 (2000).
- Chen, L., Zhao, Y., Qin, X., "Some Aspects of High Manganese Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel, A Review", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 26 (1): 1—15 (2013).
- Ueji, R., Tsuchida, N., Terada, D., Tsuji, N., Tanaka, Y., Takemura, A., Kunishige, K., "Tensile properties and twinning behavior of high manganese austenitic steel with fine-grained structure", *Scripta Materialia*, 59 (9): 963-966 (2008).
- El-Danaf, E., Kalidindi, S.R., Doherty, R.D., "Influence of grain size and stackingfault energy on deformation twinning in fcc metals", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30: 1223–1233 (1999).
- Asgari, S., "Anomalous plastic behavior of fine-grained MP35N alloy during room temperature tensile testing", *Journal of Materials Processing Technology*, 155– 156: 1905-1911, (2004).

- Dini, G., Najafizadeh, A., Ueji, R., Monir-Vaghefi, S.M., "Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size", *Materials & Design*, 31 (7): 3395-3402 (2010).
- De Cooman, B. C., Kwon, O., Chin, K.-G., "State-of-the-knowledge on TWIP steel", *Materials Science and Technology*, 28 (5): 513-527 (2012).
- Volosevich, P. Y., Grindnev, V. N., Petrov, Y. N., "Manganese Influence on Stacking-Fault Energy in Iron-Manganese Alloys", *Phys Met Metallogr.*, 42: 126 -130 (1976).
- 27. Lee, Y. K., Choi, C. S., "Driving Force for $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn Binary System", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A: 355-360 (2000).
- Wan, J., Chen, S., Hsu, T. Y., "The stability of transition phase in Fe-Mn-Si based alloys", *Calphad*, 25: 355-362 (2001).
- 29. Grässel, O., Frommeyer, G., "Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe-Mn-Al steels", *Materials Science and Technology*, 14: 1213-1216 (1998).
- Kusakin, P. S., Kaibyshev, R.O., "High-Mn twinning-induced plasticity steels: microstructure and mechanical properties", *Rev.Adv. Mater. Sci.*, 44: 326-360 (2016).
- Franceschi, M., Pezzato, L., Gennari, C., Fabrizi, A., Polyakova, M., Konstantinov, D., Brunelli, K., Dabalà, M., "Effect of Intercritical Annealing and Austempering on the Microstructure and Mechanical Properties of a High Silicon Manganese Steel", *Metals*, 10: 1448 (2020).
- 32. Chowdhury, P., Canadinc, D., Schitoglu, H., "On deformation behavior of Fe-Mn based structural alloys", *Materials Science and Engineering R*, 122: 1–28 (2017).
- 33. Canadinc, D., Efstathiou, C., Sehitoglu, H., "On the negative strain rate sensitivity of Hadfield steel", *Scripta Materialia*, 59 (10): 1103-1106 (2008).
- 34. Jiang, B., Qi, X., Yang, S., Zhou, W., Hsu, T. Y., "Effect of stacking fault probability on $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys", *Acta Material*, 46: 501-510 (1998).
- Tuan, Y.H., Wang, C.S., Tsai, C.Y., Chao, C.G., Liu, T.F., "Corrosion behaviors of austenitic Fe–30Mn–7Al–xCr–1C alloys in 3.5% NaCl solution", *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2–3): 595-598 (2009).
- Abbasi, M., Kheirandish, S., Kharrazi, Y., Hejazi, J., "The fracture and plastic deformation of aluminum alloyed Hadfield steels", *Materials Science and Engineering: A*, 513–514: 72-76 (2009).

