İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK Cr Ve Si MİKROALAŞIMLI YENİ NESİL SUPAP MALZEMESİ TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kadir SEDEFÇİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK Cr Ve Si MİKROALAŞIMLI YENİ NESİL SUPAP MALZEMESİ TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kadir SEDEFÇİ
(506181419)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK

HAZİRAN 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506181419 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kadir SEDEFÇİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "DÜŞÜK Cr Ve Si MİKROALAŞIMLI YENİ NESİL SUPAP MALZEMESİ TASARIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Dr. Öğr. Üyesi Fatma BAYATA Bilgi Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 19 Ağustos 2020
Savunma Tarihi : 21 Temmuz 2020

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımı tamamladığım bu ana kadar mesleki bilgilerini benimle paylaşan, danışmanlığı dahilinde kıymetli zamanını ayırarak sabırla ve büyük bir ilgi ile faydalı olabilmek adına yardımlarını benden esirgemeyen, bir teşekkürden daha fazlasını borçlu olduğum saygı değer hocam Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca çalışmalarımın düzenli yürümesi için sahip olduğu laboratuvar imkanlarını kullanmama müsade eden değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarımda kaynak, yöntem ve bilgisel açıdan bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve bu tezin oluşturulmasında büyük emekleri olan Yük. Müh. M. Emin KONDAKÇI'ya, hem deneysel çalışmalarımda hem de bu çalışmaların karakterizasyon değerlendirmelerinde bana yardımcı olan Yük. Müh. Cem KINCAL'a

Yanımda olarak değerli desteklerini esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım Elbruz KUNEŞKO ve Hasan ALAN'a

Gerek bu tez kapsamında gerek diğer çalışmalarımda her zaman bana yardımcı olan ve kıymetli tecrübelerini benden esirgemeyen ustalarım Fatih AKBULUT ve İsmet ÇAKIR'a

Son olarak, maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ailem Fahriye SEDEFÇİ, Halil SEDEFÇİ, Zeynep SEDEFÇİ ve Beyza BAKKAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2020

Kadir SEDEFÇİ
(Metalurji ve Malzeme Mühenisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……. vii
İÇİNDEKİLER ix
KISALTMALAR..... xi
SEMBOLLER xiii
ÇİZELGE LİSTESİ xv
ŞEKİL LİSTESİ xvii
ÖZET……. xix
SUMMARY xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
1.1 Giriş 1
1.2 Çalışmanın Amacı 2
2. İÇTEN YANMALI MOTORLAR VE SUPAPLAR..... 3
2.1 Supaplar..... 5
2.1.1 Emme supapları..... 6
2.1.2 Egzoz supapları 6
2.1.3 Tek malzemeli supaplar 6
2.1.4 Çift malzemeli supaplar 6
2.2 Supap Kısımları ve Diğer Supap Elemanları 7
2.2.1 Supap kafası 7
2.2.2 Supap sapı 7
2.2.3 Supap yatağı 8
2.2.4 Supap kılavuzu 9
2.3 Supap Çelikleri 9
2.3.1 Ferritik supap çelikleri 9
2.3.2 Östenitik supap çelikleri..... 10
2.3.3 Yüksek nikel içeren supap çelikleri 10
2.4 Mukavemetlendirme Mekanizmaları 10
2.4.1 Martenzitik dönüşüm ve termperleme 11
3. TERMODİNAMİK YAKLAŞIM 15
3.1 Giriş 15
3.2 CALPHAD Yöntemi 16
3.3 Termodinamik Hesaplamalar 18
3.4 Yüksek Sıcaklıkta Okidasyon 22
3.4.1 Termodinamik açıklama 22
3.4.2 Oksit oluşumunun kinetiği 24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 27
4.1 Döküm İşlemi 28
4.2 Normalizasyon İşlemi 29
4.3 Su Verme İşlemi..... 30
4.4 Isıl İşlem..... 31

4.5 Sertlik Ölçümü 31
4.6 Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü 32
4.7 Termogravimetri ve DSC Analizi 33
4.8 Çekme Deneyi 34
5. DENEYSEL SONUÇLAR 35
5.1 Sertlik Analiz Sonuçları 40
5.2 Çekme Analiz Sonuçları 41
5.3 Termal Genleşme Katsayısı Analizi 42
5.4 TG/DSC Analiz Sonuçları 47
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 53
7. GELECEK ÇALIŞMALAR 55
KAYNAKLAR 57
ÖZGEÇMİŞ 59

KISALTMALAR

SER	**:** Stable Element References
CALPHAD	**:** Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
TG	**:** Termogravimetri
DSC	**:** Differential Scanning Calorimetry

SEMBOLLER

μ	**:** Kimyasal Potansiyel
γ	**:** Östenit Fazı
G	**:** Gibbs Serbest Enerjisi
S	**:** Entalpi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Numune setlerine ait % ağırlıkça kimyasal bileşimler. **27**
Çizelge 5.1 : Üretilen kompozisyonların TG sonuçları **51**
Çizelge 5.2 : Üretilen kompoziyonlara ait ölçülen A_1 sıcaklıkları **52**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Supap kısımları ve motor içerisindeki konumu..... **5**
Şekil 3.1 : CALPHAD Metodunun şematik gösterimi **17**
Şekil 3.2 : 1. kompozisyona ait faz diyagramı..... **18**
Şekil 3.3 : 2. kompozisyona ait faz diyagramı..... **19**
Şekil 3.4 : 3. kompozisyona ait faz diyagramı..... **19**
Şekil 3.5 : 4. kompozisyona ait faz diyagramı..... **20**
Şekil 3.6 : 5. kompozisyona ait faz diyagramı..... **20**
Şekil 3.7 : 6. kompozisyona ait faz diyagramı..... **21**
Şekil 3.8 : 7. kompozisyona ait faz diyagramı..... **21**
Şekil 3.9 : 8. kompozisyona ait faz diyagramı..... **22**
Şekil 3.10 : Elingham Diyagramı **24**
Şekil 3.11 : Farklı oksit büyüme rejimlerine ait şematik gösterim..... **25**
Şekil 3.12 : Wagner'in taşınım prosesi için teorisinin şematik gösterimi. **26**
Şekil 4.1 : Silindirik çubuklara ait kalıp. **29**
Şekil 4.2 : Döküm sonrası çubuk ve çekme çubuğu numuneler..... **29**
Şekil 4.3 : Atmosfer kontrollü fırın **30**
Şekil 4.4 : Split fırın..... **31**
Şekil 4.5 : Sertlik cihazı "Zwick Roell ZHR" **32**
Şekil 4.6 : Dilatometre "Netzsch DIL 402"..... **33**
Şekil 4.7 : STA Cihazı "Netzsch STA 449" **34**
Şekil 5.1 : Cr8Si3'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **36**
Şekil 5.2 : Cr8Si13'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **36**
Şekil 5.3 : Cr8Si13V2'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **37**
Şekil 5.4 : Cr8Si3Ni20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **37**
Şekil 5.5 : Cr8Si13Ni20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **38**
Şekil 5.6 : Cr16Si17'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **38**
Şekil 5.7 : Cr16Si17V3'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **39**
Şekil 5.8 : Cr22Si20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem..... **39**
Şekil 5.9 : Farklı kompozisyonlara ve ısıl işlem sıcaklıklarına ait temper eğrileri grafiği..... **40**
Şekil 5.10 : Isıl işlem sıcaklıklarına göre çekne dayanımları..... **41**
Şekil 5.11 : Cr8Si3 numunesine ait dilatometri analizi..... **43**
Şekil 5.12 : Cr8Si13 numunesine ait dilatometri analizi..... **43**

Şekil 5.13 : Cr8Si13V2 numunesine ait dilatometri analizi. **44**
Şekil 5.14 : Cr8Si3Ni20 numuneine ait dilatometri analizi. **44**
Şekil 5.15 : Cr8Si13Ni20 numunesine ait dilatometri analizi. **45**
Şekil 5.16 : Cr16Si17 numunesine ait dilatometri analizi. **45**
Şekil 5.17 : Cr16Si17V3 numunesine ait dilatometri analizi. **46**
Şekil 5.18 : Cr22Si20 numunesine ait dilatometri analizi. **46**
Şekil 5.19 : Cr8Si3 numunesine ait TG ve DSC analizi. **47**
Şekil 5.20 : Cr8Si13 numunesine ait TG ve DSC analizi. **48**
Şekil 5.21 : Cr8Si13V2 numunesine ait TG ve DSC analizi. **48**
Şekil 5.22 : Cr8Si3Ni20 numunesine ait TG ve DSC analizi. **49**
Şekil 5.23 : Cr8Si13Ni20 numunesine ait TG ve DSC analizi. **49**
Şekil 5.24 : Cr16Si17 numunesine ait TG ve DSC analizi. **50**
Şekil 5.25 : Cr16Si17V3 numunesine ait TG ve DSC analizi. **50**
Şekil 5.26 : Cr22Si20 numunesine ait TG ve DSC analizi. **51**

DÜŞÜK Cr Ve Si MİKROALAŞIMLI YENİ NESİL SUPAP MALZEMESİ TASARIMI

ÖZET

İçten yanmalı motorlar, günümüzde halen önemini korumaktadır. Farklı kullanım amaçları için üretilen çeşitli motor tiplerinde farklı konseptler ve dizaynlar kullanılır. İçten yanmalı motorlar için güç üretimi ve aktarımı en önemli husustur. Optimum bir şekilde güç üretimi gerçekleştierbilmek için motora giren ve çıkan gaz akışının sorunsuz bir şekilde yürütülmesi gerekmektedir. Supaplar hemen hemen bütün içten yanmalı motor tiplerinde bulunur ve motorun yanma işlevini sorunsuz ve daha verimli bir hale getirmek için kullanılan malzemelerdir.

İhtiyaca ve tasarıma göre çeşitlilik gösteren supaplar genellikle metalik malzemelerden özellikle de yüksek alaşımlı çeliklerden üretilir. Bunun sebebi supapların çalışma koşullarında genellikle yüksek sıcaklıklara maruz kalması ve bu sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruyabilmesi gerekliliğidir. Bilindiği üzere aşınma direnci, sertlik, mukavemet ve yorulma direnci gibi supaplar için önemli olan bazı mekanik özellikler, yüksek sıcaklık ile beraber düşer. Bu nedenle supap malzemesi seçimi yapılırken yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikler göz önüne alınarak seçim yapılmalıdır.

Supaplar kullanım yerlerine göre ikiye ayrılır; emme ve egzoz supapları. Emme supapları motorun içine temiz hava girişini sağlar. Dışarıdan alınan temiz hava ile olan teması sebebi ile emme supapları nispeten daha düşük çalışma sıcaklıklarında görev yaparlar. Emme supapları genellikle yaklaşık 500°C sıcaklıkta görev yaparlar. Egzoz supapları ise yanma sonucunda oluşan gazlara maruz kaldığından, emme supaplarına göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. Genellikle egzoz supaplarının çalışma aralığı yaklaşık 700°C'dir. Bu sebepten emme ve egzoz supapları için farklı malzemeler kullanılabilir.

Yaygın olarak kullanılan supap malzemeleri genellikle yüksek alaşımlı çeliklerdir. Örnek vermek gerekirse, şu an piyasada supap malzemesi olarak en yaygın kullanılan malzeme X45CrSi9-3 yüksek alaşımlı çeliğidir. Bu malzeme içerisinde ağırlıkça %9 Cr ve %3 Si barındırır. Fakat kullanılan yüksek alaşım elementleri sebebi ile maliyetler artmaktadır. Bu çalışma doğrultusunda içten yanmalı motorlarda kullanılmak üzere daha az maliyete sahip bir supap malzemesi üretimi amaçlanmıştır.

Hâlihazırda kullanılan supap malzemelerinin maliyetini artıran en büyük etmen alaşım elementleri olduğu bilindiğinden, üretilen alaşımın mekanik ve oksidasyon direnci gibi özelliklerini de kaybetmeden çalışma şartlarını karşılayabilmesi adına malzeme üretimi mikroalaşımlama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Böylelikle doğru oranlarda kullanılan alaşım elementleri sayesinde maliyeti çok arttırmadan yüksek performans alınması hedeflenmiştir.

Mikroalaşımlama kullanarak düşük krom, silisyum ve vanadyum elementlerine sahip yeni nesil supap malzemesi tasarımı üzerine çalışılmıştır. Alaşım elementi olarak

kullanılan krom, malzemenin yüzeyinde oluşan spinel fazını oluşturarak oksidasyon direncini arttırırken aynı zamanda mikroyapıda karbür oluşumunu destekleyerek çökelti sertleşmesi ile yapının mukavemetini arttırır. Silisyum ise alaşım elementi olarak kullandığında aynı Cr gibi malzemenin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncini arttırmaya yardımcı olur. Yüzeyde oluşan fayalit fazı, oksijenin malzemeyle olan temasını keserek malzemenin oksidasyon direncini arttırmaya yardımcı olur. Vanadyum da krom gibi yapıda karbür oluşturarak mukavemetin artmasına yardımcı olur. Ayrıca vanadyum ilavesi, malzemelerin yorulmaya karşı olan dirençlerinin artmasını sağlar. Bu alaşım elementlerinin belirli oranlarda yapıya katılması ile maliyeti sınırlı tutarak hem yeterli mekanik özelliklere hem de oksidasyon direncine sahip malzeme geliştirmek mümkündür.

Mikroalaşımlama kullanılarak geliştirilecek malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirebilmek adına temperleme ve martenzitik dönüşümler kullanılacağına karar verildiğinden test edilecek alaşımların bileşimlerine karar verilirken termodinamik hesaplamalardan ve faz diyagramlarından yararlanılmıştır. Kullanılacak malzemenin bileşimine karar verilirken CALPHAD Metodundan yararlanılmış ve Thermo-Calc programı kullanılarak çizilen faz diyagramlarından ve faz geçiş diyagramlarından elde edilen sonuçlar ile sekiz adet farklı kompozisyon belirlenmiştir.

CALHAD Metodundan yararlanılarak, Thermo-Calc program ile modellenen kompozisyonlar döküm ile üretilmiş olup kompozisyonları teyit edebilmek için döküm sonrası parçalara XRF analizi uygulanmıştır. Doğruluğu onaylanan parçalara 24 saat boyunca Azot atmosferi altında normalizasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra, yapıdaki martenzitik dönüşümü sağlayabilmek adına su verme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında yapıda oluşan aşırı gevrekliği düşürebilmek adına numunelere ısıl işlem uygulanmıştır. Optimum ısıl işlem sıcaklığını elde edebilmek ve malzemelerin temper eğrilerini oluşturabilmek adına 300, 400, 500, 600 ve 700°C'de ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlemden sonra parçaların mikroyapıları, sertlikleri, çekme mukavemetleri, termal genleşme katsayıları, termogravimetrik ve diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri incelenmiştir. Dilatometre yardımıyla alınan termal genleşme katsayısı grafiğindeki değişim ve DSC sinyalindeki pik değerleri ile ölçülen faz geçiş sıcaklıkları ile kompozisyonu belirlemek adına Thermo-Calc programı vasıtasıyla çizilen faz diyagramları arasında karşılaştırma yapılmıştır ve üretilen malzemelerin A_1 geçiş sıcaklıkları bulunmuştur. Bu sayede, yapılmış olan hesaplamalı termodinamiksel yaklaşımın doğruluğu teyit edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda sertlik testlerinin çıktısı olarak sistematik bir şekilde arttırılan Cr ve Si alaşım elementlerinin, malzemenin özellikle yüksek sıcaklıklardaki sertlik değerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Çekme deneyleri sonucunda ise yine sistematik şekilde arttırılan Cr ve Si miktarları ile malzemenin çekme dayanımları arttırılmıştır. Ek olarak Va alaşım elementinin yapıya katılması ile yüksek sıcaklıklarda stabil kalabilen vanadyum karbür yapılar sayesinde yüksek ısıl işlem sıcaklıklarına rağmen çekme dayanımında büyük düşüşlerin önüne geçildiği görülmektedir. Supap malzemeleri için önemli olan bir diğer parametre olan termal genleşme katsayılarında bir miktar iyileşme sağlanmıştır. Son olarak termogravimetrik analiz ölçümleri sonucunda malzemede oluşan oksidasyon tabakasının inceldiği yani oksidasyon direncinin arttırıldığı görülmektedir.

Çalışmanın çıktıları göz önünde bulundurulduğunda, hesaplamalı termodinamik yöntemler ile malzeme tasarımının iç içe geçmiş ve birbirlerini destekleyen önemli iki branş oldukları görülmektedir.

DESIGN OF NEW GENERATION VALVE MATERIAL WITH LOW CHROME AND SILICIUM MICRO ALLOYS

SUMMARY

Internal combustion engines are still important today. Different concepts and designs are used in various engine types produced for different purposes of usage. Power generation and powertrain are the most important processes for internal combustion engine vehicles. In order to produce power in an optimal way, the flow of gas entering and leaving the engine must be carried out smoothly. Valves exist in almost all types of internal combustion engines and are components used to make the combustion function of the engine smooth and more efficient.

Valves, which vary depending on the needs and designs of the engines, are generally produced from metallic materials, especially high alloy steels. This is due to the fact that the valves are generally exposed to high temperatures in operating conditions and that they can maintain their mechanical properties at these temperatures.

As it is known, some mechanical properties important for valves, such as abrasion resistance; hardness; strength; and fatigue resistance, decrease with higher temperature. For this reason, when selecting valve material, selection should be made by considering the mechanical properties at high temperature.

Valves are divided into two according to their places of use; intake and exhaust valves. Intake valves allow fresh air to enter the engine. Due to its contact with fresh air, the intake valves operate at relatively low temperatures. Intake valves usually operate at a temperature of approximately 500°C. Exhaust valves, on the other hand, operate at higher temperatures compared to the intake valves, as they are exposed to gases produced by combustion in the cyclinders. The typical operating temperature range of the exhaust valves is approximately 700°C. For this reason, different materials can be used for intake and exhaust valves.

Commonly used valve materials are high alloy steels. For example, the most widely used material currently on the market as valve material is X45CrSi9-3 high alloy steel. This material contains 9% Cr and 3% Si by weight. However, production costs increase as the proportion of alloying elements used increase as well. In line with this, it is aimed in this study to produce a lower cost valve material to be used in internal combustion engines.

Since it is known that alloy elements are the most important factors increasing the cost of valve materials currently used, material production is carried out by microalloying method in order to meet the working conditions without losing its properties such as mechanical and oxidation resistance. Therefore, it is aimed to get high performance without increasing the cost as a result of the use of alloy elements in right proportions.

A new generation valve material design with low chromium, silicon and vanadium elements is studied using microalloying. The use of chrome as an alloying element increases the oxidation resistance by forming the spinel phase on the surface of the

material, while at the same time, increases the strength of the structure by hardening the precipitate by supporting the carbide formation in the microstructure. Silicon, on the other hand, helps to increase the high temperature oxidation resistance of the material similar to Cr when it is used as an alloying element. Fayalite phase formed on the surface helps to increase the oxidation resistance of the material by blocking the contact of oxygen with the material. Vanadium also helps to increase the strength by creating carbide as chrome. Moreover, the addition of vanadium increases the resistance of materials to fatigue strength. By adding these alloying elements to the structure in certain proportions, it is possible to develop materials with sufficient mechanical properties and oxidation resistance while keeping the cost limited.

Since it was decided to use tempering and martensitic transformations in order to improve the mechanical properties of the material to be developed using microalloying, thermodynamic calculations and phase diagrams were used when deciding on the compositions of the alloys to be tested. While deciding on the composition of the material to be used, the CALPHAD Method was used and eight different compositions were determined with the results obtained from the phase diagrams and phase transition diagrams are drawn using the Thermo-Calc program.

Using the CALHAD Method, the compositions modeled with the Thermo-Calc program were produced by casting and XRF analysis was applied to the parts after casting to confirm the compositions. The parts that have been approved for accuracy are normalized under Nitrogen atmosphere for 24 hours. Then, in order to achieve martensitic transformation in the structure, it was subjected to quenching. After this process, heat treatment was applied to the samples in order to reduce excessive brittleness in the structure. In order to obtain the optimum heat treatment temperature and to create the temper curves of the materials, heat treatment at 200,300, 400, 500, 600 and 700°C was applied. After this process, microstructures, hardness, tensile strengths, thermal expansion coefficients, thermogravimetric and differential scanning calorimetry analyzes of the parts were examined. In order to determine the composition with the change in the thermal expansion coefficient graph taken with the help of the dilatometer and the peak transition temperatures measured by the peak values in the DSC signal, the phase diagrams drawn through the Thermo-Calc program were found and the A_1 transition temperatures of the produced materials were found. In this way, the accuracy of the computational thermodynamic approach made was confirmed. Moreover, mechanical and thermal tests are performed to the X45CrSi9-3 steel, which is mostly used valve material, in order to make comparison.

As a result of the study, it has been observed that Cr and Si alloying elements, which are systematically increased as the output of hardness tests, increase the hardness value of the material especially at high temperatures. The tensile strength of the material was increased with the amount of Cr and Si, which were also systematically increased as a result of tensile tests. Further, with the addition of Va alloying element to the structure, vanadium carbides, which can remain stable at high temperatures, show great reduction in tensile strength loss despite high heat treatment temperatures. Some improvement in thermal expansion coefficients, another important parameter for valve materials, has been achieved. Finally, as a result of thermogravimetric analysis measurements, it is seen that the oxidation layer formed in the material is thinned, that is, the oxidation resistance is increased.

Considering the outcomes of the study, it is seen that computational thermodynamic methods and material design are two important branches that are intertwined and support each other.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1 Giriş

Bir motorun geliştirme aşamasında, tasarımcı maksimum verimlilik ve dayanıklılık elde etmek için supap dizisi tasarımına dikkat etmelidir. Motorun hava pompası olarak kabul edildiği düşünülürse, optimum tasarıma duyulan ihtiyaç daha belirgin hale gelmektedir Tatmin edici performansta, yükün silindire minimum kayıpla taşınmasını ve boşaltılmasını gerektirmektedir. Buna ek olarak, sıkıştırma ve genleşme işlemleri gerçekleştirilirken yükün silindir içinde etkili bir şekilde sıkıştırılması beklenmektedir. Supaplar gaz akışını kontrol ettiğinden supap boyutu, zamanlama ve üst üste binme gibi faktörler hacimsel verimliliği etkilemektedir. Ayrıca supaplar motor servis gereksinimlerini karşılayacak kadar da dayanıklı olmalıdır [1].

Supap üreticileri, supap kalitesini ve ömrünü arttırmak için sürekli olarak motor üreticileri ile birlikte çalışmaktadır. Malzeme, tasarım ve yapıdaki birçok değişiklik motor supabını ve motor performansını büyük ölçüde geliştirmiştir. Bununla birlikte, bu değişiklikler rekabetçi dünya pazarında sürekli artan performans gereklilikleri nedeniyle motor supaplarına yapılan taleplere ayak uydurmakta zorluk çekmektedir [2].

Değişen motor dizaynları, yakıt türleri ve regülasyonlarla birlikte supap dizaynları ve malzemeleri de zamanla değişiklik göstermiştir. Bu değişikliklerden biri de supapların malzeme ve dizaynlarının emme ve egzoz suplarında farklılık göstermesidir.

Egzoz veya emme supabı, dizel motorun çok önemli bileşenleridir ve motor silindirlerine giren ya da çıkan gazların akışını kontrol etmektedir. Giriş supapları açık olduğunda hava silindire akmaktadır. Yanma işlemi, emme supapları kapandıktan sonra silindir içerisinde gerçekleşmektedir. Egzoz supapları yanma işlemi sona erdiğinde açılmakta ve yanmış gazlar silindirden dışarı akmaktadır [3].

Pistonlu bir içten yanmalı motorun emme supabı aracılığıyla akış davranışı, özellikle hacimsel verimliliğini etkilediği için motor performansında önemli bir rol oynamaktadır [4].

Egzoz supabı, içten yanmalı motorun temel bileşenlerinden biri olarak adlandırılmaktadır çünkü yanma odasındaki yakıtın yanma işleminden sonra üretilen egzoz gazlarını dışarı atmak için yol sağlamaktadır. Egzoz supabının yanlış tasarımı söz konusu ise egzoz supabı amaçlanan işlevini yerine getirmeden önce başarısız olmakta ve bu nedenle bir sonraki darbede temiz hava yerine egzoz dumanlarıyla karışım gerçekleşmektedir. Bu, uygun yanma için yetersiz olabilmekte ve kötü çalışma koşullarına yol açmaktadır. Emme supapları neredeyse temiz hava ile soğutulduğundan, yüksek sıcaklıkta yanmış gazlarla temas eden egzoz supaplarına nazaran daha düşük sıcaklıklara maruz kalmaktadır [5].