- 37. Tęcza, G., Sobula, S., "Effect of heat treatment on change microstructure of cast high-manganese hadfield steel with elevated chromium content", *Archives of Foundry Engineering*,14 (3): 67-70 (2014).
- Hayat, F., "Resistance spot weldability of dissimilar materials: BH180-AISI304L steels and BH180-IF7123 steels", *Journal of Materials Science & Technology*, 27 (11): 1047-1058 (2011).
- 39. Hayat, F., Demir, B., Acarer, M., Aslanlar, S., "Adhesive weld bonding of interstitial free steel at spot welding for automotive application", *Kovove Materials*, 48: 137-143 (2010).
- 40. Hayat, F., "Çift-fazlı çeliklerin nokta direnç kaynağında mho ile kaynak süresinin mekanik özelliklere etkisi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsüs*, Sakarya, (2005).
- 41. Hamada, A. S., Kisko, A., Khosravifard, A., Hassan, M. A., Karjalainen, L. P., Porter, D., "Ductility and formability of three high-Mn TWIP steels in quasi-static and high-speed tensile and Erichsen tests", *Materials Science & Engineering A*, 712: 255–265 (2018).
- 42. De Cooman, B.C., Estrin, Y., Kim, S. K., "Twinning-induced plasticity (TWIP) steels", *Acta Materialia*, 142: 283-362 (2018).
- Grässel, O., Krüger, L., Frommeyer, G., Meyer, L.W., "High strength Fe–Mn– (Al, Si) TRIP/TWIP steels development-properties-application", *International Journal of Plasticity*, 16: 1391–1409 (2000).
- Aydemir, B., Kazdal Zeytin, H., Güven, G., "Investigation of Portevin-le Chatelier effect of hot-rolled Fe-13Mn-0.2C-1Al-1Si TWIP steel", *Materials and Technology*, 50 (4): 511–516 (2016).
- 45. Bleck, W., Haase, C., "Physical Metallurgy of High Manganese Steels", *Metals*, 9: 1053 (2019)
- 46. Şahin, S., Hayat, F., Çölgeçen O. C., "The effect of welding current on nugget geometry, microstructure and mechanical properties of TWIP steels in resistance spot welding", *Welding in the World*, 65 (2): 1-15 (2021).
- 47. Akınay, Y., Hayat, F., "The influence of the heat treatment on mechanical and microstructure properties of Fe-Mn-C high-manganese steel", *Kovove Materialy*, 54: 91–96 (2016).
- 48. Akınay, Y., Hayat, F., "Effect of Ni on the mechanical behavior of a high-Mn austenitic TWIP steel", *Materials Testing*, 58 (5): 413-417 (2016).
- 49. Kazdal Zeytin, H., Ertek Emre, H., Kaçar, R., "Properties of Resistance Spot-Welded TWIP Steels", *Metals*, 7: 14 (2017).

- Ghasri-Khouzani, M., McDermid, J. R. "Microstructural evolution and mechanical behaviour of Fe-30Mn-C steels with various carbon contents", *Materials Science* and Technology, 33 (10): 1159-1170 (2017).
- 51. Berjoza, D., & Jurgena, I., "Influence of batteries weight on electric automobile performance", *Engineering Rural Development*, 24: 1388-1394 (2017).
- Hayat, F., "TRIP çeliklerinin otomotiv endüstrisinde kullaniminin incelenmesi", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25(4): 701-712, (2010).
- 53. Güvenç, O., Roters, F., Hickel, T., Bambach, M., "ICME for Crashworthiness of TWIP Steels: From Ab Initio to the Crash Performance" *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 67: 120–128 (2015).
- 54. Easton, M., Song, W. Q., Abbott, T., "A comparison of the deformation of magnesium alloys with aluminium and steel in tension, bending and buckling", *Materials & Design*, 27(10): 935-946 (2006).
- 55. Yan, J., Xu, Z., Li, Z., Li, L., Yang, S., "Microstructure characteristics and performance of dissimilar welds between magnesium alloy and aluminium formed by friction stirring", *Scripta Materilia*, 53: 585-589 (2005).
- 56. Bok, H. H., Lee, M. G., Pavlina, E. J., Barlat, F., Kim, H. D., "Comparative study of the prediction of microstructure and mechanical properties for a hot-stamped Bpillar reinforcing par", *International Journal of Mechanical Sciences*, 53(9): 744-752 (2011).
- 57. Omer, K., ten Kortenaar, L., Butcher, C., Worswick, M., Malcolm, S., Detwiler, D., "Testing of a hot stamped axial crush member with tailored properties– Experiments and models", *International Journal of Impact Engineering*, 103, 12-28 (2017).
- Nikulin, I., Sawaguchi, T., Kushibe, A., Inoue, Y., Otsuka, H., Tsuzaki, K., "Effect of strain amplitude on the low-cycle fatigue behavior of a new Fe–15Mn–10Cr– 8Ni–4Si seismic damping alloy", *International Journal of Fatigue*, 88: 132-141 (2016).
- 59. Sawaguchi, T., Maruyama, T., Otsuka, H., Kushibe, A., Inoue, Y., Tsuzaki, K., Design concept and applications of Fe–Mn–Si-based alloys—from shape-memory to seismic response control", *Materials Transactions*, 57(3): 283-293 (2016).
- Sawaguchi, T., Nikulin, I., Ogawa, K., Takamori, S., Yoshinaka, F., Chiba, Y., Kushibe, A., "Low-cycle fatigue life and plasticity mechanisms of a Fe-15Mn-10Cr- 8Ni- 4Si seismic damping alloy under cyclic loading at various temperatures", *Acta Materialia*, 220: 117267 (2021).

- Internet: POSCO "POSCO Join Hands with ExxonMobil to Target LNG Market" https://newsroom.posco.com/en/posco-join-hands-with-exxonmobil-totarget-lng-market/ (2020).
- 62. Yue, X., Wasson, A. J., Anderson, T. D., Ma, N., Fairchild, D. P., Jin, H., "Welding Technology Development for an Erosion-Resistant slurry Pipeline Steel", *Welding Journal*, 97: 229-242 (2018).
- 63. Kim, H., Ha, Y., Kwon, K. H., Kang, M., Kim, N. J., Lee, S., "Interpretation of cryogenic-temperature Charpy impact toughness by microstructural evolution of dynamically compressed specimens in austenitic 0.4 C–(22–26) Mn steels", *Acta Materialia*, 87: 332-343 (2015).
- 64. Fu, B., Fu, L., Liu, S., Wang, H. R., Wang, W., Shan, A., "High strength-ductility nano-structured high manganese steel produced by cryogenic asymmetry-rolling", *Journal of Materials Science & Technology*, 34 (4): 695-699 (2018).
- 65. Oevermann, T., Wegener, T., Niendorf, T., "On the evolution of residual stresses, microstructure and cyclic performance of high-manganese austenitic TWIP-steel after deep rolling", *Metals*, 9 (8): 825 (2019).
- 66. Sohn, S. S., Hong, S., Lee, J., Suh, B. C., Kim, S. K., Lee, B. J., Lee, S., "Effects of Mn and Al contents on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in four austenitic high-Mn steels", *Acta Materialia*, 100: 39-52 (2015).
- 67. Lee, J., Sohn, S. S., Hong, S., Suh, B. C., Kim, S. K., Lee, B. J., Lee, S., "Effects of Mn addition on tensile and Charpy impact properties in austenitic Fe-Mn-C-Albased steels for cryogenic applications", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (12): 5419-5430 (2014).
- Ma, B., Li, C., Zheng, J., Song, Y., & Han, Y., "Strain hardening behavior and deformation substructure of Fe–20/27Mn–4Al–0.3 C non-magnetic steels", *Materials & Design*, 92: 313-321 (2016).
- 69. Nagel, M., Tomitz, A., Overrath, J., "High-manganese steel for ballistic requirements", *ThyssenKrupp techforum*, 1: 74-77 (2014).
- 70. Bayça, S. U., Şahin, S., "Borlama", Mühendis ve Makina, 45(532): 51-59 (2004).
- 71. Ozdemir, O., Usta, M., Bindal, C., Ucisik, A. H., "Hard iron boride (Fe2B) on 99.97 wt% pure iron", *Vacuum*, 80 (11-12): 1391-1395 (2006).
- 72. Ueda, N., Mizukoshi, T., Demizu, K., Sone, T., Ikenaga, A., Kawamoto, M., "Boriding of nickel by the powder-pack method", *Surface and Coatings Technology*, 126 (1): 25-30 (2000).
- Johnston, J. M., Catledge, S. A., "Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition", *Applied Surface Science*, 364: 315-321 (2016).

- 74. Mu, D., Yang, C., Shen, B. L., Jiang, H., "Oxidation resistance of borided pure cobalt", *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (1-2): 629-633 (2009).
- 75. Bonomi, A., Giess, H., Gentaz, C., "Electrochemical boriding of molybdenum in molten salts", *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1 (5): 419-427 (1973).
- 76. Kara, G., Purcek, G., "Boriding behaviour of titanium alloys with different crystalline structures", *Surface Engineering*, 35 (7): 611-617 (2019).
- 77. Keddam, M., Jurči, P., "Simulating the Growth of Dual-Phase Boride Layer on AISI M2 Steel by Two Kinetic Approaches", *Coatings*, 11 (4): 433 (2021).
- Martini, C., Palombarini, G., Carbucicchio, M., "Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron", *Journal of Materials Science*, 39(3): 933-937 (2004).
- Campos, I., Ramirez, G., Figueroa, U., Martinez, J., Morales, O., "Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels", Applied Surface Science, 253(7), 3469-3475 (2007).
- 80. Campos-Silva, I. E., Rodriguez-Castro, G. A., "Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels", Editörler Eric J. Mittemeijer, Marcel A. J. Somers, In *Thermochemical surface engineering of steels* Woodhead Publishing, Boston (2015).
- 81. Kayali, Y., "Investigation of the diffusion kinetics of borided stainless steels", *The Physics Of Metals And Metallography*, 114 (12): 1061-1068 (2013).
- 82. Casteletti L.C., Lombardi A.N., Totten G.E., "Boriding", In: Wang Q.J., Chung YW. (eds) *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Boston, MA (2013).
- 83. Albayrak, M. G., "Düşük karbonlu yüksek mukavemetli çeliklerde borlama", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 33-43 (2021).
- Zong, X., Jiang, W., Fan, Z., "Characteristics and wear performance of borided AISI 440C matensitic stainless steel", *Materials Express*, 8 (6): 500-510 (2018).
- Kayali, Y., Güneş, İ., Ulu, S., "Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels", *Vacuum*, 86 (10): 1428-1434 (2012).
- 86. Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Celebi, F. G., Ozdemir, O., & Bindal, C., "A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels", *Materials & Design*, 28 (6): 1819-1826 (2007).
- 87. Gencer, Y., "Influence of manganese on pack boriding behaviour of pure iron", *Surface Engineering*, 27 (8): 634-638 (2011).
- 88. Gunes, I., Yıldız, I., "Investigation of adhesion and tribological behavior of borided AISI 310 stainless steel", *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21: 61-71 (2016).