1.2 Çalışmanın Amacı

İçten yanmalı motorların önemli elemanlarından biri olan emme supapları için yeni malzemeler denenmeye ve kullanılmaya devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında da egzoz supaplarına nazaran daha düşük çalışma sıcaklıklarına sahip olan emme supaplarında kullanılmak üzere piyasada hâlihazırda kullanılan malzemelerden daha ekonomik yeni bir alaşım üretilmeye çalışılmıştır. Bunu gerçekleştirebilmek adına CALPHAD Metodu kullanılarak önce bilgisayar destekli bir yazılım olan Thermo-Calc programından yararlanılarak sekiz adet farklı kimyasal bileşime sahip numune termodinamik olarak modellenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda amaca uygun kompozisyonlar elde edilebilmek için kompozisyonların dökümü gerçekleştirilmiştir. İleriki aşamalarda gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri sonucunda yeterli mekanik (sertlik, çekme dayanımı, aşınma dayanımı) ve termal (termal genleşme, oksidasyon direnci, ısıl iletim) kriterleri sağlamayı başaran, emme supaplarında kullanılmak üzere yeni bir alaşım üretmek amaçlanmıştır.

2. İÇTEN YANMALI MOTORLAR VE SUPAPLAR

İçten yanmalı motorların amacı, yakıtta bulunan kimyasal enerjiden mekanik güç üretmektir. İçten yanmalı motorlarda, dıştan yanmalı motorlardan farklı olarak üretilen bu enerji motorun içinde bulunan yakıtı yakarak veya oksitleyerek serbest bırakılmaktadır. Yanmadan önce yakıt-hava karışımı ve yanmadan sonra yanmış ürünler çalışma sıvılarıdır. İstenen güç çıkışını sağlayan iş transferleri, doğrudan bu çalışma sıvıları ile motorun mekanik bileşenleri arasında gerçekleşmektedir. İçten yanmalı motorlar, kıvılcımla ateşlemeli motorlar (SI) (bazen Otto çevrimi veya benzinli motorlar) ve sıkıştırma ateşlemeli motorlar (CI) ve ayrıca dizel motorlardır. Sadelik, sağlamlık, yüksek güç / ağırlık oranı, verimlilik ve düşük maliyet sebebiyle, bu iki motor türü ulaşım (kara, deniz ve hava) ve elektrik üretiminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Yanma, bu motorların iş üreten kısmının içinde gerçekleşmekte bu da tasarımlarını ve çalışma özelliklerini diğer motor türlerinden temel olarak farklı kılmaktadır [6].

Güç üreten motorlar insanlığa iki buçuk asırdır hizmet vermektedir. İlk 150 yıl boyunca buhara dönüştürülen su, yakıt yakılarak üretilen yanma gazları ile birlikte iş üreten silindir içinde piston genişletici arasına yerleştirilmiştir. İçten yanmalı motor 1860'lı yıllara kadar pratik bir gerçeklik haline gelmemiştir. Ticari kullanım için geliştirilen ilk motorlar, atmosfer basıncında kömür-gaz- hava karışımlarını kullanmakla beraber J. J. E. Lenoir (1822–1900) bu tip ilk pazarlanabilir motoru geliştirmiştir. Geliştirilen bu motorda prensip olarak yakıtın yanmasından önce yakıt ve yanma gazlarının sıkıştırılması adımı bulunmamaktadır. Piston strokunun ilk yarısında silindire gaz ve hava çekilmiştir. Yük daha sonra bir kıvılcım ile ateşlenmiş ardından basıncın artmasıyla birlikte yanmış gazlar daha sonra strokun ikinci yarısı için pistona güç vermiştir. Döngü bir egzoz stroku ile tamamlanmıştır. Bu motorların 5000 tanesi 1860-1865 yılları arasında altı beygir gücüne kadar üretilmiştir. Verimlilik oranı bu motorlarda en iyi %5 olarak yakalanmıştır [6].

Daha başarılı bir çalışma ise, 1867 yılında Nicolaus A. Otto (1832-1891) ve Eugen Langen tarafından sunulan atmosferik bir motor çalışmasıdır. Bu atmosferik motor

serbest bir piston ve raf tertibatını hızlandırmak için yakıt-hava yükünün dışa doğru strokta erken yanmasından kaynaklanan basınç artışını kullanılmıştır. Böylece momentumu silindirde oluşan bir vakum üretmektedir. Atmosfer basıncı daha sonrasında bir silindir kavramasından çıkış miline geçecek şekilde pistonu içeri itmektedir. Yaklaşık 5000 adet üretilen bu motorlarda %11'e varan termal verim elde edilmiştir.

Bu motorun düşük ısıl verim ve büyük boyutla birlikte ağırlıktaki eksikliklerinin üstesinden gelmek için Nicolaus A. Otto, dört pistonlu stroklu bir motor çevrimi önermiştir. Bir emme stroku, ardından ateşlemeden önce bir sıkıştırma stroku, devamında krank miline işin yapıldığı bir genleşme veya güç stroku son olarak ise bir egzoz stroku oluşturmuştur. Ayrıca, uygulamada başarılamamasına rağmen tabakalı şarj indüksiyon sisteminin kullanılmasını önermiştir. Nicolaus A. Otto'nun prototip dört zamanlı motoru ilk kez 1876'da çalıştırılmıştır. Bu içten yanmalı motor endüstrisini etkili bir şekilde kuran atılım olarak bilinmektedir. 1890 yılında bu motorların yaklaşık 50.000 tanesi Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde satılmıştır [6].

1892 yılında Alman mühendis Rudolf Diesel (1858–1913) çalışmasının patentinde yeni bir içten yanmalı motor tasarlamıştır. Sıkıştırma sistemi ile üretilen silindir içerisindeki yüksek sıcaklıkta bulunan havaya sıvı yakıt enjekte ederek yanmayı başlatma konsepti ile birlikte mevcut diğer içten yanmalı motorlara göre verimliliğin iki katına çıkmasına izin verilmiştir. Patlama veya vuruntu olmadan çok daha büyük sıkıştırma ve genişleme oranları artık mümkün hale gelmiştir. Rudolf Diesel'in çalışmalarıyla birlikte M.A.N.'ın desteğiyle de işlevsel bir motor geliştirmek yaklaşık 5 yıl sürmüştür.

Belki de daha az temel olmasıyla birlikte, sürekli genişleyen içten yanmalı motor pazarları için önemli olan motor gelişmeleri o zamandan beri devam etmektedir. Her zaman standart pistonlu, biyel kolu ve krank mili düzenlemesinden farklı motor geometrilerine ilgi duyulacak hale gelmiştir. Özellikle döner içten yanmalı motorlar için bu talep fazlasıyla bulunmaktadır. Yıllar boyunca çok çeşitli deneysel döner motorlar önerilmiş olsa da, ilk pratik döner içten yanmalı motor olan Wankel motoru 1957 yılına kadar başarılı bir şekilde test edilmemiştir. Yıllar süren araştırma ve geliştirme ile evrimleşip yenilik kazanan bu Wankel motoru, Alman mucit Felix Wankel'in tasarımıdır. Wankel motoru niş pazarlarda kullanılmasına rağmen kompakt

halde olması ve daha düzgün çalışma avantajlarına rağmen yüksek üretim maliyetini aşmak için sarf edilen çalışmalar yeterli olmamıştır.

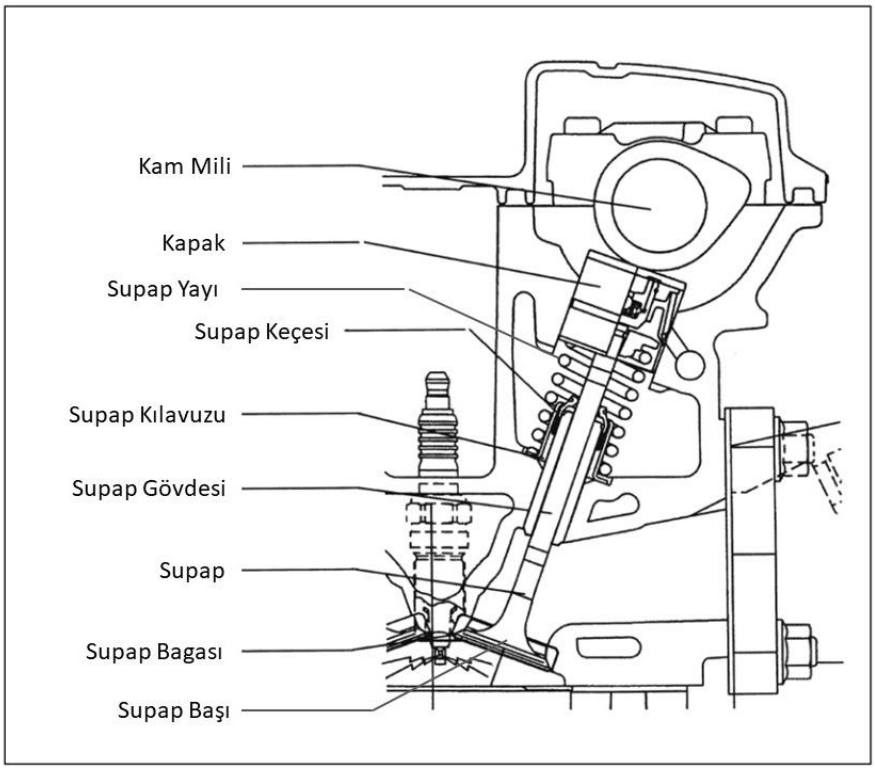
2.1 Supaplar

Emme ve egzoz supapları, gaz akış portlarını bloke etmek ve içten yanmalı motorlarda gaz değişimini kontrol etmek için kullanılan hassas motor bileşenleridir. Silindir içindeki çalışma alanını manifoldlara karşı yalıtmak için tasarlanmıştır.

Emme supapları, içeri alınan hava ve supap yatağı arasındaki termal iletim sayesinde çok yüksek sıcaklıklara maruz kalmamaktadırlar. Fakat egzoz supapları zorlu termal yüklemeler ve kimyasal korozyona maruz kalmaktadırlar [7].

Bu iki tip supap, işlevsellikleriyle eşleşen farklı malzemeler kullanılarak üretilir. Bir motorun hizmet ömrü boyunca; supapların çoğu, çok yüksek sıcaklıklarda ve yaklaşık 300 milyon çalışma döngüsü gerçekleştireceği varsayılabilmektedir.

Genellikle supaplar çalışma yerlerine ve malzemelerine göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar çalışma yerlerine göre; emme ve egzoz supapları; malzemelerine göre; tek malzemeli (monometalik) ve çift malzemeli (bimetalik) supaplardır. Bir supabın motor içindeki konumu ve genel olarak oluştuğu kısımlar Şekil 1.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Supap kısımları ve motor içerisindeki konumu.

2.1.1 Emme supapları

Emme supabı, pistonun içine giren temiz havanın geçişini sağlar. İçeri giren temiz hava ekzost gazlarına nazaran daha soğuk olduğu için bu tip supapların maruz kaldıkları sıcaklıklar daha düşüktür, yaklaşık olarak 500°C [8]. Farklı isterilerden dolayı supap üreticileri ve otomobil firmaları emme ve ekzost supapları için farklı malzemeler tercih edebilirler veya aynı malzemeden üretilen supaplara farklı ısıl işlemler uygulayabilmektedirler.

2.1.2 Egzoz supapları

Egzoz supaplarının çalışma sıcaklıkları, emme supaplarına göre daha yüksektir. Bunun sebebi pistonun içinde yanan gazın dışarıya atılırken bu supapla etkileşime geçmesidir. Ekzost supaplarının yüzeylerinde sıcaklık 800 dereceye kadar çıkabilir [8].

Ekzoz gazlarına maruz kaldıkları ve daha yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için oksitlenmeye daha yatkındırlar.

2.1.3 Tek malzemeli supaplar

Tek malzemeli (monometalik) supaplar, sıcak ekstrüzyon işleminde veya friksiyon (upset) presleri ile üretilebilmektedir. Sıcak ekstrüzyon işlemindeki başlangıç noktası, çapı son disk çapının yaklaşık üçte ikisi olan bir çubuk kesitidir; uzunluğu imal edilecek işlenmemiş malzemenin (kütüğün) hacmine karşılık gelmektedir. Bu çubuk, iki dövme adımı ile işlenmemiş malzemeyi (kütüğü) yapmak için ısıtılır ardından yeniden şekillendirilebilmektedir.

Friksiyon ile presleme işlemi sırasında, çapı nihai supap gövdesi çapından biraz daha büyük olan bir çubuk bölümü önce uç kısmından ısıtılmaktadır; ardından çubuk bir armut oluşturmak üzere ileri doğru itilmekte, daha sonra supap kafasını oluşturmak için bir kalıpta yeniden şekillendirilmektedir [6].

2.1.4 Çift malzemeli supaplar

Bimetalik supaplar, her biri supap gövdesi ve supap kafasının ihtiyaçlarına tam olarak uyan ideal malzeme kombinasyonuna imkân sağlar. Burada yine yukarıda tarif edilen işlemde yapılan daha sonrasında ise sürtünme kaynağı ile gövdeye tutturulan ısı yardımıyla yeniden oluşturulmuş bir kafa temelinde çalışmaktadır.

Normalde tercih edilen malzeme çiftleri; kafa için X53CrMnNiN219, X50CrMnNiNb219, X60CrMnMoVNbN2110 ve NiCr20TiAl; gövde için ise X45CrSi93'tür.

Kaynak dikişinin supap gövdesi boyunca bir noktaya konumlandırılması uygun görülmektedir iyi olur, böylelikle supap kapatıldığında diki, supap kaldırma strokunun yarısı kadar veya süpürme omzunun yaklaşık 6 mm yukarısında kılavuzun içinde konumlanmaktadır. Burada imalat teknolojisi göz önünde bulundurularak, kafanın üzerindeki silindirik bölümün uzunluğunun gövde çapının en az 1.5 katı olmasını sağlamak gerekmektedir. Bimetalik supaplar için yataklar sert zeminlidir [5].

2.2 Supap Kısımları ve Diğer Supap Elemanları

Genel olarak içten yanmalı motorlarda bulunan supapları dört ana kısımda incelemek mümkündür. Bunlar; supap kafası, supap sapı, supap yatağı ve supap kılavuzudur. Diğerlerinden farklı olarak supap kılavuzu, supapın bir parçası değildir fakat supabın doğru bir şekilde çalışmasını sağlayan çok önemli bir parçadır.

2.2.1 Supap kafası

Toplam disk yüksekliği yanma basıncıve ortalama supap bileşeni sıcaklığına bağlıdır. Bu yükseklik sonlu elemanlar analizi ile belirlenmektedir. Uygulamalar, supap kafası çapının %7 ile %10'u kadar bir yüksekliğin yaygın olduğunu göstermiştir.

Diskin kenarının kalınlığı supap kafasının direngenliğini belirlemekte ve supap yatağı (yuvası) açısı sayesinde koordine edilmektedir. 45°'de toplam disk yüksekliğinin yaklaşık %50'si, 30°' de toplam disk yüksekliğinin yaklaşık % 55-60'ı kadardır.

Supap yatağı açısı genellikle 45°'dir. Bununla birlikte, 30° ve 20° yuva açıları supap yatağı aşınmasını azaltmak için de seçilebilmektedir. Gazla çalışan motorlarda küçük yatak açıları tercih edilmektedir. Üretim teknolojisi, supap yatağı açısı ile supap yüzey açısı arasında en az 5° fark gerektirir [6].

2.2.2 Supap sapı

Supap sapı, supabı kılavuzunun içine yönlendirmek için kullanılmaktadır. Konik tutucu yardımıyla eşleşmek için sağlanan birinci tutucu yuvası ile süpürme omzu veya kafanın arkasındaki içbükey alana geçişiyle tanımlanır.

Uçtaki gaz oluşumunu gaz portuna doğru sınırlamak için gövde çapını daraltarak bir süpürme omuzu yapılmaktadır. Supap kapalı olduğunda bu omuz supap kaldırma strokunun yaklaşık yarısı kadar supap kılavuzunun içinde olması gerekmektedir.

Supap kapanma fazı sırasında silindir kapağı bükülmesi veya merkez hatlarının birbirine uymaması sebebiyle bükülme meydana gelirse, kaynak dikişinin supap kılavuzunun içinde olması arzu edilir. Bu nedenle bimetalik supaplar için sürtünme kaynak dikişi supap kılavuzu içinde en az yarım strok uzunluğuna uygulanmaktadır.

Tribolojik duruma bağlı olarak krom kaplama veya nitrürleme kullanarak supap sapı yüzeyini aşınmaya karşı korunması gerekmektedir. Supap sapı çapı ile supap diski çapı arasında belirli bir oran bulunmaktadır. Emme supapları için disk/gövde oranı 6:1'dir; egzoz supapları için ise bu oran 5.5:1'dir.

Supap gövdesi silindirik şekildedir. Sıcaklık gradyanına bağlı olarak genleşme değişimlerini dikkate almak için supap gövdesi gövdenin uzunluğuna ve çapına bağlı olarak 10-15 μm arasında konikleştirilebilmektedir.

2.2.3 Supap yatağı

Egzoz supabı yatağı (yuvası), ısı ve korozyondan büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle özel alaşımlarla yüzeyleri sertleştirilir. Seçilen malzeme nedeniyle normalde martenzitik sertleştirme işlemi kullanılmasına rağmen yüzey sertleştirme işlemi emme supabı için de uygulanmaktadır. Yüzey sertleştirmesi, aşınmayı azaltmak ve sızdırmazlık etkisini arttırmak için kullanılabilmektedir. Supaplar için bu sertleştirme uygulamasında aşağıdaki aşamalar uygulanmaktadır:

- Çubuk formundaki sert dolgu malzemesinin eritildiği ve bir oksi asetilen alev vasıtasıyla uygulandığı füzyon kaynağı.
- Toz haline getirilmiş sert dolgu malzemesinin bir plazma arkı içinde eritildiği ve iş parçasına uygulandığı elektriksel PTA işlemi (plazma ile aktarılan ark).

Bu sert dolgu teknikleri, çift malzemeli (bimetalik) supaplar ve bazen de tek malzemeli (monometalik) supaplar için kullanılmaktadır. Endüktif olarak sertleştirilmiş supap yatağında, sertlik değerindeki herhangi bir azalmayı kabul edilebilir sınırlar içinde tutmak için supap sıcaklıklarının maksimum 600 ile 700°C'yi aşmaması gerekmektedir.

2.2.4 Supap kılavuzu

Supap kılavuzu supabın supap yuvasında merkezlenmesini ve ısının supap kafasından supap gövdesi ile silindir kapağına dağıtılmasını sağlamaktadır. Bu kılavuz deliği ile supap gövdesi arasında ideal bir açıklık gerektirmektedir. Yetersiz boşluk varsa supap yapışmaya eğilimlidir. Çok fazla boşluk ısı yayılımını engellemektedir. Mümkün olan en küçük supap kılavuzu açıklığına ulaşmak için çaba gösterilmelidir. Ek olarak, supap kılavuzu ucunun egzoz deliğine korumasız çıkmamasını sağlamak gerekmektedir. Aksi takdirde supap kılavuzunun genleşmesi ve bununla birlikte supap kılavuzuna giren yanma artıkları tehlikesi bulunmaktadır. Genel bir kullanım olarak supap kılavuzunun uzunluğu supap uzunluğunun en az %40'ı olmalıdır.

Mükemmel supap çalışmasını sağlamak için supap şaftının merkez çizgileri ile yuva halkası arasındaki ofsetin belirli sınırlar içinde (yeni bir motorda 0,02 ila 0,03 mm) tutulması gerekmektedir. Aşırı yanlış hizalama supap diskinin gövdeye göre büyük miktarda bükülmesine neden olabilmektedir. Bu aşırı yükleme erken arızaya yol açabilir; diğer sonuçlar ise sızıntıların oluşması, zayıf ısı iletimi ve yüksek yağ tüketimi olabilmektedir.

2.3 Supap Çelikleri

Supap malzemeleri, değişen motor ve supap dizayn konseptleri, yeni regülasyonlar ve gelişen malzeme teknolojileri ile birlikte zamanla değişmiş ve aynı zamanda kendini geliştirmiştir. Genellikle supapların üretim malzemeleri üç ana grupta incelenebilir. Bunlar, ferritik martenzitik çelikler, östenitik çelikler ve yüksek nikel içeren çeliklerdir.

2.3.1 Ferritik supap çelikleri

X45CrSi93, mono metalik emme supapları için standart bir malzeme seçimidir ve sadece bimetalik supaplarda gövde malzemesi olarak kullanılmaktadır. X85CrMoV182 bileşiği ise daha yüksek alaşımlı bir çeliktir bununla birlikte termal ve mekanik yüklemenin Cr-Si ikili malzemesinin uygulamada yer almasına izin vermediği durumlarda tercih edilen bir emme supabı malzemesi olarak bilinmektedir [9].

2.3.2 Östenitik supap çelikleri

Östenitik Cr-Mn çeliklerinin supap kullanımında ekonomik bir çözüm olduğu kanıtlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan bir malzeme seçeneği olan ve içi boş kullanımlı supaplar için de klasik bir egzoz supap malzemesi olarak kabul edilen X53CrMnNiN21-9 alaşımıdır.

Dizel motorda yer alan egzoz supabının dayanıklılık gereksinimleri çeşitli demir, nikel ve kobalt esaslı alaşımların kullanımı ile karşılanmaktadır. Demir esaslı östenitik alaşımların bir veya daha fazla fiziksel ve mekanik özellikte eksik olduğu bununla birlikte genel kullanımda geniş bir tasarım güvenlik payı olan bir nikel veya kobalt esaslı süper alaşım değiştirildiği durumlar oluşmaktadır.

Kobalt, tungsten ve nikel gibi stratejik alaşım elementlerinin fiyatındaki önemli artış, süper alaşımların maliyetini de arttırmaktadır. Demir esaslı sistemlerin maliyet etkinliğini korurken yeterli performans sağlamak için geliştirilmiş östenitik alaşımlar üzerine çalışılmaktadır. Bu geliştirme programı sırasında alaşım, önceki supap malzemeleri ile ilişkili olan imalat problemlerine duyarlılığını en aza indirecek şekilde tasarlanmaktadır [9].

2.3.3 Yüksek nikel içeren supap çelikleri

Cr-Mn çeliklerinin termal gereksinimleri karşılamadığı durumlarda, yüksek nikel içeriğine sahip malzemeleri kullanmak yaygın bir durumdur. Maksimum operasyonel güvenilirlik gereken, parçalanma ve korozyona karşı direncin gerektiği durumlarda (havacılık motorlarında, yarış motorlarında, yüksek turbo şarjlı dizel motorlarda ve yakıt olarak ağır yağ kullanıldığı uygulamalarda) tercih edilmektedirler [6].

2.4 Mukavemetlendirme Mekanizmaları

Metalik malzemelerin mukavemetlendirilmesi bir çok şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerden bazıları; alaşım elementi ilavesi, çökelti sertleşmesi, tane boyutu küçültme, deformasyon sertleşmesi, katı eriyik sertleşmesi, martenzitik dönüşüm ve dispersiyon sertleşmesidir [10]. Bu çalışma dahilinde mukavemetlendirme mekanızmalarından mikroalaşımlama (alaşım elementi ilavesi), martenzitik dönüşüm ve çökelti sertleşmesi yötemleri kullanılmıştır.

2.4.1 Martenzitik dönüşüm ve termperleme

Tavlama (temperleme) işlemi sırasında gerçekleşen ana işlemler, martenzitin çökeltilmesi ve yeniden kristalleştirilmesidir. Su verilmiş çelik, yarı kararlı bir yapıya sahiptir. Isınma işlemine maruz kalırsa yapı denge formuna yaklaşmaktadır. Temperleme sırasında meydana gelen işlemler, su verilmiş çeliğin üç ana özelliği tarafından belirlenmektedir. Bunlar; martenzit katı çözeltisinin güçlü süper doygunluğu, kristal kafes kusurların yüksek yoğunluğu (dislokasyonlar, düşük ve geniş açılı tane sınırları, ikizlenmiş ara katmanlar) ve yapıdaki kalıntı östenit varlığıdır.

Çeliklerin tavlanması sırasında gerçekleşen ana işlem, karbür oluşumu ile birlikte martenzitin çökeltilmesidir. Tavlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak martenzitin çökelmesi üç aşama içerebilmektedir. Bunlar; ön çökeltme, ara yarı kararlı karbürlerin çökeltilmesi ve sementitin çökelmesidir. Bu işlemler gerçekleşirken aynı anda kalıntı östenit de çökelebilir.

Martenzitin sahip olduğu yüksek yoğunluktaki dislokasyonlar sebebiyle, alt yapısı (alt strüktür), işlenerek sertleştirilmiş (deforme olmuş) bir metalin alt yapısına benzemektedir. Böylece, tavlama sırasında çokça genleşme ve yeniden kristalleşme gelişebilir.

Karbon çelikleri temperlendiğinde ise östenitte γ’ çözeltisinin aşırı doygunluğu, çeliğin karbon içeriğinde bir artışla görülmektedir. Bu, Ms sıcaklığının düşmesine ve masif martenzitten plaka martenzite geçişine yol açar. Aynı zamanda kalıntı östenit miktarı da artmaktadır.

Karbon segregasyonu, karbon çeliklerinin tavlanması sırasında meydana gelen ilk yapısal değişiklikleri temsil eder. Ayrılmış olan karbon, kafes kusurlarında heterojen olarak veya matris içerisinde homojen olarak çekirdekleşebilir. Ayrılmış karbonun heterojen çekirdeklenmesi su verme sırasında veya hemen sonrasında meydana gelmektedir.

Kafes kusurlarına bağlı olmayan düz homojen karbon atomları kümeleri 1008°C'nin altındaki tavlama sıcaklıklarında oluşur. Oluşumları demir atomlarının önemli ölçüde yer değiştirmesi ve elastik bozulmaların ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Tavlama sıcaklığı arttıkça, kümeler büyür ve bileşimleri Fe_4C'ye yakındır. Bu işlem karbon difüzyonuna bağlıdır. Metastabil e-karbür (Fe_2C) 1008°C'nin üzerinde oluşturulur. Altıgen bir kafese sahiptir ve karbon konsantrasyonu arttığında doğrudan

karbon kümelerinden ortaya çıkmaktadır. Metastabil e-karbür doğrudan çözeltiden çökelebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda e-karbür çok ince (10-100 nm) plakalar veya çubuklar olarak çökelir. Tavlama sıcaklığındaki veya süresindeki artışla, e-karbür parçacıkları daha kaba hale gelir. Bu karbür, minimum% 0.2 C içeren çeliklerde çökelir.

Yüksek martenzit başlangıç (Ms) sıcaklığına sahip çeliklerde, diğer bir deyişle, tüm yapısal çeliklerde martenzit oluşum aralığında su verme sırasında aşırı karbür birikimi ile birlikte martenzitin kısmi çökelmesi gerçekleştirilir. Daha sonra bu çeliklerin kendiliğinden tavlanması su verme sırasında meydana gelir.

Sementit, (Fe_3C) 2508°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta oluşur. Sementit çekirdeklenmesinin iki mekanizması bilinmektedir. İlk olarak, doğrudan aşırı doymuş katı bir α çözeltiden çökelir. Sementit parçacıkları daha az kararlı karbürlerin çözünmesi pahasına büyür. İkincisi, sementit ara karbür kafesinin Fe_3C kafesine dönüştürülmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Tavlama sırasında karbür oluşumunun son aşaması, karbürün topaklaşması ve küreselleşmesidir. Bu süreçler 350 ila 400°C arasında yoğun bir şekilde gelişir. 600°C'nin üzerinde tüm sementit parçacıkları küresel bir şekle sahiptir ve sadece topaklaşmaya maruz kalır.

Temperleme işleminin önemli bir kısmı, karbürlerin birikmesi ile birlikte tutulan östenitin çökelmesine ayrılmıştır. Çökelme, 200 ila 300°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Tavlama sırasında kalıntı östenit alt beynite dönüşmektedir.

Karbür oluşumu sırasında α-fazın karbon konsantrasyonunda olan bir azalma, faz yapısında değişikliklere sebep olmaktadır. Martenzit çökelmesi geleneksel olarak iki aşamaya ayrılabilir. Çökelmenin ilk aşaması 150°C'nin altında gerçekleşir. Bu sıcaklıklarda, karbon atomlarının hareketliliği karbür plakaların oluşumu için yeterlidir. Bununla birlikte, karbür plakaların yüksek karbon konsantrasyonlu çökelmemiş martenzit alanlarından karbon difüzyonu ile büyümeleri yetersizdir. Bu, martenzitin farklı bölgelerinde homojen olmayan bir karbon muhtevasına ve sonuç olarak martenzitin tetragonalitesine göre homojen olmamasına neden olur. Çöktürülmüş karbür olan bölgelerde tetragonalite, çökelmemiş alanlardan daha düşüktür. Farklı karbon konsantrasyonlarına sahip iki katı çözelti bir arada bulunur. Bu nedenle çökelmeye iki fazlı çökelme adı verilir. Martenzitin iki fazlı çökelmesi, ilk

karbon konsantrasyonu ile martenzit içeren alanlarda yeni karbür parçacıklarının birikmesinden kaynaklanmaktadır. Karbür parçacıkları bu aşamada büyüme göstermezler.

Martenzit çökelmesinin ikinci aşamasında (150-300ºC), karbür partiküllerinin yaygın büyümesi nedeniyle α çözeltisi karbon bakımından fakirleşir. Ancak süreç çok yavaş ilerlemektedir. Bu nedenle, çöktürme kinetikleri bir çözeltinin karbon içinde hızlı bir şekilde tükenmesi ile karakterize edilir, yani tavlama sıcaklığı arttıkça zaman aralığı azalma göstermektedir. Daha sonra, katı çözeltinin karbon içinde tükenmesi durur. 300°C'de yaklaşık %0.1 C bir çözelti içerisinde bırakılır. Bu sıcaklığın üzerinde, bir çözeltinin kafesi ile α-Fe'nin kafesi arasında fark saptanmaz. 300°C'nin altında, tetragonallik derecesi (c = a> 1) hala ölçülebilmektedir. 400°C'nin üzerinde bir çözelti fazla karbondan tamamen arındırılır ve martenzitin ferrite dönüşümü tamamlanır.

Temperleme sırasında meydana gelen yapısal değişiklikler çelik özelliklerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bu değişiklikler temperleme sıcaklığına ve zamanına bağlıdırlar. Temperleme sıcaklığı yükseldikçe sertlik değeri azalmaktadır [11].

3. TERMODİNAMİK YAKLAŞIM

3.1 Giriş

Yeni malzemelerin geliştirilmesine yönelik yeni ve zorlu uygulamalar, insan yaşamının kalitesinde kalıcı iyileştirmeler için kritik öneme sahiptir. Geleneksel olarak malzeme bilimi ve mühendisliği daha çok yapı özellikleri ilişkilerine, malzeme özelliklerini ölçmeye ve malzemelerin işlenebilirliğine odaklanmaktadır. Bu pratik yaklaşım son birkaç on yılda hesaplamalı malzeme bilimindeki ilerlemelerden hareketle optimum işlevsellik için malzeme tasarımına doğru değişmektir [12].

Faz diyagramları, birçok bilim adamının ve mühendisin özellikle üçlü ve daha üst düzey sistemlerde bulunan faz diyagramlarını onları anlamadaki karmaşıklık sebebi ile sınırlı sayıda çalışanın uzmanlık alanı olmaktadır [13].

Faz diyagramları genellikle sadece ikili ve üçlü alaşımları belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Doğada bulunan tüm malzemeler neredeyse çok bileşenli oldukları için kullanımları oldukça akademik olarak görülmektedir. CALPHAD yöntemi ile yüksek dereceli özelliklerin, düşük dereceli ikili ve üçlü sistemlerinden ekstrapolasyonuna dayanan bir yöntem sayesinde son derece karmaşık ve aynı zamanda çok bileşenli malzemelerin faz davranışını hesaplamak mümkün olduğundan, bu perspektifi değiştirmektedir [14]. Bu duruma ek olarak, kullanılan yöntem kinetik formalizmlerle birleştirilebilmektedir. Böylece malzemelerin dengeden uzak koşullarda nasıl hareket ettiğini tanıyabilir ve tahmin edebiliriz. Bu durum da metodun önemini arttıran bir başka etmen olarak görülmektedir.

Teorik termodinamik modellerin birçok uygulaması bulunmaktadır. Bu uygulamalar CALPHAD yönteminin temelini oluşturmaktadır. Bu modellerin pratikte uygulanmasına izin veren hesaplama yöntemleri ve yazılımlar olmadan hiçbir şey mümkün olmayacaktır [13]. Prensip olarak, hesaplama yöntemlerine katılan konular daha az farklı bulunmakla birlikte esas olarak Gibbs enerji minimizasyonu etrafında dönmektedir [15]. Optimize edici kodları hesaplama yöntemleri tarafından kullanılmaktadır. Faz dengesinin termodinamik değerlendirmesi için kullanılan bu

optimize edici kodların amacı hesaplanan faz dengesi, termodinamik özellikler ve eşdeğer deneysel değerler arasındaki istatistiksel hatayı azaltmaktır [13].

Özetlemek gerekirse, CALPHAD yaklaşımı gerçek termodinamik dengeleri düzgün bir şekilde anlamayı ve hesaplamayı kolaylaştırmaktadır. Teoriksel bilgi ve gerçekleştirilen deneyler arasında bağlantı kurmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi, tüm gerçek malzemeler doğada çok bileşenlidir. Bu malzemelerin faz diyagramlarını ve dengeleri değerlendirmek üç veya daha çok bileşenli yapılarda pek kolay değildir. CALPHAD Yöntemi, mühendislik uygulamalarında kullanılan gerçek malzemeleri doğru bir şekilde hesaplamamızı ve davranışlarını tahmin etmemizi sağlamaktadır. Bir sonraki bölümde CALPHAD yaklaşımı temel olarak tanımlanmış ve çok bileşenli uygulamalar hakkında tartışılmıştır.

3.2 CALPHAD Yöntemi

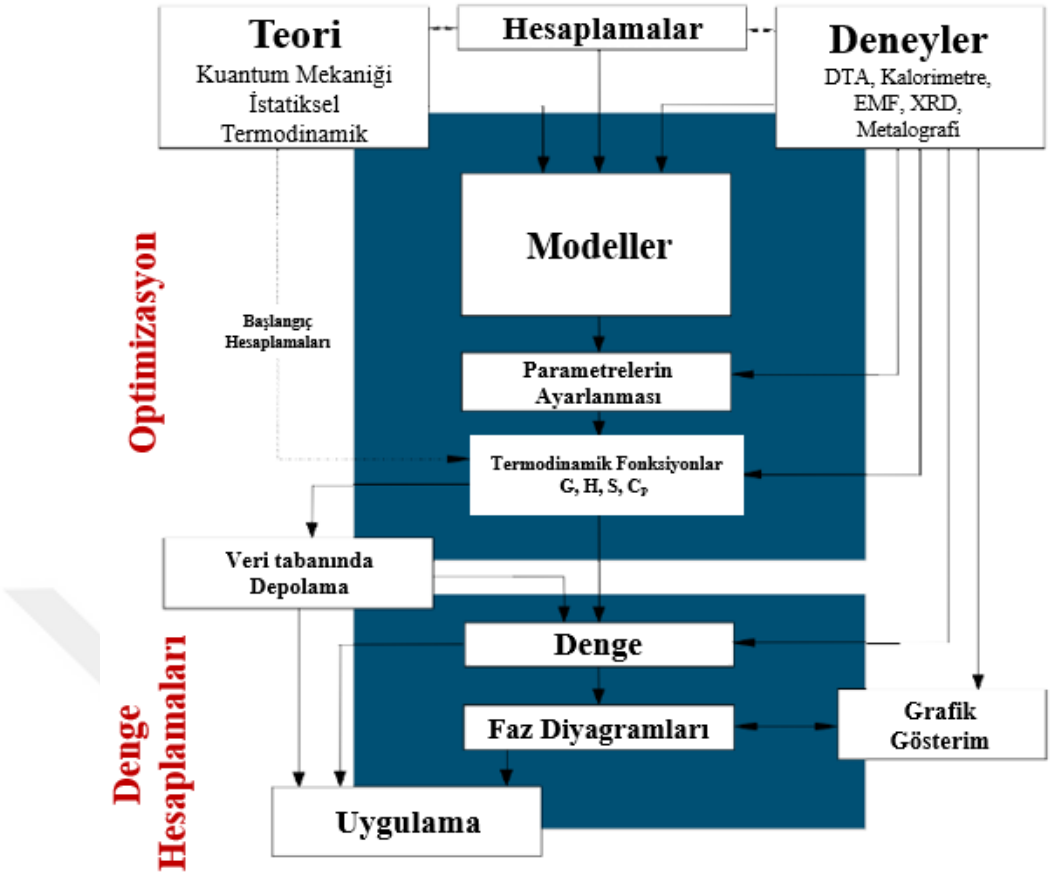
Kısaca CALPHAD olarak adlandırılan faz diyagramlarının hesaplanması durumu bir sistemdeki her bir fazın Gibbs serbest enerjisinin durum değişkenleri; sıcaklık, basınç ve bileşim vb. açısından analitik bir temsilidir [15]. Gibbs, her bir bileşen n'nin kimyasal potansiyel μ_n^{φ}'sinin tüm φ fazlarında aynı olduğu iyi bilinen denge koşulunu türetmektedir.

$$\mu_n^l = \mu^l l_n \cdots = \mu_n^{\varphi} n = 1,2,3, \ldots$$

Bir sistemin Gibbs enerjisi kimyasal potansiyele bağlıdır, bu ilişki aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i$$

Gibbs enerjisinin bu tanımı, öngörülen koşullar için Gibbs enerjisini en aza indirmek için üstteki denklem ile birlikte sayısal hesaplamalarda kullanılabilmektedir. Tüm CALPHAD tipi yazılım araçları Gibbs enerjisini en aza indirmek için iki aşamalı Hillert yöntemi veya tek aşamalı Lukas yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır [16,17]. Bilinmeyen parametreler için ideal değerler, ağırlıklı doğrusal olmayan en küçük kareler minimizasyon yöntemi ile elde edilebilmektedir. Buna ek sayısal olarak örneğin bir Newton-Raphson tekniği kullanılarak çözülebilmektedir. CALPHAD Metodunun akış şeması Şekil 3.1 ile gösterilmiştir [18].



Şekil 3.1 : CALPHAD Metodunun şematik gösterimi.

Bir sistemin Molar Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitlik ile açıklanmaktadır;

$$G(T) = a + bT + cTln(T) + \sum_n d_n T^n$$

a katsayısı entalpi ile, b entropi ile ilişkilidir, c ve dn ise ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığını tanımlamaktadır. Yukarıda tanımlanan Gibbs enerjisini diferansiye edilmesinin ardından termodinamik fonksiyonlar yani entalpi, entropi ve ısı kapasitesi aşağıdaki gibi elde edilebilmektedir;

$$H(T) = -H^{SER} = a - cT - \sum_n (n-1) d_n T^n$$

$$S(T) = -b - c - clnT - \sum_n n d_n T^{n-1}$$

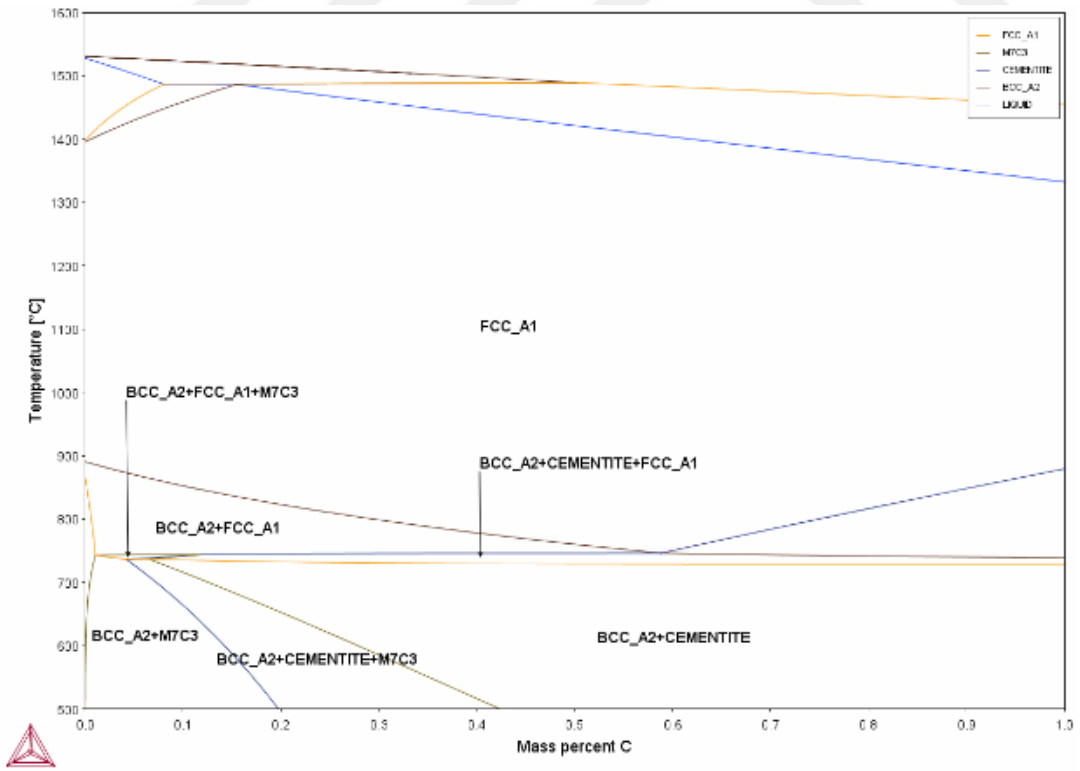
$$C_p(T) = -c - \sum_n n(n-1)\, d_n T^{n-1}$$

Tüm denklemler sıcaklığın kuvvet serisi olarak ifade edilmektedir ve aynı zamanda Debye sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar için geçerlidir [19]. Entalpi denklemindeki HSER, 298.15 K ve 1 barda Kararlı Eleman Referanslarının (Stable Element References) sabit entalpi değerleridir çünkü entalpiler tam olarak tanımlanamamaktadır [20].

Şimdiye kadar, CALPHAD yöntemi ve teorik arka planı açıklanmıştır. Sonraki bölümlerde, çalışmaya ait termodinamik hesaplamaların sonuçları sunulacaktır. Bu çalışmada termodinamik hesaplamalar Therno-Calc programı kullanılarak yapılmıştır.

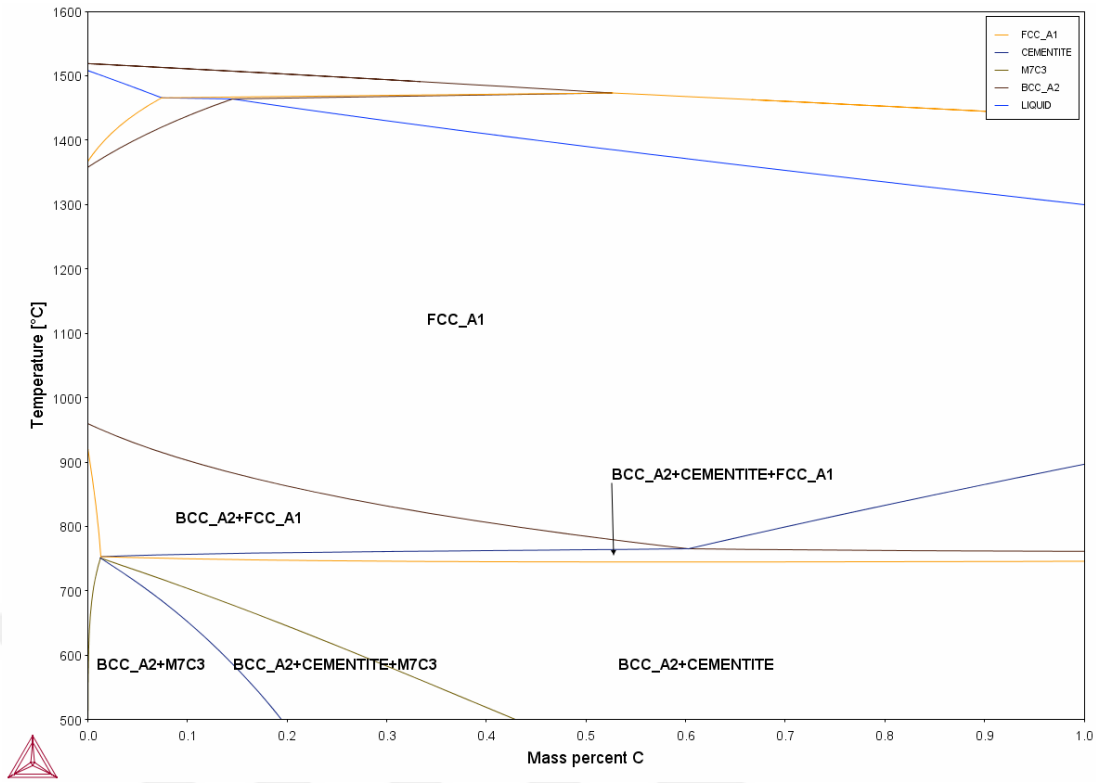
3.3 Termodinamik Hesaplamalar

Bu çalışmada kullanılmak üzere belirlenen sekiz adet kompozisyonun termodinamiksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Thermo-Calc programı kullanılarak seçilen malzemelerin faz diyagramları ve sıcaklığa bağlı faz fraksiyon diyagramları çizilmiştir. Bu diyagramlardan yararlanılarak ileride yapılacak olan deneyler için kullanılacak olan oluşacak faz bilgileri ve oluşum sıcaklıkları bilgileri edinilmiştir. Şekil 3.2'de Cr8Si3 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



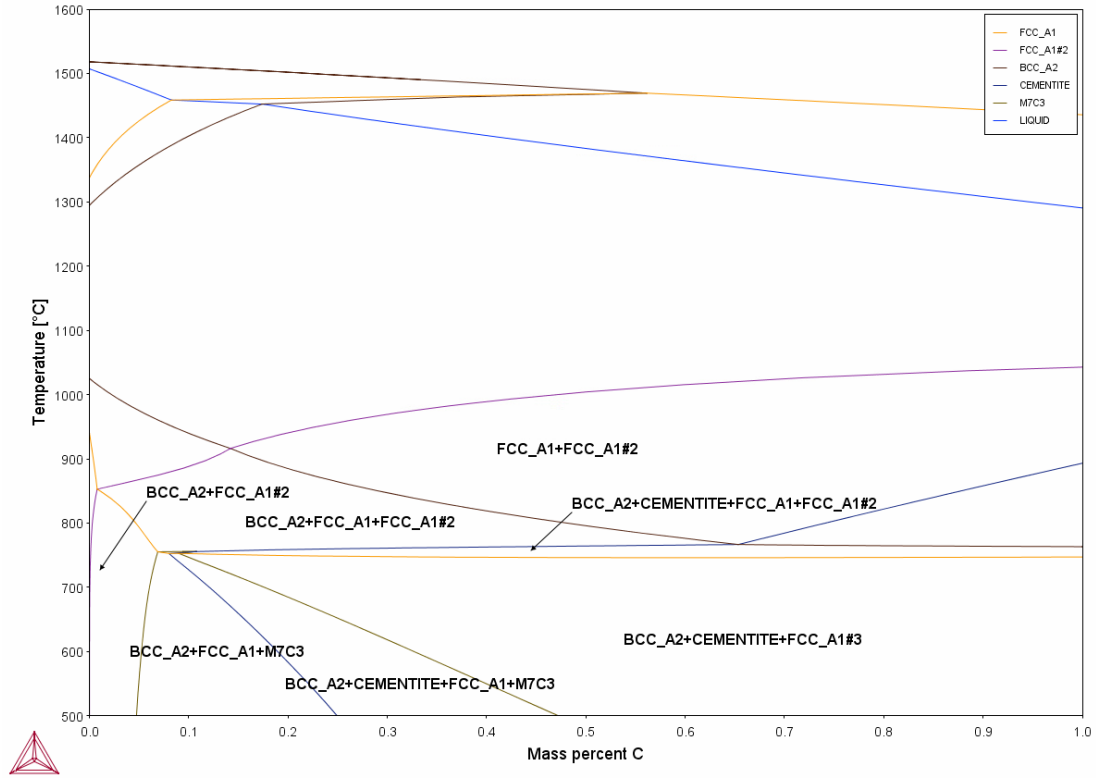
Şekil 3.2 : Cr8Si3 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.3'te Cr8Si13 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