- Mertgenc, E., Kesici, O. F. Kayali, Y., "Investigation of wear properties of borided austenitic stainless steel different temperatures and times", *Materials Research Express*, 6 (7): 076420 (2019).
- Tabur, M., Izciler, M., Gul, F., Karacan, I., "Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel", *Wear*, 266 (11-12): 1106-1112 (2009).
- 91. Vera Cárdenas, E. E., Lewis, R., Martínez Pérez, A. I., Bernal Ponce, J. L., Pérez Pinal, F. J., Domínguez, M. O., Rivera Arreola, E. D., "Characterization and wear performance of boride phases over tool steel substrates", *Advances in Mechanical Engineering*, 8 (2): 1687814016630257 (2016).
- 92. Yapici, A., Aydin, S. E., Koç, V., Kanca, E., Yildiz, M., "Wear behavior of Borided AISI D2 steel under linear reciprocating sliding conditions", *Protection* of *Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55 (2): 341-351 (2019).
- 93. Günen, A., Karakaş, M. S., Kurt, B., Calık, A., "Corrosion behavior of borided AISI 304 austenitic stainless steel", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61 (2): 112-119 (2014).
- 94. Jiang, J., Wang, Y., Zhong, Q., Zhou, Q., Zhang, L., "Preparation of Fe2B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, 206 (2-3): 473-478 (2011).
- 95. Sezgin, C. T., Hayat, F., "The microstructure and mechanical behavior of TRIP 800 and DP 1000 steels welded by electron beam welding method. *Soldagem & Inspeção*, 25 (2020).
- Sevim, I., Hayat, F., Kulekci, M. K., "Nucleus geometry and mechanical properties of resistance spot welded coated–uncoated DP automotive steels", *Bulletin of Materials Science*, 36(6), 1049-1055 (2013).
- 97. Akinay, Y., Hayat, F., "Investigation of resistance spot welds between DP450 steel and aluminum alloys", *Materials Testing*, 58 (5): 408-412 (2016).
- Kayali, Y., Anaturk, B., "Investigation of electrochemical corrosion behavior in a 3.5 wt.% NaCl solution of boronized dual-phase steel", *Materials & Design*, 46: 776-783 (2013).
- 99. Çetin, M., Demirel, Ç., "A study on abrasive wear and corrosion behaviour of boronized AISI 8640 cast steel", *European International Journal of Science and Technology*, 7 (9): 14-32 (2018).
- 100.Öztürk, U., Hazar, H.,Yılmaz, F., "Comparative performance and emission characteristics of peanut seed oil methyl ester (PSME) on a thermal isolated diesel engine", *Energy*, 167: 260-268 (2019).

- 101. Yılmaz, D., Aktaş, B., Çalık, A., Aytar, O. B., "Boronizing effect on the radiation shielding properties of Hardox 450 and Hardox HiTuf steels", *Radiation Physics and Chemistry*, 161: 55-59 (2019).
- 102.da Costa Aichholz, S. A., Meruvia, M. S., Júnior, P. C. S., Torres, R. D., "Tribocorrosion behavior of boronized AISI 4140 steel", *Surface and Coatings Technology*, 352, 265-272 (2018).
- 103.Pye, D., "Nitriding and Nitrocarburizing" In: Wang Q.J., Chung YW. (editörler) *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Boston, 2421-2428 (2013).
- 104. Bostan, B., "Yüksek Hız Takım Çeliklerinin Yüksek Sıcaklık Aşınma Dayanımına Nitrasyon İşleminin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 26-38 (2015).
- 105.Shen, H., Wang, L., Sun, J., "Effect of plasma nitriding at low temperature on the corrosion resistance and conductivity of 2205 duplex stainless steel", *Surface Engineering*, 37 (6): 749-754 (2021).
- 106.Basu, A., Majumdar, J. D., Alphonsa, J., Mukherjee, S., Manna, I., "Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding", *Materials Letters*, 62 (17-18): 3117-3120 (2008).
- 107.Xi, Y. T., Liu, D. X., Han, D., "Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding", *Applied Surface Science*, 254 (18): 5953-5958 (2008).
- 108.Laleh, M., Kargar, F., Velashjerdi, M., "Low-temperature nitriding of nanocrystalline stainless steel and its effect on improving wear and corrosion resistance", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22 (5): 1304-1310 (2013).
- 109.Gontijo, L. C., Machado, R., Kuri, S. E., Casteletti, L. C., Nascente, P. A. P., "Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel", *Thin Solid Films*, 515 (3): 1093-1096 (2006).
- 110.Baranowska, J., Arnold, B., "Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel", *Surface and Coatings Technology*, 200 (22-23): 6623-6628 (2006).
- 111. Steiner, T., Mittemeijer, E. J., "Alloying element nitride development in ferritic Fe-based materials upon nitriding: A review", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25 (6): 2091-2102 (2016).
- 112.Akhtar, S. S., Arif, A. F. M., Yilbas, B. S., "Evaluation of gas nitriding process with in-process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 47 (5): 687-698 (2010).