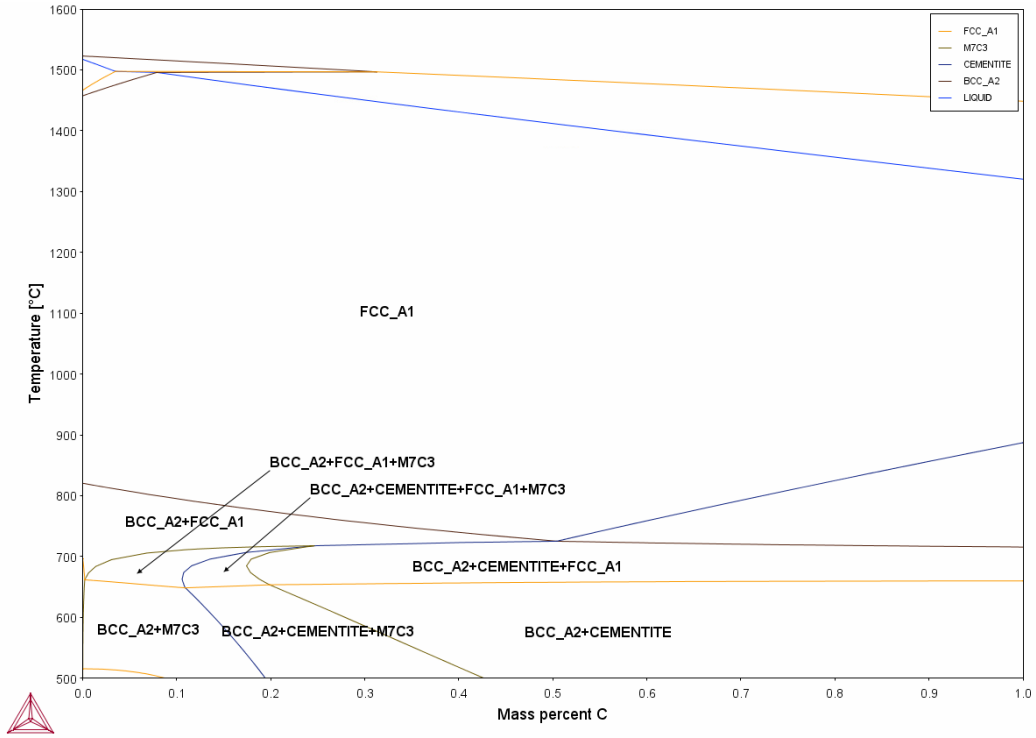
Şekil 3.3 : Cr8Si13 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.4'te Cr8Si13V2 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



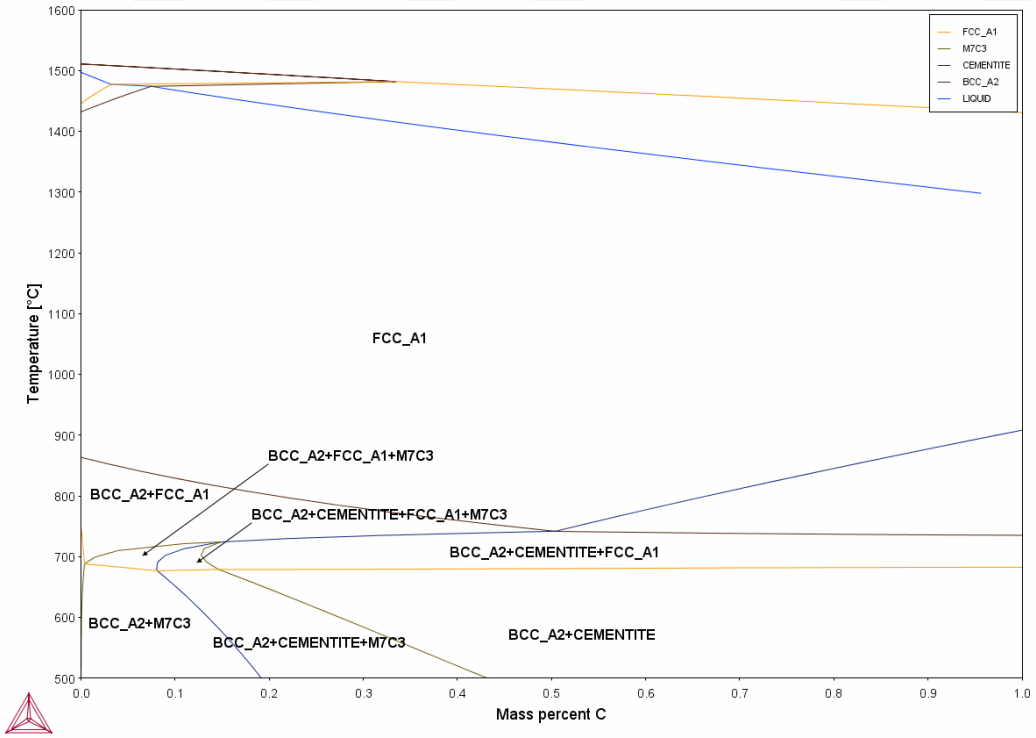
Şekil 3.4 : Cr8Si13V2 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.5'te Cr8Si3Ni20 numuneine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



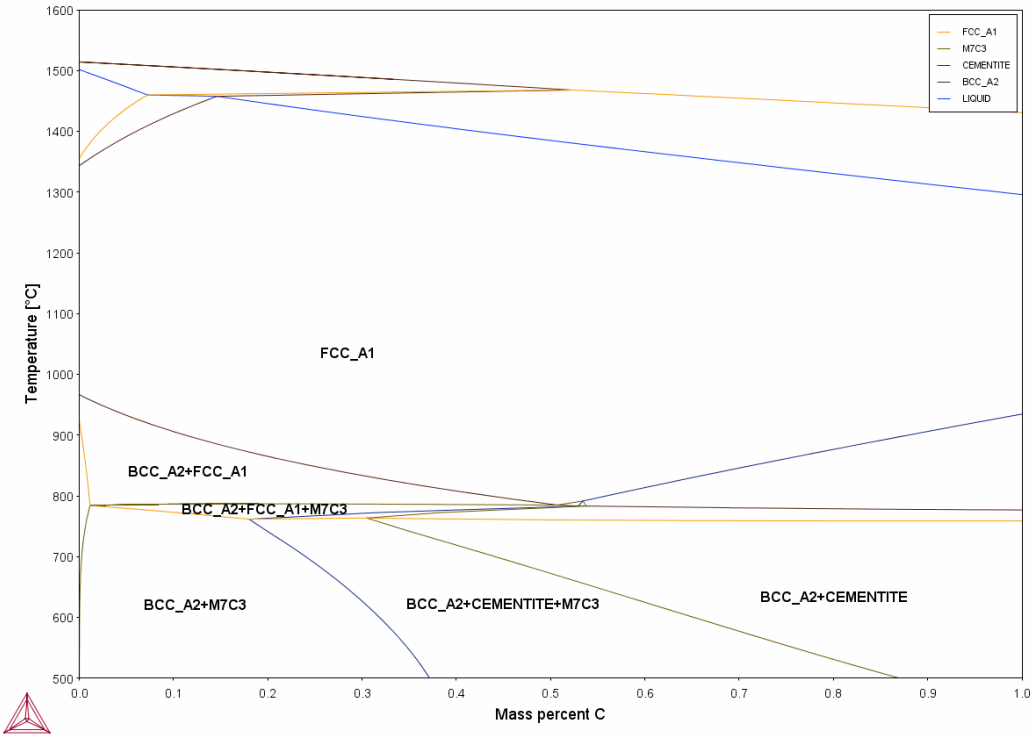
Şekil 3.5 : Cr8Si3Ni20 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.6'da Cr8Si13Ni20 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



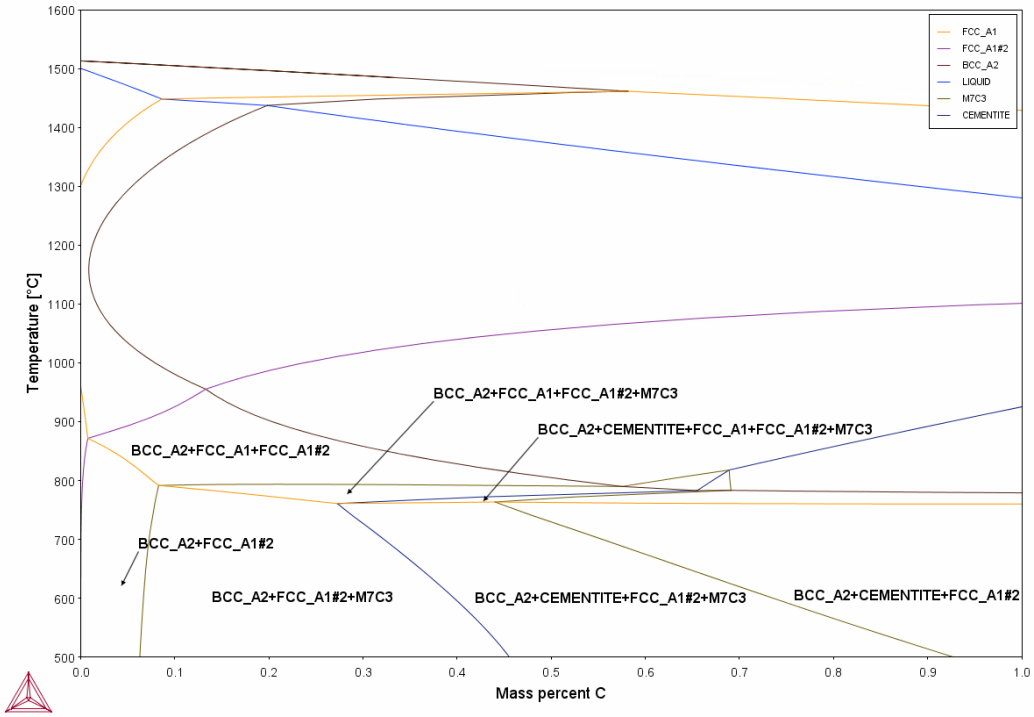
Şekil 3.6 : Cr8Si13Ni20 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.7'de Cr16Si17 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



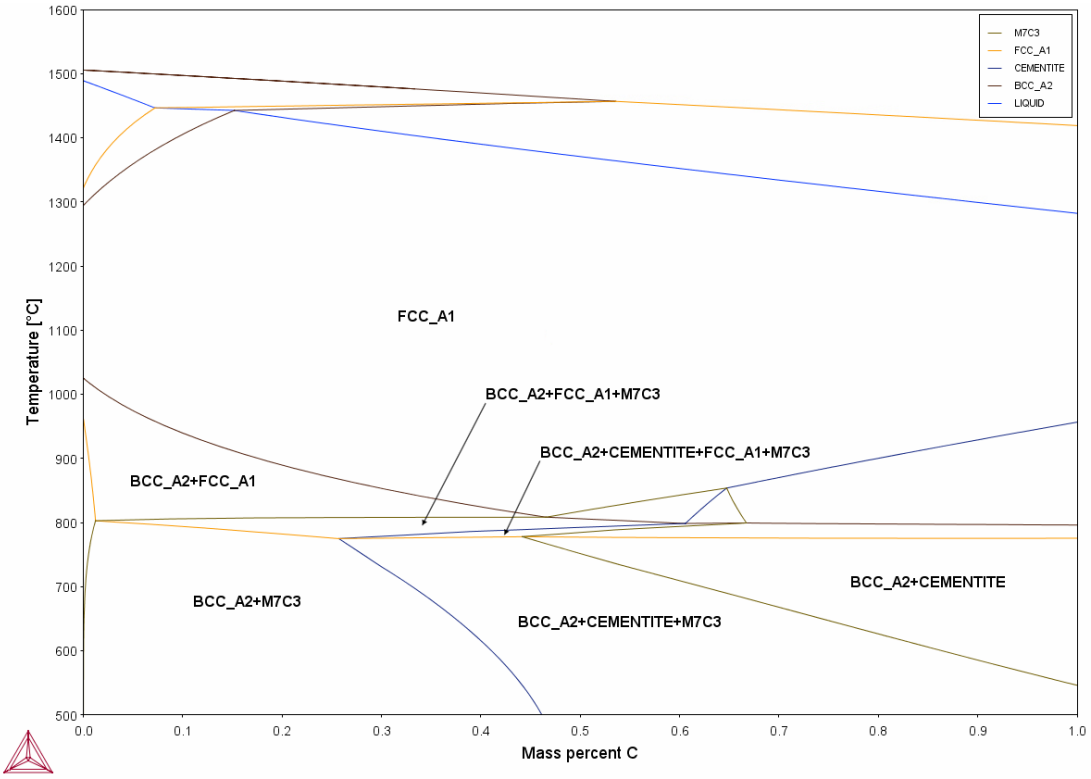
Şekil 3.7 : Cr16Si17 ait faz diyagramı.

Şekil 3.8'de Cr16Si17V3 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 3.8 : Cr16Si17V3 numunesine ait faz diyagramı.

Şekil 3.9'da Cr22Si20 numunesine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : Cr22Si20 numunesine ait faz diyagramı.

3.4 Yüksek Sıcaklıkta Okidasyon

Aasadadada Yüksek sıcaklık oksidasyonu, özellikle otomotiv endüstrisinde sıcak egzoz gazlarına maruz kalan sistemlerin malzemelerinin seçiminde önemli bir rol oynamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, oksit oluşumu yüksek sıcaklıkta kolay ve daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yüksek sıcaklık alaşımlarının çoğu oksitleyici ortam ile koruyucu bir oksit ölçeği oluşturacak ve devamında reaksiyona girecek şekilde tasarlanmıştır [21].

Oksit tabakası; düşük bir hıza, yüzeye güçlü bir şekilde yapışma özelliğine, yüksek bir kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır ve kusur içermemelidir. Genel olarak ele alınırsa alüminyum oksit, krom oksit ve silis oksit tabakası yüksek sıcaklık oksidasyon direnci için bu gereksinimleri karşılayabildiği görülmektedir.

3.4.1 Termodinamik açıklama

İlk olarak metal yüzey oksijeni absorbe eder ve daha sonra kimyasal reaksiyon sonucu bir oksit oluşturmaktadır. Böylece oksit önce çekirdekleşmeye başlar ve daha sonra metal yüzeyinde bir tabaka oluşturmak üzere büyümektedir. Oksidasyon kinetiğine göre, bu oksit ölçeği metal yüzeyi koruyabilir veya koruyamayabilir.

Genel olarak, oksit oluşumu aşağıdaki formül ile ilişkilidir. Bu formüle göre:

$$\frac{2x}{y}M + O_2 = \frac{2}{y}M_xO_y$$

burada MxOy, metal M ve oksijen O_2'nin ürünüdür. Denge koşulları altında, denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$K_1 = \frac{a_{M_xO_y}^{\frac{2}{y}}}{a_M^{\frac{2x}{y}} P_{O_2}}$$

Burada K_1 sıcaklığa bağlı denge sabiti, ai i türünün aktivitesidir ve PO_2 oksijenin kısmi basıncıdır. Bu bağlamda oksijen olan oksidan gaz nispeten yüksek sıcaklıklarda bir ideal gaz olarak davranabilmektedir. Bu sebeple oksijenin aktivitesi, atmosferdeki kısmi basınç değeri olarak kabul edilebilmektedir.

Bu formüldeki termodinamik incelemelerde toplam Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Gibbs serbest enerji değişimi şu şekilde yazılmıştır:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RTln(K_1)$$

Burada ΔGo standart Gibbs serbest enerjisi, T sıcaklık, R gaz sabitidir. ΔG = 0 ise, sistem dengededir,

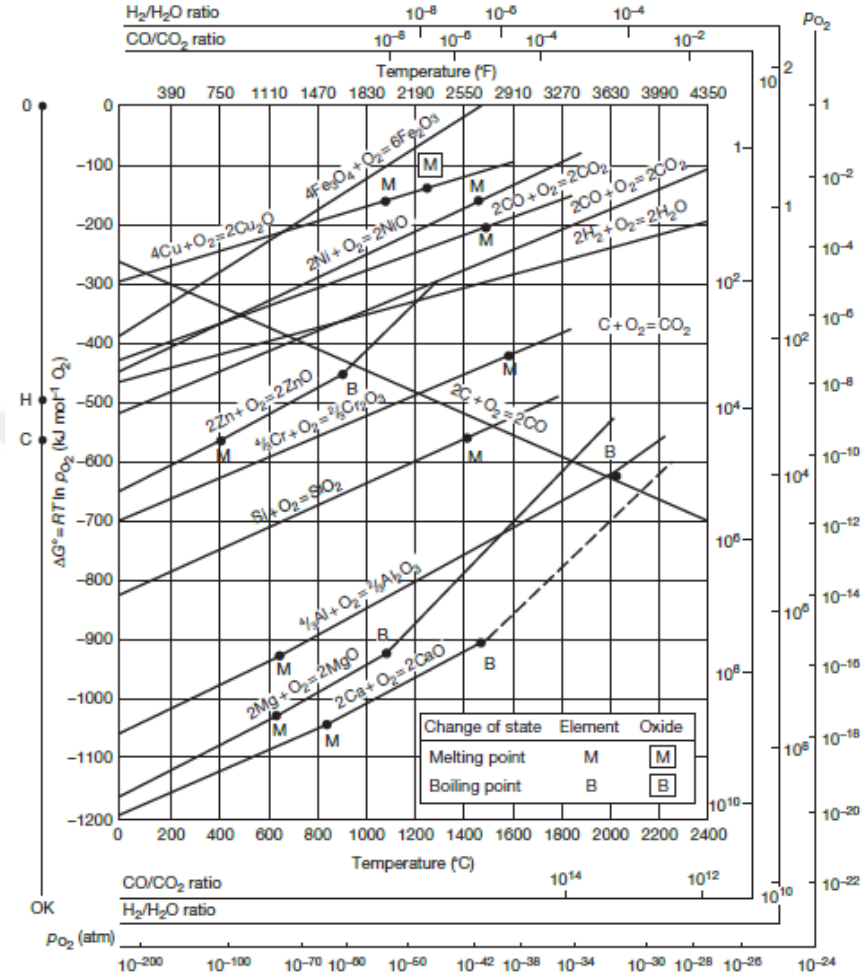
$$\Delta G^0 = -RTln(K_1)$$

K1 denklemi ve ΔG, oksit tabakasını oluşturmak için gereken minimum oksijen kısmi basıncını belirlemektedir. Çözünme kısmi basıncı, ortam kısmi oksijen basıncından düşük ise yüzeyde oksit tabakası oluşturulabilmektedir.

Reaksiyonun verilen koşullar altında gerçekleşip gerçekleşmediğini tahmin etmek için, PO_2 = 1 atm koşulundaki çeşitli ortak oksidasyon reaksiyonları için hazırlanan standart Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa bağımlılığını özetleyen Elingham Diyagramı kullanılabilmektedir [22].

Şekil 3.10 [23] ile verilen Ellingham Diyagramı'nda daha negatif standart serbest enerjisine ve bununla birlikte alt çizgiye sahip malzemelerin, daha kararlı oksit tabakası oluşturduğu gösterilmektedir. Başka bir deyişle, daha yüksek oksijen afinitesine sahip elementler oksit tabakası oluşturmak için nispeten düşük standart

Gibbs serbest enerjisine sahiptir. Örneğin, Al_2O_3 ve SiO_2 oksit ikilisi, FeO ve NiO oksit ikilisine göre daha kararlıdır çünkü Ellingham Diyagramında çizgileri daha düşük gözükmektedir.



Şekil 3.10 : Elingham Diyagramı.

3.4.2 Oksit oluşumunun kinetiği

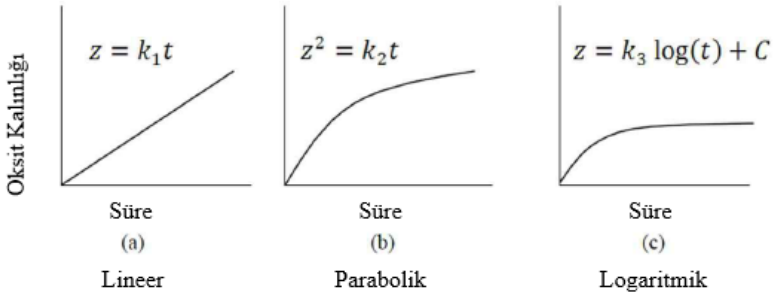
Aşağıdaki şekilde oksit oluşum hızının üç gruba ayrıldığı gösterilmiştir [24]. Lineer oran yasası, logaritmik oran yasası ve parabolik oran yasası vardır. Genel yasa şu şekilde yazılabilir:

$$x^n = kt + C$$

burada x, oksidin kalınlığı, k, hız sabiti, t, oksidasyon süresidir, C, entegrasyon sabiti ve n, güç üssüdür.

n katsayısı 1'e eşit olursa, lineer oran yasasının kullanıldığı ifade edilir. Faz sınır reaksiyonu, lineer oran kanununun sonuçları nedeniyle bir taşınım prosesi yerine

kinetiği kontrol eder. Oksit uçucu veya erimişse, oksit parçalanırsa veya çatlarsa veya metal üzerinde gözenekli, koruyucu olmayan bir oksit oluşursa doğrusal kinetik yine mümkündür [23].



Şekil 3.11 : Farklı oksit büyüme rejimlerine ait şematik gösterim.

İkincil olarak, logaritmik oran yasası düşük sıcaklıklarda (örnek T <300-400°C) kullanılır ve oksidasyon hızları zamanla ters orantılıdır.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{t}$$

Her iki taraf integre edildiğinde, oksit kalınlığı bu formda yazılabilir,

$$x = k_a \log(k_b t + 1)$$

burada k_a ve k_b sabittir. Logaritmik oksidasyon oranı yasası genellikle düşük sıcaklıklarda nispeten ince oksit ölçekleri için kullanılır.

Üçüncü ve son olarak, n eşittir 2 olduğunda, oksit büyüme mekanizması parabolik oran yasasına göre ifade edilir. Yüksek sıcaklık büyümesinde, oksidasyon oranı oksit filminin difüzyonu ile kontrol edilir ve klasik Wagner'in teorisi parabolik kinetiği varsayar [25].

Genel denklem entegre edildiği zaman aşağıdaki denklem türetilmiş olur:

$$x^2 = 2k_p' t + C$$

$2k_p' = k_p$ parabolik oran sabitidir.

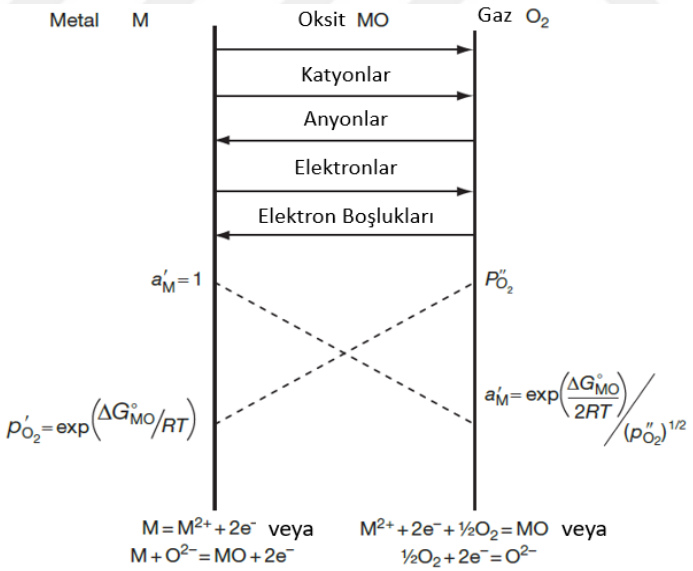
Yüksek sıcaklık oksidasyon kinetiğinde, parabolik oran yasası daima kullanılır. Difüzyona bağlı nispeten kalın ölçek reaksiyon oranlarına göre daha baskındır. Difüzyon kontrollü oksit tabakasının büyümesi termal olarak aktive edilir. Arrhenius denklemine göre, hız aşağıdaki denklemde verildiği gibi sıcaklık ile katlanarak artar.

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

burada k_o sabittir ve Q oksit tabakasının büyümesi için gereken aktivasyon enerjisidir. Öte yandan Wagner Teorisi'ne göre oksit oluşumu ile ilgili varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Oluşan oksit kabuğu yoğundur, metal bir yüzeye iyi yapışır ve gözeneksizdir.
- Oksijenin metal içinde çözünürlüğü sınırlıdır.
- Oksit boyunca ve metal/oksit ve oksit/gaz arayüzünde boşluk yükü etkisi yoktur.
- Tabakanın her yerinde ve arayüzlerde yerel termodinamik denge kurulur.

Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, oksit oluşumu hem iyonik hem de elektronik yüklü türlerin akışlarını içerir. Bu akıların itici kuvvetleri kimyasal potansiyel gradyanına ve elektrostatik alana bağlıdır. Katyonların, anyonların, elektronların ve elektron deliklerinin bağıl geçiş hızları da ölçek içinde net yük birikmesi olmayacak şekilde dengelenmelidir [22].



Şekil 3.12 : Wagner'in taşınım prosesi için teorisinin şematik gösterimi [26].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

CALPHAD Metodu kullanılarak belirlenen kompozisyonların üretimi için döküm yöntemi kullanılmasına karar verilmiştir. Her bir kompozisyon için indüksiyon ocağında ergitilmiş sıvı metale alaşım elementleri eklenerek yirmişer kiloluk malzeme üretilmiştir. Döküm işlemi ile 20mm çapında çubuklar ve çekme çubukları üretilmiştir. Çizelge 4.1'de döküm sonrası üretilen numuneler ait kompozisyonlar görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Numune setlerine ait % ağırlıkça kimyasal bileşimler.

Parametre	% Ağırlıkça Kimyasal Bileşim							
	C	Cr	Si	Mn	Mo	V	Ni	Fe
Cr8Si3	0.40	0.80	0.30	0.60	0.25	-	-	Denge
Cr8Si13	0.40	0.80	1.30	0.60	0.25	-	-	Denge
Cr8Si13V2	0.40	0.80	1.30	0.60	0.25	0.20	-	Denge
Cr8Si3Ni20	0.40	0.80	0.30	0.60	0.25	-	2	Denge
Cr8Si13Ni20	0.40	0.80	1.30	0.60	0.25	-	2	Denge
Cr16Si17	0.40	1.60	1.70	0.60	0.25	-	-	Denge
Cr16Si17V3	0.40	1.60	1.70	0.60	0.25	0.30	-	Denge
Cr22Si20	0.40	2.20	2.00	0.60	0.25	-	-	Denge

Numuneler isimlendirilirken içerdikleri alaşım elementleri miktarlarına göre bir isimlendirmeye gidilmiştir. Örnek olarak Cr8Si13V2 malzemesi sırasıyla, içerdiği krom, silisyum ve vanadyum mitarlarının 10 katı olan 8, 13 ve 2 sayıları ilgili alaşım elementinin simgesinin yanına gelecek şekilde isimlendirilmiştir.

Döküm sonrasında numunelerin kompozisyonlarına XRF analizi uygulanmıştır. Analiz sonucu istenilen kompozisyona uygun olmayan numunelerin yeniden döküm işlemi gerçekleştirilmiş olup kimyasal bileşimine karar kılınan numuneler ile deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Döküm işlemi sonrasında numunelerin dış yüzeyleri torna ile temizlenmiştir. Daha sonrasında döküm sırasında oluşabilecek süreksizlikleri ve heterojen yapıyı, sürekli haldeki homojen bir yapıya dönüştürebilmek için numunelere normalizasyon işlemi

uygulanmıştır. Numuneler 24 saat boyunca azot atmosferinde 875°C sıcaklık altında normalizasyon işlemine tabii tutulmuştur.

Ardından numunelere sertlik kazandırmak için normalize edilmiş çubuk ve çekme çubuklarına su verme işlemi uygulanmıştır. Tekrardan 875°C sıcaklığa çıkarılan numuneler hızlı bir şekilde oda sıcaklığında bulunan suya daldırılarak soğutulmuştur. Su verme işleminin ardından numuneler çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrasında numuneler mikroyapı incelemesi ve sertlik deneyi için istenilen ölçülerde kesilerek hazırlanmıştır. Kesim işlemleri malzemenin mikroyapısını etkilememesi açısından soğutma sıvısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dilatometri, termogravimetrik analiz ve çekme deneyi için ise numuneler torna kullanılarak hazırlanmıştır.

Kesilen numuneler ilk önce her bir kompozisyon ve ısıl işlem koşulu için mikroyapı analizine tabi tutulmuştur. Numunelere önce zımpara ve parlatma işlemi uygulandıktan sonra nital dağlayıcısı ile dağlanarak mikroskop altında incelenmiştir.

Sertlik deneyi için malzemenin tahmin edilen sertlik skalası ve kullanım yeri göz önünde bulundurularak Rockwell C cinsinden sertlik deneyleri yapılması kararlaştırılmıştır. Her bir kompozisyona ve ısıl işlem koşuluna ait numunelerin sertlik değerleri ölçülmüştür. Torna yardımıyla yüzeyleri temizlenen ve şekillendirilen çekme çubukları ise çekme deneyine tabi tutulmuştur.

Termal genleşme katsayısı ölçümü için ise numuneler dilatometre ile argon atmosferinde 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılarak artan sıcaklık ile boylarındaki uzama miktarları ölçülmüştür. DSC/TG ölçümlerinde; DSC sinyali ile malzemede gerçekleşen faz değişimlerinin hangi sıcaklıklarda oluştuğu belirlenirken, TG ölçümü ile sıcaklıkla beraber malzemenin ağırlığındaki değişim ölçülmüştür.

4.1 Döküm İşlemi

Thermo-Calc programı kullanılarak belirlenen kompozisyonların üretimi döküm ile gerçekleştirilmiştir. Döküm işlemleri Demirsoy Döküm Metal İnşaat Makina San. ve Tic. Ltd. Şti. dökümhanesinde gerçekleştirilmiştir. İndüksiyon fırınlarında ergitilen sıvı metale alaşım elementleri ilavesi ile her bir kompozisyon için yirmişer kiloluk dökümler gerçekleşmiştir. Döküm sırasında gerçekleşebilecek gaz boşluklarını

önleyebilmek adına, kalıplar alttan beslemeli olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.1 ile silindirik numunelerin döküm işleminin gerçekleştiği kalıp görülmektedir.



Şekil 4.1 : Silindirik çubuklara ait kalıp.

20mm çapa sahip ingot çubuk ve 13mm çapa sahip çekme çubuğu üretimini sağlayabilmek için kalıp hazırlanmıştır ve dökümler bu kalıplarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 ile döküm işlemi gerçekleşen ingot çubuk ve çekme çubukları verilmektedir.



Şekil 4.2 : Döküm sonrası çubuk ve çekme çubuğu numuneler.

4.2 Normalizasyon İşlemi

Döküm ile üretilen parçalarda bir takım süreksizlikler ve homojen olmayan bir yapıyla karşılaşmak mümkündür. Bu süreksizlikleri ve heterojen yapıyı iyileştirebilmek için

döküm ile üretilmiş ürünlere genellikle bir normalizasyon işlemi uygulanır. Ayrıca bu işlem ile malzemede döküm sonrası oluşan iç gerilmeler de giderilmiş olur. Normalizasyon işlemi, genellikle çeliklerin A1 sıcaklıklarının üstündeki bir sıcaklıkta belirli bir süre tutularak yapıyı daha homojen hale getirme işlemidir. Thermo-Calc programı ile çizilen faz diyagramlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda normalizasyon sıcaklığı olarak 875°C sıcaklığı belirlenmiştir. Numuneler azot atmosferi altında, oda sıcaklığından 5°C/dk ısıtma hızı ile 875°C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra, bu sıcaklıkta 24 saat süre bekletilmiştir. 24 saat sonucunda 5°C/dk soğuma hızıyla tekrar oda sıcaklığına indirilmiştir. Şekil 4.3 ile normalizasyon işleminin yapılmış olduğu atmosfer kontrollü fırın görülmektedir.



Şekil 4.3 : Atmosfer kontrollü fırın.

4.3 Su Verme İşlemi

Normalizasyon işlemi sonrasında numunelere su verme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sayesinde numunelere sertlik kazandırılması amaçlanmıştır. Bunu sağlayabilmek için mikroyapıda martenzit dönüşümünü gerçekleştirmek hedeflenmiştir. Uygulanan işlem yapıya sertlik kazandırırken aynı zamanda yapıyı daha gevrek hale getirmiştir. Bu işlem, 30 dakika boyunca 875°C sıcaklıkta fırında tutulan numunelerin oda sıcaklığında bulunan suya atılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Böylelikle numunelerin hızlı soğuması gerçekleştirilmiş ve yapıda bulunan karbon atomlarının difüzyonuna imkân sağlanmadan malzeme oda sıcaklığına indirilmiştir. Böylelikle martenzit fazı

oluşumu sağlanmıştır. Bu faz, ferrit ve perlite göre daha sert fakat daha kırılgan bir yapıda bulunmaktadır.

4.4 Isıl İşlem

Su verme işlemi ile daha sert hale gelen fakat kırılgan bir yapıya sahip olan numuneler supap malzemesi olarak kullanılmaya uygun değildirler. Bunun sebebi supap malzemelerinin yalnızca yüksek sertlik değerlerine değil aynı zamanda belirli bir tokluk ve süneklik değerine de sahip olmaları gerekliliğidir. Numunelere ısıl işlem uygulanarak, difüzyon için gerekli zamanı bulamamış olan karbon atomlarının difüzyonu bir süre daha devam eder ve martenzit fazı tekrardan östenit fazına dönüşür. Böylelikle yapı süneklik kazanırken sertlik değeri de su verilmiş malzemeye kıyasla düşmüş olur. Ancak sertlikteki bu düşüş kazanılan tokluk ve süneklik miktarı ile iyi dengelendiği taktirde anlam kazanır. Bu aşamada numunelere, farklı koşullardaki sertlik, çekme dayanımı ve yüzde uzama değerlerinin bulunabilmesi için farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Her bir kompozisyona ait numuneler ayrı ayrı 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklık değerinde 30dk boyunca bekletilmiştir ve böylelikle ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil 4.4 ile ısıl işlemin gerçekleştirildiği split fırın görülmektedir.



Şekil 4.4 : Split fırın.

4.5 Sertlik Ölçümü

Normalizasyon işlemi, su verme ve ısıl işlemler sonrasında parçalar 19mm çap ve 6mm yükseklik olacak şekilde kesilerek numunelerden Rockwell C cinsinden sertlik değeri ölçümü alınmıştır. Ölçümler “Zwick Roell ZHR” marka sertlik cihazıyla 150

kg/f yük değerinde ve elmas uç kullanılarak alınmıştır. Bu ölçümler sonrasında her bir kompozisyona ait temper eğrileri çıkartılmıştır. Şekil 4.5 ile sertlik ölçümlerinin alındığı "Zwick Roell ZHR" model sertlik cihazı görülmektedir.



Şekil 4.5 : Sertlik cihazı "Zwick Roell ZHR"

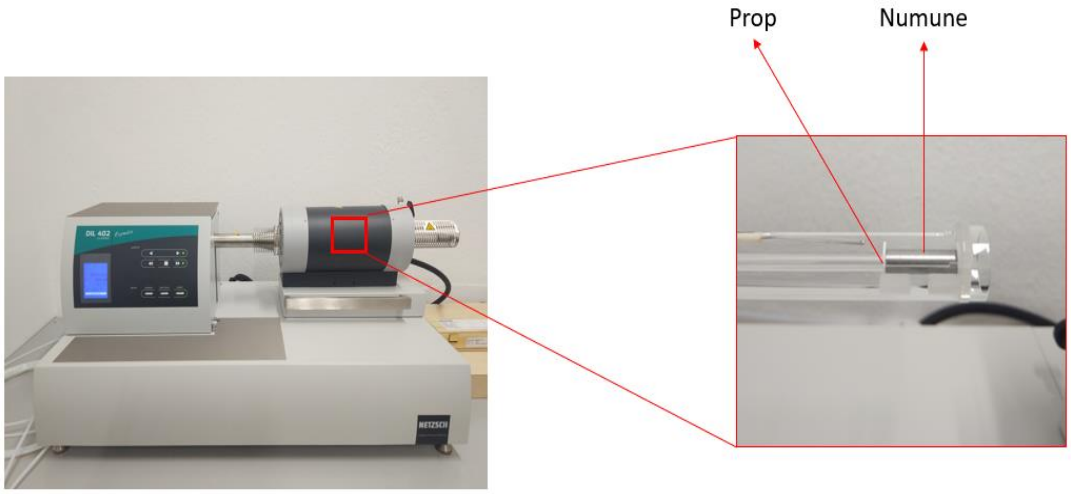
4.6 Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü

Termal genleşme katsayısı ölçümü dilatometre yardımı ile yapılır. Numunenin istenilen başlangıç sıcaklığındaki ilk boyu bir prop ile ölçülür. Daha sonra numune belirli bir hızla istenilen sıcaklık değerine kadar ısıtılır. Isıtma süresince eş zamanlı olarak numuneye temas eden prop anlık olarak numunenin boyunu ölçmektedir. Böylelikle ölçüm yapılan numunenin sıcaklığa bağlı boyundaki değişim öğrenilirmektedir. Bu anlık değişim değerleri sayesinde malzemelerin termal genleşme katsayıları hesaplanır.

Dilatometrinin kullanıldığı bir başka konu ise malzemelerin faz dönüşümlerinin incelenmesidir. Faz dönüşümlerine ait sıcaklık ve süreleri belirlemek için kullanılan yöntemlerden birisi malzemelerin fiziksel özelliklerinin ölçülmesidir. Fiziksel özelliklerin değişimi malzemeye ait kafes değişmelerinin meydana geldiği sıcaklık ve süreyi vermektedir. Dilatometre kullanılarak çeliklerdeki katı-katı dönüşümleri

belirlenebilir. Bu yöntem faz dönüşümü veya ısıl genleşme yoluyla gerçekleşen özgül hacim değişmelerini, numunede gerçekleşen uzunluk değişimi üzerinden belirler. Bu büyüklüğün dilatometre yardımıyla çok yüksek bir doğrulukta ölçülebilmesi nedeniyle, dilatometri bu tip incelemelerde en yaygın kullanılan yöntem olmuştur [27].

Normalizasyon işlemi uygulanan numunelerden 6mm çapa, 19mm uzunluğa sahip silindirik numuneler hazırlanmıştır. Her bir kompozisyona ait termal genleşme katsayısı ölçümü için "Netzsch DIL 402" marka dilatometrede hazırlanan numunelerin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığından başlayarak 1000°C sıcaklığa kadar dilatometrede ısıtılmıştır ve sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan termal genleşme katsayıları ve bunların sıcaklığa göre değişimleri incelenerek malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları incelenmiştir. Şekil 4.6 ile dilatometre ve termal genleşme katsayısı numunesi görülmektedir.



Şekil 4.6 : Dilatometre "Netzsch DIL 402".

4.7 Termogravimetri ve DSC Analizi

Farklı kompozisyonlara ait alaşımlarının A1 sıcaklığını belirlemek ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimini ölçebilmek için sırasıyla diferansiyel taramalı analiz ve termogravimetrik analiz yapılmaktadır. Bu ölçümlerde kullanılmak üzere her bir kompozisyon için 4mm çapında ve 1.2mm yüksekliğinde numune hazırlanmıştır. Analiz sırasında, kaydedilecek ağırlık kaybı / kazancı (TG eğrisi) ve ısı akışı / oranı (DSC eğrisi) olmak üzere iki sinyal bulunmaktadır. TG eğrisi, numunelerdeki kimyasal reaksiyonlar için numune ağırlığı, termal stabilite ve kinetik

parametrelerdeki değişiklikler hakkında bir bilgi elde etmek için kullanılabilmektedir. Ölçülen ağırlık kazancı / kaybı eğrisinin türevi, ilgili malzemede herhangi bir ağırlık kaybı olup olmadığını ortaya çıkarmak için kullanılabilir.

Hazırlanan numunelerin DSC ve TG analizleri "Netzsch STA 449" marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler atmosfer ortamını taklit edebilmek amacı ile kuru hava ortamında 40°C sıcaklıktan 1000°C sıcaklığa kadar 20K/dk hız ile ısıtılıp daha sonra yine 20K/dk hız ile 100°C sıcaklığa soğutulmuştur. Böylelikle malzemelerin artan sıcaklıkla birlikte ağırlıklarındaki değişim miktarı, malzemelere ait oksidasyon dayanımları hakkında karşılaştırmalı olarak bilgi vermektedir. Şekil 4.7 ile TG ve DSC analizlerinin yapılmış olduğu "Netzsch STA 449" model cihaz görülmektedir.



Şekil 4.7 : STA Cihazı "Netzsch STA 449".

4.8 Çekme Deneyi

Farklı kompozisyonlara ait numunelerin farklı ısıl işlem koşullarındaki çekme çubukları çekme cihazı ile çekilerek malzemelerin akma, kopma, yüzde uzama ve alan daralma değerleri elde edilmektedir. Bu bilgiler ile malzemenin mukavemeti, sünekliği ve tokluğu hakkında bilgi sahibi olunur.

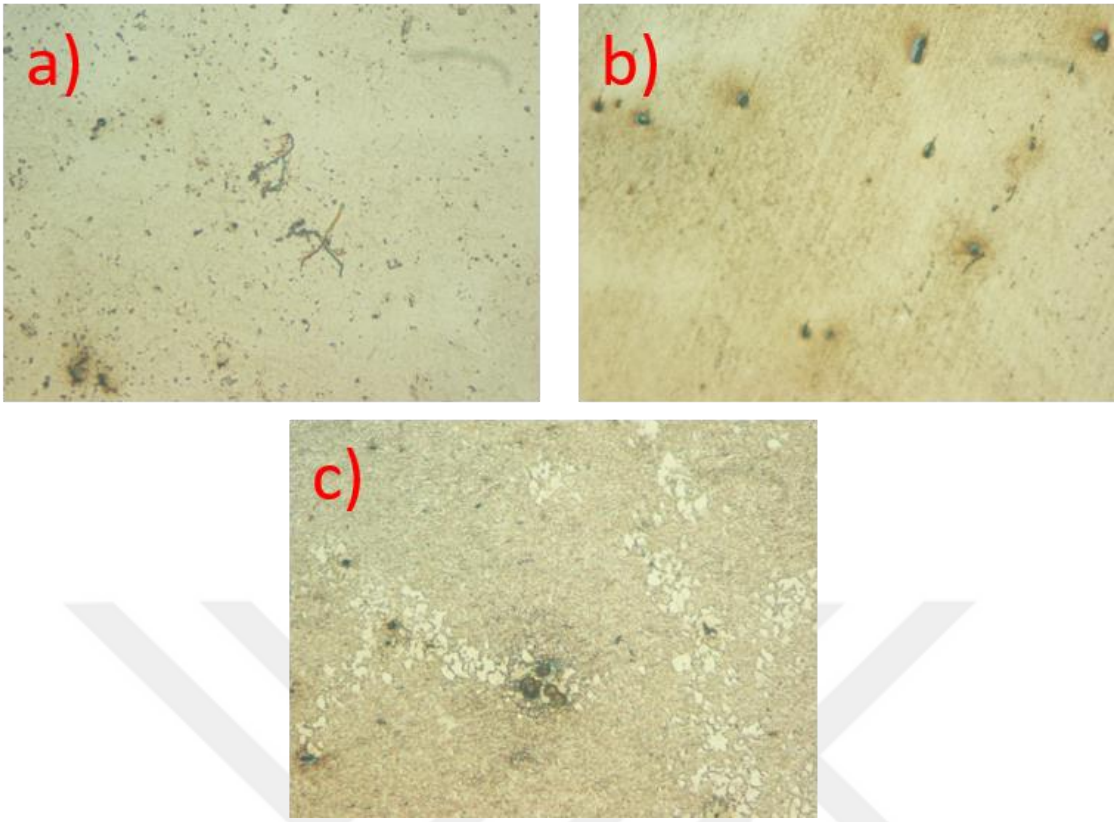
5. DENEYSEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalarda üretilen farklı kimyasal bileşime sahip numuneler için numune kodu ve kimyasal bileşim tablosu daha önceden Çizelge 4.1'de verilmişti. Verilen sonuçlar üzerinden numune takibi bu kodlar ile sürdürülebilir. Bu bölümde farklı kimyasal bileşime sahip numuneler için mikroyapı analizi, sertlik testi sonuçları, çekme testi sonuçları, termal genleşme katsayıları, TG ve DSC analizi sonuçlarına yer verilmektedir.

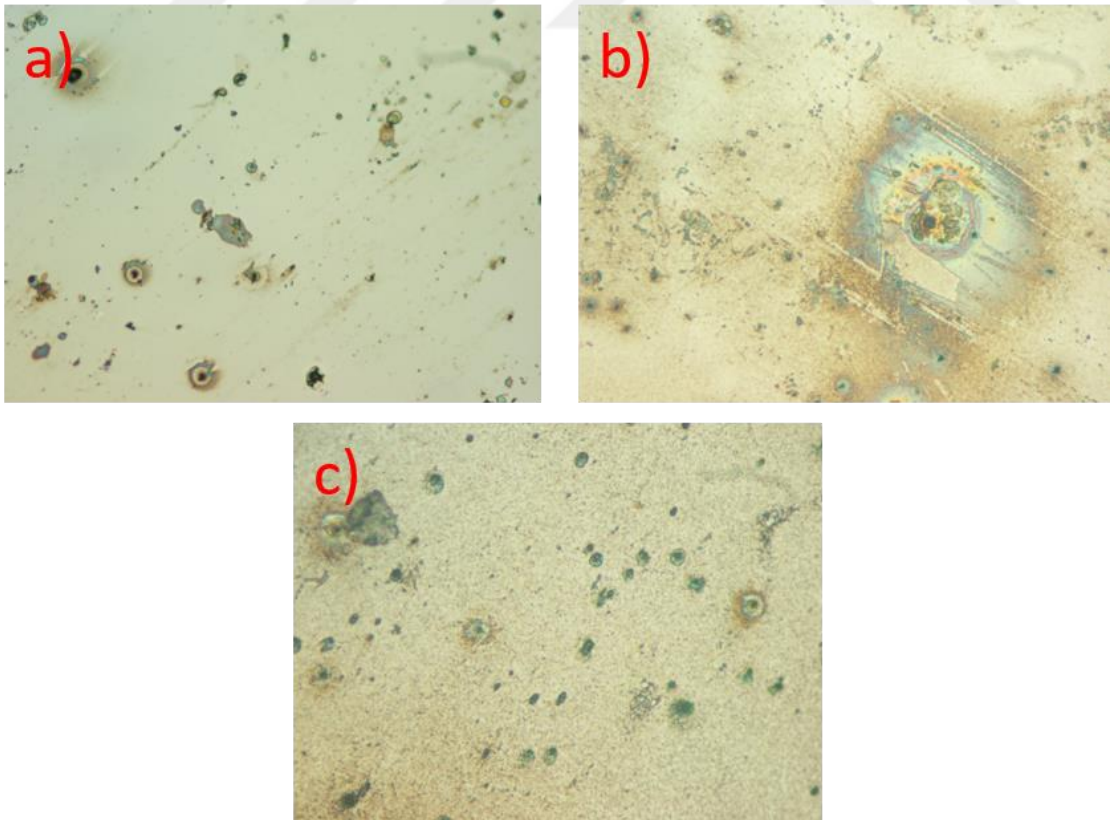
Isıl işlemi tamamlanmış numunelerin zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Daha sonrasında %3 Nital çözeltisi kullanılarak numunelerin dağlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tüm kompozisyonlara ait 500 büyütmede mikroyapıları ekler kısmında verilmiştir. Elde edilen görüntüler göz önüne alındığında ısıl işlem sıcaklığındaki artışla beraber malzemelerin mikroyapılarında bulunan martenzit miktarının azaldığı görülmektedir. Şekil 5.1.a ile gösterilen görselde Cr8Si3 numunesine ait su verilmiş numunenin optik mikroskop ile 500 büyütmede elde edilmiş mikroyapısı görülmektedir. Yapıda, su verme işleminden kaynaklı oluşan temper martenzit yapısının oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.1.b'de ise aynı numuneye ait 400°C sıcaklıkta ısıl işlem görmüş numuneye ait mikroyapı görülmektedir. Görüldüğü üzere yapıdaki martenzit miktarı su verilmiş numuneye göre daha azdır. Bunun sebebi, malzemede artan sıcaklıkla beraber difüzyonun artması ve martenzit yapısının yerini perlit ve ferrit yapısına bırakmasıdır. Şekil 5.1.c'de ise yine Cr8Si3'e ait 700°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numunenin mikroyapısı görülmektedir. İyice artan ısıl işlem sıcaklığı ile yapıda bulunan martenzit miktarının iyice azaldığı görülmektedir. Şekil 5.2'de Cr8Si13 numunesine ait mikroyapı analizi görülmektedir. Bu numunede de yine bir önceki numune gibi su verilmiş numuneye ait olan Şekil 5.2.a'da Şekil 5.2.b ve Şekil 5.2.c'ye göre daha fazla martenzit yapısı görülmektedir

Şekil 5.3'te ise Cr8Si13V2 kodlu numuneye ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Önceki numunele nazaran yapıda göze çarpan bir değişiklik görülmemektedir.