- 113.Hosmani, S. S., Schacherl, R. E., Mittemeijer, E. J., "The kinetics of the nitriding of Fe–7Cr alloys; the role of the nitriding potential", *Materials Science and Technology*, 21 (1): 113-124 (2005).
- 114.Güven, Ş., Delikanli, K., Öncel, E., "AISI 4140 Çeliğine Uygulanan İyon Nitrasyon Yüzey Sertleştirme İşleminin Yorulma Dayanımına Etkisi", *Teknik Bilimler Dergisi*, 4 (2): 29-39 (2014).
- 115.Sorkun, A., "316L ostenitik paslanmaz çeliği ile Ti-6Al-4V alaşımının plazma nitrürlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2-7 (2006).
- 116.Karsli, M., Kemiklioğlu, U., Yavuz, S., "Tabanca namlu malzemesi 32CrMoV12-10 alaşımına uygulanan gaz nitrasyon ve su verme işlemlerinin darbe dayanımına etkilerinin incelenmesi", *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11 (4): 1198-1207 (2021).
- 117.Bakdemir, S. A., Özkan, D., Türküz, M. C., Uzun., E., Salman, S., "Effect of the nitriding process in the wear behaviour of DIN 1.2344 hot work steel", *Journal of Naval Sciences and Engineering*, 16(1), 45-70 (2020).
- 118. Almeida, E. A. D. S. D., Costa, C. E. D., Milan, J. C. G., "Study of the nitrided layer obtained by different nitriding methods", *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20: 460-465 (2015).
- 119.Ferreira, L. M., Brunatto, S. F., Cardoso, R. P., "Martensitic stainless steels low-temperature nitriding: dependence of substrate composition", *Materials research*, 18: 622-627 (2015).
- 120.Karadas, R., Celik, O., Cimenoglu, H., "Low temperature nitriding of a martensitic stainless steel", *Defect and Diffusion Forum*, 312: 994-999 (2011).
- 121.Cajner, F., Kovačić, S., Rafael, H., Vugrinčić, A., Šimunović, V., Gržeta, B. "Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 46 (1): 69-77 (2015).
- 122.Borgioli, F., Galvanetto, E., Bacci, T., "Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels", *Vacuum*, 127: 51-60 (2016).
- 123.Braceras, I., Ibáñez, I., Dominguez-Meister, S., Sánchez-García, J. A., Brizuela, M., Larrañaga, A., Garmendia, I., "Plasma nitriding of the inner surface of stainless steel tubes", *Surface and Coatings Technology*, 355: 116-122 (2018).
- 124.Espitia, L. A., Varela, L., Pinedo, C. E., Tschiptschin, A. P., "Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel", *Wear*, 301 (1-2): 449-456 (2013).

- 125.Galvanetto, E., Galliano, F. P., Fossati, A., Borgioli, F., "Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti–6Al–4V alloy in hydrochloric acid solutions", *Corrosion Science*, 44 (7): 1593-1606 (2002).
- 126.Wierzchoń, T., Fleszar, A., "Properties of surface layers on titanium alloy produced by thermo-chemical treatments under glow discharge conditions", *Surface and Coatings Technology*, 96 (2-3): 205-209 (1997).
- 127.Fleszar, A., Wierzchoń, T., Kim, S. K., Sobiecki, J. R., "Properties of surface layers produced on the Ti–6Al–3Mo–2Cr titanium alloy under glow discharge conditions", *Surface and Coatings Technology*, 131 (1-3): 62-65 (2000).
- 128.El-Hossary, F. M., Negm, N. Z., Abd El-Rahman, A. M., Raaif, M., Seleem, A. A., Abd El-Moula, A. A., "Tribo-mechanical and electrochemical properties of plasma nitriding titanium", *Surface and Coatings Technology*, 276: 658-667 (2015).
- 129.Taherkhani, K., Soltanieh, M., "Composite coatings created by new method of active screen plasma nitriding on aluminium alloy 6061", *Journal of Alloys and Compounds*, 741: 1247-1257 (2018).
- 130.Richter, E., Günzel, R., Parasacandola, S., Telbizova, T., Kruse, O., Möller, W., "Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation", Surface and Coatings Technology, 128: 21-27 (2000).
- 131.da Silva Savonov, G., Camarinha, M. G. G., Rocha, L. O., Barboza, M. J. R., Martins, G. V., Reis, D. A. P., "Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy", *Surface and Coatings Technology*, 374: 736-744 (2019).
- 132. Tabur, M., İzciler, M., "Hardox 500 ve Hardox 600 Çeliklerinin Abrasiv Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması", *3rd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies,* Ankara, 56-59, (2019).
- 133.Holmberg, K., Kivikytö-Reponen, P., Härkisaari, P., Valtonen, K., Erdemir, A., "Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry", *Tribology International*, 115: 116-139 (2017).
- 134.Dwivedi, D.K., "Types of Wear and Mechanisms and Classical Governing Laws", Surface Engineering-Enhancing Life of Tribological Components, *Springer*, New Delhi, 19-39 (2018).
- 135.Flegler, F., Neuhäuser, S., Groche, P., "Influence of sheet metal texture on the adhesive wear and friction behaviour of EN AW-5083 aluminum under dry and starved lubrication", *Tribology International*, 141: 105956 (2020).
- 136.Wang, H., Zhou, C., Lei, Y., Liu, Z., "An adhesive wear model for helical gears in line-contact mixed elastohydrodynamic lubrication", *Wear*, 426: 896-909 (2019).