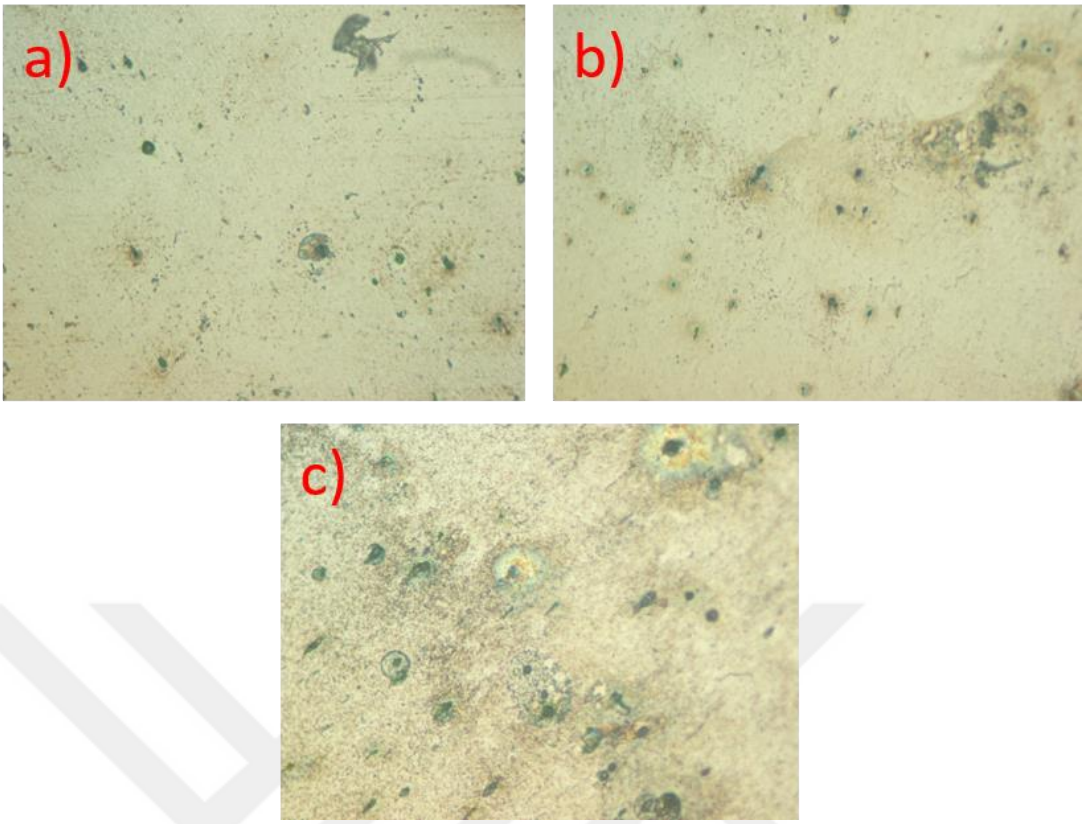
Şekil 5.4'te Cr8Si3Ni20 numunesine ait mikroyapı görüntüsü mevcuttur.



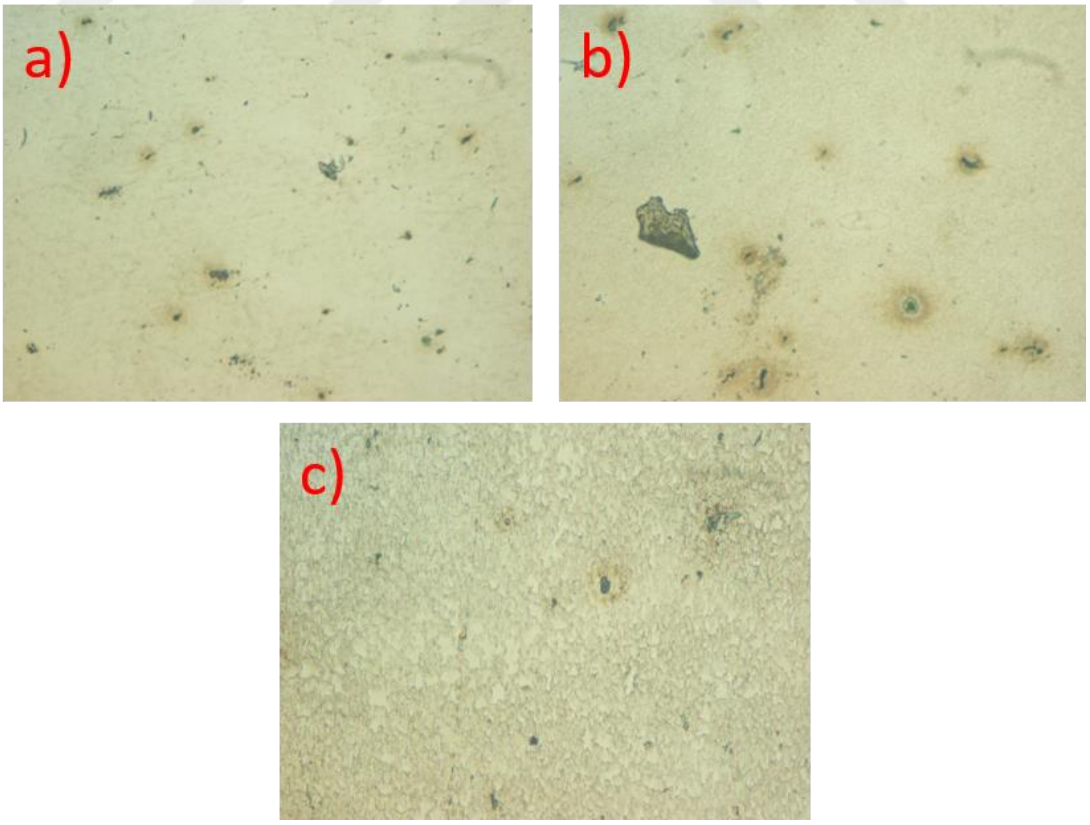
Şekil 5.1 : Cr8Si3'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



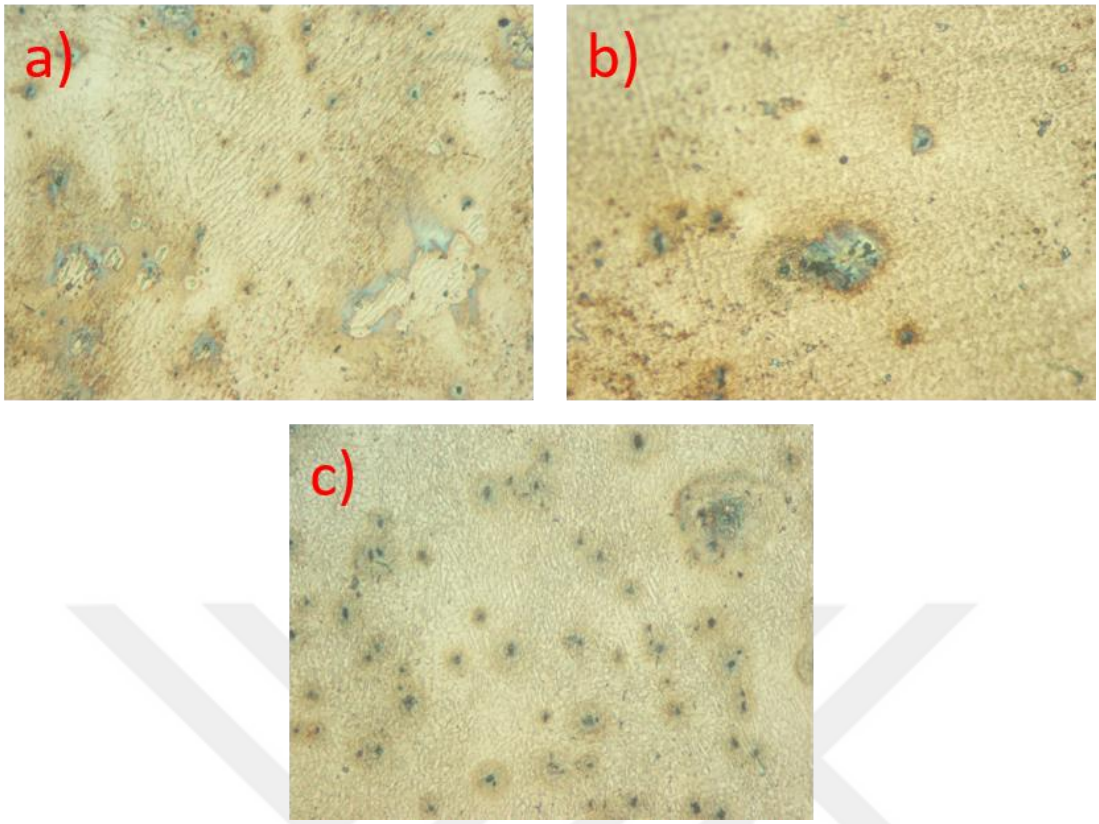
Şekil 5.2 : Cr8Si13'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



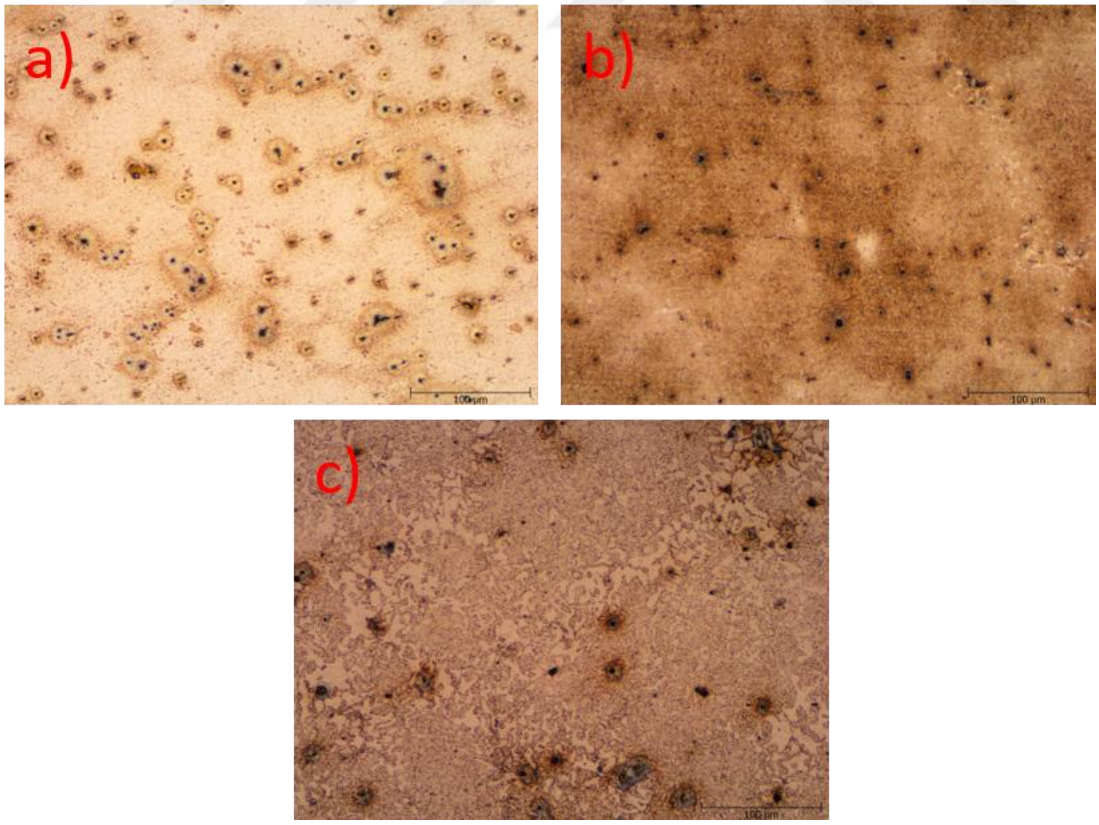
Şekil 5.3 : Cr8Si13V2'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



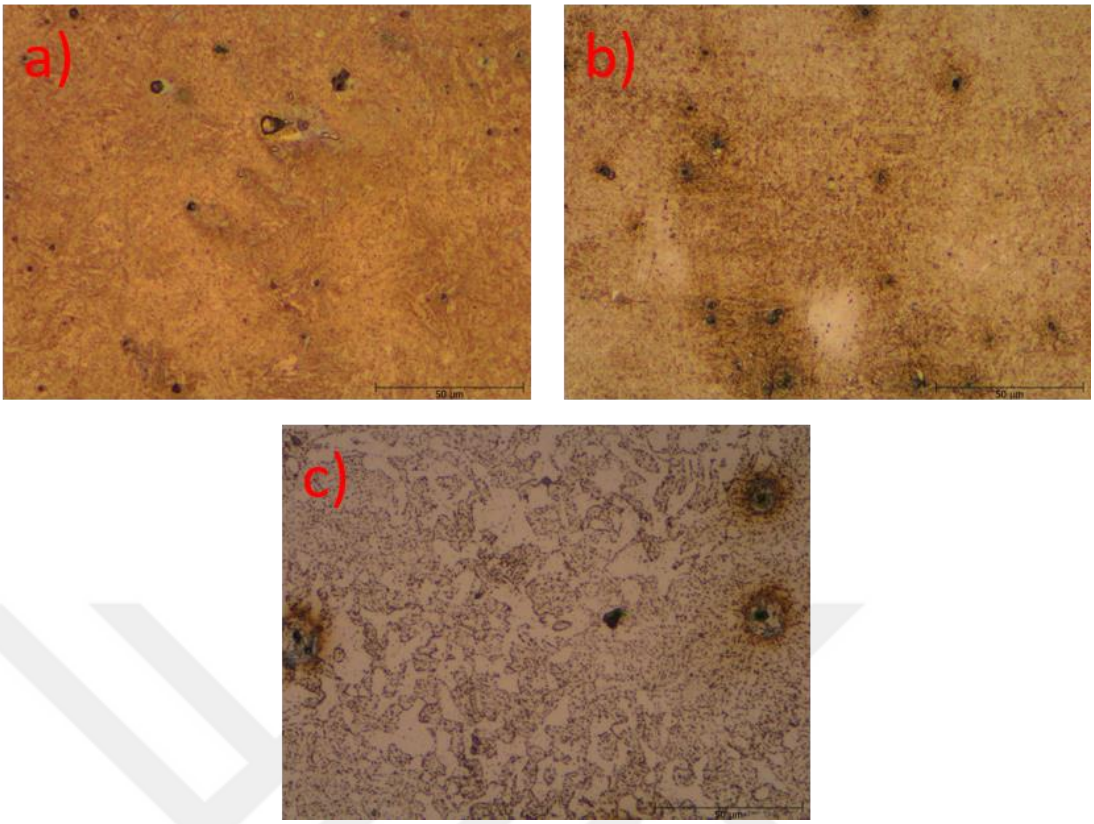
Şekil 5.4 : Cr8Si3Ni20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



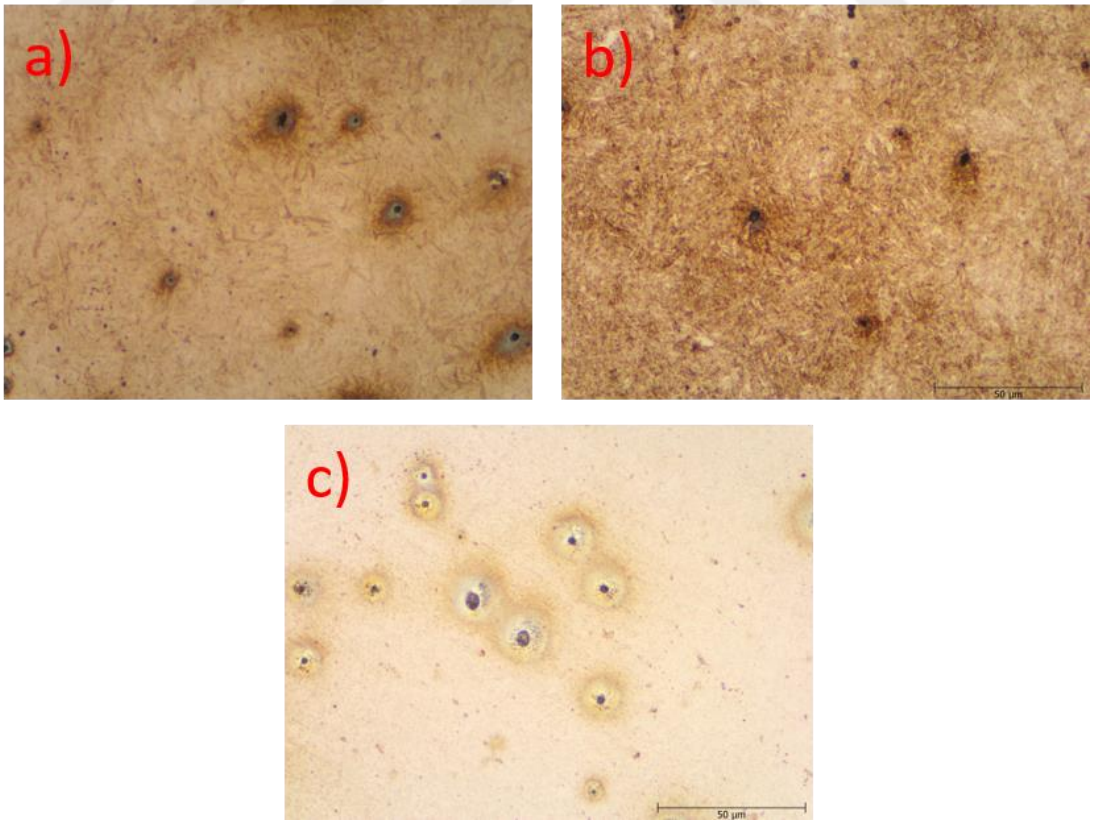
Şekil 5.5 : Cr8Si13Ni20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



Şekil 5.6 : Cr16Si17'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



Şekil 5.7 : Cr16Si17V3'e ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.



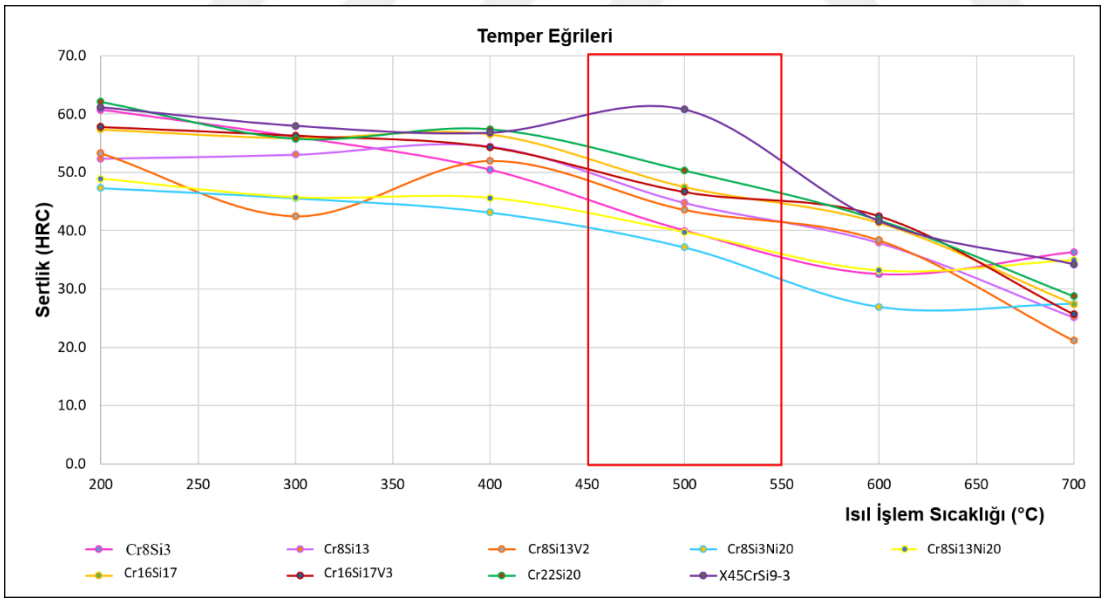
Şekil 5.8 : Cr22Si20'ye ait mikroyapı görüntüleri a) su verme, b) 400°C ısıl işlem, c) 700°C ısıl işlem.

Mikroyapılar incelendiğinde, matrisin ferritik ve perlitik yapıda olduğu ve su verilmiş numunelere ait görsellerden de görüleceği gibi yapıda çokça temper martenzitin olduğu görülmektedir. Yapılan ısıl işlemler ile, yapıdaki martenzit yapısının azaldığı gözlemlenmektedir.

Yapıda görülen siyah renkli noktalar, döküm işleminden kaynaklanan porozitelerdir. Üretilen numunelere, döküm sonrasında herhangi bir haddeleme işlemi veya dövme işlemi gerçekleşmediğinden, dökümün doğası gereği, üretilen numunelerde bir miktar porozite mevcuttur.

5.1 Sertlik Analiz Sonuçları

Sekiz farklı kompozisyona ait farklı ısıl işlem koşulları kullanılarak üretilen numunelere Rockwell C tipi sertlik deneyi yapılmıştır. Numunelere 150kg/f yükü altında elmas uç ile uygulanan sertlik testinde her bir numune için daha doğru bir sonuç elde edebilmek adına en az 6 adet sertlik ölçümü alınmıştır. Bu sayede kompozisyonlara ait temper eğrileri çıkartılmıştır. Şekil 5.1'de farklı kompozisyonlara ve ısıl işlem sıcaklıklarına ait sertlik değerleri gösterilmektedir.



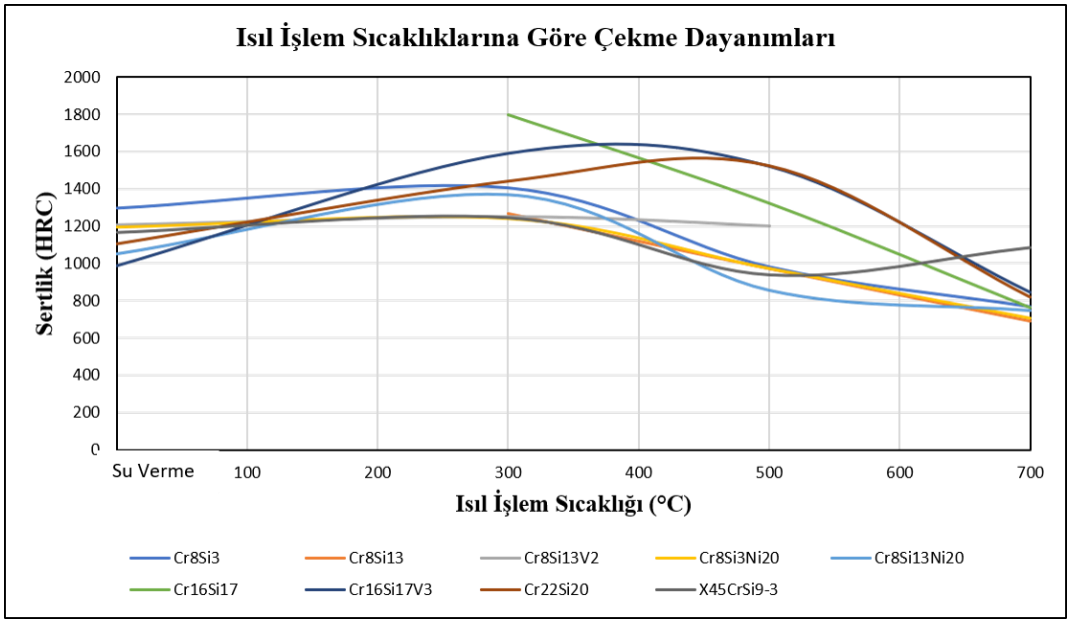
Şekil 5.9 : Farklı kompozisyonlara ve ısıl işlem sıcaklıklarına ait temper eğrileri grafiği.

Şekil 5.9'da görüldüğü üzere ısıl işlem sıcaklığı arttıkça sertliklerde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, artan sıcaklık ile birlikte difüzyonun da artması böylelikle malzemenin yapısındaki martenzit fazının oranının diğer fazlara göre

azalmasıdır. Cr16Si17, Cr16Si17V2 ve Cr22Si20'ye ait sertlik değerleri, diğer kompozisyonlara göre daha yüksek ve birbirlerine yakındır. Emme supaplarının çalışma aralığı olan 400 - 500°C aralığında yaklaşık 47 ila 57 HRC sertlik değerine sahip olan bu üç kompozisyon, piyasada halihazırda kullanılmakta olan X45CrSi9-3 malzemesinin sertlik değeri olan 55 HRC değerine yakın bir sonuç vermiştir. En yüksek sertlik değerlerini ise genel olarak Cr22Si20 numunesi göstermiştir. Öte yandan, başlangıçta yüksek sertlik değerine sahip olmasına karşın artan sıcaklıkla beraber Cr8Si3'e ait sertlik değerlerinde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. Özellikle Cr ve Si oranının sistematik artışıyla beraber sertlik değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında Cr ve Si alaşım elementlerinin, malzemenin yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerinden biri olan sertlik değerini iyileştirdiği görülmektedir.

5.2 Çekme Analiz Sonuçları

Sertlik analizinde olduğu gibi çekme analizinde de farklı kompozisyonlara ve ısıl işlem sıcaklıklarına ait çekme numunelerine çekme deneyi uygulanmıştır. Test sonucunda numunelere ait ısıl işlem sıcaklıklarına göre çekme dayanımları sonuçları Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 : Isıl işlem sıcaklıklarına göre çekne dayanımları.

Çekme deneyi sonucunda elde edilen değerlerde yine yüksek ısıl işlem sıcaklıklarına geçildiğinde Cr16Si17, Cr16Si17V3 ve Cr22Si20 numunelerinin en yüksek çekme

dayanımlarına sahip olduğu görülmektedir. Su verme sonrasında aynı sertlik deneyinde olduğu gibi en yüksek mukavemet değerini Cr8Si3 numunesi gösterirken, artan sıcaklıkla beraber çekme dayanımında diğer kompozisyonlara göre daha fazla düşüş gözlenmektedir. Fakat, su verme sonrası en düşük çekme dayanımına sahip olan Cr26Si17V3 ise artan sıcaklık değerlerinde diğer kompozisyonlara göre çekme dayanımını daha iyi koruyarak genel anlamda yüksek ısıl işlem sıcaklıklarında daha yüksek çekme dayanımına sahiptir. Birçok kompozisyonun 300°C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan numunelerinin, su verilmiş halinden daha mukavim olmasının sebebi ise yapıda çökelen karbürler olduğu söylenebilir. Özellikle Cr26Si17V3 numunesinin artan ısıl işlem sıcaklıklarına rağmen çekme dayanımını koruyabilmesinin ana sebebi, vanadyumun iyi bir karbür yapıcı olmasıdır. Ancak vanadyumun tek başına yeterli olmadığı Cr8Si13V2 numunesine ait çekme dayanım değerlerinden görülmektedir. Bu örnek özelinde mikroalaşımlamada doğru kompozisyonu yakalayabilmenin önemi görülmektedir.

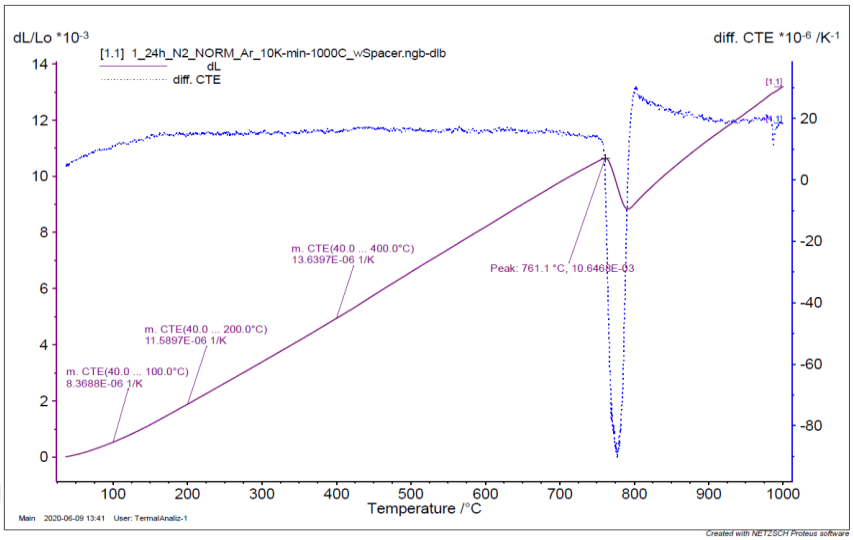
Sertlik ve çekme testleri sonuçları arasında bir bağıntı olduğu görülmektedir. Sertlik testlerinde en yüksek sertlik değerlerine sahip olan Cr16Si17, Cr16Si17V3 ve Cr22Si20, çekme testi sonuçlarında da en yüksek çekme dayanımına sahip kompozisyonlar olmuştur. X45CrSi9-3 çeliğinde çekme dayanımları düşük ısıl işlem sıcaklıklarında üretilen kompozisyonlara yakınken yüksek sıcaklıklarda daha yüksektir.

5.3 Termal Genleşme Katsayısı Analizi

Dilatometri analizi ile malzemelere ait termal genleşme katsayıları ölçülebildiği gibi aynı zamanda malzemelere ait faz geçişlerinde gösterdikleri termal genleşme katsayısındaki ani değişimden yararlanarak malzemelerdeki katı katı faz geçiş sıcaklıklarını tayin etmek mümkündür. Böylelikle, kompozisyonlara ait lineer termal genleşme katsayıları ölçümleri gerçekleştirirken, aynı zamanda kompoziyonlara ait A_1 sıcaklıkları da ölçülmüştür. Sekiz farklı kompozisyon için dilatometri analizi yapılmıştır. Şekil 5.11'de Cr8Si3 numunesine ait dilatometri analizi görülmektedir.

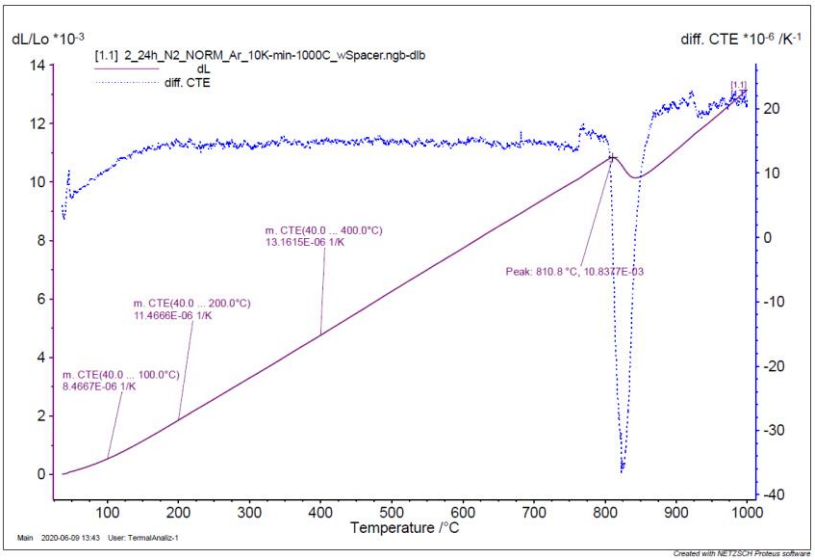
Grafikten de görüldüğü üzere Cr8Si3'e ait termal genleşme katsayısı 40 - 400°C arasında 13.63 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, grafiğin 761.1°C sıcaklığında eğiminin ani bir düşüşe geçtiği görülmektedir. Bu durum malzemede yaşanan faz değişiminden kaynaklanmaktadır. Çeliklerde A_1 sıcaklığı olarak adlandırılan bu

sıcaklık, östenit fazının oluşmaya başlama sıcaklığıdır. O halde Cr8Si3'e ait A_1 sıcaklığı 761.1°C'dir.



Şekil 5.11 : Cr8Si3 numunesine ait dilatometri analizi.

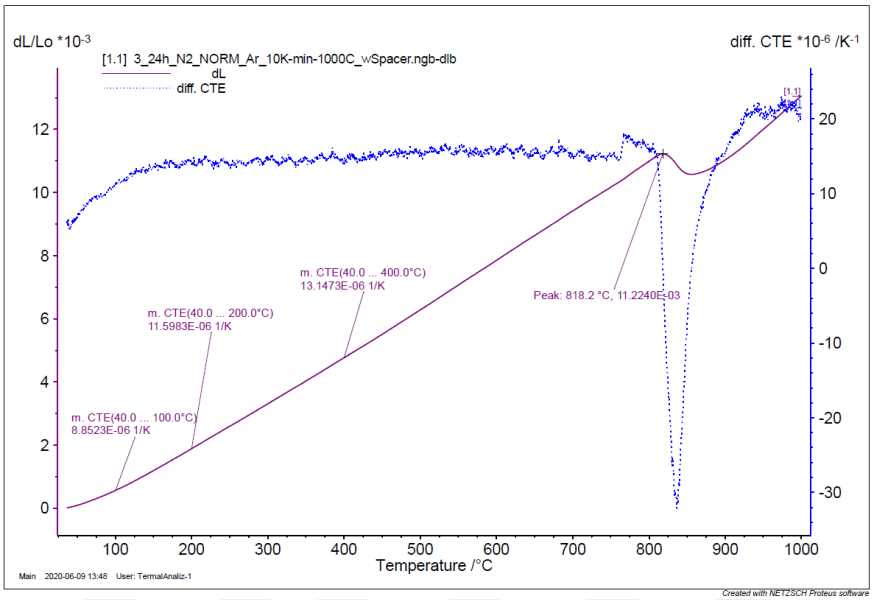
Şekil 5.12'de ise Cr8Si13'e ait numunenin dilatometri analizi görülmektedir. Bu numune için de 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri bir önceki numuneye benzer olarak 13.16 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Aynı bir önceki numune gibi grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr8Si13'e ait A_1 sıcaklığı 810.8°C olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere, Cr8Si13'ün A_1 sıcaklık değeri Cr8Si3'ten daha fazladır.



Şekil 5.12 : Cr8Si13 numunesine ait dilatometri analizi.

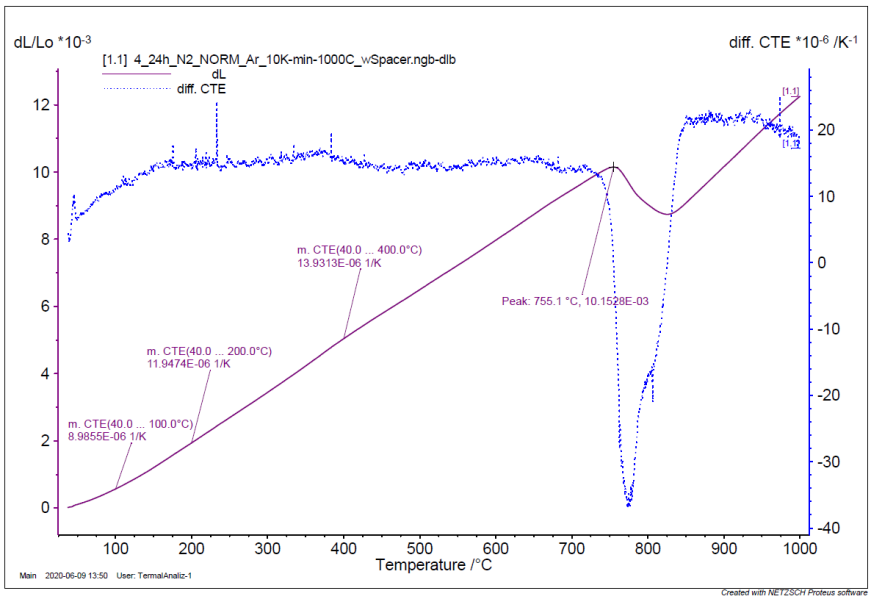
Şekil 5.13'te Cr8Si13V2'ye ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 13.14 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr8Si13V2'ye ait A_1 sıcaklığı 818.2°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.13 : Cr8Si13V2 numunesine ait dilatometri analizi.

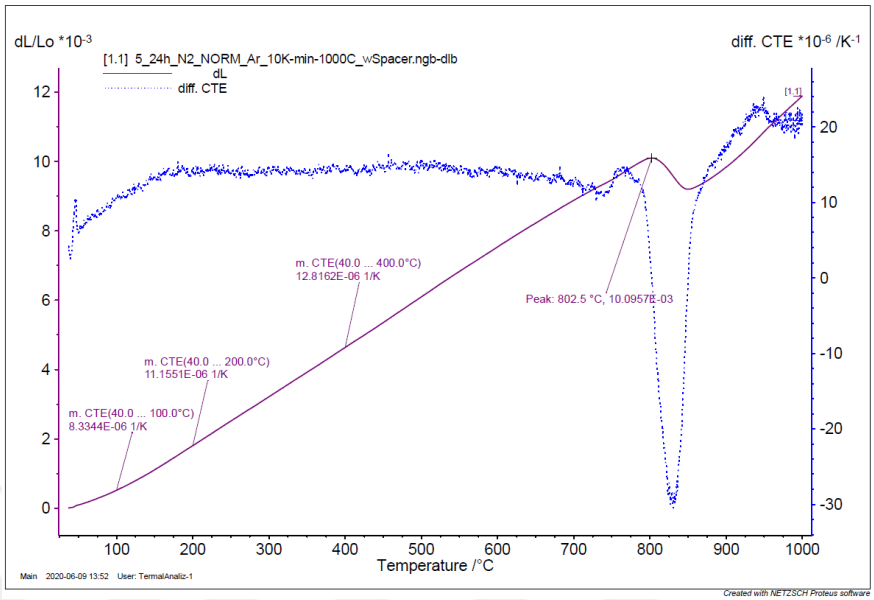
Şekil 5.14'te Cr8Si3Ni20 numunesine ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 13.93 x 10-6K-1 olarak ölçülmüştür. Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A1 sıcaklığını göstermektedir. Cr8Si3Ni20'ye ait A1 sıcaklığı 755.1°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.14 : Cr8Si3Ni20 numuneine ait dilatometri analizi.

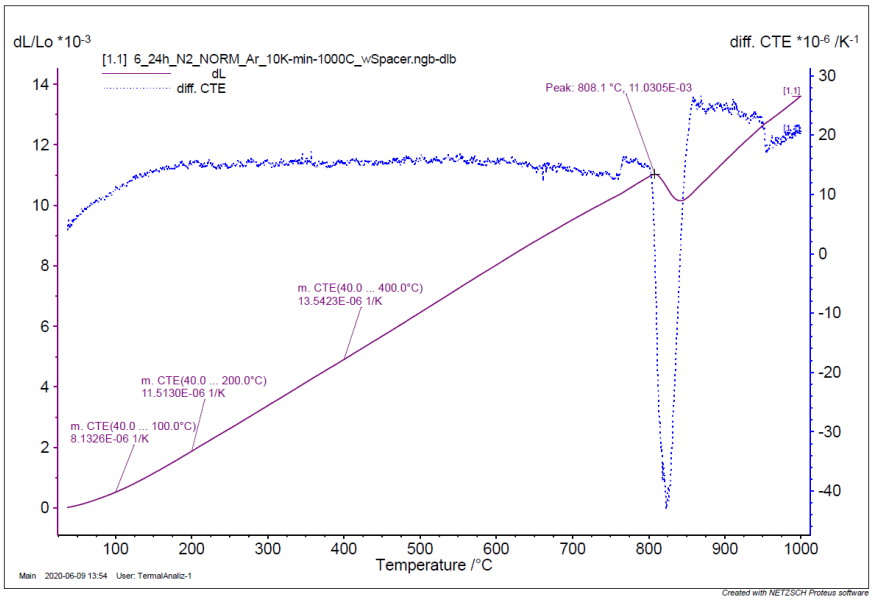
Şekil 5.15'te Cr8Si13Ni20'ye ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 12.81 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr8Si13Ni20'ye ait A_1 sıcaklığı 802.5°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.15 : Cr8Si13Ni20 numunesine ait dilatometri analizi.

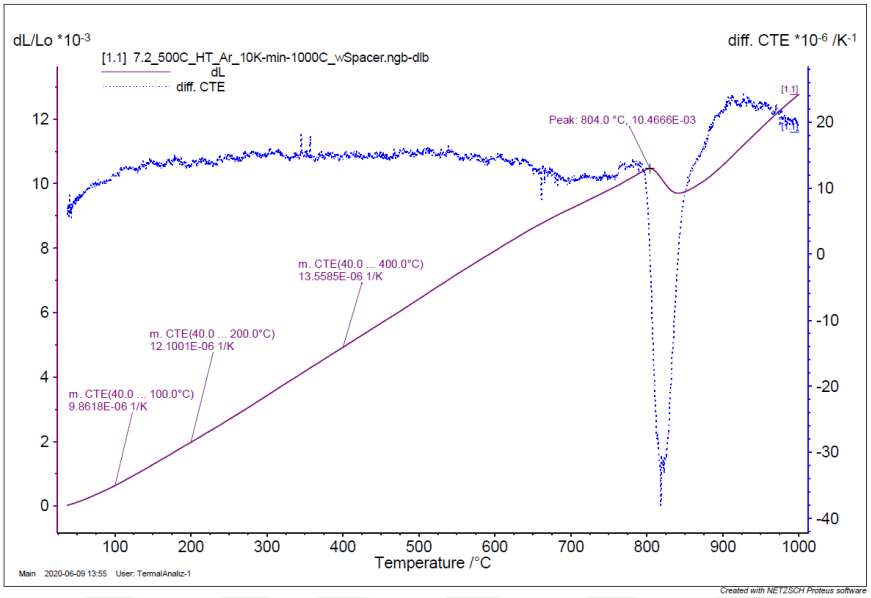
Şekil 5.16'da Cr16Si17 numunesine ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 13.54 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr16Si17'ye ait A_1 sıcaklığı 808.1°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.16 : Cr16Si17 numunesine ait dilatometri analizi.

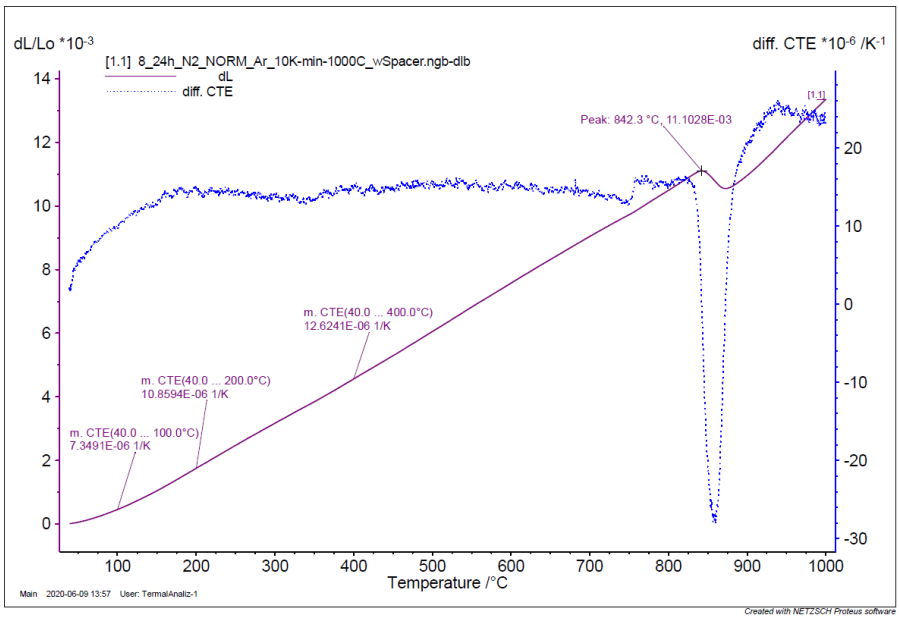
Şekil 5.17'de Cr16Si17V3'e ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 13.55 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr16Si17V3'e ait A_1 sıcaklığı 804.0°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.17 : Cr16Si17V3 numunesine ait dilatometri analizi.

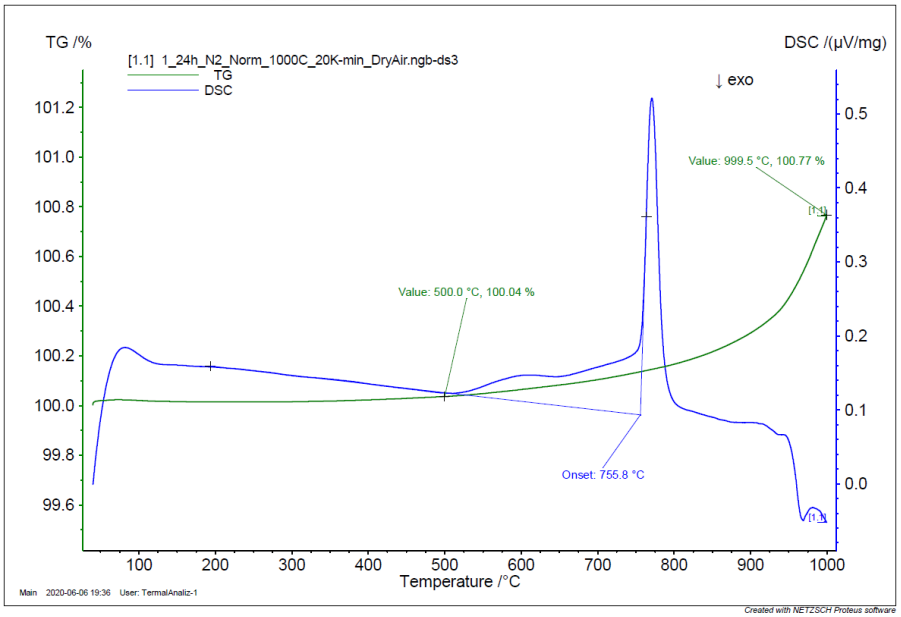
Şekil 5.18'de Cr22Si20 numunesine ait numunenin dilatometri analizi yer almaktadır. 40 - 400°C arasında termal genleşme katsayısı değeri 12.62 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Grafikteki ani değişim faz dönüşümü kaynaklı olan A_1 sıcaklığını göstermektedir. Cr22Si20'ye ait A_1 sıcaklığı 842.3°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.18 : Cr22Si20 numunesine ait dilatometri analizi.

5.4 TG/DSC Analiz Sonuçları

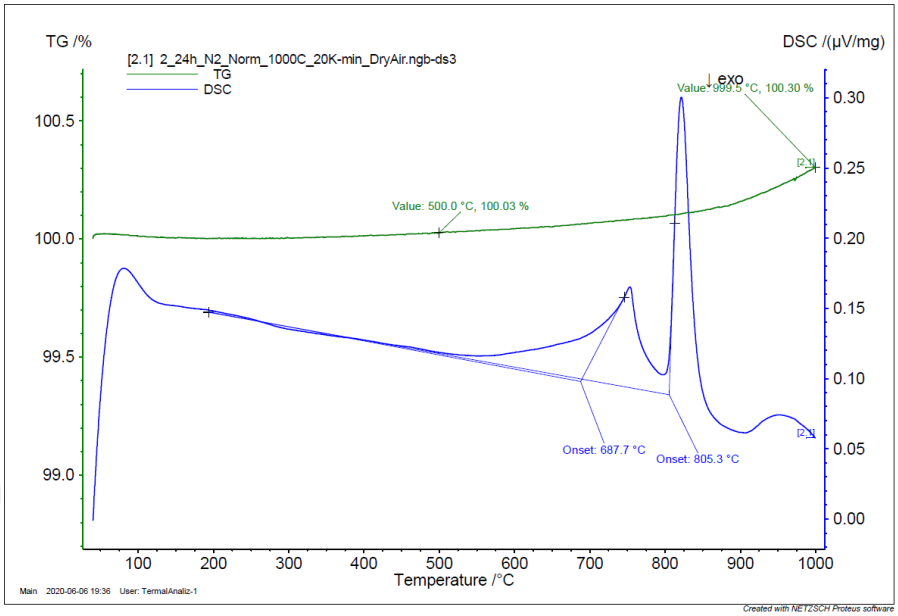
Numunelerin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon davranışlarını karşılaştırmalı olarak görebilmek adına numuneler 40°C sıcaklıktan başlanarak 20K/dk olacak şekilde 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılmışlardır. Bu ısıtma işlemi gerçekleşirken eş zamanlı olarak numunelerin ağırlıklarındaki değişim ölçülmüştür. Termogravimetrik analiz devam ederken aynı anda DSC sinyali alınarak malzemelerdeki katı – katı faz geçiş sıcaklıkları da incelenmiştir. Böylelikle ağırlıktaki değişim ile oluşan oksidasyon tabakası arasında bir paralellik kurularak malzemelerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışları karşılaştırmalı olarak incelenebilir. Şekil 5.19'da Cr8Si3'e ait TG ve DSC sonuçları görülmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen malzemeye ait yüzdece son ağırlık değeri %100.77 olarak bulunmuştur. Emme supaplarının çalışma sıcaklıkları olan 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.04 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer 755.8°C sıcaklıkta bir onset görülmektedir. Bunun sebebi, bu sıcaklıkta malzemede faz geçişinin olmasıdır. Böylelikle dilatometri haricinde A_1 sıcaklığını ölçebilmek adına bir yöntem daha kullanılmış olur. Dilatometri ile ölçülen A_1 sıcaklığı ile DSC ile ölçülen değerin birbirine çok yakın olması yapılan testlerin güvenilirliğini arttırmaktadır.