- 137.Pei, X., Pu, W., Yang, J., Zhang, Y., "Friction and adhesive wear behavior caused by periodic impact in mixed-lubricated point contacts", *Advances in Mechanical Engineering*, 12 (2): 1687814020901666 (2020).
- 138.Gong, W., Chen, Y., Li, M., Kang, R., "Coupling fractal model for adhesive and three-body abrasive wear of AISI 1045 carbon steel spool valves", *Wear*, 418: 75-85 (2019).
- 139.Boynueyri, D., "PVD yöntemi ile ince kaplanmış kesici takımların mikro ölçekli aşınma testi ile aşınma dayanımının belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın, 6-36 (2019).
- 140.Mutton, P. J., "Abrasion Resistant Materials for the Australian Minerals Industry", Vol. 1, *Australian Minerals Industries Research Association Limited*, Melbourne, Australia, 54-84 (1988).
- 141.Yıldız, M., Gerengi, H., Uğraş, H. İ., "Bor katyonu içeren iyonik sivilarin 0.1 M HCL ortaminda korozyon inhibitörü olarak kullanılmasi", İleri *Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 6 (1): 11-22 (2017).
- 142.Koch, G., "Cost of Corrosion Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies 1st Edition", A. M. El-Sherik, *Woodhead Publishing*, Duxford, 1-28 (2017).
- 143.Pedeferri, P., Ormellese, M., "Corrosion Science and Engineering", Pedeferri, P., Ormellese, M., *Springer*, Italy, 5-8 (2018).
- 144.Efe, H., "Kaynakli 5086-H32 alüminyum alaşiminin korozyon ve korozyonlu yorulma davranişlarina ultrasonik darbe işleminin etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 7-31 (2021).
- 145. Yalçın, H., ve Koç, T., "Mühendisler için korozyon", *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası*, 30-62 (1998).
- 146. Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N., "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds", *Journal of Materials Processing Technology*, 143: 481-485 (2003).
- 147.Wang, B., Li, X., Wang, Y. X., Tu, Y. F., "Phase stability and physical properties of manganese borides: A first-principles study", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (43): 21429-21435 (2011).
- 148.Rodríguez-Castro,G., Campos-Silva, I., Chávez-Gutiérrez, E., Martinez-Trinidad, J., Hernandez-Sanchez, E., Torres-Hernández, A., "Mechanical properties of FeB and Fe2B layers estimated by Berkovich nanoindentation on tool borided steel", *Surface and Coatings Technology*, 215: 291-299 (2013).

- 149.Krelling, A. P., Teixeira, F., da Costa, C. E., de Almeida, E. A. D. S., Zappelino, B., Milan, J. C. G., "Microabrasive wear behavior of borided steel abraded by SiO₂ particles", Journal of Materials Research and Technology, 8 (1): 766-776 (2019).
- 150.Keddam, M., "A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process. Applied Surface Science, 236 (1-4): 451-455 (2004).
- 151.Bayca, S. U., Bican, O., Yamanel, B., Hekimoğlu, A. P., Çalış, M., "The Effect of Solid Boriding Time on the Structure, Hardness and Corrosion Properties of AISI 5140 Steel", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56(3), 591-597 (2020).
- 152.Sinha, A. K., "Boriding (Boronizing)", ASM International, A.B.D., ASM Handbook 4- Heat Treating, 978-999 (1991).
- 153.Spence, T. W., Makhlouf, M. M., "Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels", *Journal of Materials Processing Technology*, 168 (1): 127-136 (2005).
- 154.Ma, S., Bao, K., Tao, Q., Zhu, P., Ma, T., Liu, B., Cui, T., "Manganese monoboride, an inexpensive room temperature ferromagnetic hard material", *Scientific Reports*, 7 (1): 1-9 (2017).
- 155.Taktak, S., "A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based steels", *Journal of Materials Science*, 41(22), 7590-7596 (2006).
- 156.Hayat, F., Sezgin, C. T., "Wear Behavior of Borided Cold-Rolled High Manganese Steel", *Coatings*, 11 (10): 1207 (2021).
- 157.Sezgin, C. T., Hayat, F., "The effects of boriding process on tribological properties and corrosive behavior of a novel high manganese steel", *Journal of Materials Processing Technology*, 300: 117421 (2022).
- 158.Duschanek, H., Rogl, P., "The Al-B (aluminum-boron) system", *Journal of Phase Equilibria*, 15 (5): 543-552 (1994).
- 159.Taktak, S., Gunes, I., Ulker, S., "Effect of pulse plasma nitriding on tribological properties of AISI 52100 and 440C steels", *International Journal of Surface Science and Engineering*, 8 (1): 39-56 (2014).
- 160.Pinedo, C. E., "The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement", Materials & Design, 24 (2): 131-135 (2003).
- 161.Pinedo, C. E., Monteiro, W. A., "On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420", *Surface and Coatings Technology*, 179 (2-3): 119-123 (2004).

- 162.Lee, I., "Influence of processing parameters on the characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized AISI 630 martensitic stainless steel", *Metals and Materials International*, 23 (6): 1112-1120 (2017).
- 163.Wang, Y. X., Chen, Z. B., Yan, M. F., Zhang, C. S., Chen, H. T., Zhu, Y. D., "Preparation and characterization of ultra-refined expanded martensite α' N", *Surface and Coatings Technology*, 326: 216-223 (2017).
- 164.Xi, Y. T., Liu, D. X., Han, D., Han, Z. F., "Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 21 (1): 21-29 (2008).
- 165.Kim, S. K., Yoo, J. S., Priest, J. M., Fewell, M. P., "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma", *Surface and Coatings Technology*, 163, 380-385 (2003).
- 166.Pinedo, C. E., Larrotta, S. I. V., Nishikawa, A. S., Dong, H., Li, X. Y., Magnabosco, R., Tschiptschin, A. P., "Low temperature active screen plasma nitriding of 17–4 PH stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, 308: 189-194 (2016).
- 167.Hubicki, R., Richert, M., Wiewióra, M., "An Experimental Study of Temperature Effect on Properties of Nitride Layers on X37CrMoV51 Tool Steel Used in Extrusion Aluminium Industry", *Materials*, 13 (10): 2311 (2020).
- 168. Yuan, X., Zhao, Y., Li, X., Chen, L., "Effects of gas nitriding temperature on the surface properties of a high manganese TWIP steel", *Metals*, 7 (3): 102 (2017).
- 169. Tschiptschin, A. P., Nishikawa, A. S., Varela, L. B., Pinedo, C. E., "Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel", *Thin Solid Films*, 644: 156-165 (2017).
- 170.Deepak, T. L., Mithra, G. A., Lokesh, K., Chandra, B. S., Subbiah, R., "Stability of expanded austenite by gas nitriding process on austenitic stainless steel material under low temperature conditions", *Materials Today: Proceedings*, 27: 1681-1684 (2020).
- 171.Fernandes, F. A., Christiansen, T. L., Winther, G., Somers, M. A., "Measurement and tailoring of residual stress in expanded austenite on austenitic stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, 701: 167-173 (2017).
- 172.Rahman, M., Haider, J., Hashmi, M. S. J., "Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel by a saddle field fast atom beam source", *Surface and Coatings Technology*, 200 (5-6): 1645-1651 (2005).
- 173.Gontijo, L. C., Machado, R., Miola, E. J., Casteletti, L. C., Alcântara, N. G., Nascente, P. A. P., "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, 431 (1-2): 315-321 (2006).

- 174. Ashrafizadeh, F., "Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel", *Surface and Coatings Technology*, 174: 1196-1200 (2003).
- 175.Unal, O., Maleki, E., Varol, R., "Effect of severe shot peening and ultra-low temperature plasma nitriding on Ti-6Al-4V alloy", *Vacuum*, 150: 69-78 (2018).
- 176. Gueddouh, A., Bentria, B., Lefkaier, I. K., "First-principle investigations of structure, elastic and bond hardness of FexB (x= 1, 2, 3) under pressure", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406: 192-199 (2016).
- 177.Mahboubi, F., & Abdolvahabi, K., "The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel", *Vacuum*, 81 (3): 239-243 (2006).
- 178.Sirin, S. Y., Sirin, K., Kaluc, E., "Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel", *Materials Characterization*, 59 (4): 351-358 (2008).
- 179.Hosmani, S. S., Schacherl, R. E., Mittemeijer, E. J., "Nitriding behavior of Fe-4wt% V and Fe-2wt% V alloys", *Acta Materialia*, 53 (7): 2069-2079 (2005).
- 180. Yan, G., Lu, S., Zhang, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Z., Li, C. Wear and corrosion behavior of P20 steel surface modified by gas nitriding with laser surface engineering", *Applied Surface Science*, 530: 147306 (2020).
- 181.Ali, S. M., Sahoo, P., "Adhesive friction for elastic-plastic contacting rough surfaces using a scale-dependent model", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (4): 721 (2006).
- 182.Svahn, F., Kassman-Rudolphi, Å., Wallén, E., "The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings", *Wear*, 254 (11): 1092-1098 (2003).
- 183.Mejía, I., Bedolla-Jacuinde, A., Pablo, J. R., "Sliding wear behavior of a high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb", *Wear*, 301 (1-2): 590-597 (2013).
- 184.Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcıa, J. A., Bautista, O., Kelemenis, G., "Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process", *Materials Science and Engineering: A*, 352 (1-2): 261-265 (2003).
- 185.Yu, L. G., Khor, K. A., Sundararajan, G., "Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology", *Surface and Coatings Technology*, 201 (6): 2849-2853 (2006).
- 186.Yang, H., Wu, X., Cao, G., Yang, Z., "Enhanced boronizing kinetics and high temperature wear resistance of H13 steel with boriding treatment assisted by air blast shot peening", *Surface and Coatings Technology*, 307: 506-516 (2016).

- 187.Chao, H. C., Van Vlack, L. H., Oberlin, F., Thomassen, L., "Inclusion deformation: II: Hardness of MnS-FeS microstructures", Material Science, 1: 1–21 (1962).
- 188.Cuao-Moreu, C. A., Hernández-Sanchéz, E., Alvarez-Vera, M., Garcia-Sanchez, E. O., Perez-Unzueta, A., Hernandez-Rodriguez, M. A. L., "Tribological behavior of borided surface on CoCrMo cast alloy", *Wear*, 426, 204-211 (2019).
- 189.Jannat, S., Rashtchi, H., Atapour, M., Golozar, M. A., Elmkhah, H., Zhiani, M. Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 435: 226818 (2019).
- 190.Xu, J., Li, Z., Xu, S., Munroe, P., Xie, Z. H. A nanocrystalline zirconium carbide coating as a functional corrosion-resistant barrier for polymer electrolyte membrane fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 297: 359-369 (2015).
- 191.El Din, A. S., Mohammed, R. A., Haggag, H. H., "Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures", *Desalination*, 114 (1): 85-95 (1997).
- 192.Suegama, P. H., Fugivara, C. S., Benedetti, A. V., Fernández, J., Delgado, J., Guilemany, J. M., "Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution", *Corrosion Science*, 47 (3): 605-620 (2005).
- 193.Rehim, S. S. A., Hazzazi, O. A., Amin, M. A., Khaled, K. F., "On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies", *Corrosion Science*, 50 (8): 2258-2271 (2008).
- 194. Tavakoli, H., Khoie, S. M., "An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion", *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2-3): 1134-1138 (2010).
- 195.Kayali, Y., Büyüksağiş, A., Güneş, I., Yalçin, Y., "Investigation of corrosion behaviors at different solutions of boronized AISI 316L stainless steel", *Protection* of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 49 (3): 348-358 (2013).
- 196.Çetin, M., Günen, A., Kalkandelen, M., Karakaş, M. S., "Microstructural, wear and corrosion characteristics of boronized AISI 904L superaustenitic stainless steel," *Vacuum*, 187: 110145 (2021).
- 197.Jiang, J., Wang, Y., Zhong, Q., Zhou, Q., Zhang, L., "Preparation of Fe2B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, 206 (2-3): 473-478 (2011).
- 198.Xhanari, K., Finšgar, M., "Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: a review," *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (8): 4646-4663 (2019).

199.Riazi, H., Ashrafizadeh, F., Eslami, A., "Effect of plasma nitriding parameters on corrosion performance of 17-4 PH stainless steel", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 56 (3): 322-331 (2017).

ÖZGEÇMİŞ

Cihangir Tevfik SEZGİN, ilkokulu, ortaokul ve liseyi Eskişehir'de bitirdikten 2004 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde öğrenime başladı. 2010 yılında mezun oldu. 2015 yılında Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde yüksek lisansa ; 2017'de aynı bölümde doktoraya başladı. Özel sektörde çeşitli firma ve sektörlerde 5 sene çalıştıktıktan sonra 2014 yılında Kastamonu Üniversitesi Cide Rıfat Ilgaz Meslek Yüksekokulu'nda öğretim görevlisi oldu. Şu anda Kastamonu Üniversitesi Meslek Yüksekokulu'nda vazifelidir.