Şekil 5.19 : Cr8Si3 numunesine ait TG ve DSC analizi.

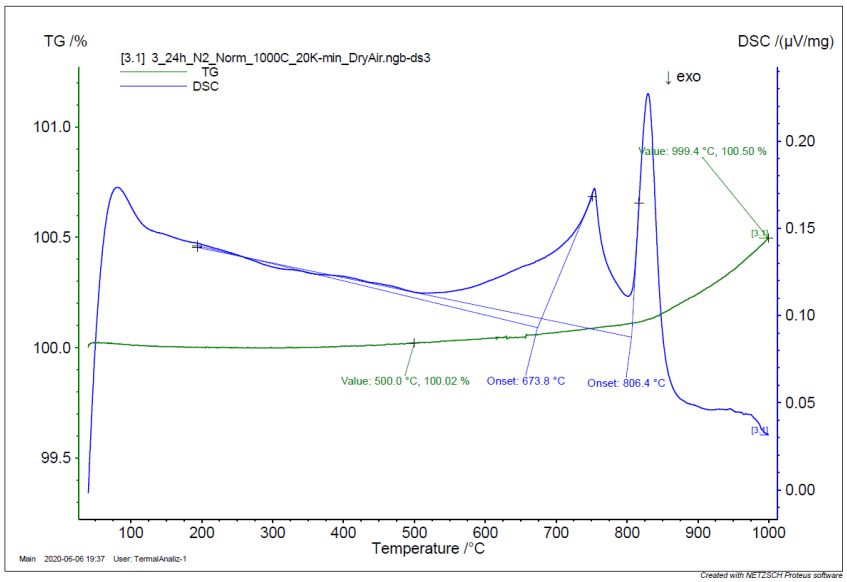
Cr8Si13'e ait TG ve DSC değerleri Şekil 5.20'de gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen malzemeye ait yüzdece son ağırlık değeri %100.30 olarak bulunmuştur. Emme supaplarının çalışma sıcaklıkları olan 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.03 olarak

ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 805.3°C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.20 : Cr8Si13 numunesine ait TG ve DSC analizi.

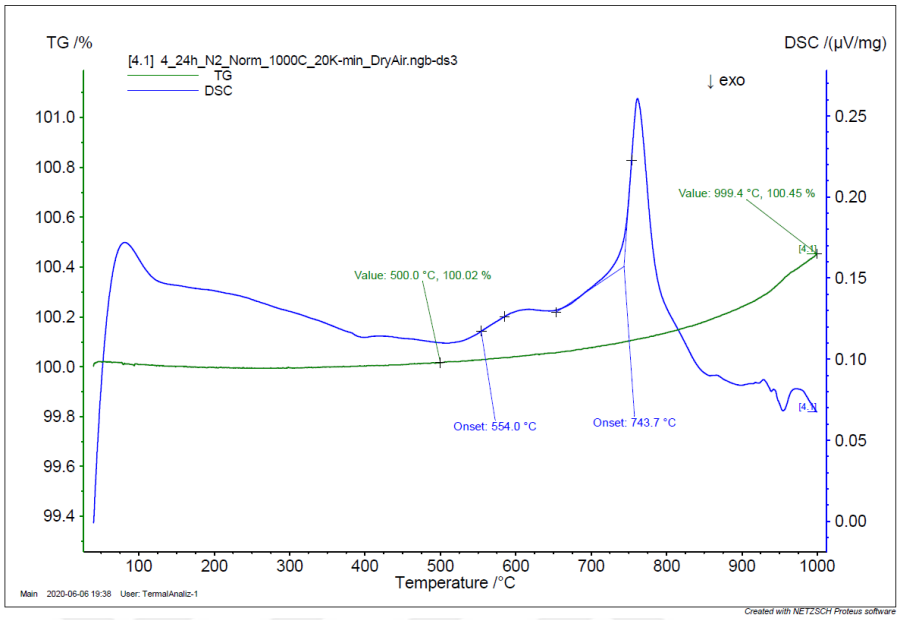
Şekil 5.21'de Cr8Si13V2'ye ait TG ve DSC değerleri gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen yüzdece son ağırlık değeri %100.50 olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.02 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 806.4°C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.21 : Cr8Si13V2 numunesine ait TG ve DSC analizi.

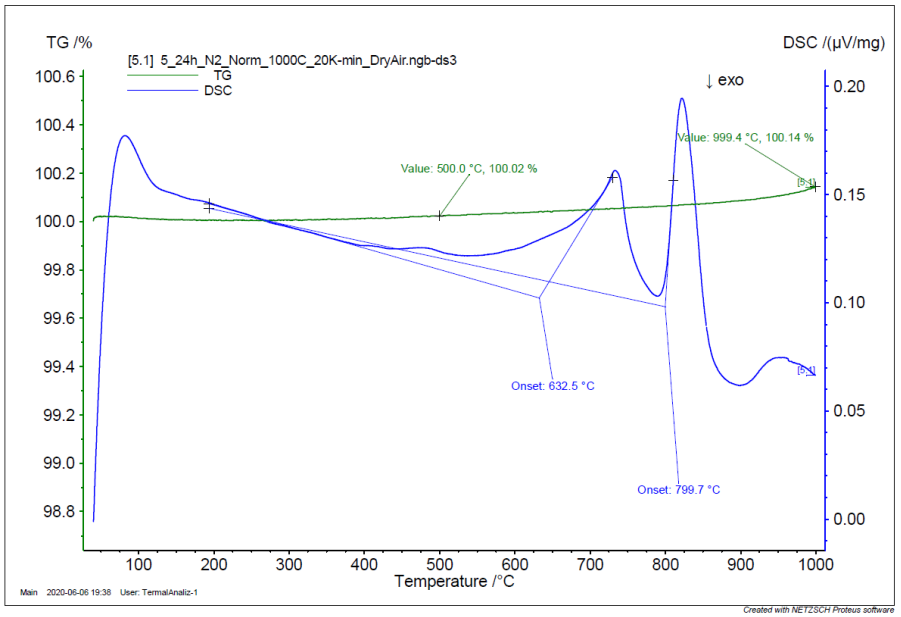
Şekil 5.22'de Cr8Si3Ni20'ye ait TG ve DSC değerleri gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen malzemeye ait yüzdece son ağırlık değeri %100.45 olarak

hesaplanmıştır. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.02 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 743.7°C olarak hesaplanmıştır.



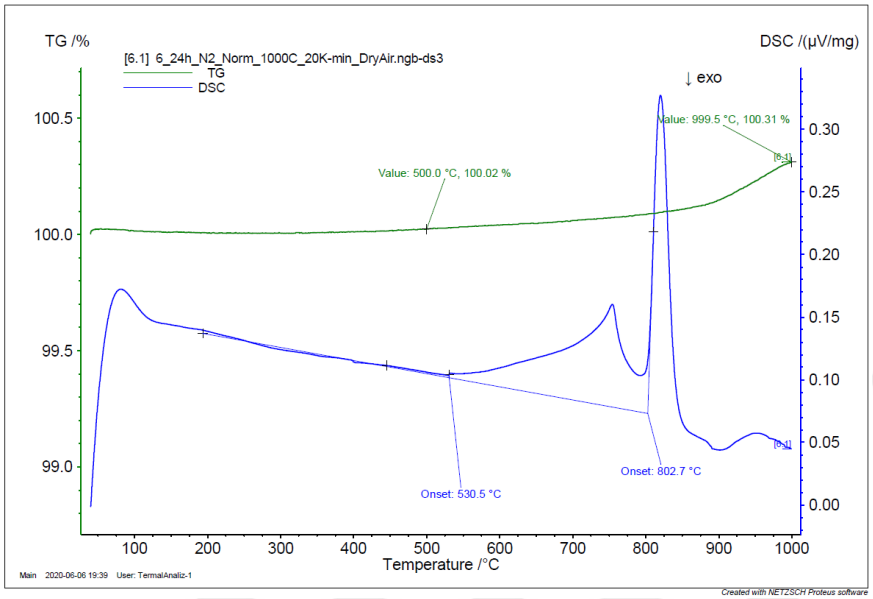
Şekil 5.22 : Cr8Si3Ni20 numunesine ait TG ve DSC analizi.

Cr8Si13Ni20'ye ait TG ve DSC değerleri Şekil 5.23'de gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen yüzdece son ağırlık değeri %100.14 olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.02 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 799.7°C olarak hesaplanmıştır.



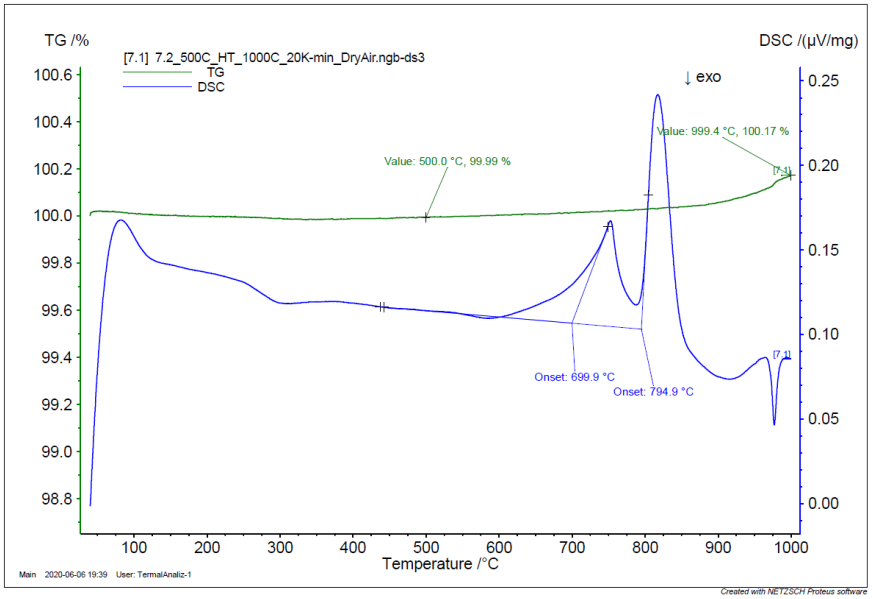
Şekil 5.23 : Cr8Si13Ni20 numunesine ait TG ve DSC analizi.

Şekil 5.14'te Cr16Si17 ait TG ve DSC değerleri gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen son ağırlık değeri %100.31 olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.02 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 802.7°C olarak hesaplanmıştır.



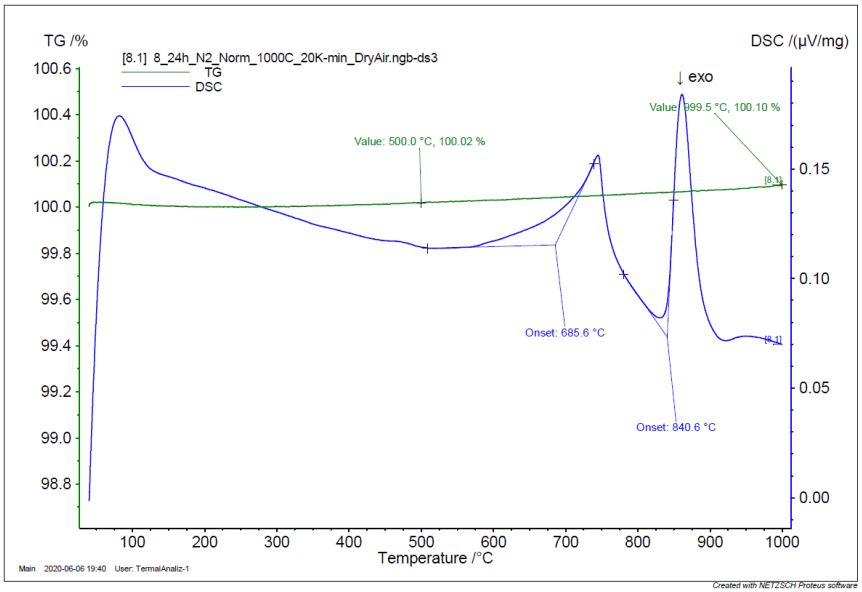
Şekil 5.24 : Cr16Si17 numunesine ait TG ve DSC analizi.

Cr16Si17V3 numunesine ait TG ve DSC değerleri Şekil 5.25'te gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen TG değeri %100.17 olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %99.99 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 794.9°C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.25 : Cr16Si17V3 numunesine ait TG ve DSC analizi.

Şekil 5.26'da Cr22Si20'ye ait TG ve DSC değerleri gösterilmektedir. 1000°C sıcaklıkta ölçülen TGdeğeri %100.10 olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta ise bu değer %100.02 olarak ölçülmüştür. DSC sinyaline bakılacak olursa eğer malzemeye ait A_1 sıcaklığı değeri 840.6°C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.26 : Cr22Si20 numunesine ait TG ve DSC analizi.

Sistematik Cr ve Si artışıyla beraber, 500 ve 1000°C sıcaklıklarındaki TG değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş, malzemelerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon dayanımlarının arttığını gösterir. Başlangıçta (C8Si3) %100.77 olan TG değeri son olarak (Cr22Si20) %100.10'a kadar düşürülmüştür. Üretilen numulerin toplu TG sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Üretilen kompozisyonların TG sonuçları

Sıcaklık	Kompozisyon			
	Cr8Si3	Cr8Si13	Cr8Si13V2	Cr8Si3Ni20
500°C	100.04	100.03	100.02	100.02
1000°C	100.77	100.30	100.50	100.45
Sıcaklık	Kompoziyon			
	Cr8Si3Ni20	Cr16Si17	Cr16Si17V3	Cr22Si20
500°C	100.02	100.02	99.99	100.02
1000°C	100.14	100.31	100.17	100.10

Aynı şekilde Cr ve Si ilavesi ile A_1 sıcaklıklarının arttığı da görülmektedir. Böylelikle malzemeler, faz geçişi sebebiyle meydana gelebilecek bir sorunla karşılaşmadan daha yüksek sıcaklıklarda daha güvenli bir şekilde çalışabilirler.

Deneylerden önce Thermo-Calc programı ile çizilen faz diyagramları ile dilatometre ve DSC sonuçlarından ölçülen A_1 sıcaklıkları arasında bir bağıntı kurulmak istendiğinde, faz diyagramlarından alınan A_1 sıcaklıkları, dilatometre ve DSC sinyalinden ölçülen sonuçlardan daha düşük çıkmıştır. Fakat Cr ve Si ilavesi ile A_1 sıcaklığındaki artış, çizilen faz diyagramlarında da görülmektedir. Çizelge 5.2'de üretilen kompozisyonlara ait farklı yöntemlerle ölçülen A_1 sıcaklıklarını gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : Üretilen kompoziyonlara ait ölçülen A_1 sıcaklıkları

Ölçüm Tekniği	Kompozisyon			
	Cr8Si3	Cr8Si13	Cr8Si13V2	Cr8Si3Ni20
F. Diyagramı	730°C	745°C	746°C	656°C
Dilatometre	761°C	810°C	818°C	755°C
DSC	755°C	805°C	806°C	743°C
Ölçüm Tekniği	Kompoziyon			
	Cr8Si3Ni20	Cr16Si17	Cr16Si17V3	Cr22Si20
F. Diyagramı	679°C	761°C	762°C	777°C
Dilatometre	802°C	808°C	804°C	842°C
DSC	799°C	802°C	794°C	840°C

Cr8Si3Ni20 ve Cr8Si13Ni20 kodlu numuneler haricinde diğer üretilen kompozisyonlarda, çizilen faz diyagramlarındaki A_1 sıcaklıkları ile dilatometre ve DSC sonucunda ölçülen A_1 sıcaklıkları arasında 50±20°C fark olduğu görülmektedir. Fakat A_1 sıcaklığındaki sistematik artış her üç yöntemde de görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- CALPHAD Yöntemi kullanılarak kimyasal bileşimlerine ve üretim parametlerelerine karar verilen numuneler döküm yöntemi ile üretilmiştir.
- Mikroalaşımlanarak üretilen numunelere ait faz diyagramları ve sıcaklığa bağlı faz fraksiyonları grafikleri oluşturulmuştur.
- Elde edilen grafikler kullanılarak, normalizasyon ve su verme işlemlerinde kullanılacak sıcaklıklar 875°C olarak kararlaştırılmıştır.
- Sertlik deneyleri sonucunda sistematik olarak yapıya eklenen Cr ve Si alaşım elementlerinin, malzemenin yüksek ısıl işlem sıcaklıklarındaki sertlik değerinin düşüşünü azalttığı gözlemlenmiştir.
- Piyasada kullanılan X45CrSi9-3 malzemesinin emme supaplarının çalıştıkları sıcaklık aralıklarındaki sertlik değerlerine yüksek alaşım elementi katkısı yerine mikroalaşımlama yöntemi ile ulaşılmıştır.
- Çekme deneyleri sonucunda yine sertlik deneyinde olduğu gibi yapıya sistematik Cr ve Si alaşım elementi eklenişi malzemenin çekme mukavemetini arttırmıştır. Ek olarak V eklentisi ile yapıda yüksek sıcaklıklarda stabil kalabilen vanadyum karbür çökeltileri çöktürülerek artan sıcaklıkla beraber malzemenin mukavemetinin hızlı bir şekilde düşmesi engellenmiştir.
- Yapılan dilatometri deneyleri ile üretilen numunelerin termal genleşme katsayıları ölçülmüştür. Ölçümlerde malzemelerin termal genleşme katsayıları, supapların çalışma şartları altında kabul edilebilir düzeyde olduğu gözlemlenmiştir.
- Dilatometri deneylerinin diğer bir çıktısı olan katı – katı faz geçiş sıcaklığı ölçümleri yapılmıştır. Sistematik Cr ve Si alaşım elementlerinin yapıya eklenmesi ile malzemelerin A_1 sıcaklıklarında artış saptanmıştır.

- TG ölçümleri sonucunda malzemelerin sıcaklıkla beraber ağırlıklarındaki değişim yüzdesi hesaplanmıştır ve bu sayede numunelerin karşılaştırmalı olarak yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışları belirlenmiştir.
- Özellikle Ce16Si17V3 ve Cr22Si20 numunelerinin oksitlenme davranışının, piyasada halihazırda en çok kullanılan supap malzemesi olan X45CrSi9-3 ile yakın olduğu gözlenmiştir.
- Cr ve Si eklentisi ile beraber, malzemenin yüzeyinde oluşan sırasıyla spinel ve fayalit fazları sayesinde malzeme - oksijenin teması engellenerek malzemenin oksidasyon direnci arttırılmıştır.
- DSC analizi sonucunda malzemedeki katı – katı faz geçişleri tekrar incelenmiştir ve böylelikle hazırlanan numunelerin A_1 sıcaklıkları CALPHAD yöntemi, dilatometri ve DSC yardımıyla ölçülmüş olup sonuçlar birbirleri ile tutarlı bulunmuştur.

7. GELECEK ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, Supsan Motor Supapları San. ve Tic. A.Ş ile yapılmakta olan "BİNEK ARAÇ MOTORLARINA ÖZGÜ SUPAP ÇİFTİ ÜRÜN VE MALZEME GELİŞTİRİLMESİ" projesi kapsamında yapılan çalışmalardan hazırlanmıştır.

Proje doğrultusunda belirlenen amaç kapsamında hesaplamalı termodinamik programlarından yararlanılarak malzeme modellemeleri yapılmıştır ve bu malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemelere şu zamana kadar yapılan mekanik ve termal testler test kapsamında sunulmuştur.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar ve test sonuçları başarılı bulunmuştur.

Ardından, devamında yapılması gereken çalışmalar aşağıdaki gibi kararlaştırılmıştır.

Supap testlerini gerçekleştirebilmek adına üretilen alaşımların dövülerek supap üretiminin yapılması planlanmıştır. Ayrıca supap malzemelerinin mekanik davranışlarını ortaya koyan iki önemli test olan dönel eğmeli yorulma testi ve aşınma testi de daha sonra yapılması planlanan testler arasındadır. Son olarak, supapların yüksek sıcaklığa sahip ortamlarda çalışması ve bu sıcaklığı kendi içinde aynı zamanda da bulunduğu ortamla nasıl paylaştığının daha iyi anlaşılması amacıyla, supap malzemelerinin termal iletkenliklerini ölçmek için lazer flaş analizi (LFA) yapılacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **Giles, W. S.** (1966). Fundamentals of valve design and material selection (No. 660471). SAE Technical Paper.

[2] **Wang, Y. S., Narasimhan, S., Larson, J. M., & Schaefer, S. K.** (1997). Wear and wear mechanism simulation of heavy-duty engine intake valve and seat inserts. Journal of materials engineering and performance, 7(1), 53-65.

[3] **Vardar, N., & Ekerim, A.** (2010). Investigation of exhaust valve failure in heavy-duty diesel engine. Gazi University Journal of Science, 23(4), 493-499.

[4] **Bicen, A. F., Vafidis, C., & Whitelaw, J. H.** (1985). Steady and unsteady airflow through the intake valve of a reciprocating engine.

[5] **Gawale, S. S., & Shelke, D. S.** (2016). Diesel engine exhaust valve design and optimization. IQSR Journal of Mechanical and Civil Engineering, 13(04).

[6] **Van Basshuysen, R., & Schäfer, F.** (2004). Internal combustion engine handbook-basics, components, systems and perspectives (Vol. 345).

[7] **Campo, E., Quaranta, S., & Pieragostini, F.** (1982). High Temperature Mechanical Properties of SAE EV11 Engine Valve Steel (No. 821085). SAE Technical Paper.

[8] **Pulkrabek, W. W.** (2004). Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, ABD, ISBN: 0131405705.

[9] **Jenkins, L. F., & Larson, J. M.** (1978). The Development of a New Austenitic Stainless Steel Exhaust Valve Material. SAE Transactions, 1114-1127.

[10] **Dieter, G. E., & Bacon, D.** (1986). Mechanical metallurgy (Vol. 3). New York: McGraw-hill.

[11] Totten, G. E. (Ed.). (2006). Steel heat treatment: metallurgy and technologies. CRC press.

[12] **Liu, Z. K.** (2009). First-principles calculations and CALPHAD modeling of thermodynamics. Journal of phase equilibria and diffusion, 30(5), 517.

[13] **Saunders, N., & Miodownik, A. P. (Eds.).** (1998). CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. Elsevier.

[14] **Kaufman, L., & Bernstein, H.**,(1970). Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, 1. edition.

[15] **Solak, N.** (2007). Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Applications, Ph.D. thesis, Max-Planck Institute, Stuttgart.

[16] **Hillert, M.** (1981). Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams. Physica B+ C, 103(1), 31-40.

[17] **Lukas, H. L., Weiss, J., & Henig, E. T.** (1982). Straegies for the calculation of phase diagrams. Calphad, 6(3), 229-251.

[18] **Andersson, J. O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., & Sundman, B. (2002).** Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. Calphad, 26(2), 273-312.

[19] **Kattner, U. R., & Campbell, C. E.** (2009). Invited review: modelling of thermodynamics and diffusion in multicomponent systems. Materials Science and Technology, 25(4), 443-459.

[20] **Dinsdale, A.** (1989). SGTE data for pure elements (p. 195). Teddington, United Kingdom: National Physical Laboratory.

[21] **Lia, G.Y.,** (1990). High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, ASM International, New York, 1. edition.

[22] **Young, D.J.,** (2008). High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, Elsevier, Cambridge, 1. edition.

[23] **Gaskel, D.,** (2003). Introduction to the Thermodynamics of Materials, Taylor and Francis, New York, 4. edition.

[24] **Stott, F.** (1987). The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature, Reports on Progress in Physics, 861.

[25] **Chang, Y.N. and Wei, F.I.** (1989). High temperature oxidation of low alloy steels, Journal of Materials Science, 14–22.

[26] **Birks, N., Meier, G. H. and Pettit, F.S.,** (2006). Introduction to the HighTemperature Oxidation of Metals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 4. edition.

[27] **de Andrés, C. G., Caballero, F. G., Capdevila, C., & Alvarez, L. F.** (2002). Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. Materials Characterization, 48(1), 101-111.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Kadir Sedefçi
Doğum Tarihi ve Yeri **:** 10.01.1995/ İstanbul
E-posta **:** sedefci@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği