

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ NESİL OTOMOBİLLERE YÖNELİK VERMİKÜLER MİKROYAPIDAKİ
DÖKÜM ALAŞIMLARININ GAZ NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet Emin KONDAKÇI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ NESİL OTOMOBİLLERE YÖNELİK VERMİKÜLER MİKROYAPIDAKİ
DÖKÜM ALAŞIMLARININ GAZ NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Muhammet Emin KONDAKÇI
506111421**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111421 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Muhammet Emin KONDAKÇI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YENİ NESİL OTOMOBİLLERE YÖNELİK VERMİKÜLER MİKROYAPIDAKİ DÖKÜM ALAŞIMLARININ GAZ NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard. Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **11 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **19 Ocak 2015**

Anneme ve Babama,

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim süresince; bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, hem eğitim hayatımdaki hem de günlük yaşamımdaki sorunlarımda bana yol gösteren, benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatımın bundan sonraki dönemlerinde de yer almasını temenni ettiğim tez danışmanı hocam Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca; sahip olduğu derya bilgilerini benden esirgemeyen, çalışmalarımın düzenli yürümesi için sahip olduğu laboratuvar imkânlarını kullanmama müsaade eden değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Karakterizasyon çalışmalarında laboratuvarlarının kapılarını bana sonuna kadar açan, çalışmalarımın aksamaması için beni kendi öğrencilerinden ayırmayan, tanımaktan ve kendisi tarafından tanınmaktan onur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Bilgi ve laboratuvar altyapısı açısından desteklerini her zaman yanımda hissettiğim sayın hocalarım Prof. Dr. Servet TİMUR ve Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya,

Yoğun çalışmalarında dahi değerli vakit ve tecrübelerini benimle paylaşan Hüseyin SEZER, Talat ALPAK, Yük. Müh. Can ÇEKİLİ, Yük. Müh. Mustafa Güven GÖK, Yük. Müh. Çağatay YELKARASI'na, ayrıca kardeşimden ayırmadığım ve beni kardeşinden farklı görmeyen Yük. Müh. Barış YAVAŞ'a,

Yer aldığım SANTEZ-1278 Projesi boyunca sürekli yanımda olan proje ve eğitim arkadaşım Yük. Müh. Rıfat YILMAZ'a, çalışmalarımın başlamasında ve tamamlanmasında bütün bilgi birikimini benimle paylaşan Yük. Müh. Ahmet Fatih YAYLA'ya, ortak çalışmamız olmamasına rağmen her zaman yanımda olan ve benim için hiçbir fedakârlıktan çekinmeyen Yük. Müh. Candeniz UYSAL'a,

Hayatımın anlamını oluşturan annem ve babam Hediye-Fahrettin KONDAKÇI'ya, benim için bir abladan daha öte olan Nurdan KAMAK'a, eniştem Kamil KAMAK'a, varlığıyla bile beni mutlu etmeye yeten dedem Hüseyin YILDIRIM'a,

Ve bana sevdiklerimi gururlandırabileceğim bu güzel imkânı sunan Sayın Yard. Doç. Dr. Nuri Solak hocama tekrardan teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi ve Saygılarımla...

Ocak 2015

Muhammet Emin KONDAKÇI
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1 Giriş	1
1.2 Tezin Amacı	2
2. OTOMOBİL MOTORU SİLİNDİR KAFASI	5
2.1 Silindir Kafasında Gerçekleşen Hasar Mekanizması	8
2.1.1 Termo-mekanik yorulma.....	8
2.1.2 Yüksek çevrimli yorulma.....	15
2.1.3 Aşınma	16
2.1.4 Korozyon.....	16
2.2 Silindir Kafa Malzemeleri	16
2.2.1 Gri (Lamel grafitli) dökme demirler	17
2.2.2 Vermiküler dökme demirler.....	20
2.2.3 Alüminyum alaşımları.....	21
2.3 Silindir Kafa Malzemelerinin Karşılaştırılması	22
3. NİTRÜLEME	27
3.1 Nitrüleme Teknikleri.....	33
3.1.1 Tuz banyosu nitrüleme	34
3.1.2 Plazma nitrüleme	35
3.1.3 Gaz nitrüleme.....	35
3.2 Alaşım Elementlerinin Nitrülemeye Etkisi	37
3.3 Vermiküler Dökme Demirlerin Gaz Nitrülenmesi.....	38
3.3.1 Gaz nitrüleme mekanizması	38
3.3.2 Gaz nitrülenmiş bölgenin morfolojisi	39
3.3.3 Gaz nitrüleme parametreleri ve etkileri	44
3.3.3.1 Nitrüleme sıcaklığı.....	44
3.3.3.2 Nitrüleme süresi.....	45
3.3.3.3 Nitrüleme potansiyeli.....	46
3.3.3.4 Fırın basıncı.....	48
4. DÖKME DEMİRLERİN NİTRÜLENMESİ İÇİN YAPILAN BENZER	
ÇALIŞMALAR	51
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
5.1 Numunelerin Hazırlanması	66
5.2 Numunelerin Gaz Nitrülenmesi	67
5.3 Numunelerin Karakterizasyonu.....	72
5.3.1 XRD analizi.....	73

5.3.2 GDOES analizi ve Optik profilometre testi	73
5.3.3 SEM mikroyapı analizi.....	74
5.3.4 EDS analizi ve X-ışını haritalandırma	75
5.3.5 Mikrosertlik testi	76
5.3.6 Kesitten mikrosertlik testi	77
5.3.7 Hızlandırılmış korozyon testi	77
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	79
6.1 XRD Analiz Sonuçları.....	80
6.2 GDOES Analiz Sonuçları.....	83
6.3 SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları	86
6.4 EDS Analizi ve X-ışını Haritalandırma Sonuçları.....	92
6.5 Mikrosertlik Test Sonuçları.....	96
6.6 Kesitten Mikrosertlik Test Sonuçları.....	97
6.7 Hızlandırılmış Korozyon Test Sonuçları.....	101
7. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	105
KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ	115

KISALTMALAR

CGI	: Vermiküler Dökme Demir
EDS	: Düşük Çevrimli Yorulma
GDOES	: Glow Deşarj Optik Emisyon Spektrometresi
H₂	: Hidrojen gazı
HCF	: Yüksek Çevrimli Yorulma
K_N	: Nitrürleme Potansiyeli
LCF	: Düşük Çevrimli Yorulma
[N]	: Atomal azot
N₂	: Azot
NH₃	: Amonyak
N_t	: Nitrürleme Süresi
N_T	: Nitrürleme Sıcaklığı
P_T	: Fırın Basıncı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TMF	: Termo-Mekanik Yorulma
UTS	: Maksimum Çekme Mukavemeti
XRD	: X-ışını Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Gri dökme demir ve CGI otomobil motor ağırlıkları.	23
Çizelge 2.2 : Alüminyum alaşımı ve CGI otomobil motorlarının karşılaştırılması. .	24
Çizelge 3.1 : Termo-kimyasal tekniklerde kullanılan atomlar ve yarıçapları.	29
Çizelge 4.1 : Konecna R. ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarda kullandıkları küresel dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi.	51
Çizelge 4.2 : NevesPenha R. ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarda kullandıkları numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi.	55
Çizelge 4.3 : Neves Penha R. ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarda kullandıkları numunelerin mikroyapıları ve sertlikleri.	55
Çizelge 4.4 : Wang N. ve Liu J.'nin gaz nitrürleme deneylerinde kullandıkları gri dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi.	56
Çizelge 4.5 : Wang N. ve Liu J.'nin farklı sıcaklıklarda gaz nitrürledikleri gri dökme demir numunelerde elde ettikleri nitrürleşmiş bölge kalınlıkları.	57
Çizelge 4.6 : Wang N. ve Liu J.'nin farklı sıcaklıklarda gaz nitrürledikleri gri dökme demir numunelerde elde ettikleri farklı derinliklerdeki sertlik sonuçları.	57
Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi.	64
Çizelge 5.2 : Gaz nitrürleme deney parametreleri.	72
Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere verilen isimler ve numunelerin gaz nitrürleme parametreleri.	79
Çizelge 6.2 : 525 °C'de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin SEM'de gözlenen beyaz tabaka kalınlıkları.	87
Çizelge 6.3 : 525 °C'de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin SEM'de gözlenen beyaz tabaka kalınlıkları.	87
Çizelge 6.4 : D-4 numunesinde verilen noktaların % atomal EDS sonuçları.	93
Çizelge 6.5 : D-4 numunesinde verilen noktaların % ağırlıkça EDS sonuçları.	94
Çizelge 6.6 : 525 °C'de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin yüzeyinden elde edilen sertlik sonuçları.	96
Çizelge 6.7 : 525 °C'de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin yüzeyinden elde edilen sertlik sonuçları. ...	97
Çizelge 6.8 : 525 °C'de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin difüzyon bölge kalınlıkları.	98
Çizelge 6.9 : 525 °C'de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin difüzyon bölge kalınlıkları.	98

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ford Ecotorq 9.0 lt. dizel Euro-5 motorunun silindir kafası ve motor bloğu.....	6
Şekil 2.2 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafasının (a) önden, (b) arkadan, (c) alttan ve (d) üstten görünümü.....	7
Şekil 2.3 : Silindir kafası üzerindeki yanma yüzeyleri.	8
Şekil 2.4 : Yüksek sıcaklıkta yorulma hasarının sınıflandırılması.	9
Şekil 2.5 : Termo-mekanik yorulmanın sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.6 : Faz-içi termo-mekanik yorulmada Mekanik Gerilme – Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.	10
Şekil 2.7 : Faz-içi termo-mekanik yorulmada Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.	11
Şekil 2.8 : Faz-dışı termo-mekanik yorulmada Mekanik Gerilme – Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.	11
Şekil 2.9 : Faz-dışı termo-mekanik yorulmada Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.	12
Şekil 2.10 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 motorunun en yüksek devirde (1800rpm) çalışması sırasında silindir kafasında meydana gelen sıcaklık (°C) dağılımı.....	13
Şekil 2.11 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 motorunun en yüksek devirde (1800rpm) çalışması sırasında silindir kafasında meydana gelen gerilme (MPa) dağılımı.....	14
Şekil 2.12 : Fe-C ikili faz diyagramı.	17
Şekil 2.13 : Gri dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (<i>deep-etched</i>) SEM mikroyapı görüntüsü.	18
Şekil 2.14 : Küresel dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (<i>deep-etched</i>) SEM mikroyapı görüntüsü.	19
Şekil 2.15 : Vermiküler dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (<i>deep-etched</i>) SEM mikroyapı görüntüsü.	21
Şekil 2.16 : Otomobil motoru silindir kafalarında kullanılan malzemelerin karşılaştırılması.	22
Şekil 3.1 : Termo-kimyasal yüzey modifikasyon teknikleri.....	28
Şekil 3.2 : Al-N ikili faz diyagramı.	31
Şekil 3.3 : Azot çözünürlüğüne sahip metaller için nitrülenmiş bölgenin şematik yapısı.	32
Şekil 3.4 : Azot çözünürlüğü olmayan metaller için nitrülenmiş bölgenin şematik yapısı.	32
Şekil 3.5 : Nitrüleme teknikleri ve karşılaştırılması.....	33
Şekil 3.6 : Gaz nitrüleme sırasında gerçekleşen difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.7 : Nitrüleme işleminde alaşım elementi konsantrasyonunun sertliğe etkisi.	37

Şekil 3.8 : Nitrürleme işleminde alaşım elementi konsantrasyonunun ötektoid sıcaklığına (A_1) etkisi.	38
Şekil 3.9 : Vermiküler dökme demirde demir latisine azot difüzyonu sonucunda oluşan fazlar.	40
Şekil 3.10 : Demir latisine azot difüzyonu sonucunda (a) γ' -Fe ₄ N ve (b) ϵ -Fe ₃ N fazlarının kristal yapıları. (Koyu renkli ve büyük küreler demir atomlarını, açık renkli ve küçük küreler azot atomlarını göstermektedir. Fe-Fe bağları kesikli çizgilerle, Fe-N bağları düz çizgilerle gösterilmiştir).	41
Şekil 3.11 : Fe-N faz diyagramı.	42
Şekil 3.12 : Difüzyon sonucu malzemede oluşan azot konsantrasyonunun şematik gösterimi.	42
Şekil 3.13 : Vermiküler dökme demir için nitrürlenmiş bölgenin şematik yapısı.	44
Şekil 3.14 : Lehrer diyagramı.	48
Şekil 3.15 : $K_N=3$ değerinde H ₂ kısmi basıncının fırın basıncı ile değişimi.	49
Şekil 4.1 : Konecna R. ve arkadaşlarının nitrürlenmemiş ve gaz nitrürlenmiş GJS-400 küresel dökme demir numunelerden elde ettikleri S-N eğrileri ve yorulma dayanımları.	52
Şekil 4.2 : Konecna R. ve arkadaşlarının gaz nitrülenme sonucunda GJV-450 küresel dökme demirden elde ettikleri kesitten mikroyapı görüntüsü.	53
Şekil 4.3 : Konecna R. ve arkadaşlarının nitrürlenmemiş ve gaz nitrürlenmiş küresel dökme demir numunelerden elde ettikleri S-N eğrileri.	53
Şekil 4.4 : Konecna R. ve arkadaşlarının gaz nitrülenmiş küresel dökme demir numuneden elde ettikleri kesitten mikroyapı görüntüsü.	54
Şekil 4.5 : Neves Penha R. ve arkadaşlarının gaz nitrürleme sonucunda numunelerde elde ettikleri yorulma dayanım sınırları.	56
Şekil 4.6 : Bil'chenko A. V. ve Dunaeva S. A.'nın farklı % C oranına sahip dökme demirlerin nitrülenmesi sonucunda elde ettikleri nitrülenmiş bölge ve beyaz tabaka kalınlıkları; (—) ferrit+perlit, (----) ferrit+sementit.	59
Şekil 5.1 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafasından kesilmiş vermiküler dökme demir numuneler.	61
Şekil 5.2 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 50X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).	62
Şekil 5.3 : GJV-450 CGI vermiküler dökme demirin 500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).	62
Şekil 5.4 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 1500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).	63
Şekil 5.5 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 3500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).	63
Şekil 5.6 : GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin gaz nitrülenmesinde izlenen iş akış şeması.	65
Şekil 5.7 : Gaz nitrürleme deneylerinde kullanılan GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin (a) kesitten ve (b) üstten görünümü.	67
Şekil 5.8 : Gaz nitrürleme fırını "Linn High Therm FRHT-100/1000/1100".	68
Şekil 5.9 : Gaz nitrürleme işleminde kullanılan tüp fırın.	68
Şekil 5.10 : Gaz nitrürleme işleminde uygulanan kademeler.	69
Şekil 5.11 : XRD cihazı "Philips PW-3710".	73
Şekil 5.12 : GDOES cihazı "HORIBA Jobin Yuon GD Profiler".	74
Şekil 5.13 : SEM cihazı "JEOL JSM 7000F".	75
Şekil 5.14 : Mikrosertlik cihazı "Fisher H100 X-Y PROG".	76

Şekil 5.15 : Tuz püskürtme test cihazı “Ascott CC450 xp ”.	77
Şekil 6.1 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 10-80^\circ$ XRD analiz sonuçları.	80
Şekil 6.2 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 37-80^\circ$ XRD analiz sonuçları.	81
Şekil 6.3 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 10-80^\circ$ XRD analiz sonuçları.	81
Şekil 6.4 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 37-80^\circ$ XRD analiz sonuçları.	82
Şekil 6.5 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı azot konsantrasyon eğrileri. ...	84
Şekil 6.6 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı azot konsantrasyon eğrileri. ...	84
Şekil 6.7 : Gaz nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı azot-karbon konsantrasyon eğrileri.	85
Şekil 6.8 : 525 °C, $N_t = 6$ saat ve $K_N = 2$ atm ^{-1/2} parametrelerinde gaz nitrülenmiş D-4 numunesinin derinliğe bağlı azot-karbon konsantrasyon eğrisi.	86
Şekil 6.9 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin 2.500X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).	88
Şekil 6.10 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin 10.000X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).	89
Şekil 6.11 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin 2.500X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).	90
Şekil 6.12 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin 10.000X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).	91
Şekil 6.13 : D-4 numunesinin % 2 Nital ile dağlanmış SEM mikroyapı görüntüleri (a) ikincil elektron, (b) geri saçılmalı ve EDS analizinin yapıldığı noktalar.	93
Şekil 6.14 : D-4 numunesinin tane sınırlarındaki beyaz tabakanın SEM görüntüsü.	94
Şekil 6.15 : D-4 numunesinin 2500X büyütme altında X-ışını haritalandırma sonuçları (% 2 Nital).	95
Şekil 6.16 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin kesitten mikrosertlik sonuçları.	99
Şekil 6.17 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin kesitten mikrosertlik sonuçları.	100
Şekil 6.18 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm ^{-1/2} değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin hızlandırılmış korozyon test sonuçları.	101
Şekil 6.19 : 525 °C’de, $K_N = 2$ atm ^{-1/2} değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerinde gaz nitrülenmiş numunelerin hızlandırılmış korozyon test sonuçları.	102

YENİ NESİL OTOMOBİLLERE YÖNELİK VERMİKÜLER MİKROYAPIDAKİ DÖKÜM ALAŞIMLARININ GAZ NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Otomotiv firmaları, yeni bir motor üretirken müşteri beklentilerini ve yasal düzenlemeleri göz önünde bulundurmak zorundadır. Müşteri beklentileri, motorun yüksek güce sahip olması ve aynı zamanda da düşük yakıt tüketmesi olarak ortaya çıkmaktadır. Yasal düzenlemeler ise, egzoz emisyon değerlerinin EURO standartı ile belirlenen aralıkta olması gerekliliğidir. Firmalar bu beklenti ve zorunlulukları karşılayabilmek için motor içindeki sıkıştırma oranını ve motora beslenen hava miktarını arttırmaktadırlar. Ancak yapılan bu çözüm motordaki iç basınçların ve yanma sıcaklıklarının yükselmesine neden olarak hasar mekanizmalarını şiddetlendirmektedir. Bu nedenle, motor parçalarında geometri ve malzeme tasarımları yapılarak bu sorunun üstesinden gelinmektedir.

Silindir kafası çok ince ve kalın kesitleri bir arada bulundurduğundan motordaki en kompleks geometriye sahip parçadır. Kalınlığının homojen olmaması, döküm sırasında soğuma hızlarının farklı olmasına ve böylece heterojen mikroyapıya sahip olmasına neden olmaktadır. Bu durum da, termal ve yapısal analiz programlarında yapılan modellemelerde zorlukları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerden dolayı, silindir kafası için yapılan geometri ve malzeme tasarımları otomotiv firmaları arasındaki rekabeti belirleyen en önemli unsurdur. Diğer bir ifade ile; silindir kafası diğer motor parçalarından daha fazla önem taşımaktadır.

Günümüzde, müşteri beklentilerinin ve yasal zorunlulukların karşılanabilmesi için silindir kafa malzemesi olarak vermiküler dökme demirler (CGI) kullanılmaktadır. Firmalar, yakın gelecekteki EURO standartlarını sağlayabilmek için CGI silindir kafası üzerinde geometri tasarımları yapmaktadır. Ancak her geçen gün artan beklentiler ve daha katı hale gelen yasal zorunluluklar geometri tasarımı ile çözümlenemez hale gelecektir. Bu durum da, CGI'in geliştirilmesi yada silindir kafasındaki hasar mekanizmalarına daha dayanıklı yeni bir malzeme bulunması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle otomotiv firmaları silindir kafası için malzeme çalışmalarına şimdiden başlamıştır.

Yakıtın motor içerisinde yanması sonucu silindir kafasının alt yüzeyinde gerçekleşen hasar mekanizmaları; termo-mekanik yorulma, yüksek çevrimli yorulma, aşınma ve korozyondur. Otomobilin çalıştırılıp-kapatılması yada en yüksek devire çıkıp-inmesi sonucunda motor ısınır-soğumaktadır. Bunun sonucunda da sıcaklıklar ve gerilmeler çevrimsel olarak silindir kafasına etki ederek termo-mekanik yorulma hasarı oluşmaktadır. Termo-mekanik yorulma için daha çok Şehitoğlu modeli kullanılmaktadır. Bu modelde termo-mekanik yorulma; yüksek sıcaklık oksidasyonu, yorulma ve sürünme hasar mekanizmalarının toplamı olarak açıklanmaktadır. Yüksek çevrimli yorulma ise yakıtın yanması ile oluşan patlamalardan ve piston hareketlerinden kaynaklı gerilmelerin çevrimsel olarak silindir kafasına etkimesi

sonucu oluşmaktadır. Ayrıca piston ve supapların hareketleri silindir kafasında aşınmaya neden olmaktadır. Bir diğer önemli hasar mekanizması ise motorun nakliyesi ve kullanımı sırasında çevresel etkiler nedeni ile ortaya çıkan korozyondur. Nakliye ve kullanım sırasında, havanın nemine maruz kalan silindir kafası üzerinde korozyon meydana gelmektedir. Otomotiv endüstrisinde daha çok gemi ile nakliye yapıldığı düşünüldüğünde, korozyon dayanımının ne kadar önemli olduğu sonucuna varılmaktadır. Çünkü; deniz suyunda bulunan klor iyonları, direkt veya endirekt olarak silindir kafasına temas etmesi ile korozyon mekanizması daha şiddetli olarak etki etmeye başlamaktadır.

Silindir kafasında gerçekleşen hasar mekanizmaları, malzemelerin yüzey özellikleri ile direkt olarak ilgilidir. Çünkü silindir kafasının yüzeyi iç kısımlarından daha yüksek gerilmelere ve abrasif yüklere maruz kalmaktadır. Ayrıca korozyon da malzemenin yüzeyinden başlamaktadır. Dolayısıyla, silindir kafası için yeni bir malzeme üzerinde çalışmak yerine mevcut kullanılan CGI'nin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi daha ekonomik ve hızlı bir çözüm sunmaktadır. CGI'nin bu hasar mekanizmalarından en az birine karşı dayanımının artması bile otomotiv endüstrisi için büyük yarar sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada bir yüzey modifikasyon tekniği olan gaz nitrüleme yöntemi kullanılarak CGI'nin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır.

Nitrüleme teknikleri; plazma (iyon) nitrüleme, tuz banyosu nitrüleme ve gaz nitrüleme olarak sınıflandırılmaktadır. Plazma nitrülemenin yüksek kurulum ve işlem maliyetine sahip olması ve aynı anda birden fazla parçanın nitrülenmesine imkân vermemesi, tuz banyosunun da siyanür içerdiğinden sağlığa ve çevreye zararlı olması nedenlerinden dolayı bu çalışmada gaz nitrüleme tekniği kullanılmıştır. Gaz nitrüleme tekniğinin temel prensibi, azot atomlarının difüzyonuna dayanmaktadır. Kullanılan amonyak gazının katalitik olarak CGI'nin yüzeyinde parçalanmasıyla azot atomları meydana çıkmakta ve açığa çıkan atomal azot, demir latisinin oktahedral arayer noktalarına difüze olmaktadır. Yüzeyde azot konsantrasyonu yüksek olduğundan, CGI'nin yüzeyinde yüksek sertlik ve korozyon dayanımı sağlayan demir nitrür fazları oluşmaktadır. Bu bölge beyaz tabaka yada bileşik tabakası olarak adlandırılmaktadır. Nitrülenmiş malzemedeki azot konsantrasyonu yüzeyden iç bölgeye gidildikçe azalmaktadır. Azot konsantrasyonunun, demir içindeki çözünürlük limitinin altına düştüğü iç bölgelerde ise katı eriyik oluşmaktadır. Difüzyon bölgesi olarak adlandırılan bu kısımda, azot atomları latis distorsiyonuna neden olmaktadır. Bunun sonucunda da CGI'da basma yönünde kalıntı gerilmelerin oluşarak yorulma dayanımı artmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık 525 °C olarak sabit tutularak GJV-450 CGI numuneler gaz nitrülenmiştir. Nitrüleme potansiyelinin etkisinin belirlenebilmesi için 3 saat boyunca 0.4, 1 ve 2 atm^{-1/2} nitrüleme potansiyeli değerlerinde deneyler yapılmıştır. Nitrüleme süresinin etkisinin incelenebilmesi için ise, nitrüleme potansiyeli 2 atm^{-1/2} değerinde olacak şekilde sırasıyla 1, 3 ve 6 saat boyunca numuneler gaz nitrülenmiştir. Gaz nitrülenmiş GJV-450 numunelere; XRD analizi, GDOES analizi ve optik profilometre testi, SEM mikroyapı analizi, EDS analizi, X-ışını haritalandırma, yüzeyden ve kesitten mikrosertlik testi ve tuz püskürtme olarak hızlandırılmış korozyon testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan artan nitrüleme potansiyeli ve/veya nitrüleme süresi ile birlikte CGI'nin yüzey sertliği ve korozyon dayanımının arttığı belirlenmiştir. SEM görüntülerinden nitrüleme potansiyelinin ve/veya nitrüleme süresinin artması sonucu mikroyapıda bulunan perlitlerin kabalaştığı ve yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde ayrıca;

beyaz tabakanın yüzeyde oluştuktan sonra tane sınırlarında ve grafit çevrelerinde ilerlediği gözlemlenmiştir.

Gaz nitrürleme prosesi ile GJV-450 CGI'nin mekanik ve korozyon dayanımları geliştirilmiştir. Bu nedenle gaz nitrürleme ile; yeni nesil otomobil motorlarının başta silindir kafaları olmak üzere manifold, blok gibi diğer CGI motor parçalarında görülen hasar mekanizmalarına daha dayanıklı olmasını ve dolayısıyla daha uzun kullanım ömrüne sahip motor parçaların elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır.

Çalışma sonucunda CGI'nin gaz nitrürlenebildiği ve nitrürleme sonucunda sertliğinde ve korozyon dayanımında artış meydana geldiği anlaşılmıştır. Nitrürleme, malzemelerin yorulma dayanımını arttırdığından; CGI'nin nitrürlenmesi sonucunda da yorulma dayanımının artacağı düşünülmektedir. Bu sayede CGI silindir kafalarının gaz nitrürlenerek hasar mekanizmalarına daha dayanıklı hale getirilebileceği sonucuna varılmıştır. Ancak bu çalışmanın ilerletilebilmesi ve gaz nitrürleme ile CGI'nin yorulma dayanımında iyileşme olduğunun kanıtlanması için, nitrürlenmiş numunelere ayrıca yorulma testinin yapılması gerekmektedir. Ön çalışma niteliğinde yapılan bu tez ile otomotiv firmalarının gelecek malzeme tasarımlarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

IMPROVEMENTS ON PROPERTIES OF VERMICULAR MICROSTRUCTURE CAST ALLOYS FOR NEW GENERATION AUTOMOBILE BY GAS NITRIDING

SUMMARY

While automobile companies produce a new engine, they have to consider customer expectations and legal regulations. Customer expectations rise as high performance and low fuel consumption. Legal regulations are agreement of exhaust emissions to EURO standards. To agree these expectations and regulations, automobile companies increase compression ratio in engine and feeding air quantity for combustion. However, this solution intensify the damage mechanisms in engine by causing a rise in internal pressure and the combustion temperature. Therefore, the geometric and material designs are made to overcome this problem.

Since cylinder heads have combination of very thin and thick sections, it is the part having the most complex geometry in engine. The nonuniform thickness causes the different cooling rates during casting and also heterogeneous microstructure. As a consequence of that, it brings together lots of difficulties when modelling on thermal and structural analysis programs. Because of these reasons, the geometric and material designs for the cylinder head is the most important factor in determining the competition between automotive companies. In other words; cylinder head is more important than the other engine parts.

Nowadays, vermicular cast iron (CGI) is used as a cylinder head material in order to meet customer expectations and legal obligations. Companies make geometric designs on the cylinder head in order to provide the near future EURO standards. However, increasing customer expectations and become more stringent legal obligations with each passing day will be unable to resolve by only the geometric design. This situation that companies are in reveals the necessity of improvement of CGI or finding a new material more resistant to damage mechanisms on the cylinder head. Therefore, automotive companies have already begun to work on the cylinder head material.

Damage mechanisms that result from the combustion on the lower surface of the cylinder head are thermo-mechanical fatigue, high cycle fatigue, wear and corrosion. As a result of start-stop of engine or increase-decrease in engine rpm (revolutions per minute), engine gets warm and cool. Therefore, the temperatures and stresses by acting cyclically cause thermo-mechanical fatigue failure on the cylinder head. Sehitoglu model is mostly used for thermo-mechanical fatigue. In this model, the thermo-mechanical fatigue is described as the sum of high temperature oxidation fatigue and creep damage mechanisms. High cycle fatigue occurs on the cylinder head by cyclic stresses result from piston movements and explosion. Also, the motion of the pistons and valves causes wear on the cylinder head. Another important damage mechanism on the cylinder head is corrosion which arises from environmental effects during shipping and usage of the engine. The cylinder head is exposed to humidity of the air during transportation and usage, and so the cylinder

head corrodes. When it is considered that engines transport by ships, the corrosion resistance is concluded how important. Because, due to chlorine ions in seawater contacts directly or indirectly with the cylinder head, corrosion mechanism starts to act as more severe.

Developing engine technology requires to advance material properties such as thermo-mechanical fatigue, high hardness and high corrosion resistance. These properties are directly related with the surface features, because the surface of cylinder head is exposed to higher stresses and abrasive forces than the interior parts. Also corrosion starts from surface of the cylinder head. Thus, improvement of CGI which is current cylinder head material instead of working on a new cylinder head material offers a more economic and quick solution. Even if CGI becomes more resistant to at least one of these damage mechanisms, it provides greater benefits to the automotive industry. For these reasons, gas nitriding is used as a surface modification technique to improve the surface properties of CGI.

Nitriding techniques are classified as plasma (ion) nitriding, salt bath nitriding and gas nitriding. Since plasma nitriding has high installation and operation costs and does not allow to nitride multiple parts at the same time, and also because the salt bath nitriding contains cyanide which is harmful to the health and the environment, gas nitriding technique was used in this study. The basic principle of gas nitriding method is based on the diffusion of the nitrogen atoms. In the gas nitriding process, nitrogen atoms are supplied by ammonia gas. When ammonia gas sends over workpiece, it dissociates catalytically and nitrogen atoms diffuse into octahedral interstitial sites of iron lattices. After gas nitriding, iron nitrides ϵ -Fe₃N and γ' -Fe₄N are formed on the surface of CGI due to high nitrogen concentration. This zone is named as white layer (or compound layer). Nitrogen concentration decreases from surface to inner region. So, when the nitrogen concentration falls below the solubility limit of nitrogen in iron, solid solution are formed. In this region named as diffusion zone, nitrogen atoms lead to the lattice distortion. Hence, the fatigue resistance of CGI increases by occurring compressive residual stresses.

In all experimental studies, CGI GJV-450 CGI samples are gas nitrided by keeping the temperature constant at 525 °C. In order to determine the effect of the nitriding potential, experiments were performed at 0.4, 1, and 2 atm^{-1/2} the nitriding potential value for 3 hours. Also to examine the effect of the nitriding time, the nitriding potential value was set as 2 atm^{-1/2} and the samples were gas nitrided for 1, 3 and 6 hours. After gas nitriding, XRD analysis, GDOES analysis and optical profilometer test, SEM analysis, EDS analysis, X-ray mapping, surface and cross sectional microhardness test and accelerated salt spray corrosion test were conducted on the nitrided samples. The results shows that the surface hardness and the corrosion resistance of CGI increases by increasing nitriding potential and/or nitriding time. In SEM images, it was concluded that increment on nitriding potential and/or nitriding time causes the pearlite in the microstructure to coarsen and the pearlite structure to be deformed. It is also observed from SEM results that, after the white layer is formed on the surface, it proceeds between the grain boundaries and also graphite boundaries.

The mechanical and corrosion resistance of GJV-450 CGI have been improved by using the gas nitriding process. Therefore, gas nitriding provides new generation automobile parts such as especially cylinder head and also manifold, blok etc. to be

more resistant to the damage mechanisms. Hence, it makes engine parts possible more durable and longer useful life.

By this study, it has been concluded that CGI can gas nitride and also gas nitriding provides an increase in the hardness and corrosion resistance of CGI. Since nitriding increases the fatigue strength of the materials, it is thought that the fatigue resistance of CGI improves by gas nitriding. However, in order to improve this work and to prove that gas nitriding increases the fatigue resistance of CGI, nitrided CGI samples requires to perform fatigue tests.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1 Giriş

Gelişen otomotiv teknolojisi, birim motor hacminden daha fazla güç elde etmek aynı zamanda da düşük yakıt tüketimine ve düşük egzoz emisyon değerlerine sahip motor tasarımları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu gereksinimleri karşılayabilmek için otomobil motorlarının yanma odalarında gerçekleşen sıkıştırma oranının yükseltilmesi, dolayısıyla; iç basınçların ve yanma sıcaklıklarının artırılması gerekmektedir. Ayrıca gereksinim ve zorunlulukları karşılayabilmek için, yanma için gerekli olan hava miktarını arttırmak amacıyla yeni nesil benzinli motorlarda dahi turbo ve intercooler kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan bu iyileştirmeler sayesinde, yanma verimi artarak birim hacimden daha fazla güç ve daha düşük yakıt tüketime sahip otomobil motorları geliştirilebilmektedir. Ancak iç basınçların ve yanma sıcaklıklarının artırılması; motorun daha yüksek çevrimsel termal ve mekanik yüklemelere maruz kalmasına neden olarak, başta yanma odasının üst kısmını oluşturan silindir kafalarında ve diğer motor parçalarında görülen hasar mekanizmalarının şiddetlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle birçok otomotiv firması iç basınçları arttırmak ve benzinli motorlara turbo koymaktan çekinmektedir. Ancak tüketicilerin bu özelliklere sahip yeni nesil motorlara karşı artan talepleri ve EURO standartlarıyla belirlenen yasal zorunluluklar, firmaları mevcut motor tasarımlarını değiştirmeye itmiştir.

Şiddetlenen hasar mekanizmalarına daha dayanıklı, aynı zamanda da hafif silindir kafası geliştirilmesi için yapılan geometri ve malzeme tasarımları, otomotiv firmaları arasındaki rekabeti belirleyen en önemli kriter haline gelmiştir. Silindir kafa malzemesi olarak kullanılan gri (lamel grafitli) dökme demirler günümüz beklentilerini tam olarak karşılayamamaktadır. Bu nedenle silindir kafasındaki mekanik yüklemelerden daha önemli olan çevrimsel termal yüklerin azaltılması için; ısı iletim katsayısı gri dökme demirlerden çok daha fazla olan alüminyum alaşımları kullanılmaktadır. Bu sayede, silindir kafasında oluşan sıcaklık dağılımları birbirine yaklaştırılarak, termal yükler azaltılmıştır. Ayrıca gri dökme demirlerden daha

düşük yoğunluğa sahip olan alüminyum alaşımları sayesinde, motor ağırlıklarının azaltılması sağlanmıştır. Ancak giderek artan birim motor hacminden elde edilen güç ve düşük yakıt tüketim beklentisi, alüminyum alaşımlarının mukavemet değerleri ile sınırlanmaktadır. Ayrıca daha yüksek mukavemet değerleri beklenen ağır vasıta ve yüksek performanslı binek araçlarda alüminyum alaşımları kullanılamamaktadır. Bu nedenle gri dökme demirlerden ve alüminyum alaşımlarından çok daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olan vermiküler dökme demirler (CGI “*Compacted Graphite Iron*”), silindir kafa malzemesi olarak hem binek hem de ağır vasıta araçlarda kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca CGI’ın sahip olduğu yüksek mukavemet değeriyle motor kalınlıkları azaltılarak; alüminyum alaşımlarından daha hafif otomobil motorları üretilmektedir. Bu da zaten yanma verimin arttırılmasıyla düşen yakıt tüketimi değerlerinin biraz daha azalmasına imkân vermektedir.

CGI, otomotiv firmalarının günümüz beklentilerini tam olarak sağlayabilmektedir. Ancak her geçen gün giderek artan birim hacimden elde edilen güç miktarı, düşük yakıt tüketimi değerleri ve dahada katılan EURO standartı; CGI’ın da geliştirilmesi gerektiğini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle sürekli rakabet içerisinde olan otomotiv firmaları, geometri ve malzeme tasarımları yapmaya başlayarak gelecek beklentileri için altyapı kurmaya başlamışlardır.

Silindir kafasının yüzeyi iç kısmından daha yüksek gerilme ve abrasif kuvvetlere maruz kaldığından hasar mekanizmaları yüzey özellikleri ile direkt ilgilidir. Bu nedenle CGI’ın sertlik, yorulma ve korozyon dayanımını arttırmak için bu çalışmada; diğer nitrüleme tekniklerine göre birçok avantaja sahip olan gaz nitrüleme bir yüzey modifikasyon tekniği olarak kullanılmıştır. Otomotiv firmalarının giderek artan beklentilerine cevap verebilmek için; CGI silindir kafalarına gaz nitrüleme yapılarak CGI’ın nitrülenebilirliği gösterilmiştir. Ayrıca gaz nitrüleme ile CGI’a yüksek sertlik ve korozyon dayanımında artış kazandırılmıştır. Bu sayede hasar mekanizmalarına daha dayanıklı silindir kafa malzemesi geliştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Otomotiv firmalarının gelecek beklentilerine bir çözüm olarak yapılan; CGI silindir kafalarının gaz nitrüleme işlemiyle malzemenin yüzey özellikleri geliştirilirken sahip olduğu mevcut tokluğunun korunması amaçlanmıştır.

Ayrıca otomotiv endüstrisi için üretim ve tasarım maliyetlerinin çok önemli olduğu düşünüldüğünde; CGI'nin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, silindir kafası için yeni malzeme tasarımı yapılmasından çok daha ekonomik ve hızlı bir çözüm sunması amaçlanmıştır.

Literatür araştırması sonucunda, CGI üzerinde herhangi bir nitrürleme çalışması yapılmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle GJV-450 gaz nitrürlenerek, bu çalışma ile literatürdeki mevcut eksikliğin giderilmesi planlanmıştır.

Yapılan bu çalışmanın diğer ve en önemli amacı ise; otomobil motorlarda başta silindir kafasında olmak üzere kullanılan CGI'nin nitrürlenebilirliğinin, sertlik ve korozyon dayanımlarının geliştirilebildiğinin gösterilmesidir. Bu sayede elde edilen sonuçların, gaz nitrürlenmiş CGI silindir kafalarının otomobil motorlarında kullanılabileceğini göstermesi açısından bir ön çalışma oluşturması hedeflenmiştir.

2. OTOMOBİL MOTORU SİLİNDİR KAFASI

Motorlar, yakıtın yanma işleminin gerçekleştiği yere göre içten yanmalı ve dıştan yanmalı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Otomobil motorlarında, yakıtın yanma işlemi motorunun içerisinde gerçekleştiğinden dolayı, otomobil motorları içten yanmalı motorlar sınıfına girmektedir. Otomobil motorları kullandıkları yakıtı göre; dizel, benzinli ve gazlı olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Çalışma prensiplerine göre ise; döner (wankel motor) ve pistonlu (benzinli motor, dizel motor) motorlar olarak iki ana başlık altında toplanmaktadır [1-4].

İçten yanmalı motorlar olarak bilinen otomobil motorlarının tarihi 1860'lı yıllara dayanmaktadır. Kıvılcım-ateşlemeli (*spark-ignition*) motor olarak bilinen benzinli otomobil motoru 4 zamanlı olarak ilk defa Nikolaus August OTTO tarafından 1876 yılında ortaya çıkarılmıştır. 1892 yılında ise Rudolf DIESEL tarafından, benzinli motorlardan yaklaşık iki kat verim elde edilebilen ve sıkıştırma-ateşlemeli (*compression-ignition*) motor olarak adlandırılan mazotla çalışan ilk 4 zamanlı dizel otomobil motoru keşfedilmiştir [1-4]. Bu iki tip motorun ortaya çıkmasından sonra, Felix WANKEL tarafından 1957 yılında döner motor olarak bilinen benzinle çalışan 4 zamanlı wankel otomobil motoru icat edilmiştir [1,3,4].

Otomobil motorlarının çalışma prensibi genel olarak, yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiden mekanik enerji elde edilmesine dayanmaktadır. Bu enerji yakıtın motor içerisinde yanması sonucunda açığa çıkmaktadır [1,2,4,5]. Yüksek enerjiye sahip yakıtın yanması ile yakıt sıvı halden gaz haline geçerek hacminde büyük bir artış meydana gelmekte ve bu sayede patlamalar oluşmaktadır. Hacim artışı sonucu açığa çıkan yüksek enerji pistonları hareket ettirerek mekanik enerji elde edilmektedir. Elde edilen mekanik enerji de aktarma organları aracılığıyla tekerleklerle iletilerek aracın hareket etmesi sağlanmaktadır [1,3,5].

Günümüz otomobil motorlarında piston hareketi (*stroke*) 4 zamanda (emme-sıkıştırma-yanma-egzoz) gerçekleşmektedir. Bu döngü aynı zamanda “Otto Çevrimi” olarak da adlandırılmaktadır. Dizel motorların çalışmasının 1. zamanında; kam milinin emme supaplarını açması ile yanma için gerekli olan hava yanma odasına

dolmaktadır. Bu sırada patlama sonucu hareket eden diğer pistonun krank milini döndürmesiyle, piston alt konuma doğru hareket etmektedir. Pistonun bu hareketi ayrıca; yanma için gerekli havanın motor içerisine vakum etkisiyle çekilmesini sağlamaktadır. 2. zamanda; yanma odasına havanın dolmasından sonra emme supapları kapanmakta ve diğer silindirde gerçekleşen patlama sonucunda krank milinin dönmesiyle piston üst konuma hareket ederek havanın sıkışmasını sağlamaktadır. 3.zamanda; sıkışan ve sıcaklığı artan havaya enjektör yardımı ile yakıt püskürtülerek yanma gerçekleşmektedir. Bu sayede yakıt yanarak gaz haline dönüşmekte ve yanma odasında hacim artışı meydana gelmektedir. Hacim artışı sonucunda piston tekrar alt konuma doğru hızlıca hareket ederek krank şaftın dönmesini sağlamaktadır. 4. zamanda; en alt noktaya gelen piston daha sonra yanmış gazın yanma odasından uzaklaştırılması için tekrar üst noktaya doğru hareket etmektedir. Bu sırada egzoz supapları açılarak yanmış egzoz gazının motordan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu çevrim tekrarlanarak otomobil motorunun çalışması gerçekleşmektedir. Benzinli motorlardaki fark ise 1. ve 3. zamanlarda meydana gelmektedir. 1. zamanda; motor içerisine gaz-hava karışımı gönderilmektedir. 3. zamanda ise; bujiler yardımı ile kıvılcım oluşturularak sıkışan karışımın ateşlenmesi sonucu patlama gerçekleşmektedir [1-6].

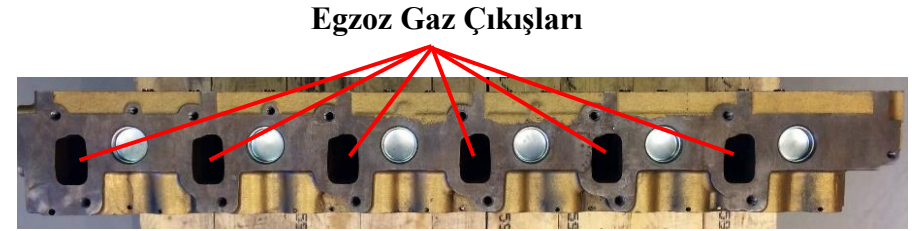
Şekil 2.1’de görüldüğü gibi; otomobil motorlarının en üst kısmını oluşturan parça silindir kafası (silindir kapağı) olarak adlandırılmaktadır. Motorda bulunan en karmaşık şekle sahip parça silindir kafasıdır. Ford Ecotorq 9.0 lt. dizel Euro-5 motorunun ait silindir kafası Şekil 2.2’de detaylı bir şekilde verilmiştir.



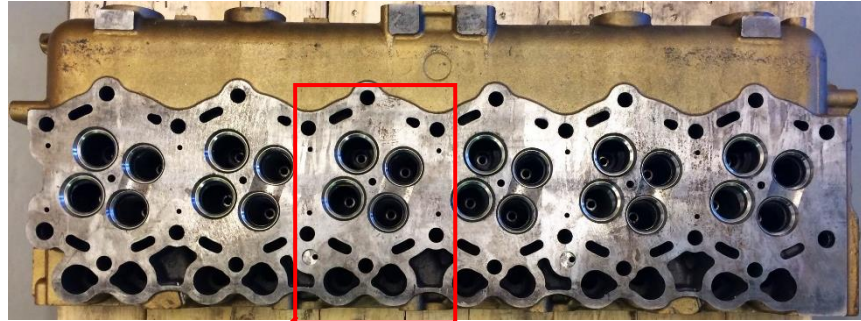
Şekil 2.1 : Ford Ecotorq 9.0 lt. dizel Euro-5 motorunun silindir kafası ve motor bloğu.



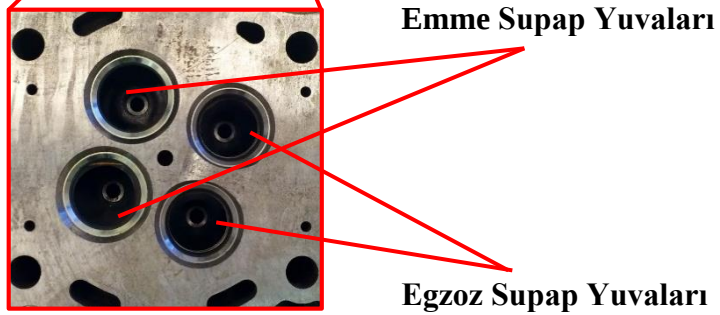
(a)



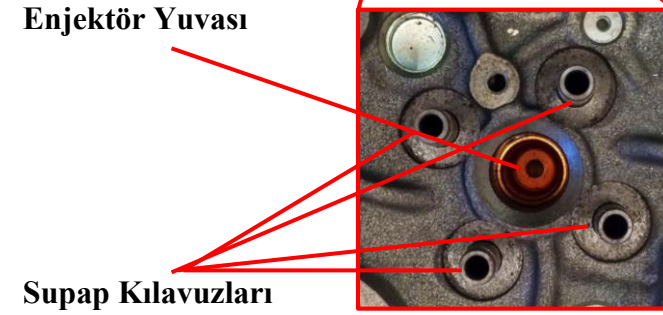
(b)



(c)



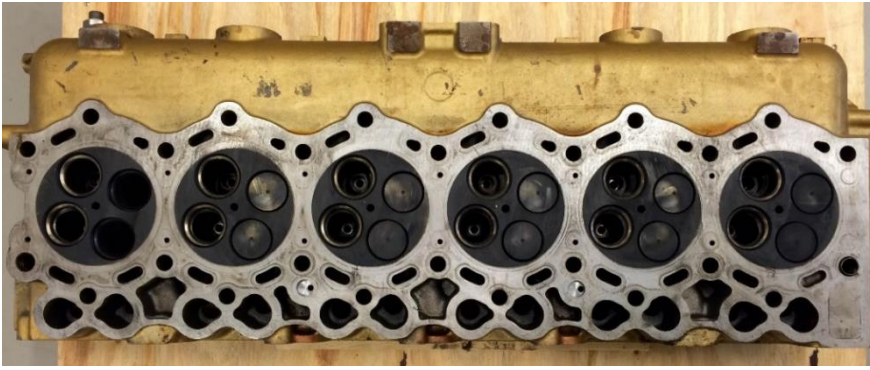
(d)



Şekil 2.2 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafasının (a) önden, (b) arkadan, (c) alttan ve (d) üstten görünümü.

2.1 Silindir Kafasında Gerçekleşen Hasar Mekanizması

Otomobil motorlarında yakıtın yanması, silindir kafası ile piston arasında gerçekleşmektedir. Motorun içinde kalan bu bölge “yanma odası” olarak adlandırılmaktadır. Yanma odasının üst kısmını silindir kafası, alt kısmını piston ve yan kısımlarını blok içinde bulunan gömlek oluşturmaktadır. Dolayısı ile yanma nedeniyle en büyük hasar bu bölgelerde meydana gelmektedir. Şekil 2.3’de verildiği gibi, silindir kafasında yakıtın yanması nedeniyle siyah renge dönen ve silindir boşluğuna (*cylinder bore*) bakan kısmı yanma odasının üst kısmını oluşturmaktadır.



Şekil 2.3 : Silindir kafası üzerindeki yanma yüzeyleri.

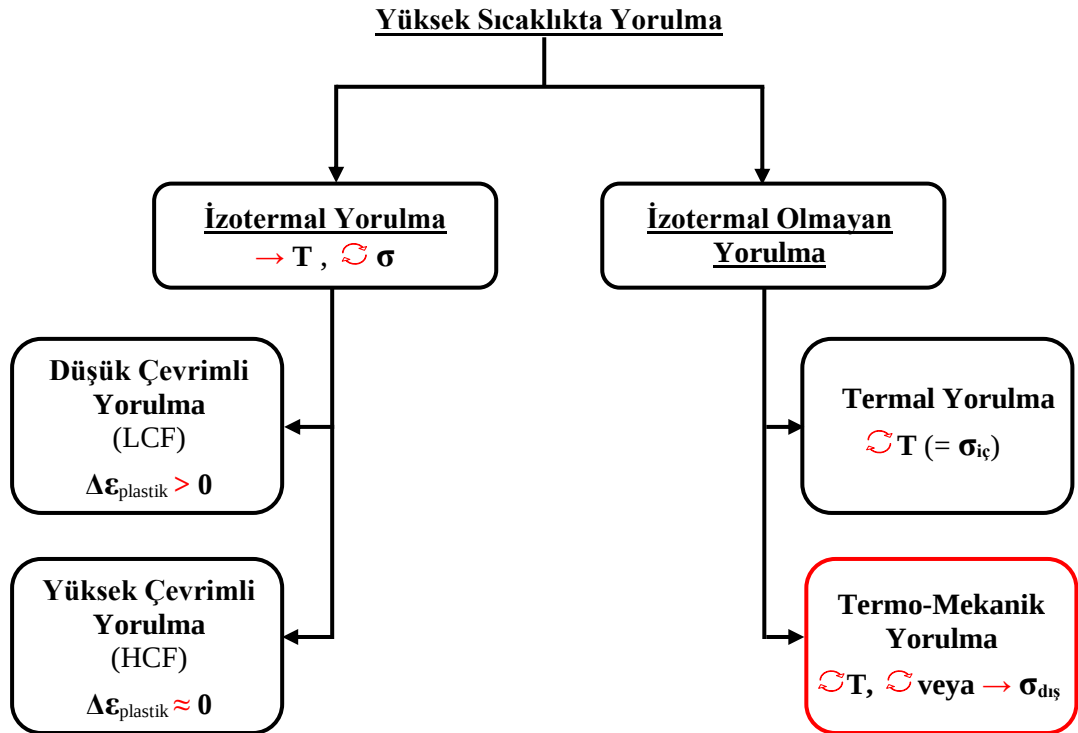
Silindir kafası çok ince ve kalın kesitleri birarada bulundurduğu için motordaki en kompleks geometriye sahip parçadır. Kalınlığının homojen olmaması; dökümü sırasında bu bölgelerin soğuma hızlarının farklı olmasına ve böylece heterojen mikroyapıya sahip olmasına neden olmaktadır. Bu durum da, termal ve yapısal analiz programlarında yapılan modellemelerde zorlukları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerden dolayı; silindir kafası için yapılan geometri ve malzeme tasarımları, otomotiv firmaları arasındaki rekabeti belirleyen en önemli unsurdur.[7].

Otomobil motorlarının silindir kafalarında gerçekleşen hasar mekanizmaları genel olarak; termo-mekanik yorulma, yüksek çevrimli yorulma, aşınma ve korozyondan oluşmaktadır [7].

2.1.1 Termo-mekanik yorulma

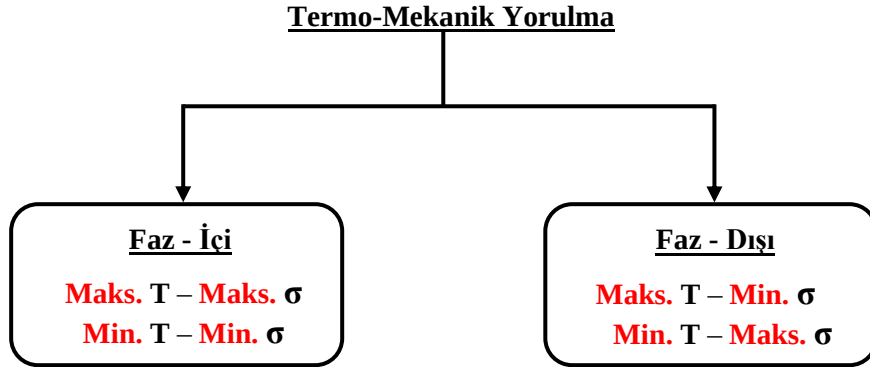
Silindir kafalarında, pistonlarda, supaplarda, manifoldlarda, türbin kanatlarında, tren-otomobil-uçak frenlerinde, basınç tankları ve borularında Termo-Mekanik Yorulma (TMF “*Thermo-Mechanical Fatigue*”) hasar mekanizması oluşmaktadır [8,9]. TMF’in diğer yorulma türlerinden farkının daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 2.4’de

yüksek sıcaklıkta meydana gelen yorulma hasarı sınıflandırılmıştır. Yüksek sıcaklıkta yorulma, malzemenin ergime sıcaklığının 0.35 katında ($0.35 T_{ergime}$) gerçekleşmektedir. Bu koşuldaki bir sabit sıcaklıkta ve çevrimsel gerilme altında malzemede gerçekleşen yorulma “izotermal yorulma” olarak adlandırılmaktadır. İzotermal yorulma da kendi içerisinde; plastik şekil değişimi kontrollü olan “düşük çevrimli yorulma” ve gerilme kontrollü olan “yüksek çevrimli yorulma” olarak ikiye ayrılmaktadır. Sıcaklığın çevrimsel olması ile yorulma mekanizması “izotermal olmayan yorulma” ismini almaktadır. İzotermal yorulma, dışarıdan gerilmenin uygulanma koşuluna göre “termal yorulma” ve “TMF” olarak ikiye ayrılmaktadır. Termal yorulma altında malzeme, çevrimsel sıcaklığa maruz kalmaktadır. Çevrimsel sıcaklığın neden olduğu çevrimsel iç gerilmeler sonucunda malzeme hasara uğramaktadır [8]. TMF’de, termal yorulmadan farklı olarak malzemeye çevrimsel sıcaklık haricinde ayrıca dışarıdan (mekanik gerilme) çevrimsel gerilme de etki etmektedir [8-19]. TMF’in bazı durumlarında ise dışardan uygulanan gerilme sabit olabilmektedir (örnek olarak; malzemenin iki destek arasında ısıtıp soğutulması). Bu durumda, malzeme ısınıp soğuması sonucunda genleşip büzülerek sabit gerilmenin şiddeti çevrimsel olarak değişmektedir. Bu durumun sonucunda da, malzeme TMF’e maruz kalmaktadır [7-10,13,16,18].



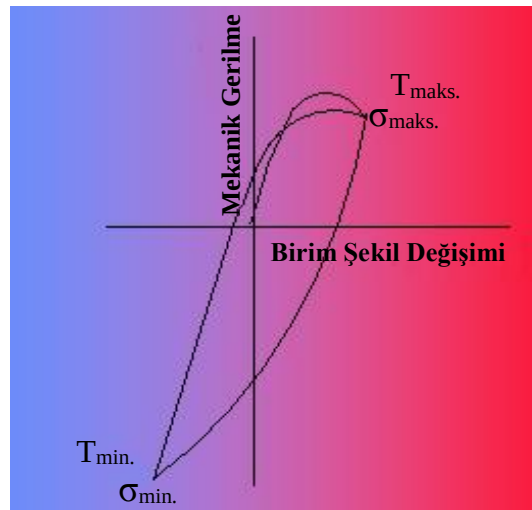
Şekil 2.4 : Yüksek sıcaklıkta yorulma hasarının sınıflandırılması [8].

TMF’de malzemeye etki eden mekanik gerilme, en yüksek değerini sıcaklığın en yüksek veya en düşük seviyedeiken almasına göre iki farklı durum ortaya çıkmaktadır. TMF, Şekil 2.5’de verildiği gibi “Faz-içi Termo-Mekanik Yorulma” ve “Faz-dışı Termo-Mekanik Yorulma” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [8-19].

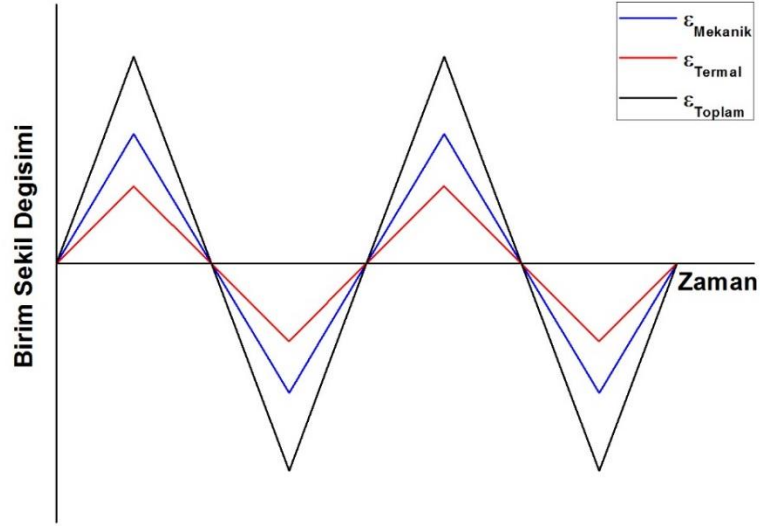


Şekil 2.5 : Termo-mekanik yorulmanın sınıflandırılması.

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi faz-içi TMF’de; mekanik gerilme en yüksek değerini, sıcaklık en yüksek seviyedeiken almaktadır [8-19]. Ayrıca Şekil 2.7’de verilen grafikten görüldüğü gibi, mekanik yükün neden olduğu şekil değişimi en yüksek değere geldiğinde termal yükten kaynaklı şekil değişimi de çekme gerilmesi (malzemenin ısınıp genişmesi sonucu oluşan) nedeniyle en yüksek değerde bulunmaktadır [9,10,13,15,17,18]. Otomobil ve uçak frenlerinde gerçekleşen en önemli hasar mekanizması faz-içi TMF’dir. Frenleme yapıldığında, uygulanan yükün artması sonucu sıcaklık değeri yükselmekte ve gerilme en yüksek değerine en sıcak anda ulaşmaktadır [8].

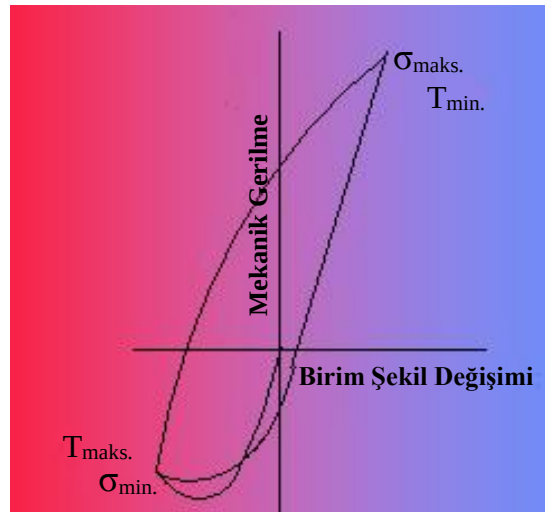


Şekil 2.6 : Faz-içi termo-mekanik yorulmada Mekanik Gerilme – Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği [8].

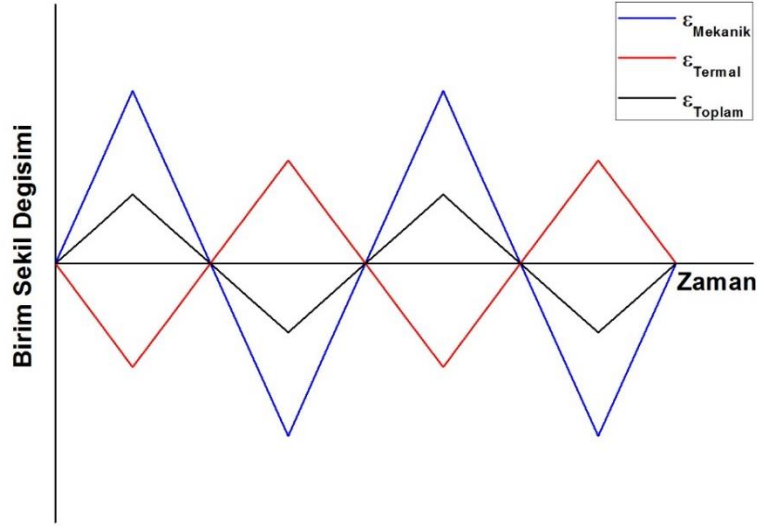


Şekil 2.7 : Faz-içi termo-mekanik yorulmada Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi faz-dışı TMF’de; malzemeye uygulanan mekanik gerilme en yüksek değerini, malzemedeki sıcaklık en düşük seviyede alırken [8-19]. Ayrıca Şekil 2.9’da verilen grafikten görüldüğü gibi, mekanik yükün neden olduğu şekil değişimi en yüksek değerdeyken termal yükten kaynaklı şekil değişimi ise basma gerilmesi (malzemenin soğuyup büzülmesi sonucu oluşan) nedeniyle en düşük değere inmektedir [9,10,13,15,17,18]. Faz-dışı TMF’in gözlemlendiği en önemli yer otomobil motorlarının silindir kafalarıdır. Silindir kafasında, çevrimsel mekanik gerilmenin yerine kafa cıvatalarının neden olduğu statik gerilme ve sıcaklık dağılımı kaynaklı çevrimsel termal gerilme altında TMF gerçekleşmektedir [7,8,10,13,16,18].



Şekil 2.8 : Faz-dışı termo-mekanik yorulmada Mekanik Gerilme – Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği [8].

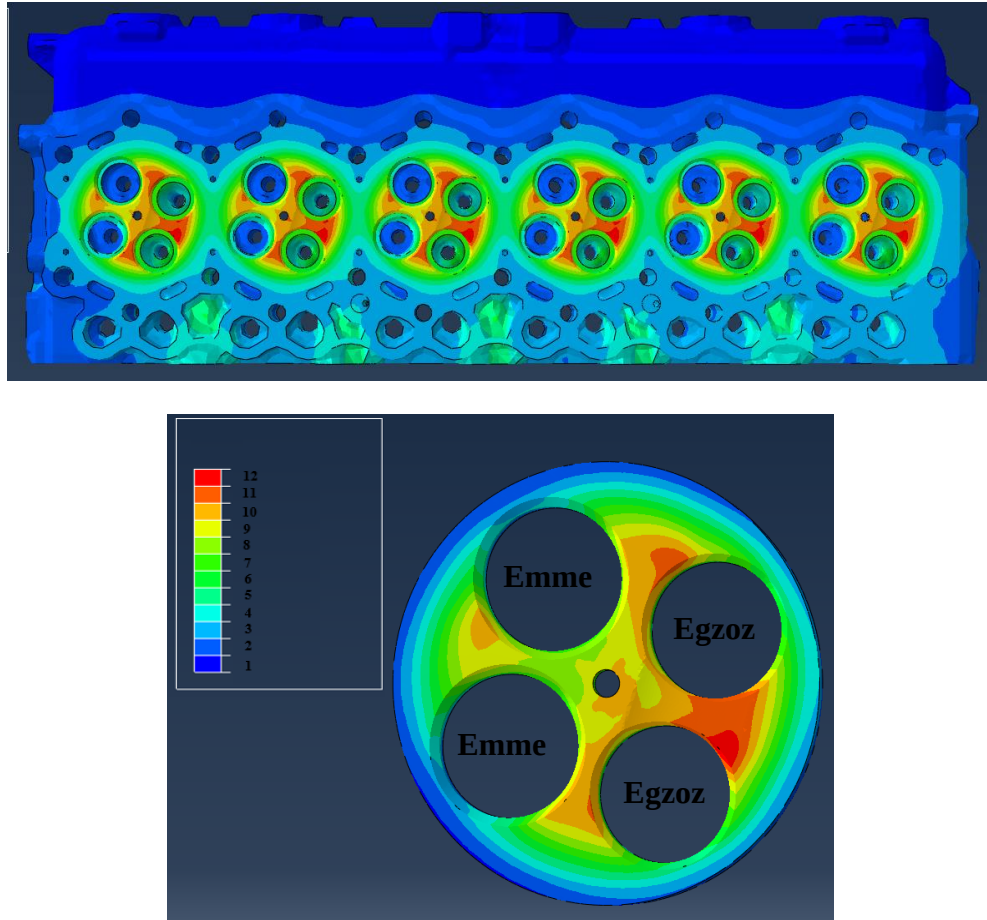


Şekil 2.9 : Faz-dışı termo-mekanik yorulmada Birim Şekil Değişimi – Sıcaklık grafiği.

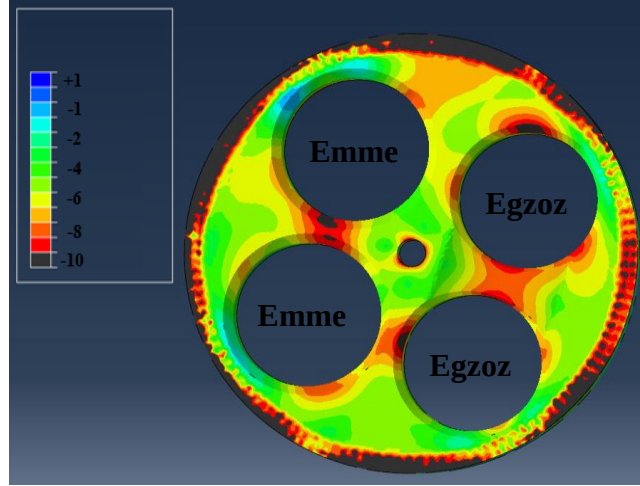
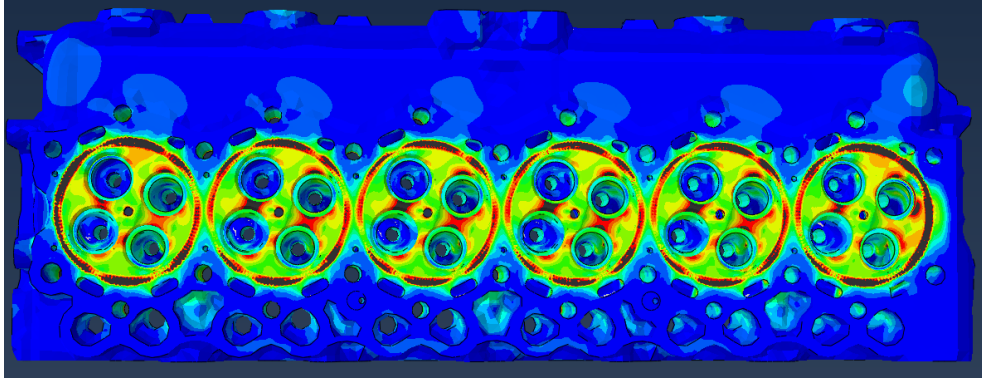
Faz-ıç TMF için toplam deformasyon miktarı mekanik ve termal deformasyonun toplamıyken, faz-dışı TMF’de ikisinin farkıdır. Dolayısı ile aynı çevrimsel mekanik gerilme altında aynı sıcaklık aralığında karşılaştırıldığında faz-ıç TMF’in deformasyon miktarı faz-dışına göre daha fazla olmaktadır. Bu nedenle de faz-ıç TMF faz-dışından daha önce hasara uğramaktadır [8,10,11,16,17].

Otomobil motorunun çalışması sırasında silindir kafasının sıcaklığı yükselmektedir. Kafada meydana gelen sıcaklık değeri, motorun devri arttıkça yükselirken devir azaldığında düşmektedir. Bu nedenle motorun yüksek devire çıkıp inmesi silindir kafasının çevrimsel sıcaklığa maruz kalmasına neden olmaktadır. Otomobil motorunda, yanmış gazın uzaklaştırılması sırasında emme supapları kapanarak egzoz supapları açılmaktadır. Bu nedenle sıcak egzoz gazı, emme supaplarının bulunduğu bölgeye temas ederek motordan uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucunda motor en yüksek devirde çalışırken silindir kafası üzerinde Şekil 2.10’da verildiği gibi sıcaklık dağılımı meydana gelmektedir. CGI silindir kafalarında sıcaklık dağılımı oluşmasının diğer bir nedeni ise; su ceketı tasarımından dolayı silindir kafasında çok ince ve kalın kesitlerin bir arada bulunmasıdır. İnce kesite sahip bölgeler katılaşma sırasında küresel dökme demir olurken kalın kesitler ısı iletim katsayısı daha yüksek olan CGI olmaktadır. Isı iletim katsayısının yanma yüzeyinde değişken olması da kafada oluşan sıcaklık dağılımına katkı sağlamaktadır. Silindir kafasında meydana gelen sıcaklık dağılımı ve kafa cıvataları nedeniyle motor en yüksek devirde çalışırken kafada meydana gelen gerilme dağılımı ise Şekil 2.11’de verilmiştir.

Dolayısı ile motorun yüksek devire her çıkıp inmesi sonucunda, verilen bu gerilmeler çevrimsel olarak silindir kafasına etki etmektedir. Sonuç olarak silindir kafası çevrimsel sıcaklığa ve çevrimsel gerilmelere maruz kalarak üzerinde termo-mekanik yorulma meydana gelmektedir. Ayrıca silindir kafasında en düşük gerilme değerleri motorun sıcaklığı en yüksek değere ulaştığında oluştuğundan dolayı faz-dışı termo mekanik yorulma oluşmaktadır. Verilen Şekil 2.10'den silindir kafası üzerinde en sıcak bölge egzoz-egzoz supap yuvaları arasında (egzoz-egzoz köprüsü “*exhaust-exhaust bridge*”) oluştuğu görülmektedir. Şekil 2.11'den de sıcaklık dağılımı ve kafa cıvataları nedeniyle en düşük gerilme değerinin egzoz-egzoz köprüsünde oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık ve gerilme değerleri arasındaki fark bu bölgede daha yüksek olduğundan dolayı faz-dışı termo-mekanik yorulma hasar mekanizması diğer bölgelerden daha şiddetli oluşmaktadır. Bu nedenle silindir kafası termo-mekanik yorulmadan kaynaklı hasara uğradıysa, egzoz-egzoz köprüsü olarak adlandırılan bu bölgede çatlak oluşmaktadır [7,18,20].



Şekil 2.10 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 motorunun en yüksek devirde (1800rpm) çalışması sırasında silindir kafasında meydana gelen sıcaklık (°C) dağılımı [20].



Şekil 2.11 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 motorunun en yüksek devirde (1800rpm) çalışması sırasında silindir kafasında meydana gelen gerilme (MPa) dağılımı [20].

TMF genellikle düşük çevrimli yorulma (LCF “*Low Cycle Fatigue*”) ile karıştırılmaktadır. Deformasyon, her iki yorulma türünde plastik şekil değişimi kontrollü olarak gelişmektedir. Ayrıca kırılma için gerekli çevrim sayısı, ikisinde de 10,000 çevrimden daha azdır. Ancak LCF sabit sıcaklıkta gerçekleşirken, TMF termal çevrim altında meydana gelmektedir [9]. Bu nedenle LCF’nin hasar mekanizması tek başına yorulma iken; TMF’de ise yorulma, sürtünme ve oksidasyonun toplamı hasar mekanizmasını oluşturmaktadır [8,9,22]. Ayrıca LCF’den farklı olarak TMF’i etkileyen parametreler; maksimum-minimum mekanik gerilme değeri (veya statik yükleme koşulunda sabit gerilmenin değeri), maksimum-minimum sıcaklık, ısınma-soğuma hızı, maksimum-minimum sıcaklıktaki bekleme süredir [9,15,21].

Otomobil motorun en yüksek devire çıkıp düşük devire inmesi, silindir kafasında 1 çevrim TMF meydana getirmektedir. Ayrıca motorun çalıştırılıp-kapanması (*start-stop*) da kafa üzerinde 1 çevrimlik TMF oluşturmaktadır. Soğuk olan motorun

çalışması ile motor ısınmakta ve üzerine gerilmeler etki etmektedir. Motorun her açılıp-kapanması çevrimsel sıcaklığa ve çevrimsel gerilmelere maruz kalmasına neden olmaktadır. Aynı şekilde jet motorunun çalışıp-durması ve yüksek devire çıkıp-inmesi, türbin kanatlarında TMF hasar mekanizması oluşturmaktadır [7-9,11,13,14,16-19,22].

Yapılan motor tasarımlarında, silindir kafasının en az 10,000 TMF çevrimine dayanması istenmektedir. Bu nedenle piyasaya sürülen otomobil motorlarının silindir kafaları en az 10,000 çevrimlik TMF ömrüne sahiptir. Otomotiv firmaları, otomobillerin mekanik garanti süresini 3 yıl ile sınırlı tutmaktadır. Bu nedenle motoru çalıştırma ve maksimum devire çıkma sayılarının toplamına günde en fazla 10 defa müsaade edilmektedir [7,23].

TMF hasar mekanizması için “Şehitoğlu modeli” ve “Chaboche modeli” olmak üzere iki model vardır. TMF için bilgisayar destekli modellemelerde, daha doğru sonuç veren Şehitoğlu modeli kullanılmaktadır. Şehitoğlu modelinde, TMF sonucu ortaya çıkan hasar; yorulma, sürünme ve oksidasyonun toplamından oluşmaktadır. Toplam hasarın gösterildiği formül ve kırılma için gerekli olan toplam çevrim sayısının hesaplandığı formül aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (3.1),(3.2) [7,8,22].

$$D_{Toplam} = D_{Yorulma} + D_{Sürünme} + D_{Oksidasyon} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{N_{Toplam}} = \frac{1}{N_{Yorulma}} + \frac{1}{N_{Sürünme}} + \frac{1}{N_{Oksidasyon}} \quad (3.2)$$

2.1.2 Yüksek çevrimli yorulma

Otomobil motorunda, yakıtın yanması sonucunda oluşan patlamalardan ve piston hareketlerinden kaynaklı oluşan gerilmelerin neden olduğu hasar mekanizması yüksek çevrimli yorulma (HCF “*High Cycle Fatigue*”) olarak adlandırılmaktadır. Her patlamanın oluşması bir çevrime denk gelmektedir. HCF sonucu hasara uğrayan silindir kafasında, kafası içerisindeki su ceketinde çatlaklar oluşmaktadır. TMF ile karşılaştırıldığında, HCF daha düşük deformasyona neden olmaktadır. Ancak bazı durumlarda bir malzeme TMF’den önce HCF sonucunda çatlayabilmektedir [7].

2.1.3 Aşınma

Otomobil motorunun çalışması sırasında, sürekli olarak emme ve egzoz supapları açılıp kapanmaktadır. Supaplar bu işlem sırasında, silindir kafasında bulunan supap yuvalarının kenarlarına çarparak bu bölgelerde aşınma meydana getirmektedir. Binek otomobil motorlarından daha yüksek mekanik ve termal yüklemelere maruz kalan ağır vasıta otomobil motorlarında, aşınmanın önlenmesi için bazı tasarımlarda supap yuvalarının kenarları yüksek sertliğe sahip malzemelerle kaplanarak yüksek aşınma direnci sağlanmaktadır [7].

2.1.4 Korozyon

Silindir kafalarının nakliyesi ve kullanımı sırasında çevresel etkiler nedeniyle korozyon ortaya çıkmaktadır. Dökme demir otomobil motorları, korozyonun önlenmesi için boyanmaktadır. Binek araçlarda kullanılabilen alüminyum alaşımlı motorlarda ise, sahip oldukları yüksek korozyon dayanımı sayesinde boyamaya gerek duyulmamaktadır [7].

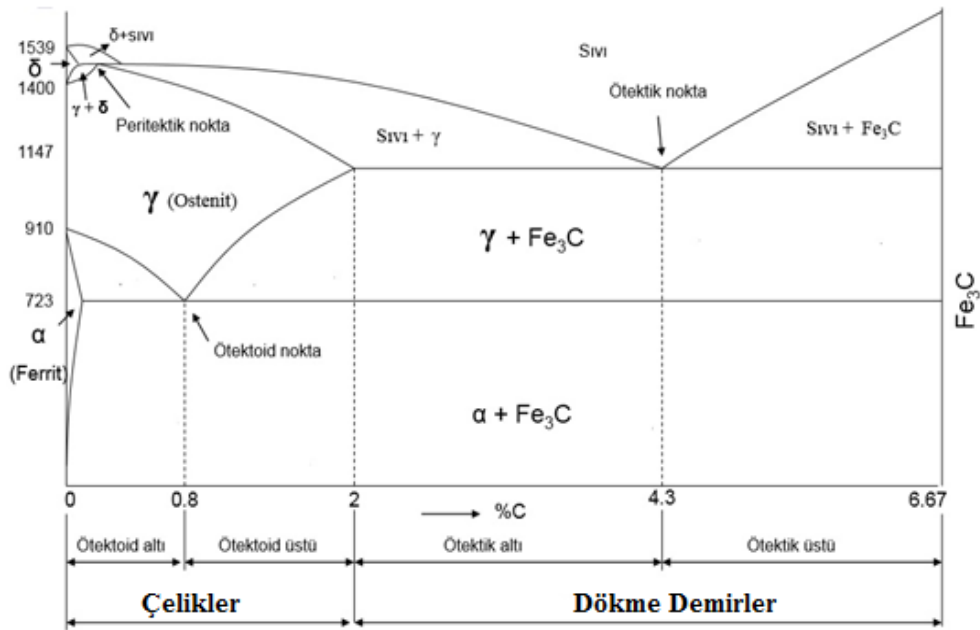
2.2 Silindir Kafa Malzemeleri

Otomotiv firmaları hergün yüzlerce aracı piyasaya sürmektedir. Bu nedenle başta silindir kafası olmak üzere motoru oluşturan parçaların üretimi için, seri bir üretim yönteminin seçilmesi gerekmektedir. Silindir kafalarının seri üretilmesi için döküm yöntemi kullanılmaktadır. Bu sebeple silindir kafa malzemesinin en önemli seçim kriterini dökülebilirlik oluşturmaktadır. Ayrıca silindir kafası motor üzerinde bulunan en karmaşık şekle sahip parça olduğundan dolayı; silindir kafası için döküm en kolay ve en ucuz üretim yöntemi olmaktadır. Silindir kafasının, yanma odasının üst kısmını oluşturması yüzey pürüzlülüğünün düşük olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle dökümden sonra silindir kafalarına yüzey işlemi yapılmaktadır. Dolayısı ile işlenebilirlik, silindir kafası için diğer malzeme seçim kriteridir. Silindir kafaları sürekli olarak termal ve mekanik yüklemelere, korozyon etkilere maruz kalmaktadır. Kafa için seçilecek malzemenin bu hasar mekanizmalarına karşı yüksek dayanıma sahip olması gerekmektedir. Ancak otomotiv sektöründe maliyetlerin önemli bir engel oluşturması, silindir kafası için malzeme seçiminin fiyat-performans ilişkisini en iyi şekilde yansıtması gerekmektedir. Bu nedenlerden dolayı daha yüksek mukavemete sahip çeliklerin ve süperalaşımların yerine, daha kolay dökülebilir

(ergime noktasının düşük ve akışkanlığının daha yüksek olması), kolay işlenebilir ve daha iyi fiyat/performans ilişkisine sahip olan gri dökme demirler, CGI'lar ve alüminyum alaşımları silindir kafa malzemesi olarak kullanılmaktadır [7,24,25].

2.2.1 Gri (Lamel grafitli) dökme demirler

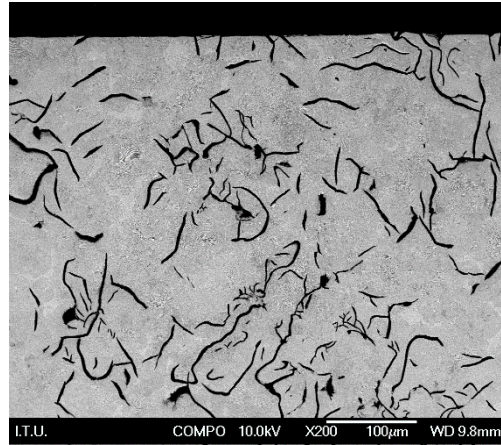
% 2.06 oranından daha fazla karbon (C) içeren demir esaslı malzemeler (Fe-C alaşımları) dökme demir olarak adlandırılmaktadır. Demir esaslı malzemelerin sınıflandırıldığı Fe-C ikili faz diyagramı Şekil 2.12'de verilmiştir. Dökme demirler içerdiği karbonun bir kısmını ferrit ve/veya perlit fazları içerisinde bulundururken diğer kısmını ise grafit (serbest karbon) olarak içermektedir. Grafit çekirdeklerinin oluşumunu kolaylaştırmak amacı ile döküm sırasında aşılایıcılar (ferrosilisyum gibi) katılmaktadır. Dökme demirler sahip oldukları serbest karbonun morfolojisine göre; gri (lamel grafitli) dökme demirler, küresel (sfero/nodüler “*sphero/nodular/ductile*”) dökme demirler ve CGI'lar olarak sınıflandırılmaktadır [26-32].



Şekil 2.12 : Fe-C ikili faz diyagramı [26].

Silindir kafa malzemesi olarak kullanılan en eski malzeme grubu gri dökme demirlerdir. Gri dökme demirlerin yapısında bulunan grafitler Şekil 2.13'de verildiği gibi keskin köşeye sahip ve 3-boyutlu olarak birbirleriyle temas halindedir. Dökme demire döküm esnasında küreselleştirici ajanlar (Mg, Ce gibi) katılmasıyla küresel dökme demir elde edilmektedir. İlave edilen küreselleştiriciler aynı zamanda bileşimde bulunan ve sıcak yırtılmaya neden olan kükürtün (S) giderilmesini

sağlamaktadır. Şekil 2.14’de görüldüğü gibi küresel dökme demirlerde grafitler birbirleri ile temas etmeyen küreler halindedir. Gri dökme demirler sahip oldukları keskin uçlu grafitlerden dolayı, küresel dökme demirlerden daha düşük çekme mukavemetine sahiptir. Ancak; yüksek ısı iletimine ve ses sönümleme özelliğine sahip grafitlerin gri dökme demirlerde birbiri ile temas etmesi, küresel dökme demirlerden daha yüksek ısı iletimine ve ses sönümleme özelliğine sahip olmasını sağlamaktadır [26-32]. Silindir kafasında meydana gelen TMF hasar mekanizmasında, çevrimsel termal yüklerin azaltılması için ısı iletim katsayısının yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle silindir kafasında küresel dökme demirler yerine gri dökme demirler kullanılmaktadır. Ayrıca motor içerisindeki patlamaların oluşturduğu seslerin dışarıdan olabildiğince az duyulması için silindir kafasının ses sönümleme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle silindir kafasında gri dökme demirler küresel dökme demirlerin yerine tercih edilmektedir [7].

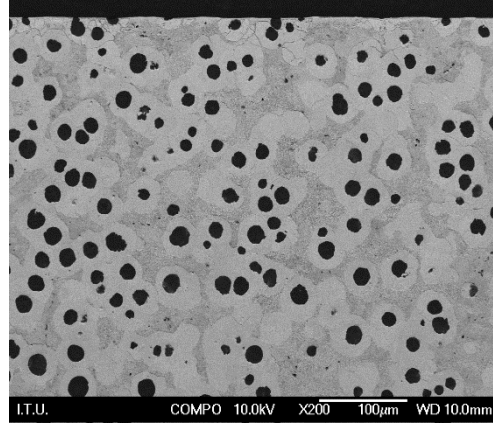


(a)

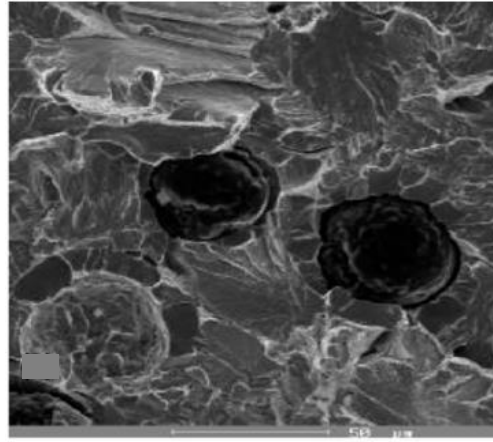


(b)

Şekil 2.13 : Gri dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (*deep-etched*) SEM mikroyapı görüntüsü [18,33].



(a)



(b)

Şekil 2.14 : Küresel dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (*deep-etched*) SEM mikroyapı görüntüsü [18,33].

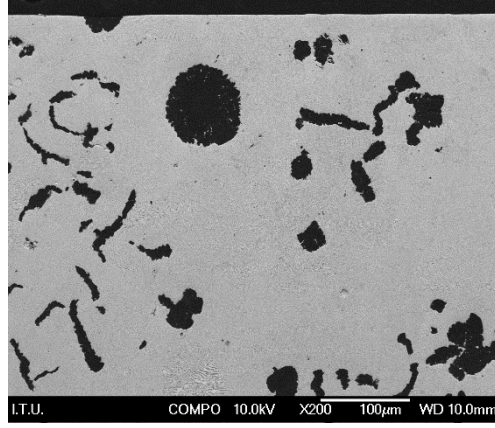
Gri dökme demirler GJL-XXX koduyla gösterilmektedir. XXX ile gösterilen sayı, gri dökme demirin 25 °C'deki maksimum çekme mukavemetinin (UTS “*Ultimate Tensile Strength*”) minimum değerini MPa olarak ifade etmektedir. Bu değer 100-300 arasında değişmektedir. Gri dökme demirler için ayrıca GG-XX simgesi de kullanılmaktadır. XX ise, 10-30 arasında değer almaktadır ve 25 °C'deki UTS'inin minimum değerinin 10'da 1'ini MPa olarak ifade etmektedir [34]. Gri dökme demirin mukavemet değerinin arttırılması için, yapıya perlit yapıcı olan bakır (Cu) eklenmektedir. Döküm sırasında soğuma hızının arttırılması ile matris ferritten perlite dönüşerek, mikroyapıdaki perlit oranı artmaktadır. Bu sayede malzemenin mukavemet değeri yükselmektedir [26-32].

Küresel dökme demirler ise GJS-XXX veya GGG-XX (3G) kodları ile ifade edilmektedir. XXX, 400-700 arasında; XX ise 40-70 arasında değer almaktadır. Küresel dökme demirin mukavemet değerinin arttırılması için, yapıya perlit yapıcı

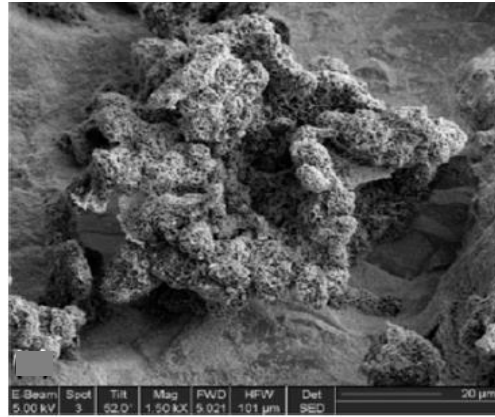
olan bakır (Cu) eklenmektedir. Döküm sırasında soğuma hızının arttırılması ile matris ferritten perlitte dönüşerek, mikroyapının sahip olduğu perlit oranı artmaktadır. Bu sayede malzemenin mukavemet değeri yükselmektedir [26-32].

2.2.2 Vermiküler dökme demirler

Gri dökme demirlerler, 3-boyutlu olarak temas eden grafitler sayesinde yüksek ısı iletimine ve ses sönümleme özelliğine sahipken keskin uçlu grafitler nedeni ile küresel dökme demirlere oranla daha düşük çekme mukavemetine sahiptir. Gri dökme demirin tamamen küreselleşmesi önlenerek vermiküler dökme demir (CGI “*Compacted Graphite Iron*”) üretilmektedir. Silindir kafası veya blokta kullanılacak CGI’da maksimum % 20 küreselleşmeye izin verilmektedir. Ancak egzoz manifoldu gibi daha yüksek çekme mukavemetine ihtiyaç olduğu parçalar için CGI’da nodülariteye % 50’ye kadar müsaade edilmektedir. Şekil 2.15’de verildiği gibi, CGI’da grafitlerin uçları kütleşmekte ve bazı bölgelerde de tamamen küresel hale gelmektedir. Dolayısı ile gri dökme demirlerin ve küresel dökme demirlerin her ikisinin yapısını içermektedir. Bu sayede gri dökme demirlerden daha yüksek çekme mukavemetine sahip ve aynı zamanda yüksek ısı iletimine ve ses sönümleme özelliği olan yeni dökme demir grubu elde edilmektedir. CGI sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı silindir kafalarında kullanılmaktadır [18,27,34,35]. CGI silindir kafalarının aşınma dayanımının arttırılması için döküme Titanyum (Ti) eklenmektedir. Ancak dökümden sonra silindir kafalarına yüzey işlemi yapıldığından dolayı sertliğinin çok artmaması istenmektedir. Bu nedenle CGI silindir kafalarının Ti içeriği % 0.015’i aşmaması gerekmektedir [18].



(a)



(b)

Şekil 2.15 : Vermiküler dökme demirin (a) optik mikroskop, (b) derin dağlanmış (*deep-etched*) SEM mikroyapı görüntüsü [18,33].

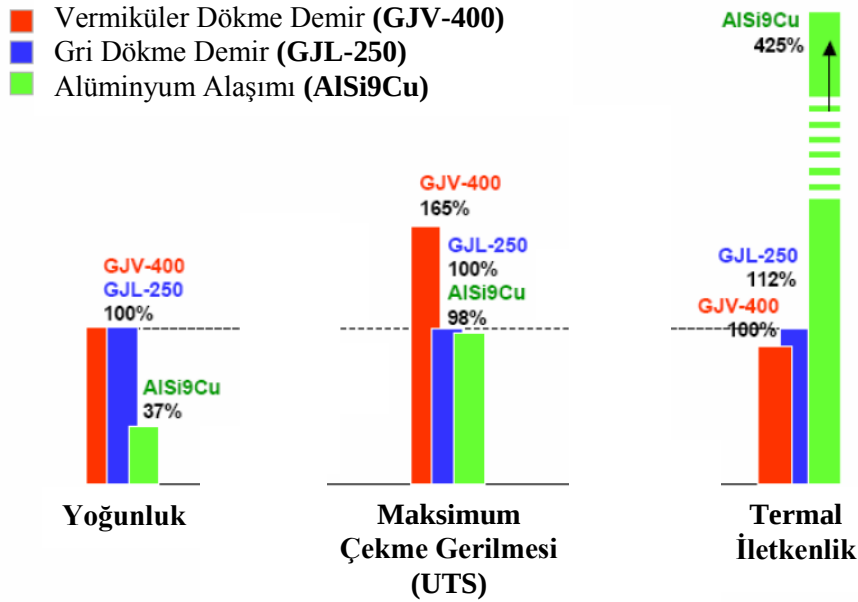
CGI malzemeler GJV-XXX koduyla gösterilmektedir. GJV kodunun önündeki sayı malzemenin 25 °C'deki UTS'inin minimum değerini MPa olarak göstermektedir. XXX değeri 300-500 arasında değişmektedir [34,35]. Vermiküler dökme demirin mukavemet değerinin artırılması için, yapıya perlit yapıcı olan bakır (Cu) eklenmektedir. Artan soğuma hızı ile matris ferritten perlite dönmektedir. Matrisin perlit/ferrit oranı arttıkça da CGI malzemenin mukavemeti artmaktadır [26-32].

2.2.3 Alüminyum alaşımları

Silindir kafalarında görülen TMF hasar mekanizmasının şiddetinin azaltılması için termal yüklerin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için silindir kafasında, yüksek ısı iletimine sahip alüminyum alaşımları (AlSiCu, AlSiMg) kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyum alaşımlarının düşük yoğunluğa sahip olması motor ağırlığının düşürülmesini ve bu sayede yakıt tüketimi değerinin azaltılmasını sağlamaktadır [23,24,36,37].

2.3 Silindir Kafa Malzemelerinin Karşılaştırılması

Silindir kafa malzemesi olarak kullanılan gri dökme demirler, günümüzde yerini daha üstün özelliklere sahip olan CGI ve alüminyum alaşımlarına bırakmıştır. Şekil 2.16’da silindir kafalarında kullanılan GJL-250 gri dökme demir, GJV-400 CGI ve AlSi9Cu alüminyum alaşımı; “yoğunluk”, “UTS” ve “termal iletkenlik” bakımından birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Alüminyum alaşımları sahip olduğu düşük yoğunluk ve yüksek ısı iletim katsayısı nedeniyle silindir kafalarında kullanılmaktadır. CGI ise sahip olduğu yüksek UTS’inden dolayı silindir kafalarında tercih edilmektedir [18,34,37].



Şekil 2.16 : Otomobil motoru silindir kafalarında kullanılan malzemelerin karşılaştırılması [37].

Otomobil motorlarının yakıt tüketimi ve emisyon değerlerinin azaltılması için araç ağırlıkları azaltılmaktadır. Bu nedenle blok ve silindir kafalarında, düşük yoğunluğa sahip malzemelerin kullanılması önem kazanmaktadır. Gri dökme demirler ve CGI’ların yoğunlukları (7.1 g/cm^3) birbirine eşittir. Ancak CGI’nin UTS’nin gri dökme demirden yaklaşık % 65 daha fazla olması, motor kesitlerinin daha ince tutulabilmesine imkân vermektedir. Bu sayede aynı hacmine sahip motorlarda; hem motorun kapladığı toplam hacim azaltılmakta hem de motor ağırlığı düşmektedir. Burada motor hacmi ile ifade edilen, motor içerisindeki yanma odalarının toplam hacmiyken; motorun kapladığı hacim ise kaput içerisinde motorun (kafa ve blok toplamının) kapladığı bölgenin hacmidir. Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi, otomobil

motorları gri dökme demir yerine CGI'dan dökülmesi sonucu ağırlıklarında önemli azalma olmaktadır. Ayrıca CGI'in daha yüksek UTS'e sahip olması TMF'e karşı daha yüksek dayanımlı olmasını sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı silindir kafasında, gri dökme demirin yerine CGI tercih edilmektedir [34].

Çizelge 2.1 : Gri dökme demir ve CGI otomobil motor ağırlıkları [34].

Motor Hacmi	Motor Tipi	Gri Ağırlık (kg)	CGI Ağırlık (kg)	% Ağırlık Azalması
1.6	I-4 Benzinli	35.4	25	29.4
1.8	I-4 Dizel	38	59.5	22.4
2.0	I-4 Benzinli	31.8	26.6	16.4
2.5	V-6 Benzinli	56.5	45	20.4
4.6	V-8 Benzinli	72.7	59.6	18
9.2	I-6 Dizel	158	140	11.4
12.0	V-6 Dizel	240	215	10.4
14.6	V-8 Dizel	408	252	14.2

Alüminyum alaşımlarının yoğunluğunun (2.7 g/cm^3) CGI'dan daha düşük olması, aynı hacimdeki motorun (motorun kapladığı toplam hacim) daha hafif olmasını sağlamaktadır. Ancak CGI'in UTS'nin alüminyum alaşımından yüksek olması, motor kesitlerinin daha ince tutulabilmesine imkân vermektedir. CGI'in yoğunluğunun alüminyum alaşımlarından 2.5 kat daha fazla olmasına rağmen; bu sayede motorun kapladığı hacim azalarak hem motor ağırlığı düşmekte hem de motor boyutu küçülmektedir. Alüminyum alaşımları CGI'dan yaklaşık 4 kat yüksek ısı iletim katsayısına sahiptir. Bu sayede yakıtın yanması sonucu silindir kafasında oluşan sıcaklık dağılımları dar bir aralıkta meydana gelmektedir. Dolayısı ile sıcaklık dağılımlarından oluşan termal gerilmeler düşerek daha yüksek çevrim sayısı sonucunda TMF hasarı oluşmaktadır. Ancak yüksek performanslı binek ve ağır vasıta motorlarda birim hacimden yüksek güç elde edildiğinden dolayı iç basınçlar ve yanma sonucu oluşan sıcaklıklar çok yüksektir. Alüminyum alaşımlarının CGI'a göre düşük olan UTS'i, yüksek sıcaklığa ve yüksek basınçlara çıkılınca daha da azalarak oluşan gerilmelere dayanamamakta ve TMF'e karşı dayanımı CGI kadar olmamaktadır. Bu nedenlerden dolayı yüksek performanslı binek ve ağır vasıta araçların silindir kafalarında alüminyum alaşımı yerine CGI kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi CGI motor daha büyük hacimde (yanma odalarının toplam hacmi) olmasına rağmen, alüminyum alaşımı motordan daha hafif ve küçük boyuttadır. Ayrıca kesitler azalsa dahi yüksek UTS’i sayesinde CGI motorlardan birim ağırlıktan daha yüksek güç elde edilebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı; silindir kafa malzemesi için öncelikli olarak CGI tercih edilmektedir [34,37].

Çizelge 2.2 : Alüminyum alaşımı ve CGI otomobil motorlarının karşılaştırılması [34].

	Mercedes 4.0L V8 CDI	Audi 4.2L V8 TDI
Malzeme	Al Alaşımı	CGI
Güç (kW)	231	240
Spesifik Güç (kW/lt)	57	57
Tork (Nm@rpm)	580@1600	650@1600
0-100km Hızlanma (sn)	6.1	5.9
Motor uzunluğu (mm)	640	520
Ağırlık (kg)	259	255
Ağırlık güç oranı (kW/kg)	0.89	0.94

CGI’ın, alüminyum alaşımlarından mekanik ve fiziksel olarak üstün olmasının yanında ayrıca CGI döküm için gerekli enerji miktarında da avantaj sağlamaktadır. Alüminyumun alaşımlarının CGI’a göre daha düşük ergime sıcaklığına sahip olmasına rağmen; ergime için gerekli olan atom bağlarının koparılmasında, çok daha yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Dökme demirler için 10,500 MJ/ton enerji ihtiyacı olurken, alüminyumda bu değer 90,000 MJ/ton’a yükselmektedir. CGI’dan dökülen motor, alüminyum alaşımı motordan daha hafif olmasına rağmen, aynı ağırlıkta döküm yapıldığında 1 kg başına 79.5 MJ’luk enerji kazancı elde edilmektedir. Bu enerji, farkı hem çevre açısından hem de ekonomik bakımdan önemli bir katkı sağlamaktadır [34].

Silindir kafa tasarımlarında, kullanılacak malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri hesaba katılmaktadır. Kullanılan mevcut malzemeyi değiştirmek, modellemelerin ve tasarımların baştan yapılmasını gerekli kılmaktadır. Bu nedenle; alüminyum alaşımları CGI’a göre daha düşük özelliklere sahip olmalarına rağmen, günümüzde silindir kafa malzemesi olarak eski tasarıma sahip motorlarda halen kullanılmaktadır.

Ancak yeni yapılan silindir kafa tasarımlarda, alüminyum alaşımları artık yerini CGI'ya bırakmıştır [7].

Anlatılan malzeme seçimleri silindir kafaları için geçerli olmaktadır. Çünkü motor bloğu, silindir kafasına oranla daha düşük gerilmelere dolayısı ile daha düşük hasar mekanizmalarına maruz kalmaktadır. Otomotiv firmaları motor dökümü sırasında blok ile kafanın aynı malzemeden yapılmasını ön görmekteyken, artan maliyetlerin bir miktarda olsa azaltılması için hibrit tasarımlara geçilmiştir. Silindir kafasının, anlatılan hasar mekanizmalarına karşı yüksek mukavemetli olması için diğer bir ifade ile daha uzun kullanım ömrüne sahip olması için kafa malzemesi olarak artık CGI kullanılmaktadır. Bloğun ise silindir kafası kadar yüksek mukavemet değerlerine sahip olması gerekmediğinden, maliyetin en düşük olduğu gri dökme demir kullanılmaktadır. Ford Ecotorq 12.7 lt. Euro-6 motoru hibrit tasarıma örnek olarak verilebilmektedir. Yapılan tasarımda silindir kafasında GJV-450 CGI malzeme kullanılırken, motor bloğunda GJL-250 gri dökme demir kullanılmaktadır [7].

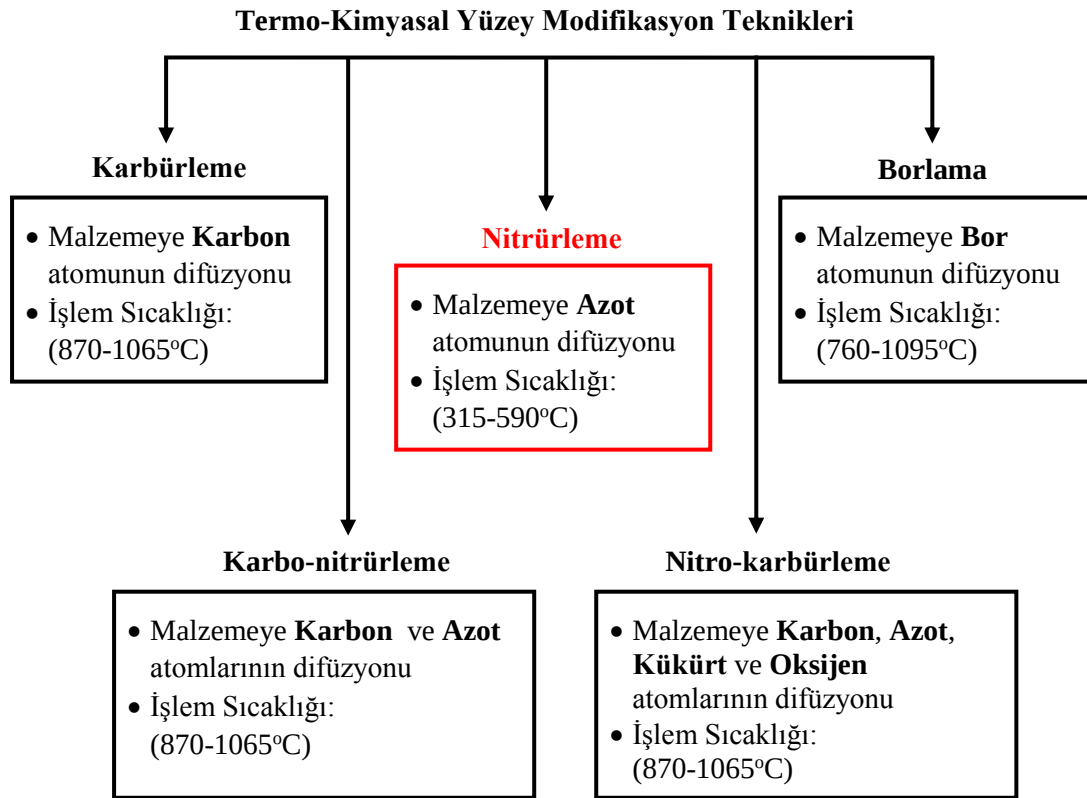
3. NİTRÜRLEME

Nitrürleme; malzemelerin yüzey sertliklerinin arttırılması, aşınma dirençlerinin geliştirilmesi, basma yönünde kalıntı gerilmelerin oluşturulmasıyla yorulma dayanımlarının arttırılması ve aynı zamanda yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturulmasıyla korozyon dirençlerinin arttırılması için kullanılan önemli bir termokimyasal yüzey modifikasyon işlemidir. Nitrürleme işleminin temel prensibi, azot atomlarının malzemeye difüzyon olmasına dayanmaktadır. Nitrürleme, uygulandıkları malzemelerin mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımını geliştirdiğinden dolayı başta otomotiv, uçak ve makine parçaları olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [38-41].

20. yüzyılın başlarında Alman bilim adamı Adolph Machlet, yüzey sertleştirme yöntemi olarak kullanılan karbürlemenin yüksek sıcaklıklarda uygulanmasından ve daha sonra hızlı soğutma için yapılan suda veya yağda su verme işleminden dolayı demir esaslı malzemelerde çarpılmalara yol açığının farkına varmıştır. Oluşan çarpılmaları önlemek amacıyla, karbürleme dışında farklı bir yüzey sertleştirme yöntemini bulma arayışına girmiş ve yaptığı deneylerle kısa süre sonunda azotun demir içerisinde iyi bir şekilde çözündüğünü keşfetmiştir. Ayrıca yaptığı deneyler neticesinde, azotun difüzyonu ile demir esaslı malzemelerin sertliklerinin oldukça arttığını ve korozyon dirençlerinin de belirgin bir şekilde geliştiğini gözlemlemiştir. 1906 yılında Almanya’da Dr. Adolph Fry de, Machlet’in çalışmalarına paralel bir çalışma başlatmış ve Machlet gibi azotun yüksek sıcaklıklarda demir içinde iyi bir şekilde çözündüğünün sonucuna varmıştır. Ayrıca Fry yaptığı çalışmalarla, yapı içerisinde bulunan alaşım elementlerinin (Al, Cr, Mo, V, W gibi) yüzey sertliğini güçlü bir şekilde yükselttiğinin sonucuna varmıştır. Fry ve Machlet, nitrürleme için benzer teknik kullanmışlardır. İkisi de azot atom kaynağı olarak amonyak (NH_3) gazını kullanmışlardır. Kullandıkları teknikte, NH_3 ’ü sıcaklık ile ayrıştırarak difüzyon için gerekli olan atomal azotu serbest hale getirmişler ve günümüzde bilinen gaz nitrürlemenin ilk çalışmalarını demir esaslı malzemeler üzerinde yapmışlardır. Gaz nitrürleme olarak yapılan bu ilk çalışmalarda; Fry, Machlet’den

farklı olarak seyreltici gaz olarak hidrojen gazını kullanmamıştır. Machlet yaptığı bu çalışmaya 1921 yılında patent almak için başvurmuş ve 1924 yılında patenti onaylanmıştır [38,39].

Nitrüleme, termo-kimyasal yüzey modifikasyon tekniklerinden biridir. Diğer termo-kimyasal yüzey modifikasyon teknikleri ise başlıca; karbürleme (sementasyon), karbonitrüleme, nitrokarbürleme ve borlamadan oluşmaktadır. Bu tekniklerin temel ve ortak prensibini difüzyon oluşturmaktadır [39-42]. Difüzyon sonucu malzemenin yüzeyindeki kimyasal kompozisyonu değiştirirken malzemenin iç bölgesindeki kimyasal kompozisyonu ve mevcut tokluğu korunmaktadır. Termo-kimyasal yüzey modifikasyon işlemi için literatürde “Difüzyon Yüzey Modifikasyon İşlemi” veya “Difüzyonlu Kaplama” gibi terimler kullanılmaktadır [42,43]. Bu teknikler difüzyon ile gerçekleştiğinden dolayı, işlem parametrelerini difüzyon belirlemektedir. Dolayısı ile hepsi için geçerli olan ortak parametreler; süre ve sıcaklıktır [42]. Bu teknikleri birbirinden ayıran farklılıklar ise; difüzyonu gerçekleştirilen atom (veya atomlar) ve tekniğin uygulandığı işlem sıcaklığıdır. Şekil 3.1’de termo-kimyasal yüzey modifikasyon teknikleri, bunların çalışma sıcaklık aralıkları ve difüzyon için kullanılan atomlar verilmiştir.



Şekil 3.1 : Termo-kimyasal yüzey modifikasyon teknikleri [39,42].

Termo-kimyasal yüzey modifikasyon tekniklerinin temel prensibini; difüzyon sonucu yeni atomların ana latisin arayer boşluklarına yerleşmesi oluşturduğundan dolayı bütün bu tekniklerde; latiste bulunan atomlardan (Fe: 2.0885, Al: 1.3607, Ti: 2.4861, Ni: 1.9337, Zr: 0.7875) daha küçük atom çapına sahip atomlar kullanılmaktadır [39,40,42]. Termo-kimyasal tekniklerde kullanılan atomlar ve bu atomların Angstrom (Å) biriminden yarıçapları Çizelge 3.1’de verilmiştir [44].

Çizelge 3.1 : Termo-kimyasal tekniklerde kullanılan atomlar ve yarıçapları [44].

Atom	N (Azot)	C (Karbon)	O (Oksijen)	S (Kükürt)	B (Bor)
Yarıçap (Å)	0.5427	0.6513	0.4652	0.8141	0.8738

Nitrürleme, diğer termo-kimyasal yüzey modifikasyon teknikleriyle (karbürleme, karbonitrürleme, nitrokarbürleme, borlama) karşılaştırıldığında ise işlem sıcaklığının 315-590 °C aralığında olduğu ve bu nedenle diğer tekniklerden daha düşük işlem sıcaklığına sahip olduğu Şekil 3.1’den görülmektedir. Bu da nitrürlemenin en önemli avantajını oluşturmaktadır. Nitrürleme çoğunlukla demir esaslı malzemelere (çelikler, paslanmaz çelikler ve dökme demirler) uygulandığından dolayı, düşük işlem sıcaklığı malzemede herhangi bir faz dönüşümüne neden olmamaktadır. Çünkü nitrürleme işlemi, demir esaslı malzemelerin ötektoid sıcaklığının (723 °C) altında gerçekleşmektedir. Böylece hacim merkezli kübik (HMK) yapısındaki α -Fe (ferrit) / yüzey merkezli kübik (YMK) yapısındaki γ -Fe (östenit) dönüşümü meydana gelmemekte ve moleküler hacim değişimi oluşmamaktadır. Diğer malzemeler (demir dışı) için de yine diğer tekniklere kıyasla, oluşabilecek faz dönüşümü riskini en düşük seviyede tutmaktadır. Bu avantajına ek olarak;

- Herhangi bir ön sertleştirme ve temperleme işlemi yapılmadığından malzemenin iç (balk, kor) bölgesindeki sertliğini etkilememekte ve bu sayede mevcut tokluğunu değiştirmemektedir.
- Nitrürleme sonrası karbürlemedeki gibi su verme işlemi yapılmadığından dolayı; yüksek soğuma hızları gerektirmemekte ve böylece malzemede çarpılmaya neden olmamaktadır.
- Nitrürleme, demir dışı malzemelere de uygulanabilmektedir.
- Son işlemeye gerek yoktur.

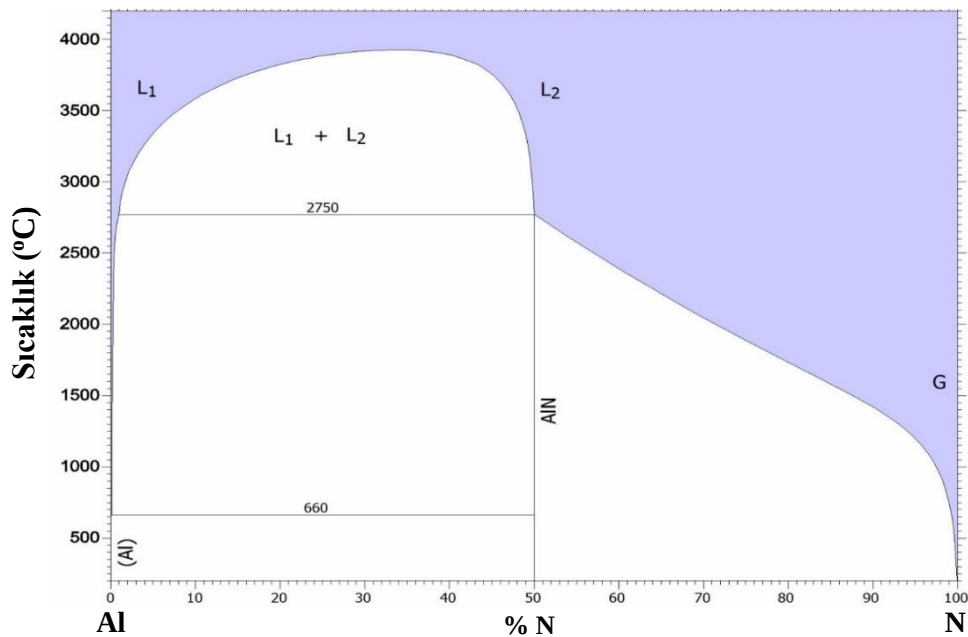
- Proses parametreleri diğer tekniklere göre daha kolay kontrol edilebilmektedir.
- Düşük alaşımlı ve düşük karbonlu çeliklerin de korozyon direnci nitrürleme yapılarak arttırılabilmektedir [38-42].

Nitrürleme çoğunlukla düşük ve orta karbonlu çelik malzemelere uygulanmaktadır. Ancak nitrürlemenin diğer yüzey modifikasyon tekniklerine göre birçok avantaja sahip olması, çelik dışındaki malzemeler için de uygulanabilirliğini araştırma konusu haline getirmektedir. Bu nedenle çelik dışındaki malzemeler için de mekanik özelliklerinin ve korozyon dayanımının geliştirilmesi için nitrürleme çalışmaları yapılmaktadır. Alüminyum ve titanyum alaşımlarının hafif olmalarından dolayı özellikle havacılık alanında tercih edilmektedir. Ancak bu alaşımların düşük sertlikleri ve aşınma dirençlerinin zayıf olması bazı parçalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için nitrürleme çalışmaları yapılmaktadır. Düşük ve orta karbonlu çeliklerin haricindeki malzemelerin nitrürleme çalışmalarına literatürden örnek olarak; paslanmaz çeliklerin nitrürlenmesi, gri (lamel grafitli) dökme demirlerin nitrürlenmesi, küresel (sfero/nodüler) dökme demirlerin nitrürlenmesi, alüminyum alaşımlarının nitrürlenmesi, zirkonyumun nitrürlenmesi, titanyum alaşımlarının nitrürlenmesi ve nikel esaslı süper alaşımların nitrürlenmesi verilebilmektedir [45-51]. Ayrıca bunlara ek olarak bu çalışma ile ilk defa yapılan vermiküler dökme demirlerin (CGI “*Compacted Graphite Iron*”) nitrürlenmesi örnek olarak verilebilir.

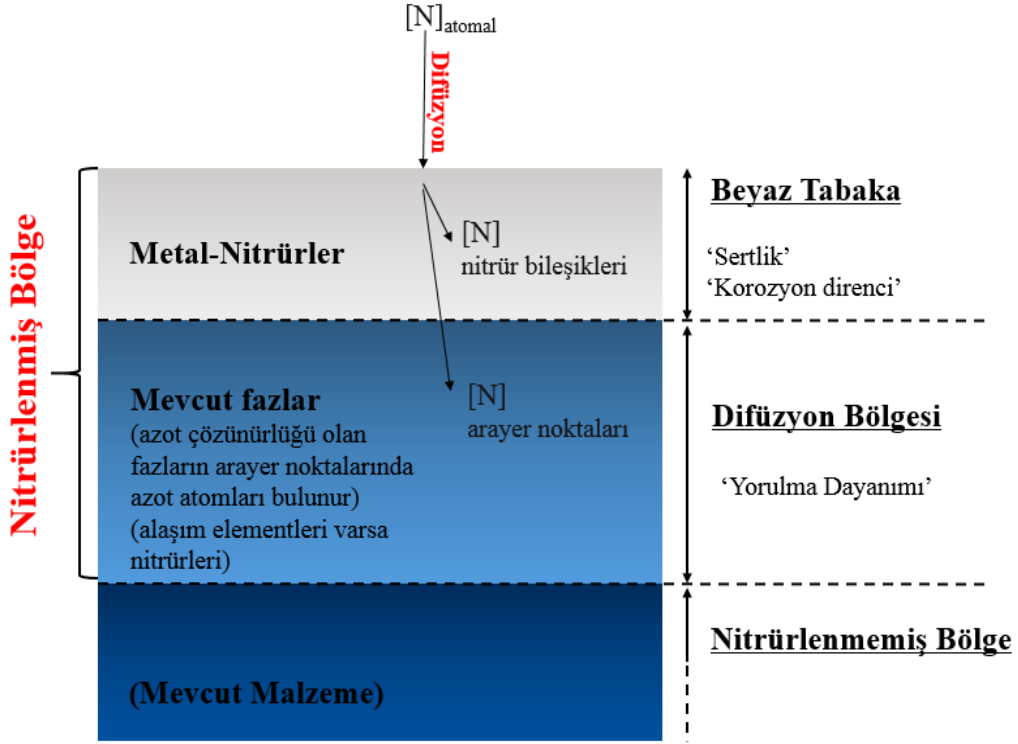
Malzemelerin nitrürlenmesi ile yüzeyde nitrürleme bölgesi (nitrür tabakası) oluşmaktadır. Nitrürleme bölgesi de beyaz tabaka (yada bileşik tabakası) ve difüzyon bölgesi olmak üzere üst üste bulunan iki bölgeden meydana gelmektedir. Malzeme yüzeyinin en üstünde bulunan beyaz tabaka, nitrürlenen malzeme ile azotun yaptığı bileşik veya bileşiklerden (nitrürlerden) oluşmaktadır. Beyaz tabaka, malzemenin sertliğinin ve korozyon direncinin arttırılmasını sağlamaktadır. Difüzyon bölgesi ise azotun malzemenin latisindeki arayer noktalarına girerek oluşturduğu katı eriyikten meydana gelmektedir. Difüzyon bölgesi ise, basma yönünde kalıntı gerilmeleri oluşturularak malzemenin yorulma direncinin geliştirilmesini sağlamaktadır [40-42,52]. Nitrürleme sonucu malzemenin yüzeyinde oluşan beyaz tabaka nedeni ile parçanın hacminde artış meydana gelmekte ve buda nitrürlemenin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır [38,42].

Beyaz tabaka yüksek sertliğe sahip olduğundan (yüksek sertliği Fe_3N sağlar) dolayı çok gevrek yapıdadır [42]. Nitrürlenmiş malzemenin kullanılacağı yerde sağlaması istenen özellik yorulma dayanımı ise oluşan beyaz tabaka talaş kaldırma yöntemi kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Ancak malzemeden yüksek sertlik ve aşınma dayanımı bekleniyor ise; beyaz tabakanın yüzeyde bulunması istenilmektedir [41].

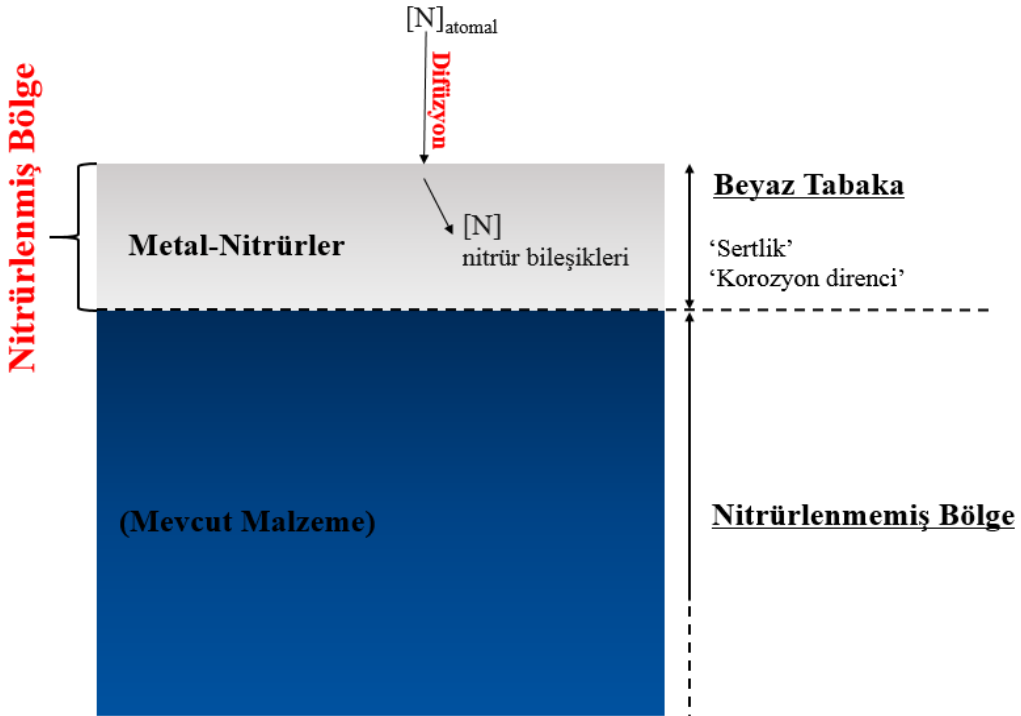
Nitrürlenmiş malzemelerin hepsinde beyaz tabaka oluşurken, difüzyon bölgesi her malzemede oluşmayabilmektedir. Difüzyon bölgesi katı eriyikten meydana geldiğinden dolayı, difüze olan atomun ana metal içerisinde çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Demir esaslı malzemelerde azot atomları demir latisi içerisinde çözünebildiğinden, çeliklerin ve dökme demirlerin nitrürlenmesi ile difüzyon bölgesi meydana gelmektedir [39-42]. Bu duruma diğer bir örnek olarak titanyum alaşımlarının nitrürlenmesi verilebilmektedir. Çünkü azot atomları titanyum latisi içerisinde çözünebilmektedir [45]. Bu duruma karşı örnek olarak ise alüminyum alaşımlarının nitrürlenmesi verilebilir. Şekil 3.2’de verilen Al-N ikili faz diyagramında görüldüğü gibi; azot atomlarının alüminyum latisi içerisinde çözünürlüğü yoktur. Bu nedenle de katı eriyik oluşmamaktadır. Dolayısı ile alüminyum alaşımlarının nitrürlenmesi sonucu difüzyon bölgesi gözlemlenmemekte ve bu nedenle de nitrürlenme sonucunda yorulma dirençleri arttırılamamaktadır [45,49,50]. Nitrürlenmiş bölgenin şematik yapısı azot çözünürlüğüne sahip metaller için Şekil 3.3’de ve azot çözünürlüğü olmayan metaller için ise Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Al-N ikili faz diyagramı [53].



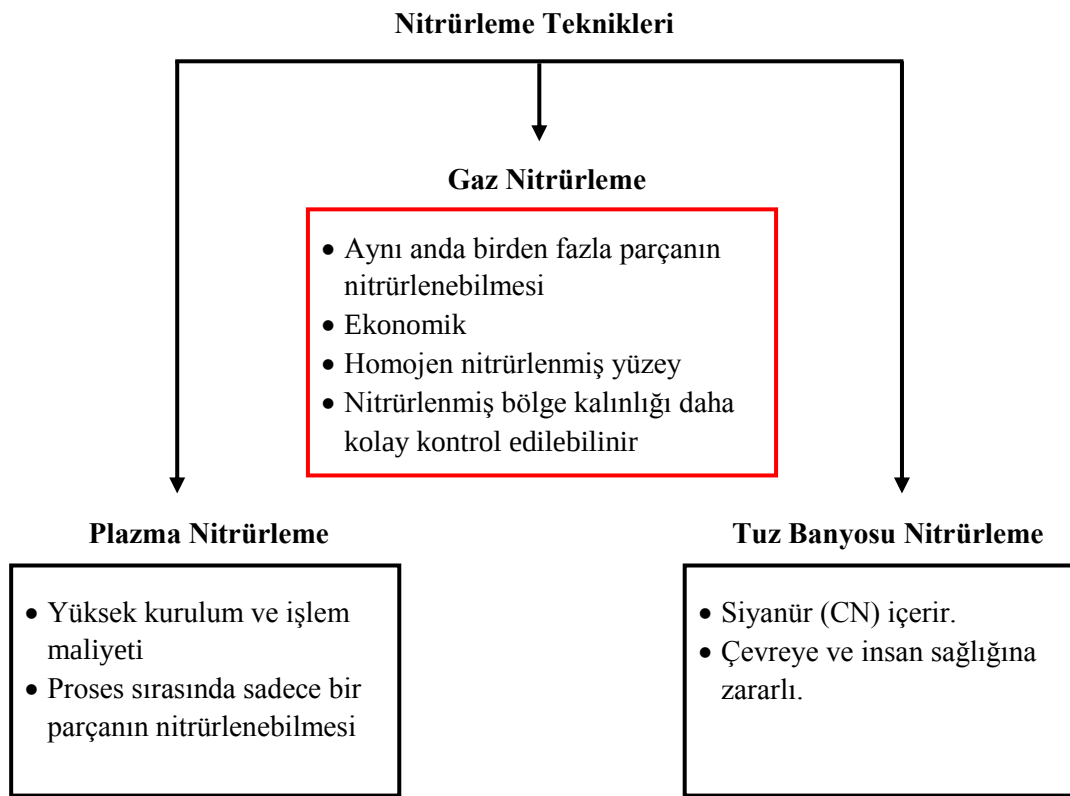
Şekil 3.3 : Azot çözünürlüğüne sahip metaller için nitrülenmiş bölgenin şematik yapısı.



Şekil 3.4 : Azot çözünürlüğü olmayan metaller için nitrülenmiş bölgenin şematik yapısı.

3.1 Nitrürleme Teknikleri

Gaz nitrürlemenin keşfedilmesinden sonra farklı nitrürleme teknikleri ortaya çıkmıştır. Nitrürleme için gerekli olan azot atomlarının sağlandığı kaynağa göre nitrürleme işlemi farklı tekniklerde yapılabilmektedir. Nitrürleme teknikleri genel olarak; plazma (iyon) nitrürleme, tuz banyosu nitrürleme ve gaz nitrürleme olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tekniklerde kendi içerisinde çalışma prensibine göre alt sınıflara ayrılmaktadır [39,42,54]. Şekil 3.5’de nitrürleme teknikleri ve avantaj-dezavantajları verilmiştir.



Şekil 3.5 : Nitrürleme teknikleri ve karşılaştırılması.

Nitrürlenecek malzemenin cinsine, parçanın boyutlarına, mümkün olan çalışma sıcaklığına, nitrürleme için imkân verilen süreye, kurulum maliyetine, aynı anda nitrürlenecek parça sayısı gibi parametrelere bağlı olarak uygun nitrürleme tekniği seçilmektedir.

Çeliklerin, dökme demirlerin, titanyumun nitrürlenmesinde bu üç teknikte uygulanabilmekteyken; paslanmaz çelikler ve alüminyum alaşımları için nitrürleme tekniğinin özel olarak seçilmesi gerekmektedir. Çünkü bu malzemelerin yüzeyinde korozyona karşı koruyucu oksit filmi bulunmakta ve bu oksit filmi de azotun

difüzyonunu engellemektedir. Nitrürleme öncesi yüzey temizlenip oksit filmin uzaklaştırılması sağlansa bile tekrardan bu oksit filmi hızlıca oluşarak difüzyona engel olmaktadır. Bu nedenle, seçilecek nitrürleme tekniğinin oluşan bu oksitleri yüzeyden uzaklaştırma imkânına sahip olması gerekmektedir ya da oksit filmi yüzeyden uzaklaştırılıp uygun yöntemler kullanılarak (vakum veya koruyucu atmosfer altında) tekrardan oluşmaması sağlanacak şekilde nitrürleme işleminin yapılması gerekmektedir. Örneğin; alüminyum alaşımlarının nitrürlenmesinde gaz nitrürleme tekniği kullanılırsa, yüzey temizleme işlemi dahi yapılsa hemen alümina (Al_2O_3) fazı malzeme yüzeyinde oluşmaktadır. Oluşan Al_2O_3 de azot atomlarının iç kısımlara difüzyonunu engellemektedir. Ayrıca Al_2O_3 'ün ısı iletim katsayısının düşük olması parçanın iç kısımlarının ısınmamasına neden olarak, yine azot atomlarının difüzyonunu dolayısıyla da nitrürlemenin gerçekleşmesini engellemektedir. Bu nedenle alüminyum alaşımları plazma nitrürleme tekniği veya nitrürleme öncesinde yüzeyde Al_2O_3 'ün oluşumuna imkân vermeyecek şekilde geliştirilmiş bir teknik ile nitrürlenebilmektedir. Plazma nitrürleme tekniğinde ise; ısıtma sırasında yüzeyde oluşan Al_2O_3 , argon iyonları sıçratılarak yüzeyden kaldırılır ve yüzeyde alüminyum nitrür tabakasının oluşması sağlanmaktadır [46,47]. Plazma nitrürlemenin sağladığı bu imkândan dolayı günümüzde alüminyum alaşımlarının nitrürlemesi plazma nitrürleme tekniği ile yapılmaktadır. Ancak gaz ve tuz banyosu nitrürleme tekniklerinin geliştirilerek, Al_2O_3 'ün nitrürleme öncesi yüzeyde bulunmamasını sağlayan teknikler geliştirilmektedir. Söz konusu bu durumlar paslanmaz çeliklerin nitrürlenmesi için de aynı şekilde geçerli olmaktadır [54].

3.1.1 Tuz banyosu nitrürleme

Tuz banyosu nitrürleme tekniği, yüksek miktarda siyanat ve siyanür içeren erimiş siyanürlü tuz ($NaCN$, KCN gibi) banyolarında yapılmaktadır [42,55]. Bu teknikte, azot atom kaynağı olarak siyanür (CN) kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda CN 'den karbon ayrışmasına benzer olarak, daha düşük sıcaklıklarda CN 'den azot ayrıştırılarak malzemeye difüzyon etmesi sağlanmaktadır [42,56,57].

Tuz banyosunun diğer nitrürleme tekniklerine göre en büyük avantajı, aynı sıcaklık ve sürede daha fazla difüzyon derinliğine imkân vermesidir. Bu sayede tuz banyosu nitrürleme tekniği ile daha düşük sıcaklıklarda ve/veya daha kısa sürede yüksek sertliklere erişilebilmektedir. Diğer avantajı ise; nitrürlenecek parça tuz banyosu

içine tamamen batırıldığından her tarafından homojen nitrürleme sağlamasıdır. Dezavantajları ise; nitrürleme sonrası yüzey kalitesinin kötü olması, içermiş olduğu siyanürlerin çevreye ve insan sağlığına zararlı olmasıdır [42,55-57].

3.1.2 Plazma nitrürleme

Plazma nitrürlemenin temel prensibini; vakuma alınmış ortamda azotun yüksek voltaj uygulanması ile iyonlarına ayrıştırılarak, katot olarak yerleştirilen parçanın yüzeyine çarptırılması oluşturmaktadır. Açığa çıkan azot iyonları ile parçaya iyon bombardımanı yapılması sonucu parça ısınır ve malzemeye azot difüzyonu gerçekleşir. Plazma nitrürlemenin ilk basamağını sıçratmalı temizleme (sputter cleaning) olarak bilinen malzeme yüzeyinin temizlenmesi oluşturmaktadır. Bu yüzey temizleme işlemi argon gazı kullanılarak gerçekleştirilmektedir [40,42,54,58]. Plazma nitrürleme; iyon nitrürleme, plazma iyon nitrürleme, glow deşarj nitrürleme olarak da isimlendirilmektedir [54]. Plazma nitrürleme sırasında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki denklemde verilmiştir (3.1).

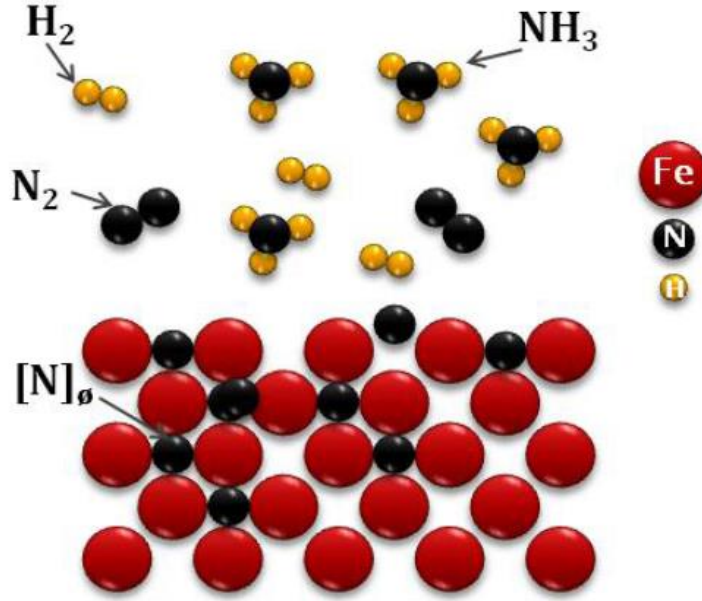


Plazma nitrürleme ile daha düşük sıcaklıklarda nitrürleme yapılabilmektedir [40]. Ancak birden fazla parçanın nitrürlenmesinde görülen zorluklar, malzeme köşelerinin homojen nitrürlenememesi, ark problemi, parçanın homojen ısıtılabilmesi ve yüksek maliyete sahip olması dezavantajlarını oluşturmaktadır [54].

3.1.3 Gaz nitrürleme

Gaz nitrürleme tekniğinde azot atom kaynağı olarak genellikle amonyak (NH_3) gazı kullanılmaktadır. NH_3 , sıcaklıkla beraber parçanın yüzeyinde katalitik olarak ayrışmaktadır. Böylece difüzyon için gerekli azot atomları sağlanarak nitrürleme işlemi gerçekleştirilmektedir [40-42]. Gaz nitrürleme işlemi kapalı bir fırın içerisinde gerçekleşmektedir [38]. Amonyakın parçalanması sırasında meydana gelen toplam reaksiyon aşağıda verilmiştir (3.2). Açığa çıkan atomal azot da malzemeye difüze olarak nitrürleme işlemi gerçekleşmektedir. Şekil 3.6'da ise gaz nitrürleme sırasında gerçekleşen difüzyon mekanizmasının şematik yapısı verilmiştir [40,42].





Şekil 3.6 : Gaz nitrürleme sırasında gerçekleşen difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi [40].

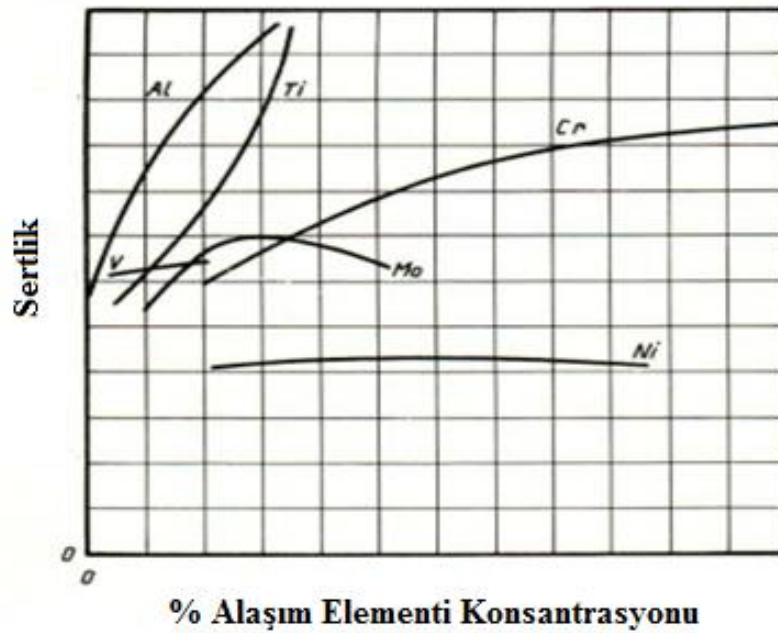
Gaz nitrürleme tekniği ile homojen nitrürleme bölgesi elde edilebilmektedir. Azot kaynağı olarak kullanılan NH_3 gaz halinde olduğundan dolayı karmaşık şekilli parçaların nitrürlenebilmesine imkân sağlanmaktadır [39,40]. Parçaların gaz nitrürlenmesi sonucunda tuz banyosu nitrürlemede olduğu gibi yüzey kalitesi bozulmamaktadır [42,56]. Ayrıca gaz nitrürleme tekniği plazma nitrürlemeye göre daha ekonomik ve CN içeren tuz banyosu nitrürleme tekniği gibi insan sağlığına ve çevreye zararlı değildir.

Günümüzde nitrürleme tekniği olarak, daha çok tuz banyosu nitrürleme tercih edilmektedir. Çünkü diğer tekniklerle kıyaslandığında, aynı sürede daha kalın nitrürlenmiş bölge elde edilebilmektedir [42]. Ancak tuz banyosu tekniğiyle nitrürlenmiş malzemelerin yüzey kalitelerinin düşük olması ve içerdiği siyanürün insan sağlığına ve çevreye zararlı olmasından dolayı yerini diğer tekniklere bırakması gündeme gelmektedir. Plazma nitrürlemenin de kurulum ve işlem maliyetlerinin yüksek olması ve birden fazla parçanın aynı anda nitrürlenmesinde zorluklara neden olması, tuz banyosu nitrürlemenin yerini almasına imkân vermemektedir [56]. Bu nedenle; seri üretime imkân vermesi, nitrürleme sonrası yüzey kalitesinin bozulmaması, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmaması, kurulum ve işlem maliyetlerinin plazma nitrürleme kadar yüksek olmaması nedeniyle birçok nitrürleme firmasında gaz nitrürleme, tuz banyosu nitrürlemenin yerini almaya başlamıştır.

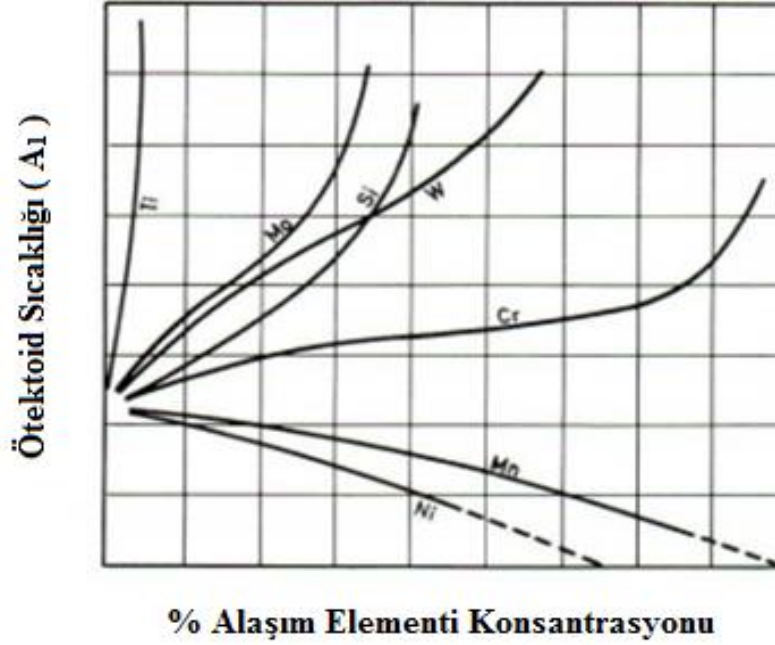
3.2 Alaşım Elementlerinin Nitrürlemeye Etkisi

Nitrürlenecek malzemenin içerisinde alaşım elementi (Al, Ti, Cr, V, Mo, Ni gibi) mevcut ise; malzemeye difüze olan azot bu alaşım elementleri ile sert nitrür bileşikleri oluşturmaktadır. Al, Ti, Cr, V, Mo, Ni elementleri difüzyon sonucu malzeme içerisinde bulunan azot atomuna karşı yüksek afiniteye sahip olduğundan dolayı; azot ile reaksiyona girerek alaşım elementi-nitrür çökeltileri oluşmaktadır [42,59]. Oluşan bu alaşım elementi-nitrür çökeltileri difüzyon bölgesinde bulunmaktadır [50]. Böylece difüzyon bölgesinin sertliğinin artmasını sağlamaktadırlar. Alaşım elementi içermeyen elik malzemelerde ise difüzyon bölgesinin sertliğinde önemli bir artış olmamaktadır [42].

şekil 3.7’de görüldüğü gibi malzemede % ağırlıkça alaşım elementi konsantrasyonu arttıkça nitrürlenmiş malzemenin sertliği artmaktadır. Ayrıca verilen şekil 3.8’de görüldüğü gibi % ağırlıkça alaşım elementi konsantrasyonundaki artış demir esaslı malzemelerin ötektoid sıcaklığını (A_1) yükselterek faz dönüşümünü daha yüksek sıcaklıklara ötelemektedir [59].



şekil 3.7 : Nitrürleme işleminde alaşım elementi konsantrasyonunun sertliğe etkisi [59].



Şekil 3.8 : Nitrüleme işleminde alaşım elementi konsantrasyonunun ötektoid sıcaklığına (A_1) etkisi [59].

3.3 Vermiküler Dökme Demirlerin Gaz Nitrülenmesi

CGI, dökme demirler grubunun en yeni üyesini oluşturmaktadır. CGI'nin demir esaslı malzeme olması nedeni ile gaz nitrüleme tekniği, demir esaslı malzemelerde olduğu gibi aynı mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Bu nedenden dolayı da; nitrülenmiş bölgenin yapısı, nitrüleme parametrelerinin etkileri demir esaslı malzemelerle benzerlik göstermektedir.

3.3.1 Gaz nitrüleme mekanizması

Gaz nitrüleme işlemi; azot (N_2), hidrojen (H_2), amonyak (NH_3) gaz karışımının olduğu kapalı bir fırın içerisinde gerçekleştirilmektedir. Gaz nitrüleme tekniğinde, azot atom kaynağı olarak NH_3 gazı kullanılmaktadır. Nitrüleme için gerekli azot atomları N_2 gazından sağlanmamaktadır. Çünkü atmosfer basıncında, N_2 içerisindeki azotun kimyasal potansiyeli yüksek sıcaklıklarda bile oldukça düşüktür ve moleküler halden difüzyon için gerekli olan atomal hale geçmesi imkânsızdır. N_2 'nin atomal azota ayrışması ancak çok yüksek atmosfer basıncı altında gerçekleşebilmektedir [52,60]. Bu nedenle NH_3 , azot atomlarının sağlanması için kullanılmaktadır. NH_3 , malzemenin yüzeyinde sıcaklıkla beraber katalitik olarak ayrışarak gerekli azot atomları sağlanmaktadır. Dolayısı ile gaz nitrüleme yapılacak malzemenin, NH_3 'ün

parçalanması için katalitik etkiye sahip olması gerekmektedir. Bu katalitik etki; çelikler, paslanmaz çelikler ve dökme demirler gibi demir esaslı malzemelerde, alüminyum alaşımlarında, titanyum alaşımlarında gerçekleşebilmektedir. NH_3 'ün parçalanması sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (3.3),(3.4),(3.5) [60].

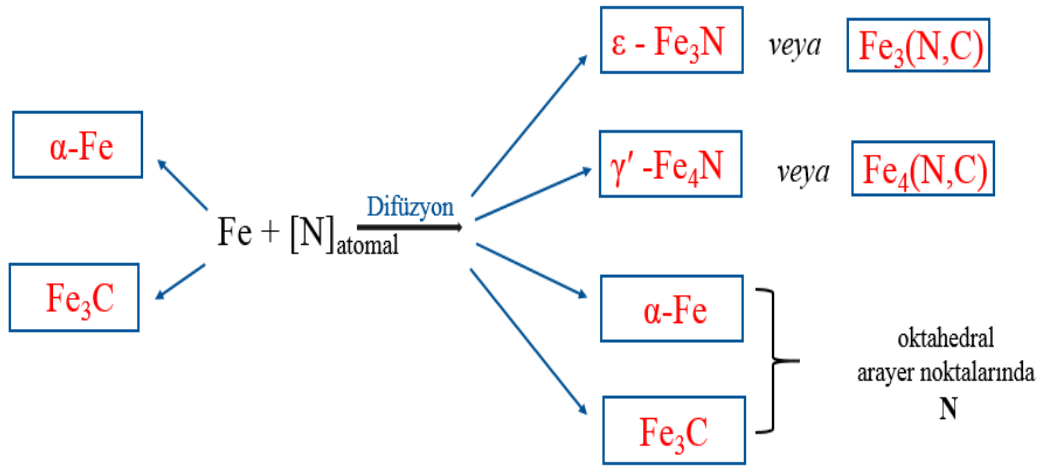


Gaz nitrürleme işleminde kullanılan N_2 gazının görevi ise; malzemenin oksitlenmemesi için koruyucu atmosfer oluşturmaktır. Eğer koruyucu atmosfer sağlanmaz ise; nitrürleme sırasında ortamın sıcak olmasıyla da birlikte malzeme yüzeyinde kısa sürede oksit filmi oluşmaktadır. Oksit filminin oluşması, azot atomlarının malzemenin iç kısmına difüzyon etmesine ve dolayısı ile nitrürlemenin gerçekleşmesine engel olmaktadır [42]. Ayrıca gaz nitrürleme sırasında H_2 gazı kullanılarak, gaz karışımının seyreltilmesi sağlanmaktadır [39,52]. Böylece NH_3 gazının parçalanma reaksiyonunda H_2 miktarı arttığında, “Le Chatelier prensibi” gereğince reaksiyon sol tarafa doğru kayarak ortamda bulunan NH_3 gazının parçalanma yüzdesi düşmekte ve difüze olacak azot atom sayısı azaltılmış olmaktadır. Diğer bir ifadeyle gaz nitrürlemede H_2 gazı kullanılarak; nitrürleme fırınında bulunan NH_3 gazının kısmi basıncının azalması sağlanmaktadır. Bu sayede yine bahsedildiği gibi reaksiyona girecek NH_3 gazı miktarı düşerek, malzemeye difüzyon olan atomal azot sayısı azaltılmış olmaktadır.

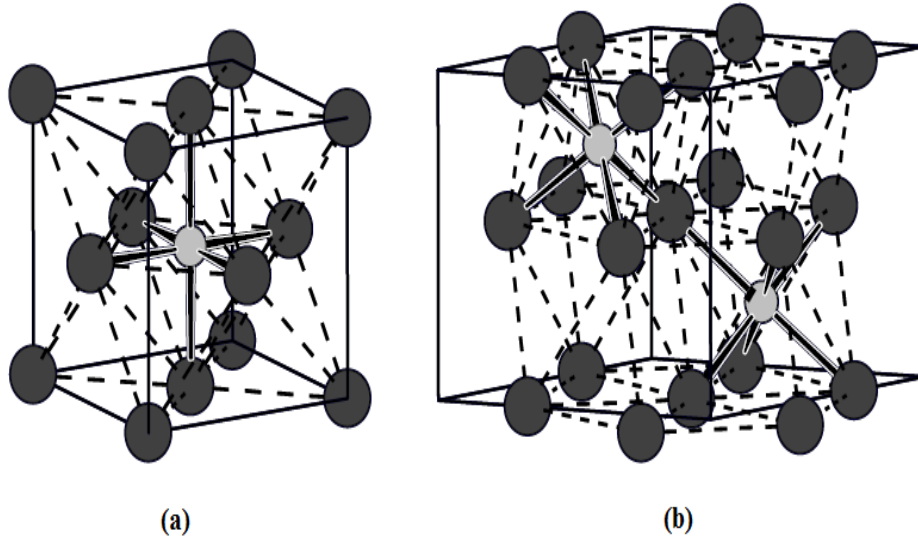
3.3.2 Gaz nitrürlenmiş bölgenin morfolojisi

CGI'nin yapısındaki mevcut fazlar; α -Fe (ferrit), Fe_3C (sementit), serbest karbon (grafit-C)'den oluşmaktadır. CGI yüzeyinde NH_3 gazının katalitik olarak parçalanması sonucu açığa çıkan atomal azot, α -Fe ve Fe_3C fazlarını oluşturan demir latisinin oktehdral arayer noktalarına difüze olmaktadır. Azotun demir latisine difüzyonu; hem demir latisinin distorsiyon olmasına hem de yeni fazların oluşmasına neden olmaktadır.

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi; CGI yapısında bulunan α -Fe ve Fe_3C fazlarının latisine (demir latisi) atomal haldeki azot difüzyon olarak; demir nitrürler (ϵ - Fe_3N ve γ' - Fe_4N) ve arayer noktalarında azot atomuna sahip α -Fe ve Fe_3C fazları oluşmaktadır. Difüzyon sonucu oluşan yeni α -Fe ve Fe_3C fazları, oktahedral arayer noktalarında bulundurduğu karbon atomuna ek olarak azot atomları da bulunduğundan dolayı demir latisi distorsiyona uğramaktadır. Demir latisine difüze olan azot atom miktarı arttıkça; latisde bulunan karbon atomları malzemenin yüzeyinden iç bölgelere doğru itilmektedir (pushing effect). Böylece yüzeyde demir latisin arayer noktaları tamamen azot atomları ile dolarak yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip γ' - Fe_4N ve hegzagonal sıkı paket kristal yapısına sahip ϵ - Fe_3N fazları meydana gelmektedir. Şekil 3.10’da görüldüğü gibi atomal azot demir latisinin oktahedral arayer boşluklarına difüzyon olarak demir nitrürler oluşmaktadır [42,51]. Ancak, karbon atomlarının hepsi yüzeyden içeriye itilemediğinde yani; bir kısmı demir latisi içinde halen mevcut ise yeni yapıda $\text{Fe}_3(\text{N},\text{C})$ ve $\text{Fe}_4(\text{N},\text{C})$ fazları da oluşmaktadır [40].



Şekil 3.9 : Vermiküler dökme demirde demir latisine azot difüzyonu sonucunda oluşan fazlar.

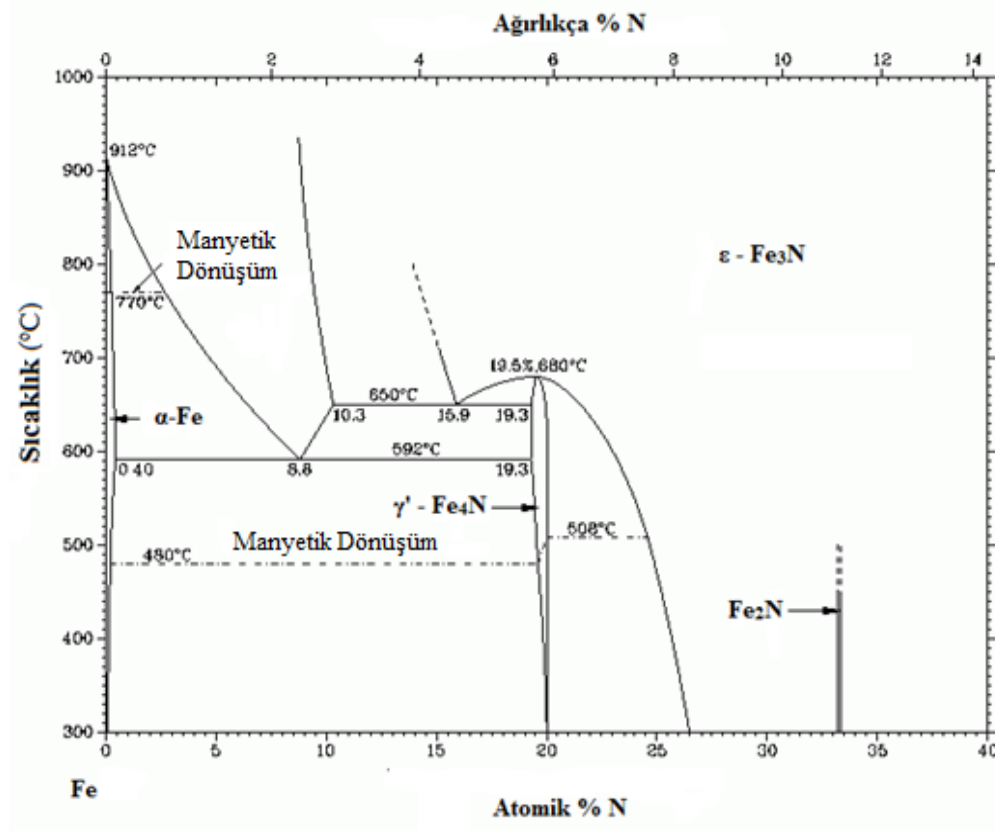


Şekil 3.10 : Demir latisine azot difüzyonu sonucunda (a) γ' -Fe₄N ve (b) ϵ -Fe₃N fazlarının kristal yapıları. (Koyu renkli ve büyük küreler demir atomlarını, açık renkli ve küçük küreler azot atomlarını göstermektedir. Fe-Fe bağları kesikli çizgilerle, Fe-N bağları düz çizgilerle gösterilmiştir) [52].

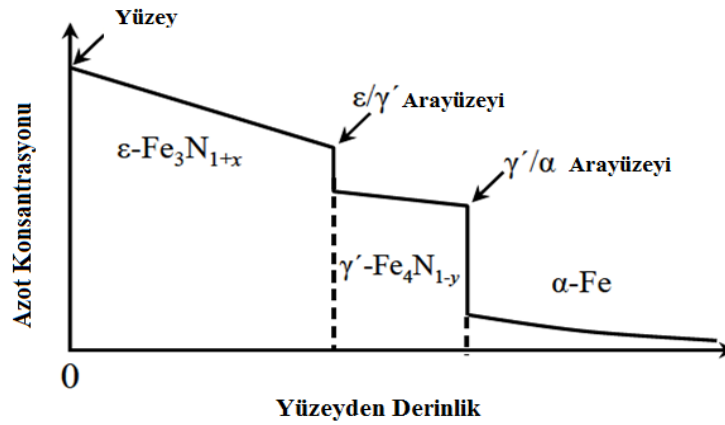
Azot difüzyonu sonucu meydana gelecek fazlar, Demir-Azot ikili faz diyagramı kullanılarak daha iyi anlaşılmaktadır. Şekil 3.11’de Fe-N faz diyagramı verilmiştir. Azot çözünürlük limitine kadar yapı içerisinde α -Fe fazı oluşmaktadır. Demir içinde azot konsantrasyonu, çözünürlük limitini aşınca yüzeyde önce γ' -Fe₄N fazı, daha sonra ise ϵ -Fe₃N fazı oluşmaktadır [40,42].

Aşağıda verilen Şekil 3.12’de görüldüğü gibi difüzyon sonucu malzemede azot konsantrasyonu yüzeyden malzemenin iç bölgesine doğru gidildikçe azalmaktadır [52]. Yüzeydeki oluşan yüksek azot konsantrasyonu sayesinde, demir nitrür bileşiklerinin oluşabilmesi için gerekli azot miktarı sağlanmaktadır. Böylece malzeme yüzeyinde beyaz tabaka meydana gelmektedir. Ancak düşük nitrürleme parametrelerinde yapılan bazı gaz nitrürleme işlemlerinde, beyaz tabaka oluşumu için gerekli azot konsantrasyonu sağlanmadığından yüzeyde beyaz tabaka oluşumu gerçekleşmemektedir. Azot konsantrasyonunun demir nitrür bileşikleri oluşturamayacak seviyeye indiği kısımdan itibaren, azot atomları demirle bileşik oluşturmak yerine demir latisinin arayer boşluklarına yerleşerek difüzyon bölgesi oluşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı; oluşum sırasına göre γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N fazları yüzeyde meydana gelerek beyaz tabakayı oluşturmaktadırlar. İç bölgede ise daha düşük azot konsantrasyonu olduğundan dolayı; demir latisinin oktahedral arayer

boşluklarında azot atomuna sahip olduğu α -Fe fazı meydana gelerek beyaz tabakanın hemen altında difüzyon bölgesi oluşmaktadır [40,42].



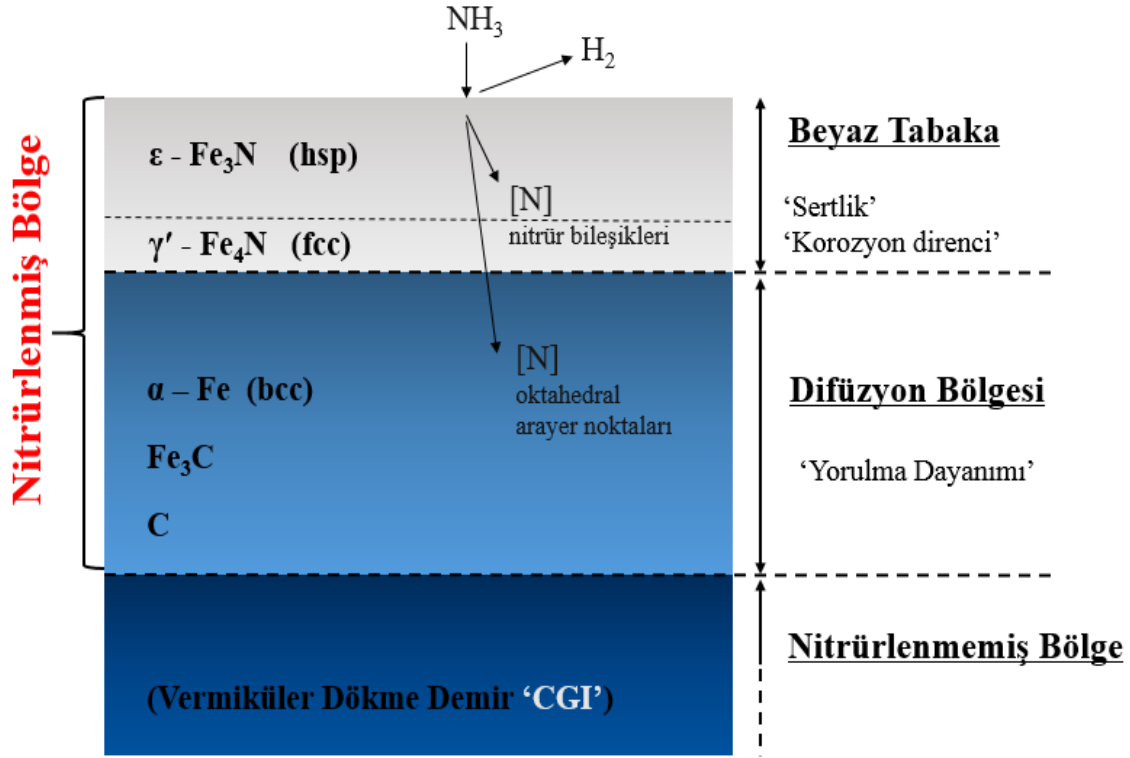
Şekil 3.11 : Fe-N faz diyagramı [40].



Şekil 3.12 : Difüzyon sonucu malzemede oluşan azot konsantrasyonunun şematik gösterimi [52].

CGI, gaz nitrülenerek mekanik özellikleri ve korozyon dayanımı geliştirilmektedir. NH₃ gazının CGI yüzeyinde katalitik olarak ayrışması sonucu açığa çıkan atomal azot, yüzeyden iç bölgelere doğru difüzyon olmaktadır. Azotun difüze olduğu bölge nitrülenmiş bölge olarak adlandırılmaktadır. Nitrüleniş bölge de; beyaz tabaka ve

difüzyon bölgesi olmak üzere iki alt bölgeden oluşmaktadır. Nitrüleme öncesi CGI'nin yapısında bulunan α -Fe ve Fe_3C fazları, yapıya azot atomlarının dahil olmasıyla yeni fazlara dönüşmektedirler. Demir latisinin arayer noktalarında bulunan karbon atomları, yapıya giren azot atomu nedeni ile malzemenin iç bölgesine doğru itilerek boşalan arayer noktalarına azot atomları yerleşmektedir. CGI'nin üst yüzeyinde azot konsantrasyonu, azotun demir içinde çözünürlük limitini aştığından dolayı yüzeyde demir nitrürler meydana gelmektedir. Bu demir nitrürler; yukarıda verilen Şekil 3.10'da ki Fe-N faz diyagramından da anlaşılacağı üzere ϵ - Fe_3N ve γ' - Fe_4N fazlarından oluşmaktadır. Yüzeyde ϵ - Fe_3N ve γ' - Fe_4N fazlarından meydana gelen bölge; beyaz tabaka (*white layer*) veya bileşik tabakası (*compound layer*) olarak adlandırılmaktadır. Yüzeyde oluşan beyaz tabaka sayesinde CGI'nin yüzey sertliği arttırılmakta ve ayrıca oluşan bu koruyucu tabaka sayesinde de korozyon direnci sağlanmaktadır. Gaz nitrülenmiş CGI'da azot konsantrasyonu, demirin çözünürlük limitine düştüğü yerde difüzyon bölgesi oluşmaya başlamakta ve azot atomlarının difüzyon olduğu sınırdaki bitmektedir. Difüzyon bölgesinde arayer noktalarında karbon ve azot atomlarına sahip α -Fe fazı, yapıda önceden bulunan Fe_3C fazı ve serbest karbonlar bulunmaktadır. Difüzyon bölgesindeki α -Fe fazının demir latisinin arayer noktalarında bulunan karbon atomlarına, azot atomları da dahil olduğundan dolayı demir latisi distorsiyona uğrayarak basma yönünde kalıntı gerilmeler oluşmaktadır. Difüzyon bölgesi bu sayede; CGI'nin yorulma dayanımının artmasını sağlamaktadır. Dolayısı ile CGI'nin gaz nitrülenmesi sonucunda malzemenin sertliğinin arttırılması, korozyon direncinin ve yorulma dayanımının geliştirilmesi sağlanmaktadır. Şekil 3.13'de CGI'nin gaz nitrülenmesi sonucunda oluşan yeni yapının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.13 : Vermiküler dökme demir için nitrülenmiş bölgenin şematik yapısı.

3.3.3 Gaz nitrüleme parametreleri ve etkileri

CGI'nın gaz nitrülenmesi sonucu oluşan fazlar, beyaz tabaka kalınlığı ve difüzyon bölgesinin kalınlığı; nitrüleme işleminin yapıldığı sıcaklığa (N_T), nitrüleme süresine (N_t), nitrüleme potansiyeline (K_N) ve fırın basıncına (P_T) bağlı olarak değişmektedir [38-42,52,60].

3.3.3.1 Nitrüleme sıcaklığı

Gaz nitrüleme tekniği difüzyon (arayer difüzyonu) mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle difüzyona etki eden bütün parametreler, aynı zamanda da gaz nitrüleme tekniğine etki etmektedir.

Malzemeye difüze olacak atomların yayınma (difüzyon) hızı; birim zamanda birim alandan geçen atom sayısı olarak tanımlanan J (akı) ile belirlenmektedir. J , aşağıda verilen 1. Fick kanunu ile açıklanmaktadır (3.6). Difüzyon yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru olduğundan dolayı konsantrasyon gradyanı negatif değere sahiptir. Bu nedenle ifadenin pozitif değere sahip olması için denklem eksi (-) işaret ile çarpılmaktadır.

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (3.6)$$

- **J** : difüze olan atom akısı (atom / (cm² s)) veya (gr / (cm² s)) ,
- **D** : Difüzyon katsayısı (cm² / s),
- **C** : difüze olacak atomların konsantrasyonu (atom / cm³) veya (gr / cm³) ,
- **X** : difüze olan atomların kat ettiği mesafe (cm) veya (m),
- **ΔC/ΔX** : konsantrasyon gradyanı olarak tanımlanmaktadır [61-63].

1. Fick kanununda verilen “Difüzyon katsayısı” (D) ise aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir (3.7).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.7)$$

- **D₀** : difüzyon sabiti (cm²/s),
- **Q** : difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi (kal / mol) veya (joule / mol),
- **R** : gaz sabiti (8,3145 joule/(mol K)) veya (1,987 kal/(mol K)),
- **T** : sıcaklık (K) olarak tanımlanmaktadır [61-63].

Sıcaklık, difüzyon katsayısının kuvvetli bir fonksiyonu olduğundan dolayı N_T'deki artış difüzyon katsayısının artmasına ve dolayısıyla akının artmasını sağlamaktadır [61-63]. Böylece malzemeye birim zamanda birim alandan daha fazla azot atomu geçerek, azot atomlarının yüzeyden daha derin mesafeye ilerlemesine imkân sağlanmış olmaktadır. Dolayısı ile oluşacak nitrür fazlarının kararlı olduğu sıcaklık değerine kadar olan N_T'deki artış; beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinin kalınlıklarını arttırmaktadır [42,60].

3.3.3.2 Nitrürleme süresi

Difüzyona etki eden diğer bir parametre difüzyon süresidir. Dolayısı ile difüzyon süresi; difüzyon mekanizması ile gerçekleşen nitrürleme üzerinde de etkiye sahiptir. Gaz nitrürlemenin kinetik açıdan incelenmesi için N_t'nin değerlendirilmesi gerekmektedir. 1. Fick kanununda verilen akı (J); birim zamanda birim alandan geçen atom sayısı olarak ifade edilmekte olduğundan sürenin artması difüze olan atomların akısının artmasını sağlamaktadır [61-63]. Bu sayede de, nitrürlenecek

malzeme daha uzun süre difüzyona maruz kalmakta ve azot atomları hem malzeme yüzeyinden daha derin mesafelere difüze olmakta hem de beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinin kalınlıklarının artmasını sağlamaktadır. Aşağıda verilen denklemle N_t ile nitrürlenmiş bölgenin kalınlığı arasındaki ilişki verilmiştir (3.8) [42].

$$\text{Nitrürlenmiş Bölgenin Kalınlığı} \propto D\sqrt{N_t} \quad (3.8)$$

- **D** : Difüzyon katsayısı,
- **N_t** : Nitrürlenme süresi [42].

3.3.3.3 Nitrürlenme potansiyeli

Gaz nitrürlenmede azot atom kaynağı olarak kullanılan amonyak (NH_3) gazının; azot (N_2), hidrojen (H_2) gazları içerisinde parçalanma yüzdesi K_N olarak tanımlanmaktadır. Gaz nitrürlenme işleminde gerçekleşen toplam reaksiyon, bu reaksiyon için reaksiyon denge sabiti (K_P) ve K_N aşağıdaki verilen denklemler ile ifade edilmektedir (3.9),(3.10),(3.11),(3.12) [40,60,64].



$$K_P = \frac{P_{[N]} P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \quad (3.10)$$

$$\frac{P_{[N]}}{K_P} = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (3.11)$$

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (3.12)$$

P_{NH_3} ve P_{H_2} ; sırasıyla fırın içerisindeki amonyak ve hidrojenin kısmi basınçlarıdır. Fırın içerisindeki H_2 gazının kısmi basıncını azaltılarak, P_{H_2} düşmekte ve K_N artarak malzemeye difüze olacak atomal azot sayısı artırılmış olmaktadır. Bu sayede malzemenin nitrürlenebilirliği yani beyaz tabakanın ve difüzyon bölgesinin kalınlıkları artmaktadır [60].

K_N 'in hesaplanmasında gerekli olan NH_3 'ün ve H_2 'nin kısmi basınçları, gaz nitrürleme fırınının içerisindeki gazların debileri kullanılarak hesaplanmaktadır. Gaz nitrürleme fırınındaki gazların debileri kütle akış kontrol cihazları ile ayarlanmaktadır. Aşağıdaki eşitlikler yardımı ile gazların debilerinden gazların kısmi basınçları hesaplanmaktadır (3.13),(3.14),(3.15),(3.16).

$$P_{NH_3} = \frac{NH_3 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}} \quad (3.13)$$

$$P_{H_2} = \frac{H_2 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}} \quad (3.14)$$

$$P_{N_2} = \frac{N_2 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}} \quad (3.15)$$

$$\text{Toplam Debi} = NH_3 \text{ Debi} + H_2 \text{ Debi} + N_2 \text{ Debi} \quad (3.16)$$

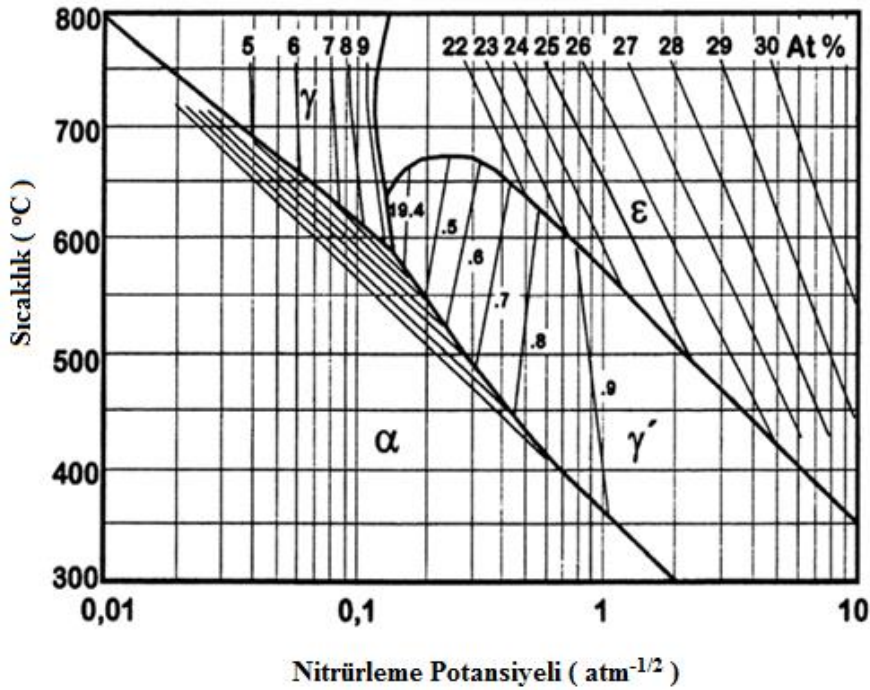
Fırın içerisine gönderilen NH_3 gazı, nitrürleme için gerekli olan atomal azotu sağlamaktadır. N_2 gazı ise fırın içerisinde koruyucu atmosfer oluşturularak sıcaklık sonucu nitrürlenecek parçanın oksidasyona uğramasının engellenmesi için kullanılmaktadır. Kullanılan H_2 gazı ise NH_3 'ün seyreltilmesi, yani K_N 'in ayarlanması için kullanılmaktadır [42,60].

Nitrürlemenin yapılacağı K_N değerinin hesaplanması için; NH_3 ve N_2 gaz debileri sabit tutularak, H_2 gazının debisinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için ise yukarıda verilen eşitliklerden faydalanılarak NH_3 , N_2 ve H_2 gazlarının kısmi basınçları fırın içerisindeki toplam basınç değerine eşitlenmektedir. Eğer fırın içerisindeki gaz akışı açık devre ise; toplam basınç 1 atm değerine eşitlenip aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmaktadır (3.17).

$$P_{\text{Toplam}} = P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2} \quad (3.17)$$

Termodinamik olarak gaz nitrürlemenin açıklanması için Lehrer diyagramı kullanılmaktadır. Lehrer diyagramı ilk olarak 1930 yılında Lehrer adlı bilim adamı tarafından, Fe-N ikili faz diyagramından faydalanarak oluşturulmuştur. Lehrer, farklı sıcaklık ve farklı K_N değerlerinde saf demiri gaz nitrürleyerek malzeme yüzeyinde oluşacak Fe-N fazlarının bölgelerini belirlemiştir. Lehrer diyagramı kullanılarak,

nitrürlemenin yapıldığı sıcaklık ve K_N değerinde saf demirin yüzeyinde oluşacak fazlar belirlenebilmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.14’de saf demir için Lehrer diyagramı verilmiştir. Verilen diyagramda ayrıca nitrürleme sonucunda yüzeyde oluşan azot izokonsantrasyon çizgileri de gösterilmiştir [40]. Demir dışı metallerin gaz nitrürlenmesi sonucu yüzeyde oluşacak fazlar için Lehrer diyagramı kullanılmamaktadır. Endüstride alaşımlı çelikler ve dökme demirler gibi demir esaslı malzemelerin nitrürlenmesinde Lehrer diyagramından faydalanılmaktadır. Ancak Lehrer diyagramı saf demirin nitrürlenmesi sonucu elde edildiğinden dolayı hatalı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle saf demir dışındaki malzemelerin nitrürlenmesinde malzeme yüzeyinde oluşacak fazların belirlenmesi için hesaplamalı termodinamik programlarına ve deneysel çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır [40,60]. Yang ve arkadaşları 2012 yılında yapmış olduğu çalışmalarla AISI 4140 çeliği için Lehrer diyagramı oluşturmuşlardır [40].



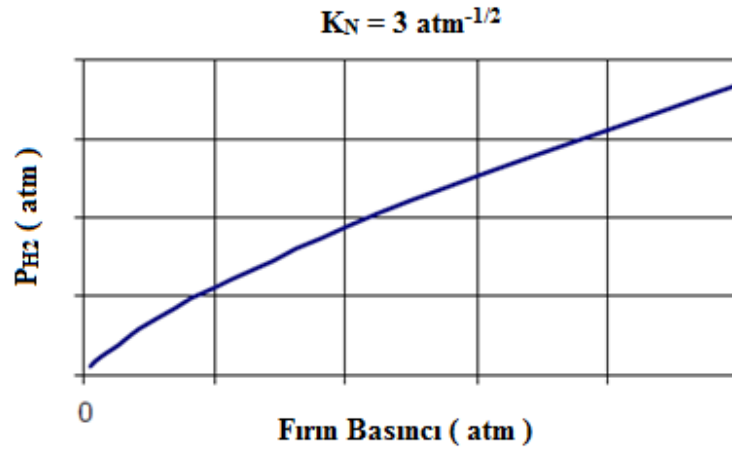
Şekil 3.14 : Lehrer diyagramı [52].

3.3.3.4 Fırın basıncı

Gaz nitrürlemeye etki eden bir diğer parametre ise nitrürleme fırını içerisindeki toplam basınçtır. Gaz nitrürleme yapılırken N_T , N_t ve K_N değerleri sabit tutulduğunda; artan basınçla birlikte beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinin büyüme hızları da artmaktadır. Diğer bir ifadeyle; artan fırın içi basıncı ile beyaz tabaka ve

difüzyon bölgesinin kalınlıklarında artış gözlemlenmemektedir. Aynı şekilde N_T , N_i ve K_N değerleri sabit tutulduğunda; azalan fırın içi basınçla beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinin büyüme hızları azalmakta ve daha ince nitrülenmiş bölge elde edilmektedir [60].

Fırın basıncının gaz nitrülemeye etkisinin açıklanması için Junk 1996 yılında yapmış olduğu çalışmada fırın basıncının H_2 kısmi basıncıyla (P_{H_2}) değişimini incelemiştir. Aşağıda Şekil 3.15’de verildiği gibi sabit $K_N = 3$ değerinde artan fırın basıncı ile P_{H_2} ’nin eksponansiyel olarak arttığı sonucuna varmıştır. Ancak bu etkinin yapıda bulunan nitrür yapıcı elementlerle azaldığı sonucuna varmıştır [65]. P_{H_2} ’nin artması ile gaz nitrüleme sırasında gerçekleşen toplam reaksiyon “Le Chatelier prensibi” gereğince sol tarafa doğru ilerleyerek difüze olacak atomal azot sayısı azalmaktadır. Böylece azot atomları daha kısa mesafelere difüze olarak; beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinin kalınlıkları azalmaktadır [65].



Şekil 3.15 : $K_N=3$ değerinde H_2 kısmi basıncının fırın basıncı ile değişimi [60].

4. DÖKME DEMİRLERİN NİTRÜRLENMESİ İÇİN YAPILAN BENZER ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen vermiküler dökme demir (CGI “*Compacted Graphite Iron – Vermicular Cast Iron*”) silindir kafalarının gaz nitrülenmesi hakkında yapılan literatür taraması sonucunda; vermiküler dökme demirler üzerinde herhangi bir nitrüleme çalışması (gaz, tuz banyosu nitrüleme, plazma nitrüleme) yapılmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; literatür araştırması, dökme demir ailesinin diğer üyeleri (gri dökme demir, küresel/sfero/nodüler dökme demir) üzerinde yapılan gaz ve diğer tekniklerin kullanıldığı nitrüleme çalışmalarını içermektedir. Ancak dökme demirler diğer malzeme gruplarına göre çok daha az popüler olduğundan dolayı kısıtlı sayıda yayınların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ortaya çıkan bu yayınların sonuçlarının bazıları da birbiriyle çelişkiye düşmektedir.

Konecna R. ve arkadaşları (2006); ferritik GJS-400 küresel (sfero/nodüler) dökme demiri gaz nitrüleyerek mikroyapısını ve yorulma hasar mekanizmasını incelemişlerdir [66].

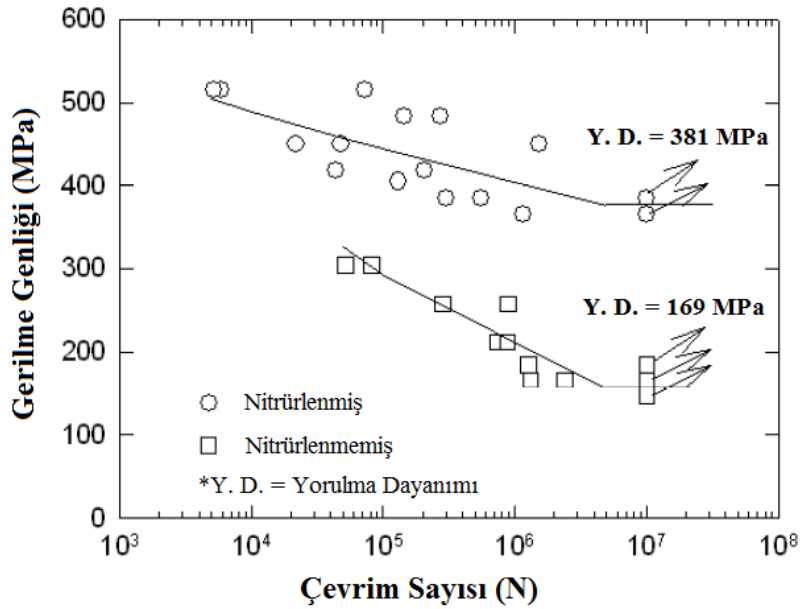
GJS-400 küresel dökme demir numuneler, Nitreg Kontrollü Potansiyel (Nitrex, A.B.D.) adlı patentli bir gaz nitrüleme prosesi ile nitrürlemişlerdir [66].

Deneyisel çalışmalarda kullandıkları EN-1564 standartındaki ferritik GJS-400 küresel dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir [66].

Çizelge 4.1 : Konecna R. ve arkadaşlarının deneyisel çalışmalarda kullandıkları küresel dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi [66].

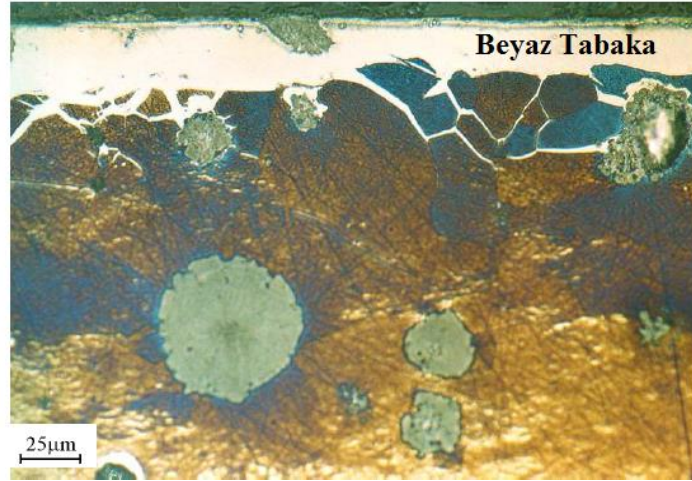
	C	Si	Mn	Mg	Cu	Sn
Kimyasal Bileşimi	3.609	2.684	0.131	0.047	0.037	0.013
(%Ağırlıkça)	Cr	Ni	P	Mo	S	
	0.034	0.021	0.033	0.016	0.009	

Gaz nitrürlemenin küresel dökme demirin yorulma dayanımına etkisini belirlemek için çevrimsel eğme testi (frekans = 50 Hz, Yükleme Oranı-R = -1) yaparak Şekil 4.1'deki Gerilme Genliği – Çevrim Sayısı (S-N) eğrilerini elde etmişlerdir. S-N eğrilerinden; küresel dökme demirin gaz nitrürlenmesi sonucunda yorulma dayanımının 169 MPa'dan, 381 MPa yükseldiği sonucuna varmışlardır. Nitrürleme sonucundaki yorulma dayanımındaki artışın yüzeyde oluşan sert beyaz tabakadan kaynaklanmadığını belirtmişlerdir. Yorulma dayanımındaki gelişmenin, azot atomlarının demir latisinin arayer noktalarına difüzyon etmesi ile latislerin distorsiyona uğraması sonucu oluşan basma yönündeki kalıntı gerilmelerden kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca yorulma dayanımında gerçekleşen artışın, çeliklerde meydana gelen artıştan çok fazla olduğunun da altını çizmişlerdir [66].



Şekil 4.1 : Konecna R. ve arkadaşlarının nitrürlenmemiş ve gaz nitrürlenmiş GJS-400 küresel dökme demir numunelerden elde ettikleri S-N eğrileri ve yorulma dayanımları [66].

GJS-400 küresel dökme demirin gaz nitrürlenmesi sonucunda Klemm I çözeltisi ile dağlanması sonucunda elde ettikleri kesitten mikroyapı görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir. Mikroyapı görüntüsünden; yüzeyde beyaz tabakanın 10-28 μm kalınlığında değişkenlik göstererek oluştuğunu ancak yüzeye açılan grafitlerin (serbest karbon) bu bölgelerde beyaz tabaka oluşumu engellediği sonucuna varmışlardır. Beyaz tabaka kalınlığının, yüzeyin altında bulunan karbon küreleri etrafında daha kalın meydana geldini belirtmişlerdir. Ayrıca beyaz tabakanın, difüzyon bölgesindeki tane sınırlarında da oluştuğunu gözlemlemişlerdir [66].

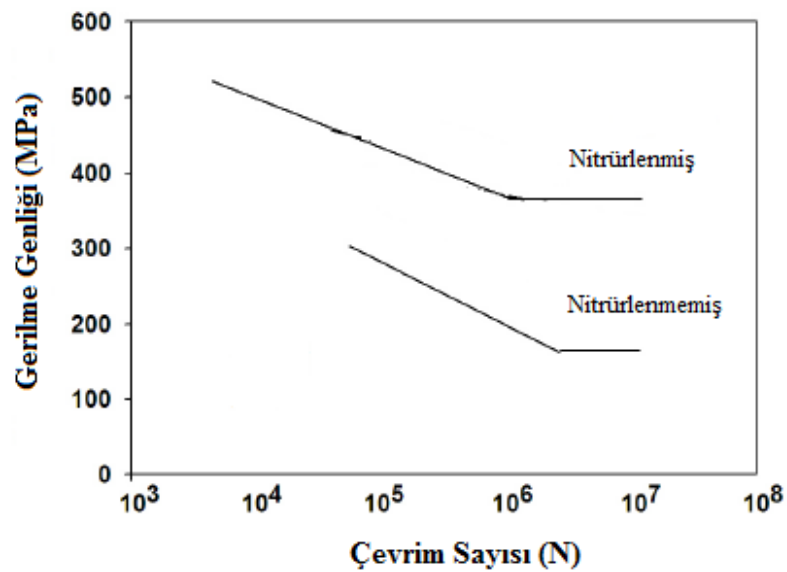


Şekil 4.2 : Konecna R. ve arkadaşlarının gaz nitrürleme sonucunda GJV-450 küresel dökme demirden elde ettikleri kesitten mikroyapı görüntüsü [66].

Konecna R. ve arkadaşları (2008) ; küresel dökme demiri gaz nitrürleyerek mikroyapılarını ve yorulma dayanımlarını inceledikleri bir başka makale daha yayınlamışlardır [67].

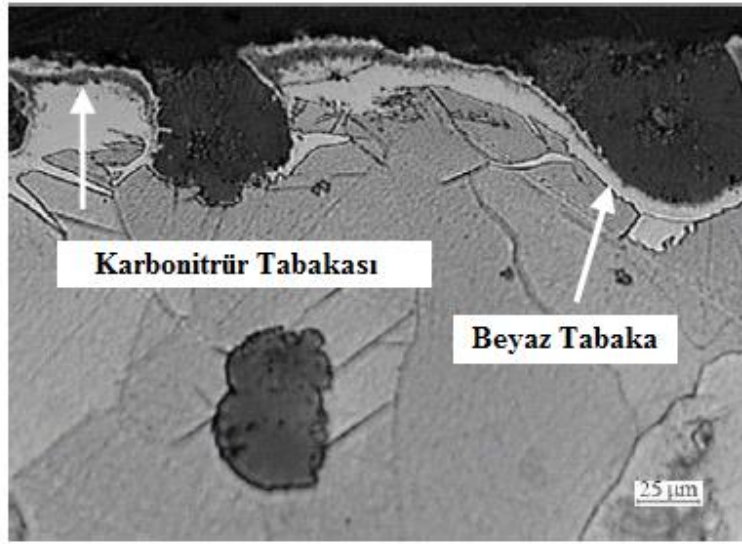
Yaptıkları bu çalışmada yine Nitreg Kontrollü Potansiyel (Nitrex, A.B.D.) adlı patentli gaz nitrürleme prosesini kullanmışlardır [67].

Gaz nitrürlenmiş küresel dökme demirin yorulma dayanımını bir önceki yayınlarında olduğu gibi nitrürlenmemiş küresel dökme demirden daha yüksek olarak bulmuşlardır. Yaptıkları çevrimsel eğme testi (frekans = 50 Hz, Yükleme Oranı-R = -1) sonucunda elde etmiş oldukları S-N eğrileri Şekil 4.3’de verilmiştir [67].



Şekil 4.3 : Konecna R. ve arkadaşlarının nitrürlenmemiş ve gaz nitrürlenmiş küresel dökme demir numunelerden elde ettikleri S-N eğrileri [67].

Gaz nitr rl nmiş küresel dökme demir numuneyi % 3'l k nitrik asitle dağlayarak şekil 4.4'de verilen kesitten mikroyapı görüntüsü elde etmişlerdir. Gaz nitr rl nmiş küresel dökme demir numunelerde 5-33  m arasında değişen kalınlıkta beyaz tabaka gözlemlemişlerdir.  nceki makalelerinde olduğu gibi yüzeye açılan grafitlerin bulunduğu bölgelerde beyaz tabakanın oluşmadığını, ancak yüzeyin hemen altındaki bölgelerde bulunan grafit kürelerinin ise kalın beyaz tabaka oluşumunu sağladığını bildirmişlerdir. Ayrıca iç tarafta bulunan grafitlere kadar beyaz tabakanın gelişebildiğini ve bu nedenle beyaz tabaka kalınlığının homojen olmadığı sonucuna varmışlardır. Bir  nceki yayınlarından farklı olarak; beyaz tabakanın bazı kısımlarının içerisinde karbonitrür tabakasının oluştuğunu gözlemlemişlerdir [67].



şekil 4.4 : Konecna R. ve arkadaşlarının gaz nitr rl nmiş küresel dökme demir numuneden elde ettikleri kesitten mikroyapı görüntüsü [67].

Neves Penha R. ve arkadaşları (2012) ; gaz nitr rl nmenin gri ve küresel dökme demirlerin yorulma dayanımına etkisini incelemişlerdir [68].

Yaptıkları bu çalışmada farklı mikroyapılara sahip üç gri dökme demir ve üç küresel dökme demir olmak üzere toplamda altı adet numuneyi 570  C'de 3 ve 6 saat süresince gaz nitr rl nmişlerdir. Kullanılan numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi  izelge 4.2'de, mikroyapıları ve sertlikleri ise  izelge 4.3'de verilmiştir [68].

Çizelge 4.2 : Neves Penha R. ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarda kullandıkları numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi [68].

Numune	C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Nb	Al
A	3.77	2.54	0.67	0.33	0.52	1.04	0.48	0.05	-	-
B	3.62	4.10	0.84	0.27	0.95	1.09	0.96	0.33	0.16	-
C	3.37	4.18	0.85	0.25	1.06	1.04	0.98	0.50	0.58	-
D	3.20	2.57	0.34	0.06	0.17	0.50	-	-	-	3.20
E	3.62	2.57	0.34	0.05	0.17	0.52	-	0.37	-	3.62
F	3.58	2.47	0.34	0.48	0.17	0.58	0.36	-	0.35	3.58

**A,B,C: Gri Dökme Demir.*

**D,E,F: Küresel Dökme Demir.*

**Mg: küreselleştirici olarak kullanılmıştır.*

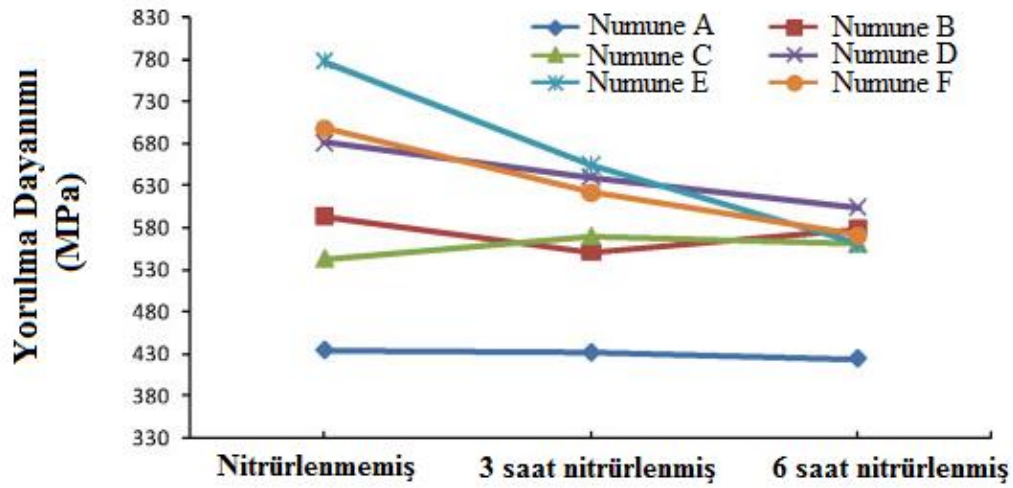
Verilen kimyasal bileşimde düşük miktarda gözlemlenmiştir, ancak nitrürleme işlemine hiçbir etkisi yoktur.

Çizelge 4.3 : Neves Penha R. ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarda kullandıkları numunelerin mikroyapıları ve sertlikleri [68].

Numune	Mikroyapı	Sertlik (HRC)
A	Martenzit+ Beynit	20
B	Martenzit	40
C	Nb alaşımlı Martenzit	40
D	Alaşımsız	40
E	Nb alaşımlı	40
F	V ve Al alaşımlı	40

Numunelerin her birine 570 °C sıcaklıkta, 3 ve 6 saat süresince gaz nitrürleme işlemi uygulanmıştır. Yapılan her gaz nitrürleme deneyleri iki kademede gerçekleştirilmiştir. 3 saat süren gaz nitrürleme işlemi 2 saat + 1 saat, 6 saat süren gaz nitrürleme işlemi ise 4 saat + 2 saat olacak şekilde yapılmıştır. Gaz nitrürleme sırasında fırın atmosferi; ilk kademelerde 4.5 Nm³ N₂ - 4.5 Nm³ NH₃ - 0.6 Nm³ CO₂, ikinci kademelerde ise 4.5 Nm³ N₂ - 4.5 Nm³ NH₃ - 0.6 Nm³ CO₂ den oluşmaktadır [68].

Gaz nitrürlenmiş numunelerin yorulma dayanımlarındaki değişimin belirlenmesi için; çevrimsel eğme testi ($F = 2\text{kgf}$, Frekans = 22Hz) yapılarak her numune için Wöhler eğrileri çıkarılmıştır. Elde edilen Wöhler eğrilerinden her numune için Şekil 4.5’de verilen yorulma dayanımları belirlenmiştir. Elde ettikleri bu verilerden gaz nitrürlenmenin; Nb ile alaşımlandırılmış martenzit gri dökme demirlerin yorulma dayanımını arttığı, diğer gri dökme demirlerinkini değiştirmedeği, küresel dökme demirlerin ise yorulma dayanımını azalttığı sonucuna varmışlardır [68].



Şekil 4.5 : Neves Penha R. ve arkadaşlarının gaz nitrürlenme sonucunda numunelerde elde ettikleri yorulma dayanım sınırları [68].

Wang N. ve Liu J. (2013) ; yapmış oldukları çalışmada perlitik gri dökme demiri farklı sıcaklıklarda gaz nitrüleyerek, nitrürlenme sıcaklığının gri dökme demirler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [69].

Gaz nitrürlenme deneylerinde kullandıkları perlitik gri dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi Çizelge 4.4’de verilmiştir [69].

Çizelge 4.4 : Wang N. ve Liu J.’nin gaz nitrürlenme deneylerinde kullandıkları gri dökme demirin % ağırlıkça kimyasal bileşimi [69].

	C	Si	Mn	Mg	Cu	Ti	Mo
Kimyasal Bileşimi (%Ağırlıkça)	2.98	1.646	0.469	0.047	0.348	0.045	0.874
	Cr	Ni	P	Mo	S	V	Nb
	0.051	0.278	0.061	0.874	0.032	0.042	0,066

Yaptıkları bu çalışmada; tüm gaz nitrürleme deneylerinde nitrürleme süresini 24 saat ve nitrürleme potansiyelini (K_N) de $1.5 \text{ atm}^{-1/2}$ olarak sabit tutmuşlardır. Nitrürleme sıcaklığını ise 550°C , 570°C ve 590°C olarak değiştirerek; her numune için nitrürlenmiş bölgenin kalınlığı ve kesitten sertlik profilleri belirlenmiştir [69].

Deneysel çalışmalarının sonucunda; nitrürlenmiş bölge kalınlığının artan sıcaklıkla beraber arttığını belirlemişlerdir. Elde ettikleri nitrürlenmiş bölge kalınlıkları Çizelge 4.5’de verilmiştir [69].

Çizelge 4.5 : Wang N. ve Liu J.’nin farklı sıcaklıklarda gaz nitrürledikleri gri dökme demir numunelerde elde ettikleri nitrürlenmiş bölge kalınlıkları [69].

Nitrürleme Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Nitrürlenmiş Bölge Kalınlığı (μm)
550	74
570	129
590	142

Farklı sıcaklıklarda gaz nitrürlenmiş gri dökme demire yapılan kesitten sertlik ölçümlerinden elde ettikleri sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan; sertliğin yüzeyden iç bölgelere gidildikçe azaldığı ve gri dökme demirin gaz nitrürlenmesi sonucunda belirli bir sıcaklıktan sonra sertliğinin düştüğünü belirlemişlerdir [69].

Çizelge 4.6 : Wang N. ve Liu J.’nin farklı sıcaklıklarda gaz nitrürledikleri gri dökme demir numunelerde elde ettikleri farklı derinliklerdeki sertlik sonuçları [69].

Yüzeyden Uzaklık (μm)	Sertlik Sonuçları (HV)		
	550 $^\circ\text{C}$	570 $^\circ\text{C}$	590 $^\circ\text{C}$
100	440	501	474
130	403	455	447

Bu çalışmada ayrıca nitrürlenmiş bölge kalınlığının modellenmesi yapılmıştır. Bu modellemekten de; nitrürleme sıcaklığıdaki ve nitrürleme süresindeki artışın nitrürlenmiş bölgenin kalınlığını arttırdığı, ancak sıcaklığın artmasıyla numune

yüzeyindeki azot konsantrasyonunun azaldığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca gri dökme demirde yapılan bu modelleme çalışmasıyla; K_N 'in nitrülenmiş bölge kalınlığı üzerinde çok düşük bir etkiye sahip olduğu, fakat nitrülenmiş numune yüzeyindeki azot konsantrasyona güçlü bir şekilde etki ettiği belirlenmiştir [69].

Sokolov O. D. ve arkadaşları (2006) ; yapmış oldukları çalışmada gri dökme demiri iyon nitrüleyerek korozyon dayanımındaki değişimi incelemişlerdir [70].

Plazma (İyon) nitrüleme işlemi 550 °C'de, 1.5 saat, 800 V voltaj ve 6 mA/cm² akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirilmiştir [70].

Nitrülenmiş gri dökme demirin korozyon davranışın belirlenmesi için % 3'lük NaCl ve % 2'lik H₂SO₄ solüsyonunda korozyon testi yapılmıştır. Yaptıkları bu çalışmayla; nitrülenmiş gri dökme demirin korozyon dayanımının her iki ortamda da önemli bir şekilde yükseldiği sonucuna varmışlardır [70].

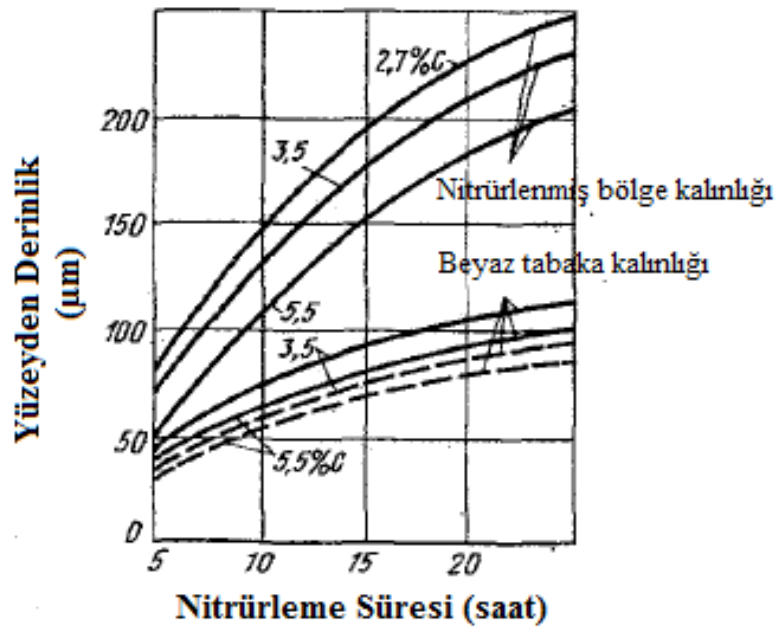
Bil'chenko A. V. ve Dunaeva S. A. (2013) ; dökme demirlerin içerdikleri karbon miktarının ve bağlı karbon/serbest karbon oranının nitrülenme karakteristiğine etkisini incelemişlerdir. [71].

Çalışmalarını; ağırlıkça % 2.7 C, % 3.5 C ve % 5.5 C içeren dökme demirler üzerinde yapmışlardır. Birbirinden % ağırlıkça farklı karbon içeren bu dökme demirler daha sonra, iki farklı ısıtma işlemi tabi tutularak iki farklı mikroyapıya dolayısı ile iki farklı oranda serbest karbona sahip dökme demirler (1 = ferrit + perlit, 2 = ferrit + sementit) elde edilmiştir. Sonuç itibariyle; üç farklı karbon oranına sahip dökme demirlerin herbirinden iki farklı serbest karbon oranına sahip, toplamda altı adet dökme demir numune elde edilmiştir [71].

Altı farklı numune daha sonra 550 °C'de, % 40-50 amonyak parçalanma derecesinde; 5, 10, 15, 20 ve 25 saat sürelerince gaz nitrülenip, ardından yağda soğutma yapılmıştır [71].

Farklı % C oranındaki ferrit + perlit ve farklı % C oranına sahip ferrit + perlit ve ferrit+sementit mikroyapılarındaki dökme demirlerden elde ettikleri nitrülenmiş bölge ve beyaz tabaka kalınlıkları Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde ettikleri sonuçlardan; 20 saat süreyle nitrülenmiş % 3.5 C oranına sahip dökme demirlerde, ferrit + perlit mikroyapısına sahip olanda beyaz tabaka kalınlığı 110 µm ölçülürken ferrit + sementit mikroyapısındakinde 95 µm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan aynı % C oranına sahip dökme demirlerde; yapının ferrit+perlitden, ferrit+sementite dönmesi

sonucu beyaz tabakanın dolayısı ile de nitrürlenmiş bölge kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile; perlitin sementite dönmesi sonucu yapıda sementit miktarı artmaktadır. Bu nedenle artan bağlı karbon miktarı (yada azalan serbest karbon miktarı) azotun daha derin mesafelere difüzyon olmasına engel olduğu sonucuna varılmıştır. Bu düşüşün nedeni olarak; azotun difüzyon mobilitesinin, karbonun bulunduğu latis (sementit) içerisinde α -Fe (ferrit) latisi ve perlit latisi içerisindeki göre daha düşük olması olarak açıklamışlardır. Ayrıca elde edilen grafikten ferrit+perlit mikroyapısına sahip dökme demirlerde artan % C oranı ile birlikte nitrürlenmiş bölge kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir [71].



Şekil 4.6 : Bil'chenko A. V. ve Dunaeva S. A.'nın farklı % C oranına sahip dökme demirlerin nitrürlenmesi sonucunda elde ettikleri nitrürlenmiş bölge ve beyaz tabaka kalınlıkları; (—) ferrit+perlit, (-----) ferrit+sementit [71].

Rao K. S. ve arkadaşları (2013) ; dökme demiri gaz nitrürlerek sertliğindeki değişimi incelemişlerdir [38].

Gaz nitrürlenme işlemini iki kademedeyi gerçekleştirmişlerdir. İlk kademedeyi 500 °C sıcaklıkta, % 15-30 amonyak parçalanma derecesinde nitrürlenme gerçekleştirilmiştir. İkinci kademedeyi ise 560 °C sıcaklıkta, % 75-85 amonyak parçalanma derecesinde nitrürlenme işlemi gerçekleştirilmiştir [38].

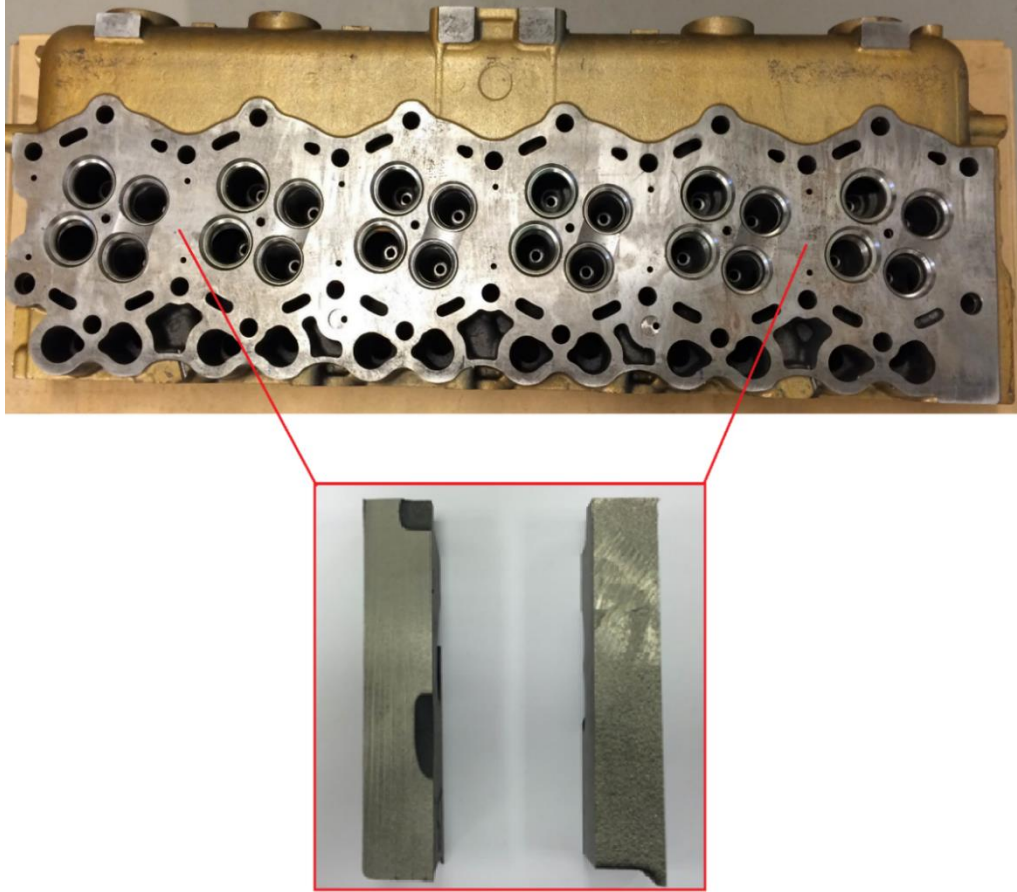
Yaptıkları bu çalışmada nitrürlenme tekniğinin kullanılma nedeni olarak; diğer yüzey modifikasyon tekniklerinden (karbürleme, karbonitrürlenme gibi) daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğini göstermişlerdir. Bu sayede de nitrürlenme işlemi

sırasında dökme demirlerde faz değişimi meydana gelmeyerek moleküler hacim değişimi olmamaktadır. Ancak nitrürlemenin dezavantajı olarak da; paslanmaz çeliklere uygulanamamasını ve nitrüleme sonrasında malzemelerde hacim artışı olduğunu belirtmişlerdir [38].

Belirtilen parametrelerde dökme demiri nitrürledikten sonra dökme demir numunelerde 10-13 μm arasında beyaz tabaka elde etmişlerdir. Daha sonra nitrürlenmiş dökme demir numunelere yüzeyden sertlik testi yapılmıştır. Elde ettikleri sertlik sonuçlarından, nitrürlemenin dökme demirlerin sertliklerini arttırdığı belirtmişlerdir [38].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

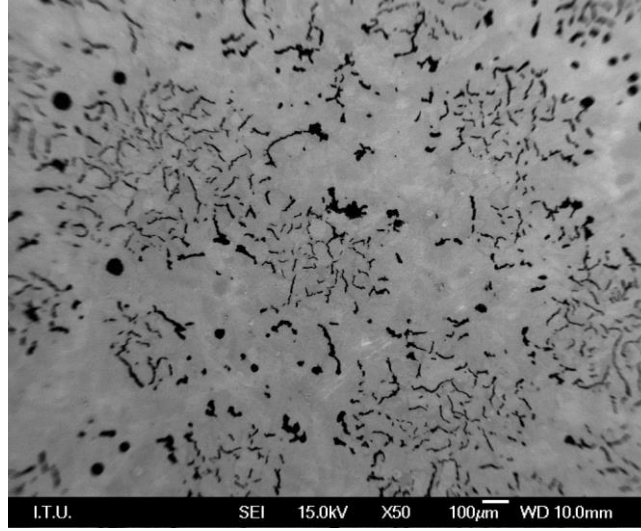
Deneysel çalışmalarda kullanılan GJV-450 vermiküler dökme demir (CGI “*Compacted Graphite Iron*”) numuneler; Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro 5 dizel motorunun silindir kafasından kesilerek elde edilmiştir. Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafası Türkiye’de bulunan Componenta firması tarafından dökülmüştür. Dökümü yapılmış olan silindir kafası daha sonra Ford-Otosan tarafından Şekil 5.1’de görüldüğü gibi büyük parçalar halinde kesilerek İstanbul Teknik Üniversitesine (İTÜ) gönderilmiştir.



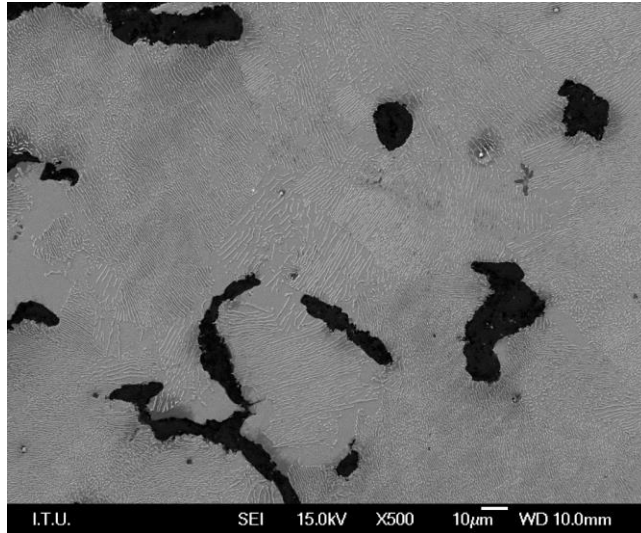
Şekil 5.1 : Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafasından kesilmiş vermiküler dökme demir numuneler.

% 90’den fazla perlitik yapıda ve en yüksek % 20 nodulariteye sahip GJV-450 CGI numunelerin nitrüleme öncesi mikroyapı karakterizasyonu İTÜ Metalurji ve

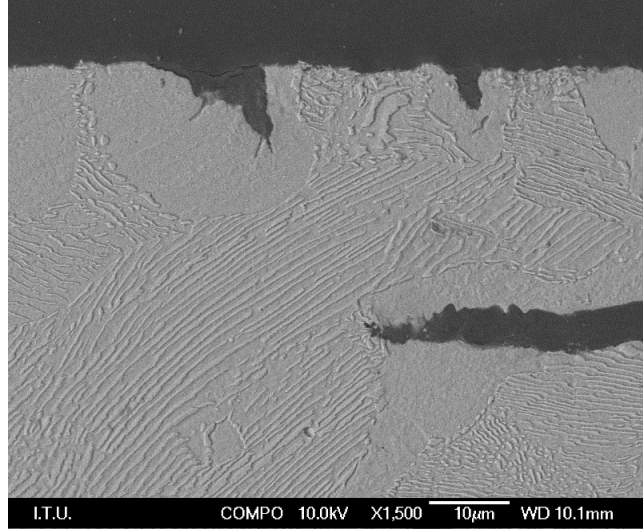
Malzeme Mühendisliği Bölümü Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan “JEOL JSM 7000F” marka alan emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM “Scanning Electron Microscope”) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin % 2’lik Nital ile 6 saniye süresince dağlanması sonucunda elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilmiştir.



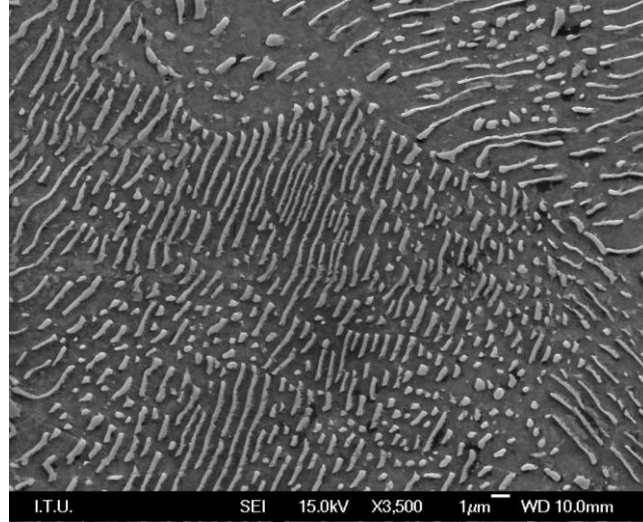
Şekil 5.2 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 50X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).



Şekil 5.3 : GJV-450 CGI vermiküler dökme demirin 500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).



Şekil 5.4 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 1500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).



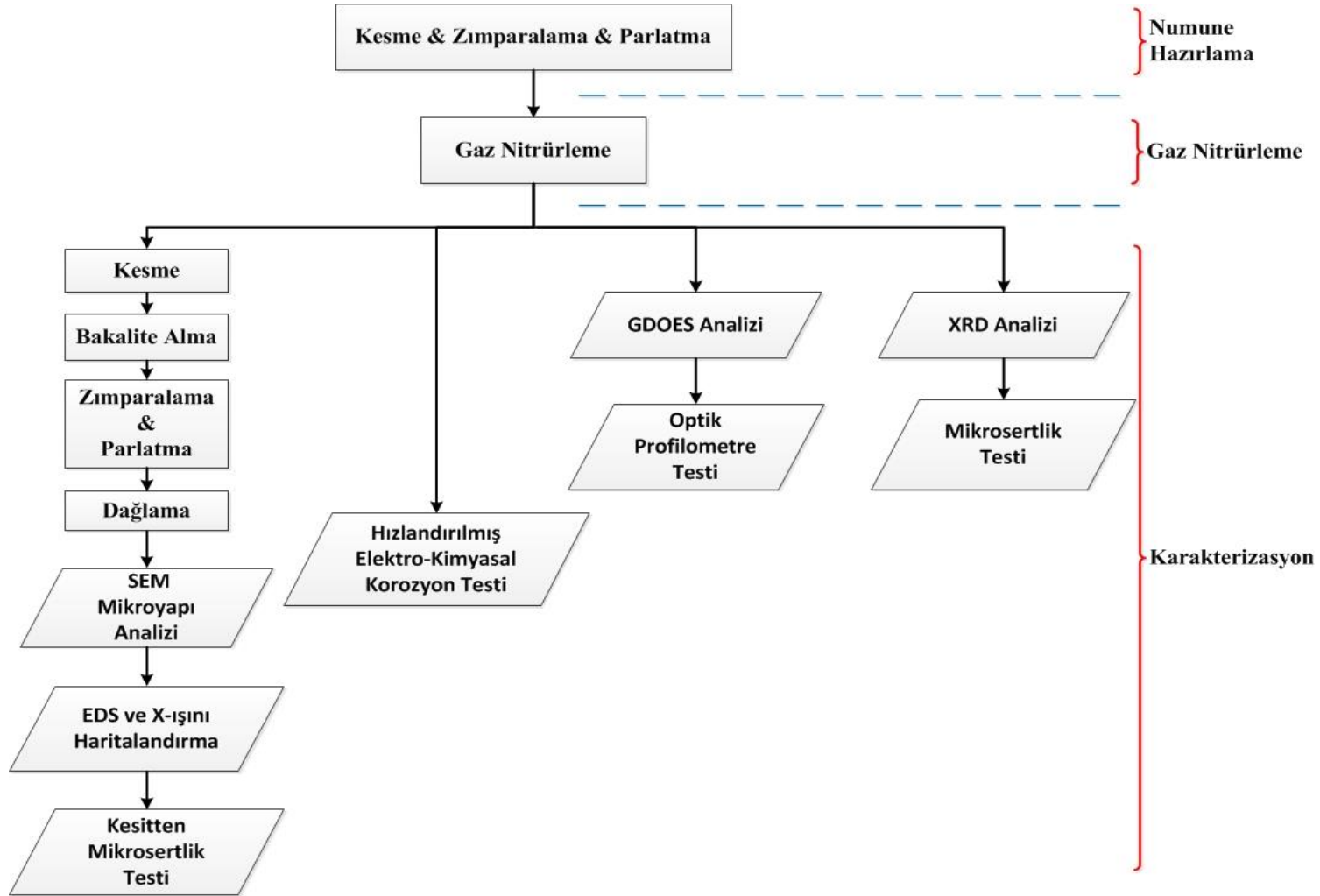
Şekil 5.5 : GJV-450 vermiküler dökme demirin 3500X büyütme altındaki SEM mikroyapı görüntüsü (% 2 Nital).

Gaz nitrüleme için kullanılan GJV-450 CGI numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir. Verilen bileşim Fritz Winter firmasından alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan CGI numuneler dökümü yapılmış silindir kafasından elde edildiğinden dolayı bu numunelere tekrardan optik emisyon testi yapılamamaktadır. Optik emisyon testinin yapılabilmesi için; döküm sırasında fırın içerisinde bulunan ergimiş metalden hazırlanan şahit numunenin kullanılması gerekmektedir. Hazırlanan şahit numunede grafitleşme başlamadığından dolayı optik emisyon testi doğru sonuç vermektedir. Ancak silindir kafasından elde edilen CGI numunelerde, grafitleşme tamamlandığı için optik emisyon testi doğru sonuçlar vermemektedir.

Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin % ağırlıkça kimyasal bileşimi.

	C	Si	Mn	Mg	Cu	Sn	CEL
Kimyasal Bileşim (%Ağırlıkça)	3.75	2.22	0.331	0.0084	0.837	0.090	4.31
	Cr	Ti	Pb	P	Mo	S	
	0.055	0.0042	0.0005	0.013	0.006	0.012	

Deneysel çalışmalarda izlenen iş akış şeması Şekil 5.6’da verilmiştir. Deneysel çalışmalar; numunelerin gaz nitrülenmeye hazırlanması, gaz nitrülenmesi ve nitrülenmiş numunelerin karakterizasyonu olmak üzere üç ana başlık altında toplanmıştır. Ford-Otosan tarafından gönderilen büyük boyutlardaki parçalar gaz nitrüleme fırınında kullanılabilmesi için uygun boyutlarda kesilmiştir. Sonrasında ise numunelere, zımparalama ve parlatma yapılarak numune hazırlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hazır hale gelen GJV-450 CGI numuneler; $N_T = 525$ °C sabit tutularak, farklı N_t ve K_N parametrelerinde gaz nitrülenmiştir. Her gaz nitrüleme işleminde fırına dört adet numune yerleştirilmiştir. Gaz nitrülenmiş numunelerden ilki, ikiye kesilip bakalite alındıktan sonra uygun kimyasallarla dağlanmıştır. Daha sonra yüzeyde oluşan beyaz tabakanın mikroyapı görüntüsü ve kalınlığının belirlenmesi için “SEM Mikroyapı Analizi” yapılmıştır. Ardından “EDS ve X-ışını Haritalandırma” yapılarak, beyaz tabakanın yüzeyden hangi bölgelere kadar ilerlediği belirlenmiştir. Aynı numuneye, difüzyon bölge kalınlığının tespiti için “Kesitten Mikrosertlik Testi” yapılmıştır. Gaz nitrüleme fırınından çıkan ikinci numuneye ise sırasıyla; yapıda oluşan fazların tayini için “XRD Analizi” ve yüzey sertliklerinin belirlenmesi için “Mikrosertlik Testi” yapılmıştır. Üçüncü numuneye, gaz nitrüleme sonucu oluşan derinliğe bağlı azot konsantrasyondaki değişimin belirlenmesi için “GDOES Analizi” ve “Optik Profilometre Testi” yapılmıştır. Nitrülenmiş dördüncü numunenin korozyon dayanımındaki gelişimin tespiti için ise “Hızlandırılmış Korozyon Testi” yapılmıştır.



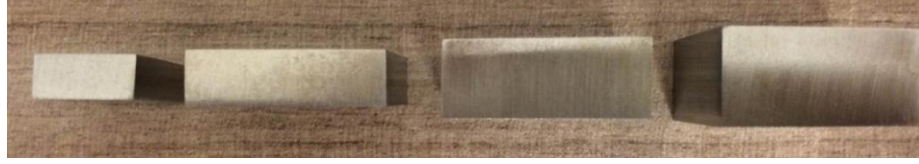
Şekil 5.6 : GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin gaz nitrülenmesinde izlenen iş akış şeması.

5.1 Numunelerin Hazırlanması

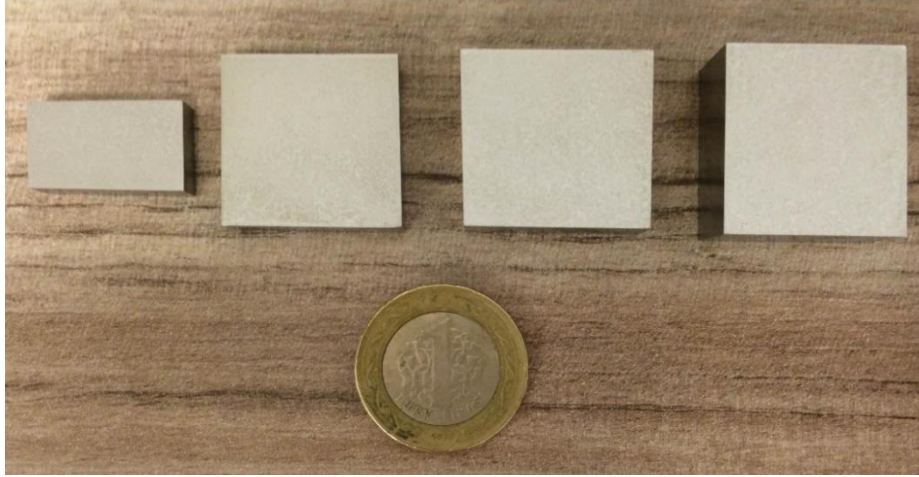
Gaz nitrürleme deneylerinde kullanılan GJV-450 CGI numunelerin hazırlanması için; önce kesici disk yardımı ile sulu ortamda kesme, ardından sırası ile 120-240-400-600-800-1200-2400'lük silisyumkarbür (SiC) zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalama ve daha sonra 1 µm alümina solüsyon ile parlatma işlemi yapılmıştır.

Uygun boyutlara getirilen numunelere; gaz nitrürleme sırasında, azot atomlarının numuneye difüzyon etmesine engel olacak pas, kir ve yağın temizlenmesi için zımparalama ve yapılan mikrosertlik ölçümlerine yüzeydeki çiziklerin etki etmemesi için ise parlatma işlemi uygulanarak numuneler gaz nitrürleme işlemine hazır hale getirilmiştir. Numune hazırlama işleminin gaz nitrürlemeden önce yapılmasının nedeni; nitrürleme sonucunda oluşan beyaz tabakanın zımparalama ve parlatma işlemleriyle yüzeyden kaldırılacak olmasıdır.

Farklı parametrelerin incelendiği her bir gaz nitrürleme deneyi için dört adet numune hazırlanmıştır. Ford-Otosan tarafından İTÜ'ye gönderilen büyük parçalar halindeki başlangıç numuneleri, gaz nitrürleme fırınına yerleşebilecek ölçülerde Şekil 5.7'de gösterildiği gibi en ve boy uzunlukları bir tanesinin 15mmx20mm, diğer üç tanesinin ise 25mmx25mm olacak şekilde kesilmiştir. Fırına yerleştirilen ilk numunenin diğer üç numuneden daha küçük boyutlarda kesilmesinin nedeni; SEM görüntüsü çekilebilmesi için bakalite alınacak olmasıdır. Bu nedenle 15mmx20mm boyutlarındaki numune ikiye kesilerek 15mmx10mm boyutlarına sahip olacak şekilde iki numune elde edilmiştir. Daha sonra bu iki numunenin nitrürlenmiş üst yüzeyleri birbirine temas ettirilerek bakalite alınmıştır. Gaz nitrürleme fırınında, gaz akışının her dört numunenin üst yüzeylerine tam olarak temas edebilmesi için; fırın gaz giriş tarafından gaz çıkış tarafına doğru numunelerin kalınlıkları sırasıyla 6mm, 8mm, 10mm ve 12mm olacak şekilde kesilmiştir. Ayrıca bu sayede; fırın içerisinde aynı sırada bulunan numunelere, her gaz nitrürleme işleminden sonra aynı karakterizasyon işlemi yapılabilmesi için numunelerin ayırt edilebilmesi sağlanmıştır. Kesme işlemlerinden ardından, numuneler zımparalanıp parlatılarak gaz nitrürleme işlemine hazır hale getirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.7 : Gaz nitrüleme deneylerinde kullanılan GJV-450 vermiküler dökme demir numunelerin (a) kesitten ve (b) üstten görünümü.

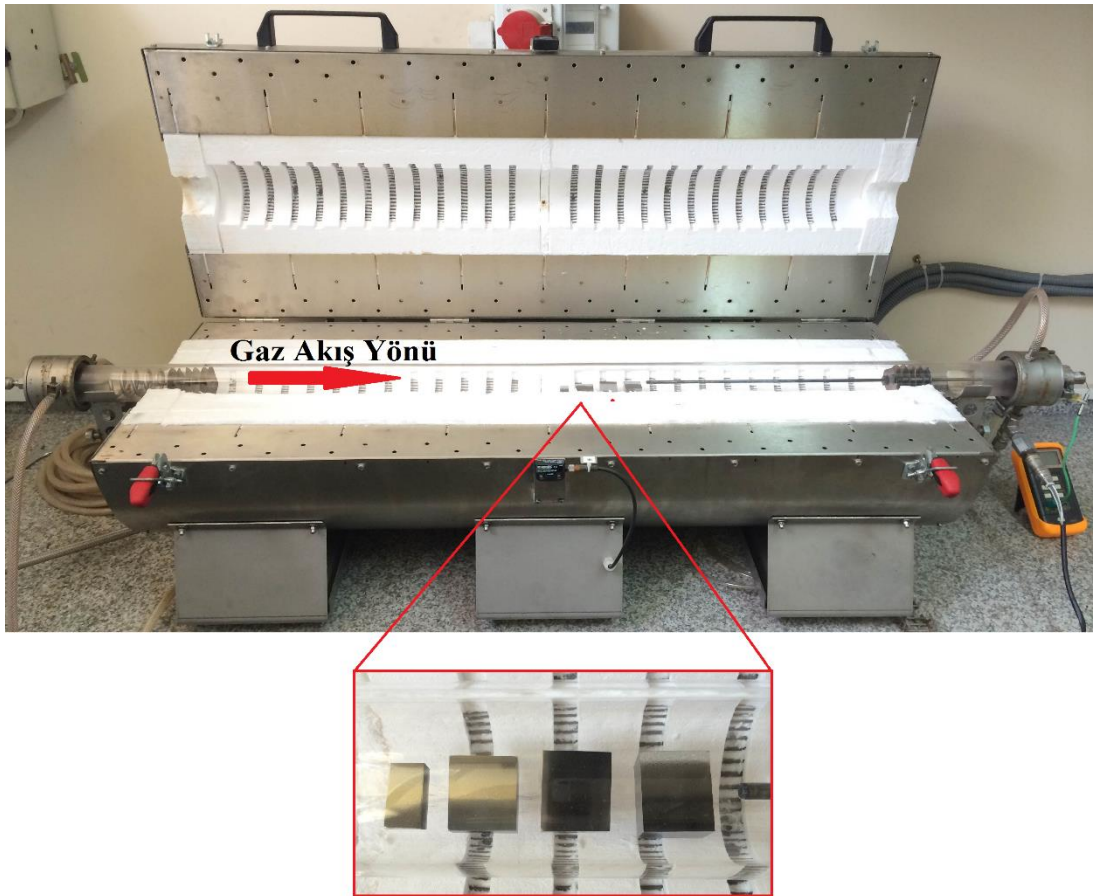
5.2 Numunelerin Gaz Nitrülenmesi

Gaz nitrüleme çalışmaları, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Dinamik ve Isıl İşlem Test Laboratuvarında bulunan “Linn High Therm FRHT-100/1000/1100” cihazı (Şekil 5.8) ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan gaz nitrüleme fırını; kontrol paneli, tüp fırın, kütle akış sistemleri ve yakma sistemi olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır. Gaz nitrülemeye kullanılan amonyak (NH_3), azot (N_2) ve hidrojen (H_2) gazlarının debileri kütle akış sistemleri tarafından kontrol edilmektedir. Kütle akış sistemlerinin çalışma debileri (dolayısı ile nitrüleme potansiyeli “ K_N ”), nitrülemenin yapılacağı sıcaklık (N_T), nitrüleme süresi (N_t), fırının ısıtma ve soğutma süreleri, kontrol panosundan belirlenmektedir. Ayrıca kontrol panosundan H_2 ve oksijen (O_2) sensörleri kontrol edilmektedir. N_T ’nin kontrol panosundan belirlenen değer ile aynı olması için numuneler tüp fırının orta kısmına yerleştirilerek gaz nitrüleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Fırın içerisine gönderilen H_2 gazı, fırından çıktıktan sonra doğalgaz yardımı ile yakma sisteminde yakılarak sistemden uzaklaştırılmaktadır. Tüp fırına gönderilen NH_3 ’ün, parçalanma reaksiyonundan geri kalan kısmı ve N_2 gazı ise yakma sisteminin bulunduğu davlumbazdan laboratuvar dışarısına gönderilmektedir.



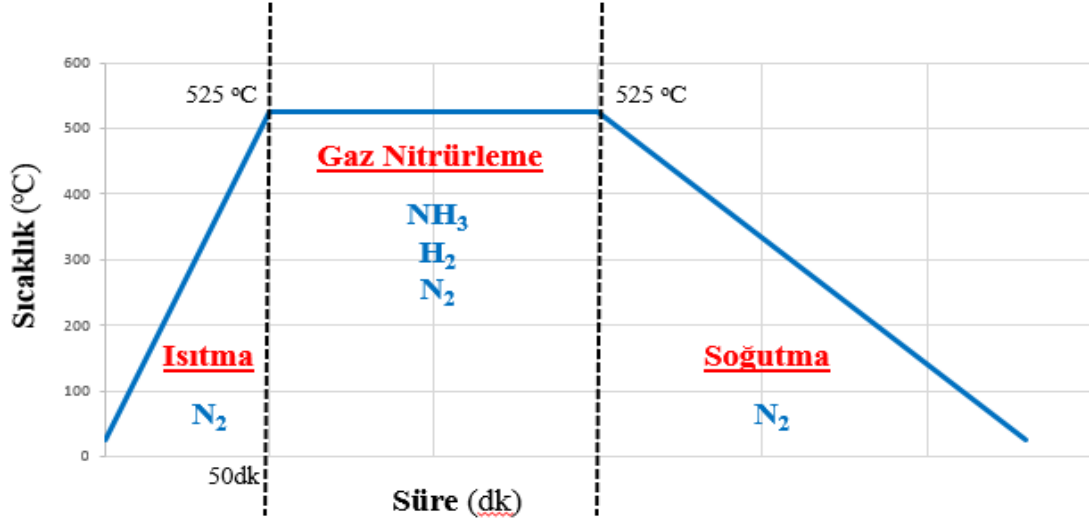
Şekil 5.8 : Gaz nitrüleme fırını “Linn High Therm FRHT-100/1000/1100”.

Gaz nitrüleme sistemindeki tüp fırın, fırın içerisindeki gazların akış yönü ve numunelerin yerleştirilme görüntüsü Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9 : Gaz nitrüleme işleminde kullanılan tüp fırın.

Gaz nitrürleme deneyi; ısıtma, nitrürleme ve soğutma kademeleri olarak üç adımda gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme için hazırlanan GJV-450 CGI numuneler, fırın içerisine yerleştirildikten sonra Şekil 5.10'da verilen kademeler uygulanarak gaz nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.10 : Gaz nitrürleme işleminde uygulanan kademeler.

- **Isıtma Kademesi** : Numuneler oda sıcaklığından N_T olarak belirlenen 525 °C'ye 10 °C/dak ısıtma hızıyla, numunelerin oksitlenmemesi için azot atmosferi altında ısıtılmıştır.
- **Gaz Nitrürleme Kademesi** : $N_T = 525$ °C olarak sabit tutularak, farklı N_t ve K_N değerlerinde gaz nitrürleme işlemi yapılmıştır. Gaz nitrürlemenin gerçekleşmesi için azot atom kaynağı olarak NH₃, K_N değerinin ayarlanması için H₂ ve koruyucu atmosfer oluşturulması için ise N₂ gazları nitrürleme kademesinde fırına gönderilmiştir.
- **Soğutma Kademesi** : Gaz nitrürleme kademesi bittikten sonra numuneler fırın içerisinde oluşabilecek oksidasyonun önlenmesi için N₂ gazı kullanılarak koruyucu atmosfer altında kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Fırın içindeki sıcaklık değeri oda sıcaklığına ulaştıktan sonra fırın kapakları açılıp numuneler alınarak karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.

Gaz nitrürleme fırınında H₂ ve O₂ sensörleri bulunmaktadır. Kütle akış sisteminden fırın içerisine gönderilen H₂ gazı, H₂ sensörü yardımı ile kontrol altında tutulmaktadır. Nitrürleme işleminde numunelerin yüksek sıcaklığında etkisiyle oksitlenmemesi için gaz nitrürleme işlemi koruyucu (azot) atmosfer altında

gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle fırın içerisinde O_2 gazının bulunmaması gerekmektedir. O_2 sensörü yardımı ile fırın içerisinde kaçaklardan oluşabilecek O_2 gazının tespiti yapılmaktadır. Nitrürlenme sırasında fırın içerisine O_2 gazının girmesi durumunda oksijen sensörü sistemi durdurarak nitrürlenme işleminin oksitleyici ortamda yapılmasını engellemektedir.

Nitrürlenme fırınının gaz çıkışı atmosfere açık olduğundan dolayı; fırın içerisindeki toplam basınç 1 atmosfer basıncı (atm) altında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu nedenle aşağıda verilen denklemde belirtildiği gibi NH_3 , N_2 ve H_2 gazlarının kısmi basınçları toplamı 1 atm olarak ifade edilmektedir (5.1).

$$P_{Toplam} = P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2} = 1atm \quad (5.1)$$

Deneylerde belirlenen K_N değeri aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmaktadır (5.2).

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (5.2)$$

- P_{NH_3} : NH_3 gazının kısmi basıncı (atm)
- P_{H_2} : H_2 gazının kısmi basıncı (atm)

K_N 'in hesaplanmasında yukarıda verilen denklemde görüldüğü gibi NH_3 ve H_2 gazlarının kısmi basınçları kullanılmaktadır. Bu nedenle K_N 'nin belirlenmesinde; iki veriden biri sabit tutularak diğer veri değiştirilmektedir. Verilen denklemde P_{H_2} üstel olarak bulunduğundan dolayı; K_N değerine etkisi P_{NH_3} 'den daha fazladır. Dolayısı ile farklı K_N değerlerinde deneyler yapabilmek için P_{H_2} değeri değiştirilmiştir.

Deneyin yapılacağı K_N değerinin belirlenmesinde kullanılan P_{NH_3} ve P_{H_2} 'nin hesaplanması için; gaz debilerini içeren aşağıdaki denklemler kullanılmaktadır (5.3),(5.4),(5.5).

$$P_{NH_3} = \frac{NH_3 \text{ Debisi}}{\text{Toplam Debi}} \quad (5.3)$$

$$P_{H_2} = \frac{H_2 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}} \quad (5.4)$$

$$\text{Toplam Debi} = NH_3 \text{ Debi} + H_2 \text{ Debi} + N_2 \text{ Debi} \quad (5.5)$$

Deneysel çalışmaların tamamında; $N_2 = 200$ lt/sa, $NH_3 = 75$ lt/sa debilerinde sabit olacak şekilde kütle akış sistemleri kullanılarak fırına gönderilmiştir. H_2 gazı ise gaz nitrürleme işleminde seyreltici gaz olarak kullanılmaktadır. Dolayısı ile deneyin yapılacağı K_N , kütle akış sisteminden H_2 'nin debisi değiştirilerek belirlenmektedir. Yukarıda verilen denklemler kullanılarak; deneyin yapılacağı K_N değerini sağlayan H_2 gazının debisinin belirlenmesinde aşağıdaki denklemin çözülmesi gerekmektedir (5.6a),(5.6b),(5.6c).

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (5.6a)$$

$$K_N = \frac{\frac{NH_3 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}}}{\left(\frac{H_2 \text{ Debi}}{\text{Toplam Debi}} \right)^{3/2}} \quad (5.6b)$$

$$K_N = \frac{\frac{75}{275 + x}}{\left(\frac{x}{275 + x} \right)^{3/2}} \quad (5.6c)$$

- P_{NH_3} : NH_3 gazının kısmi basıncı (atm)
- P_{H_2} : H_2 gazının kısmi basıncı (atm)
- NH_3 Debi : Gaz nitrürleme fırınına gönderilen NH_3 'ün debisi (lt/sa)
- H_2 Debi : Gaz nitrürleme fırınına gönderilen H_2 'nin debisi (lt/sa)
- **Toplam Debi** : NH_3 , H_2 ve N_2 gazlarının toplam debileri (lt/sa)
- K_N : Deneyin yapıldığı nitrürleme potansiyeli ($\text{atm}^{-1/2}$)
- x : H_2 gazının debisi (lt/sa.)

Deneyisel çalışmalarda GJV-450 CGI numuneler sabit N_T (525 °C) değerinde, farklı N_t (1, 3 ve 6 saat) ve K_N (0.4, 1 ve 2 atm^{-1/2}) parametrelerinde gaz nitrürlenerek; CGI numunelerin gaz nitrürleme davranışları incelenmiştir. Yapılan çalışmada numuneler öncelikle $N_T = 525$ °C, $N_t = 3$ saat olacak şekilde $K_N = 0.4, 1$ ve 2 atm^{-1/2} parametrelerinde gaz nitrürlenerek; CGI numuneler üzerinde K_N 'in etkisi incelenmiştir. Daha sonra $N_T = 525$ °C, $K_N = 2$ atm^{-1/2} olacak şekilde $N_t = 1, 2$ ve 3 saat değerlerinde gaz nitrürleme yapılarak; CGI numunelerde N_t 'nin etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.2'de gaz nitrürlenmiş CGI numunelerin deney parametreleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Gaz nitrürleme deney parametreleri.

Deney No	N_T (°C)	N_t (sa)	H ₂ Gaz Debisi (lt/sa)	K_N (atm ^{-1/2})
1	525	3	267	0.4
2	525	3	131	1
3	525	3	80	2
4	525	6	80	2
5	525	1	80	2

5.3 Numunelerin Karakterizasyonu

Sabit 525 °C sıcaklıkta gaz nitrürleme işlemi yapılmış GJV-450 CGI numunelerin “ $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4, 1$ ve 2 atm^{-1/2}” ve “ $N_t = 1, 3$ ve 6 saat - $K_N = 2$ atm^{-1/2}” parametrelerinde; gaz nitrürleme davranışlarının, mikroyapılarının, mekanik özelliklerinin ve korozyon dayanımlarının incelenmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Numunelerin karakterizasyon işlemleri için; X-ışını difraktometresi analizi (XRD - *X-Ray Diffraction*), glow deşarj optik emisyon spektrometre analizi (GDOES - *Glow Discharge Optical Emission Spectrometer*) ve optik profilometre testi, taramalı elektron mikroskop (SEM – *Scanning Electron Microscope*) mikroyapı analizi, enerji dağılımlı spektrometre (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) analizi ve X-ışını haritalandırma (*X-Ray Mapping*), yüzeyden mikrosertlik testi, kesitten mikrosertlik testi ve son olarak hızlandırılmış korozyon testi (tuz püskürtme testi olarak) yapılmıştır.

5.3.1 XRD analizi

Gaz nitrürleme işleminin ardından, XRD kullanılarak farklı parametrelerde nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerde meydana gelen fazların tayini yapılmıştır. Nitrürleme sonucu oluşan fazların analizinde Şekil 5.11’de gösterilen “Philips PW-3710” marka XRD cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.11 : XRD cihazı “Philips PW-3710”.

Nitrürlenmiş numunelerin faz analizleri; Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40kV voltaj ve 40mA akım değerlerinde gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri; $2\theta = 10-80^\circ$ arasında ve $0.02^\circ/0.5\text{sn}$ tarama hızında (0.02° ’lik adımlarda 0.5sn duraklayarak) Gonio modunda yapılmıştır. Elde edilen X-ışını paternleri JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) paternleri ile karşılaştırılarak gaz nitrürleme sonrası, GJV-450 CGI numunelerde meydana gelen fazlar belirlenmiştir. Bu sayede, farklı parametrelerde gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerde beyaz tabaka oluşup oluşmadığı ve beyaz tabaka meydana geldiyse hangi fazları içerdiği karakterize edilmiştir.

5.3.2 GDOES analizi ve Optik profilometre testi

Gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerin derinliğe bağlı N ve karbon (C) konsantrasyon değişimlerinin belirlenmesi için Şekil 5.12’de verilen “HORİBA Jobin Yuon GD Profiller” marka GDOES cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.12 : GDOES cihazı “HORİBA Jobin Yuon GD Profiller”.

Numunelerin nitrülenmiş yüzeyi, 4mm çapa sahip dairesel bir alan boyunca argon (Ar) gazı ile 480sn süresince sıçratılarak kaldırılmıştır. Her sıçratma aşamasında, numune yüzeyinden ayrılan parçalar cihaz tarafından analiz edilerek zamana bağlı olarak N ve C konsantrasyon profilleri elde edilmiştir. GDOES cihazı, her element için belirli bir voltaj değeri almakta ve aldığı voltaj değerindeki değişime göre grafik çizdirmektedir. Bu nedenle elde edilen konsantrasyonlar % ağırlıkça veya % atomik değildir. Ayrıca bir elementin grafiğinin ötekisinden yukarıda çıkması, konsantrasyonunun daha yüksek olduğu anlamına gelmemektedir.

Her sıçratma aşaması 0.05sn’lik adımlarla gerçekleşmek üzere, her numuneye toplamda 480sn boyunca GDOES analizi yapılmıştır. Daha sonra 480sn sonunda numunelerde meydana gelen çukurun derinliği “Veeco Wyko NT1100” marka optik profilometre ile ölçülmüştür. Bu sayede GDOES cihazından elde edilen; süreye bağlı N ve C konsantrasyon profilleri, derinliğe bağlı olarak düzenlenmiştir.

Ayrıca elde edilen derinliğe bağlı N konsantrasyon profil sonuçlarından, N_t ve K_N ’in beyaz tabaka kalınlığına etkisi belirlenmiştir.

5.3.3 SEM mikroyapı analizi

Gaz nitrülenmiş GVJ-450 CGI numunelerin kesitten mikroyapı görüntülerinin belirlenmesi için Şekil 5.13’de gösterilen “JEOL JSM 7000F” marka alan emisyonlu SEM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.13 : SEM cihazı “JEOL JSM 7000F”.

Gaz nitrürleme deneylerinde fırına yerleştirilen ilk numunelerden, kesitten görüntü alınabilmesi için kesici disk yardımı ile numuneler ortadan ikiye kesilmiştir. Ancak kesme işlemi sırasında beyaz tabakanın yüzeyden ayrılmaması ve zımparalama-parlatma sırasında köşelerde oluşabilecek yuvarlanmaların önlenmesi için numuneler çift komponentli yapıştırıcı (UHU plus endfest 300) ile kaplanmıştır. Yapıştırıcının kuruması için etüvde 150°C’de 8 dakika beklenmiştir. Yuvarlanmaların önlenmesi için ayrıca ikiye bölünmüş her numunenin iki parçasının nitrürlenmiş üst yüzeyleri birbirine temas edecek şekilde sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numunelere sırası ile 120-240-400-600-800-1200-2400’lük silisyumkarbür (SiC) zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalama ve 1 µm alümina solüsyonla parlatma işlemi yapılmıştır. Hazırlanan numuneler daha sonra % 2’lik Nital (% 2 HNO₃ - % 98 ethanol) ile dağlanarak beyaz tabakanın gözlemlenmesi ve kalıklıklarının belirlenmesi için SEM kullanılarak mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir.

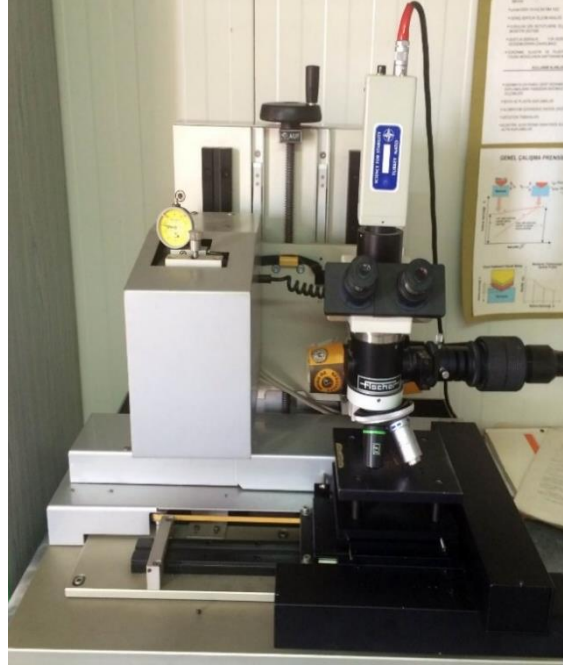
5.3.4 EDS analizi ve X-ışını haritalandırma

Kesitten mikroyapı görüntüleri için hazırlanan gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerde beyaz tabakanın elementel analizi için “Oxford Instruments Inca X-sight” marka EDS cihazı kullanılmıştır. Ayrıca beyaz tabakanın yüzeyden hangi derinliğe kadar oluştuğu EDS analizi gerçekleştirilerek belirlenmiştir.

EDS cihazı ile X-ışını haritalandırma yapılarak gaz nitrürleme sonucunda mikroyapıda azotun hangi bölgelerde yoğunlaştığı ve karbon ve demir elementlerinin yapı içerisinde bulunduğu bölgeler tespit edilmiştir.

5.3.5 Mikrosertlik testi

Gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerin yüzey sertlik değerlerine, farklı parametrelerin etkisinin belirlenmesi için mikrosertlik testi yapılmıştır. Nitrürlenmiş numunelerin sertlik ölçümlerinde Şekil 5.14'deki “Fisher H100 X-Y PROG” marka mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Mikrosertlik testi 25 mN yük altında 1 saniye aralıklarla 50 adımda ölçümler alınarak yapılmıştır. Sertlik sonuçlarındaki hataların en aza indirilmesi için her numune için 30 adet ölçüm alınıp, ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 5.14 : Mikrosertlik cihazı “Fisher H100 X-Y PROG”.

Nitrürlenmiş numunelerin sertliğindeki artış malzemenin üst yüzeyinde oluşan beyaz tabaka tarafından sağlanmaktadır. Yüksek değerlerde yük uygulanarak elde edilecek sertlik sonuçları; malzemenin iç bölgesinin sertliğini vereceğinden dolayı beyaz tabakanın malzemenin sertliğine katkısı gözlemlenememektedir. Bu nedenden dolayı, yüzey sertlik ölçümünde daha düşük yükün uygulanabildiği mikrosertlik testi yapılmıştır. Nitrürlenmiş malzemeler beyaz tabaka ve iç bölgesinin özellikleri bir arada kullanıldığından dolayı sertlik değerinin her iki bölgeden de alınması gerekmektedir. Bu nedenle düşük yük (25mN) uygulanarak sonuçların hem beyaz

tabakadan (numune yüzeyinden) hemde malzemenin iç bölgesinden alınması sağlanmıştır. Mikrosertlik ölçümleri yapılırken, yük 50 adımda numunelere uygulanmıştır. Yük tek ya da az adımda uygulanacak olursa sertlik sonuçlarına deformasyon sertleşmesi de etki etmektedir. Bu nedenle 50 adımda yük uygulanarak yükleme sırasında malzemede oluşacak deformasyon sertleşmesi riski en aza indirilmiştir.

5.3.6 Kesitten mikrosertlik testi

Gaz nitrüleme sonucunda GJV-450 CGI numunelerde oluşan difüzyon bölge kalınlıklarının belirlenmesi için “Fisher H100 X-Y PROG” marka mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Kesitten mikrosertlik testi 250 mN yük altında 1 saniye aralıklarla 50 adımda ölçümler alınarak, numune yüzeyinden itibaren 10 µm mesafe aralıklarla 200 µm’a kadar yapılmıştır. Sertlik sonuçlarındaki hataların en aza indirilmesi için kesitten sertlik testi her numune için 5’er defa tekrarlanmıştır.

5.3.7 Hızlandırılmış korozyon testi

Farklı parametrelerde gaz nitrülenmiş GJV-450 CGI numunelerin korozyon dayanımlarına, gaz nitrüleme parametrelerinin etkisinin gözlemlenmesi için hızlandırılmış korozyon testi uygulanmıştır. Hızlandırılmış korozyon testi Şekil 5.15’de verilen “Ascott CC450xp” cihazında tuz piskürtme testi olarak yapılmıştır. Tuz püskürtme testi ; % 5 NaCl solüsyon kullanılarak, 20 ml/dk püskürtme hızı, nötr (pH = 7) ortam ve 35 °C sıcaklık koşullarında 24 saatlik süre boyunca yapılmıştır.



Şekil 5.15 : Tuz püskürtme test cihazı “Ascott CC450 xp ”.

Bu çalışmada yapılan tuz püskürtme testi ASTM'nin belirlediği standartta (B117) uygun parametrelerde yapılmıştır [72,73]. Numunelere aynı parametrelerde tuz püskürtme testi uygulandığından dolayı korozyon dayanımlarındaki gelişme karşılaştırılmalı olarak gözlemlenmiştir. Bu sayede gaz nitrürlenmiş numunelerin korozyon dayanımlarındaki iyileşme, nitrürlenmemiş numunede meydana gelen korozyon ile mukayese edilerek belirlenmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı parametrelerde gaz nitrülenmiş numuneler için, “D-1, D-2, D-3, D-4 ve D-5” kısa isimleri kullanılmıştır. Çizelge 6.1’de numunelere verilen kısa isimler ve numunelerin gaz nitrüleme parametreleri verilmiştir. Gaz nitrüleme işlemi, sabit 525 °C nitrüleme sıcaklığında (N_T); farklı nitrüleme sürelerinde (N_t) ve farklı nitrüleme potansiyeli (K_N) değerlerinde yapılmıştır.

Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere verilen isimler ve numunelerin gaz nitrüleme parametreleri.

Numune İsmi	N_T (°C)	N_t (sa)	K_N (atm ^{-1/2})
Nitrülenmemiş	-	-	-
D-1	525	3	0.4
D-2	525	3	1
D-3	525	3	2
D-4	525	6	2
D-5	525	1	2

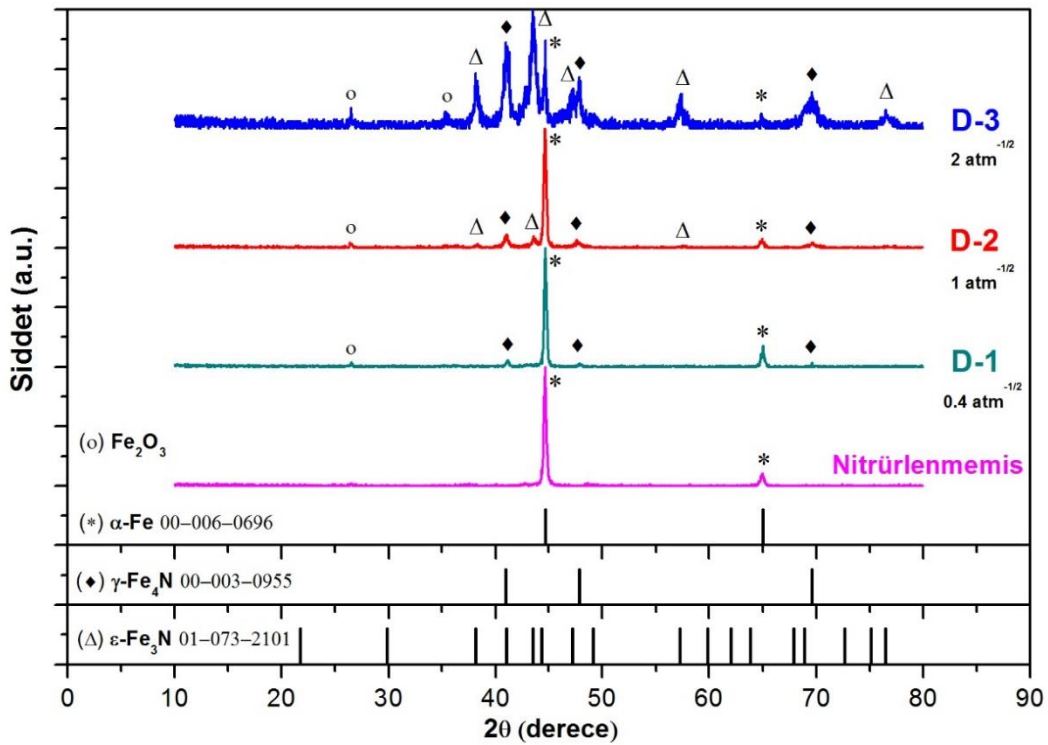
GJV-450 vermiküler dökme demir (CGI “*Compacted Graphite Iron*”) numunelerde nitrüleme potansiyelinin etkisinin gözlemlenmesi için; $N_T = 525$ °C ve $N_t = 3$ saat olacak şekilde, üç farklı $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde gaz nitrüleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu numunelere D-1, D-2 ve D-3 isimleri verilerek deneysel sonuçlarda birbiri ile karşılaştırılmıştır.

Deneysel sonuçlara nitrüleme sıcaklığının etkisinin gözlemlenebilmesi için ise; $N_T = 525$ °C ve $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ olacak şekilde, üç farklı $N_t = 1, 3$ ve 6 saat değerinde numuneler gaz nitrülenmiştir. Bu numunelere D-3, D-4 ve D-5 isimleri verilerek deneysel sonuçlarda birbiriyle kıyaslanmıştır.

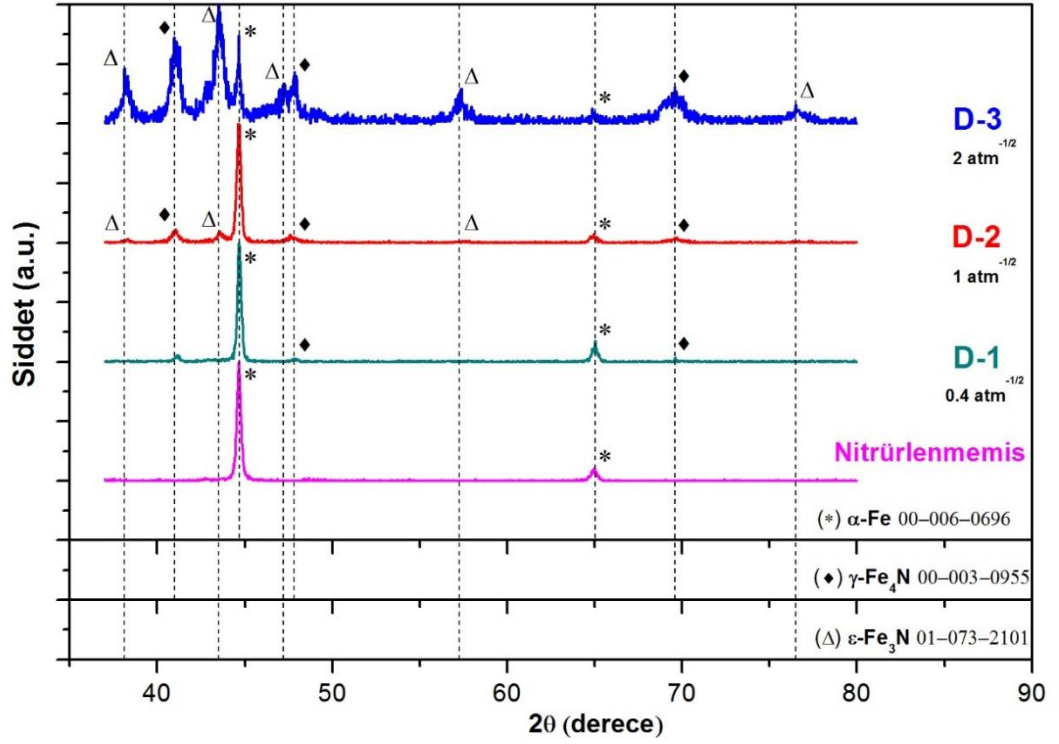
6.1 XRD Analiz Sonuçları

Gaz nitrürleme sıcaklığı 525 °C olarak; 3 saat süresince farklı K_N (0.4, 1 ve 2 atm^{-1/2}) ve 2 atm^{-1/2} nitrürleme potansiyeli değerinde farklı N_t (1,3 ve 6 saat) sürelerinde gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerden elde edilen X-ışını difraksiyon paternlerinde, her numunede en yüksek şiddete sahip pik 100 değerine eşitlenerek bütün pikler bu değere oranlanmıştır. Bu sayede elde edilen XRD analiz sonuçları normalize edilerek numunelerdeki pikler birbiriyle karşılaştırılmalı olarak birarada verilmiştir.

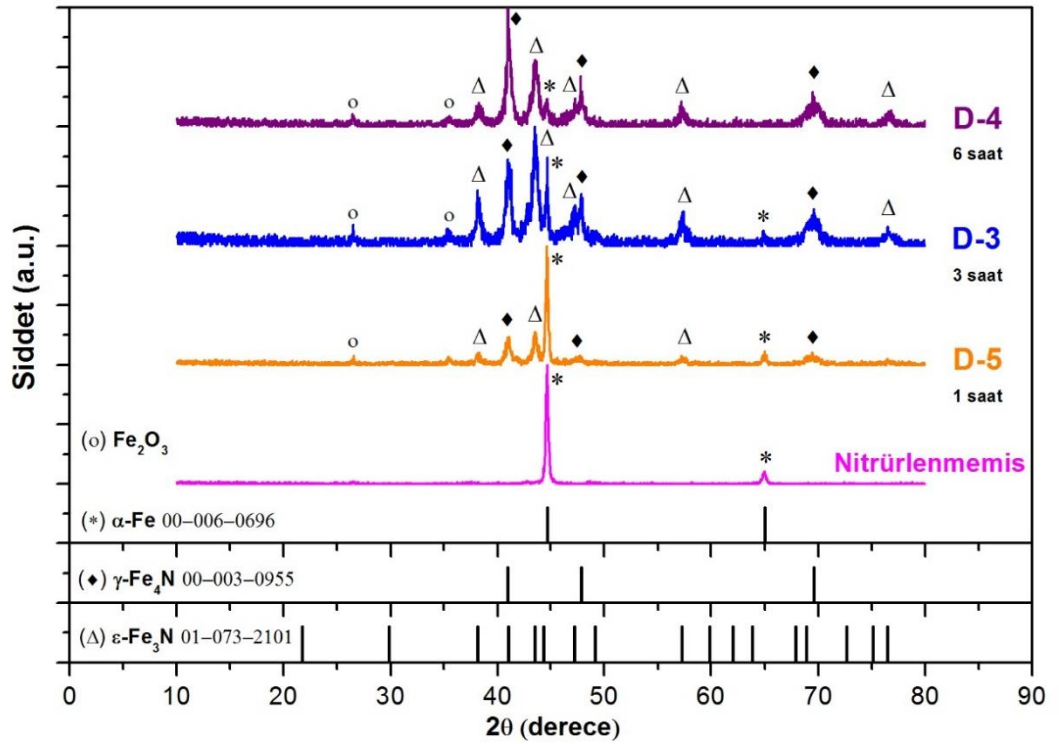
GJV-450 CGI numunelerde, $2\theta = 10-80^\circ$ arasında elde edilen normalize edilmiş XRD analiz sonuçları; $N_T = 525^\circ\text{C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4, 1$ ve 2 atm^{-1/2} değerlerinde gaz nitrürlenmiş numuneler için Şekil 6.1’de, $N_T = 525^\circ\text{C}$ - $K_N = 2$ atm^{-1/2} - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numuneler için ise Şekil 6.3’de verilmiştir. Beyaz tabakayı oluşturan γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N fazlarından elde edilen X-ışını paternlerinin daha iyi gözlenebilmesi için ise $2\theta = 37-80^\circ$ arasındaki normalize edilmiş XRD analiz sonuçları; $K_N = 0.4, 1$ ve 2 atm^{-1/2} değerlerinde nitrürlenmiş numuneler için Şekil 6.2, $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince nitrürlenmiş numuneler için ise Şekil 6.4’de verilmiştir.



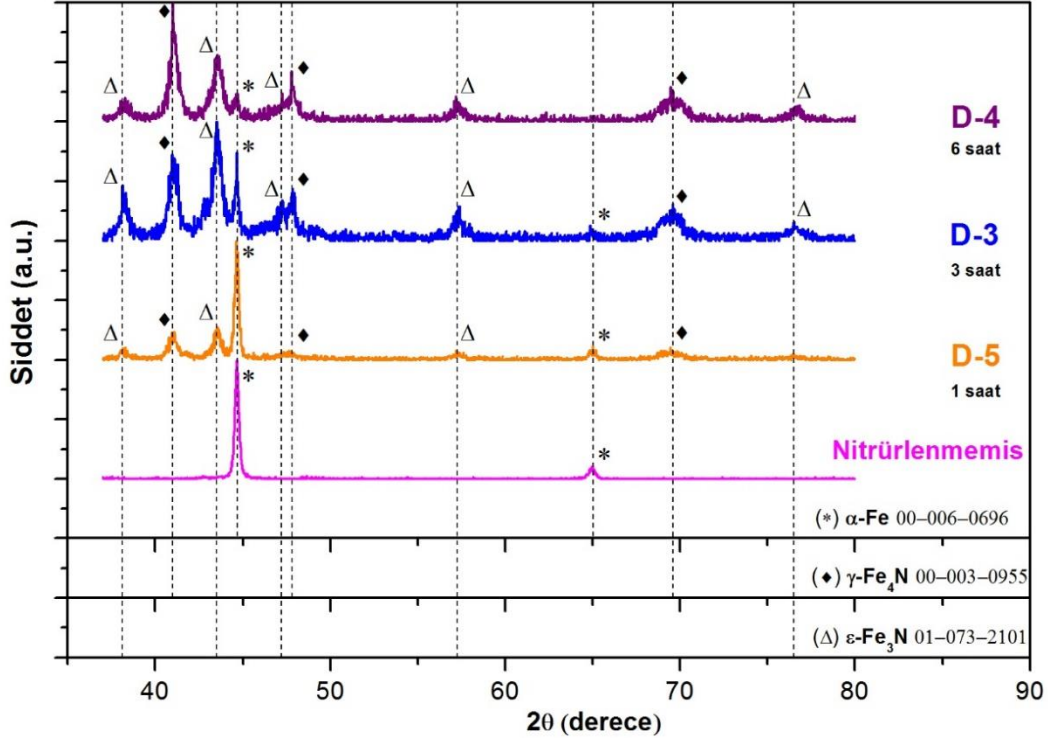
Şekil 6.1 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve 2 atm^{-1/2} değerlerinde gaz nitrürlenmiş numunelerin $2\theta = 10-80^\circ$ XRD analiz sonuçları.



Şekil 6.2 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 37\text{-}80^\circ$ XRD analiz sonuçları.



Şekil 6.3 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numunelerin $2\theta = 10\text{-}80^\circ$ XRD analiz sonuçları.



Şekil 6.4 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numunelerin $2\theta = 37\text{-}80^\circ$ XRD analiz sonuçları.

$K_N = 0.4 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde gaz nitrürlenmiş D-1 isimli numunede beyaz tabakayı oluşturan fazlardan sadece γ' -Fe₄N pikleri çok düşük şiddette elde edilmiştir. Bu sonuç D-1 numunesinin yüzeyinde çok ince beyaz tabaka oluştuğunu göstermektedir. K_N 'in $0.8 \text{ atm}^{-1/2}$ değerine yükseltildiği D-2 isimli numunede ise, D-1'deki γ' -Fe₄N piklerinin şiddeti az miktarda artış göstermiştir ve beyaz tabakanın diğer fazı olan ϵ -Fe₃N'in pikleri düşük şiddette oluşmuştur. Gaz nitrürleme işleminin $K_N = 1 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde yapıldığı D-3 numunesinde de, D-2'de ortaya çıkan beyaz tabaka piklerinin şiddetleri artarak α -Fe piklerinin şiddeti azalmıştır. Elde edilen XRD analiz sonuçlarından; artan nitrürleme potansiyeli değeriyle birlikte, γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N pikleri şiddetlenerek α -Fe piklerinin şiddetinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Diğer bir ifadeyle; nitrürleme potansiyeli değerinin artması, yüzeyde oluşan beyaz tabaka kalınlığının artmasını sağlamıştır.

Verilen parametrelerde 1 saat boyunca gaz nitrürlenmiş D-5 numunesinden elde edilen γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N pikleri; N_t 'nin 3 saate çıkarıldığı D-3 isimli numunede şiddetlenmiştir ve α -Fe piklerinin şiddeti azalmıştır. Nitrürleme işleminin 6 saat boyunca yapıldığı D-4 isimli numunede ise α -Fe piklerinin şiddeti daha da azalarak γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N pikleri daha fazla şiddetlenmiştir. Elde edilen XRD analiz

sonuçlarından, artan nitrürleme süresiyle; γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N pikleri şiddetlenerek α -Fe piklerinin şiddetinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; nitrürleme süresinin artması, yüzeyde oluşan beyaz tabaka kalınlığının artmasını sağlamıştır.

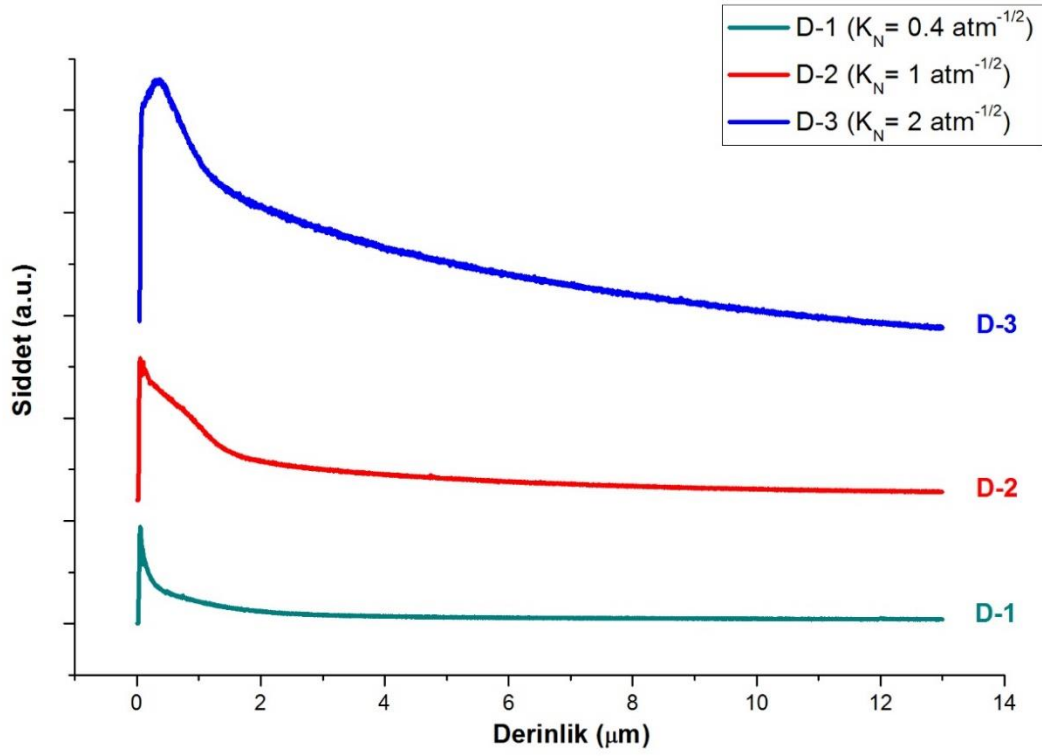
Elde edilen XRD analiz sonuçlarından; beyaz tabakayı oluşturan γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N fazları arasından önce γ' -Fe₄N'in, daha sonra ϵ -Fe₃N'ün oluştuğu ve iki faz oluşuktan sonra beraber büyümeye devam ettikleri gözlemlenmiştir. Verilen XRD analiz sonuçlarında çok düşük şiddette demir oksit fazı gözlenmiştir. Bu sonuçtan gaz nitrürleme işlemi sırasında gaz bağlantı hatlarından fırın içerisine hava girdiği anlaşılmıştır. Ancak meydana gelen demir oksit, beyaz tabaka oluşumuna engel olmamıştır.

6.2 GDOES Analiz Sonuçları

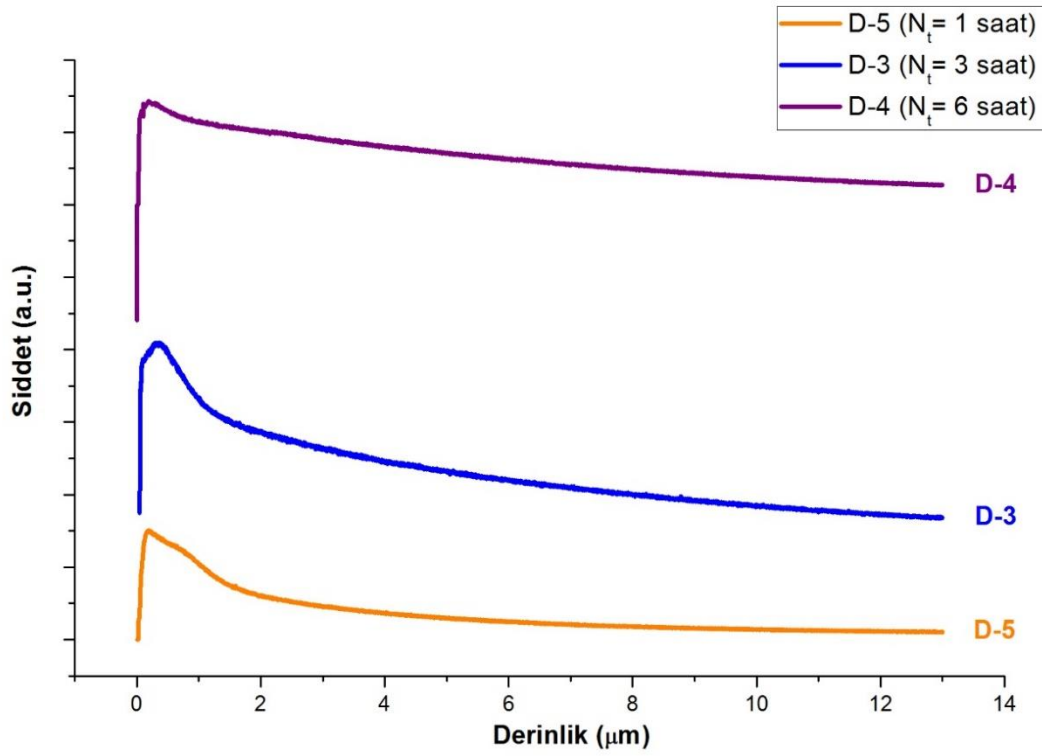
Gaz nitrürlenmiş GJV-450 CGI numunelerde nitrürlenmiş yüzeyden itibaren, derinliğe bağlı olarak azot ve karbon konsantrasyonlarındaki değişimin belirlenmesi için 480 sn boyunca GDOES analiz yapılmıştır. Yüzeyde meydana gelen yanma derinliklerinin belirlenmesi için optik profilometre kullanılarak, 480 sn sonunda yüzeyde oluşan çukurların derinliği ortalama 13.1 μ m olarak ölçülmüştür. Daha sonra GDOES analiz sonucunda elde edilen zamana bağlı azot ve karbon konsantrasyon değişim eğrileri, derinliğe bağlı olarak düzenlenmiştir.

Nitrürlenmiş numunelerin GDOES analizinden elde edilen eğrilerde, azot konsantrasyonu yüzeyin hemen altında pik yaparak en yüksek değerine ulaşırken, iç bölgeye doğru gidildikçe azalmaktadır. Ayrıca verilen grafiklerde yüzeyin hemen altında azotça zengin bir bölge oluştuğu görülmektedir. Eğri eğiminin yüksek olduğu bu bölge nitrürleme sonucunda oluşan beyaz tabakayı göstermektedir. Azotça zengin bölgeden sonra eğrinin eğimi azalarak sıfıra yaklaşmaktadır. Eğimin sıfıra yaklaştığı bu bölge ise difüzyon bölgesini göstermektedir.

GJV-450 CGI numunelerde, azot atomu için elde edilen derinliğe bağlı GDOES analiz sonuçları; $N_T = 525$ °C - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4$, 1 ve 2 atm^{-1/2} değerlerinde gaz nitrürlenmiş numuneler için Şekil 6.5'de, $N_T = 525$ °C - $K_N = 2$ atm^{-1/2} - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numuneler için ise Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5 : $525\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2\text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürleşmiş numunelerin derinliğe bağlı azot konsantrasyon eğrileri.

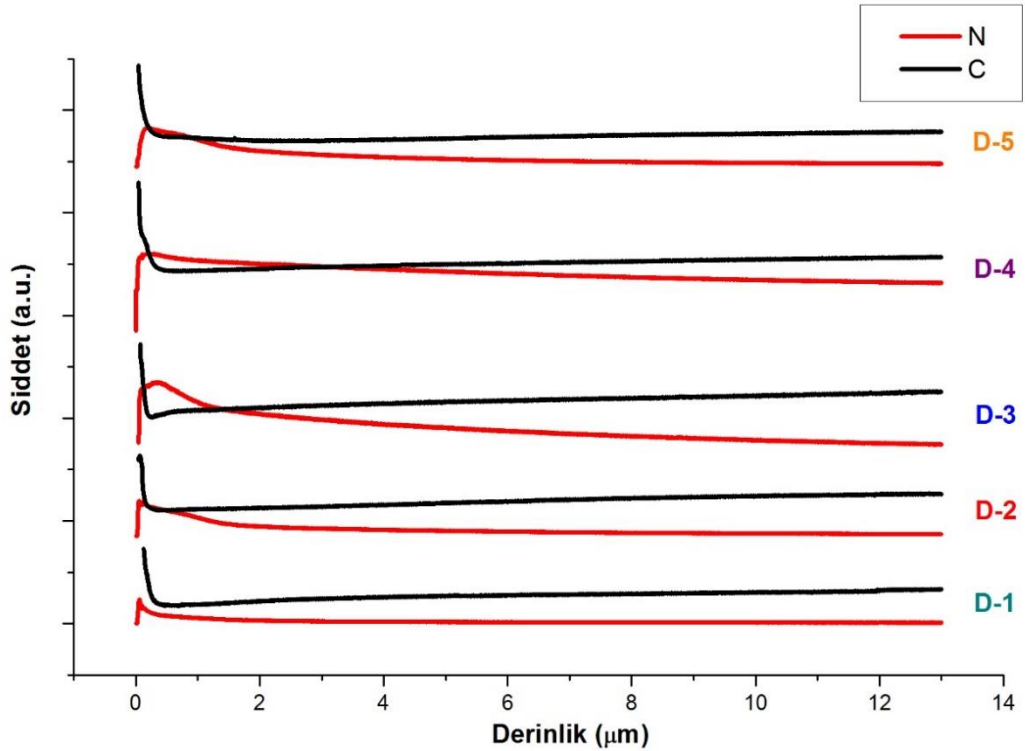


Şekil 6.6 : $525\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürleşmiş numunelerin derinliğe bağlı azot konsantrasyon eğrileri.

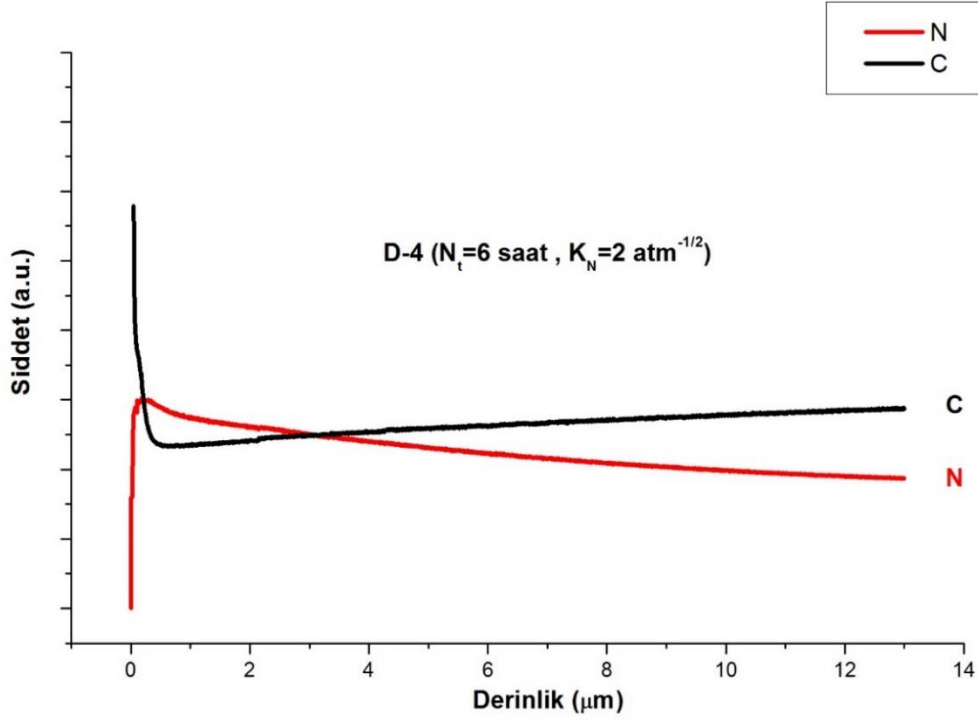
D-1 isimli numunede azotça zengin bölgenin oldukça dar bir bölgeye sahip olduğu görülmektedir ve bu nedenle yüzeyinde çok ince beyaz tabaka oluşmuştur. Elde edilen GDOES eğrilerinden, artan nitrüleme potansiyeli değeri ile birlikte azotça zengin bölgenin genişlediği dolayısıyla beyaz tabakanın kalınlaştığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca nitrüleme potansiyelinin artması sonucunda belirli bir derinlikteki azot konsantrasyonunun da arttığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen GDOES eğrilerinden, azotça zengin bölgenin artan nitrüleme süresiyle birlikte genişlediği sonucuna varılmıştır. Diğer bir ifade ile artan nitrüleme süresi, beyaz tabakanın kalınlaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca nitrüleme süresinin yükselmesi ile birlikte belirli bir derinlikteki azot konsantrasyonunun da arttığı gözlemlenmiştir.

GDOES analizi sonucunda elde edilen derinliğe bağlı azot ve karbon konsantrasyon değişimlerinin birarada gösterildiği eğriler Şekil 6.7’de verilmiştir. Derinliğe bağlı olarak azot ve karbon konsantrasyon değişiminin daha iyi anlaşılması için ise D-4 numunesine ait eğri tek başına Şekil 6.8’de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Gaz nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı azot-karbon konsantrasyon eğrileri.



Şekil 6.8 : 525 °C, $N_t = 6$ saat ve $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ parametrelerinde gaz nitrülenmiş D-4 numunesinin derinliğe bağlı azot-karbon konsantrasyon eğrisi.

Numune yüzeyinin hemen altında azot konsantrasyonu pik yaparak en yüksek değerine ulaşırken numune içerisine gidildikçe bu değer azalmaktadır. Ayrıca yüzeyin hemen altında azotça zengin bir bölge olduğu görülmektedir. Karbon konsantrasyonu ise azotun tam tersi bir davranış sergilemektedir. Yüzeyin hemen altında en düşük değerine gelen karbon konsantrasyonu iç bölgeye gidildikçe artış göstermektedir. Bu artış miktarı numune içerisine gidildikçe azalarak sifıra yaklaşmaktadır. Ayrıca numune yüzeyinin en üstünde azot konsantrasyonu çok düşükken karbon konsantrasyonu en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle yüzeyin en üst kısmında çok ince karbonca zengin bir bölge olduğu sonucuna varılmıştır. Azotça zengin bölgenin üst ve alt kısmında meydana gelen bu karbon birikmesi; gaz nitrülleme sonucunda numuneye difüze olan azotun, karbonun yerini alarak var olan karbonu yüzeye ve iç bölgelere itmesinden kaynaklanmaktadır. Bu olay “azotun karbonu itme etkisi” olarak ifade edilmektedir [74].

6.3 SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları

GJV-450 CGI numunelerin, % 2 Nital ile (6 saniye süresince) dağlanmış SEM mikroyapı görüntüleri; $N_T = 525 \text{ °C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numuneler için Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da, $N_T = 525 \text{ °C}$

- $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numuneler için ise Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verilmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen beyaz tabaka kalınlıkları; $K_N = 0,4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde nitrülenmiş numuneler için Çizelge 6.2, $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince nitrülenmiş numuneler için ise Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0,4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin SEM’de gözlenen beyaz tabaka kalınlıkları.

Numune İsmi	Beyaz Tabaka Kalınlığı (µm)
D-1	-
D-2	0.891 - 0.994
D-3	2.850 – 4.519

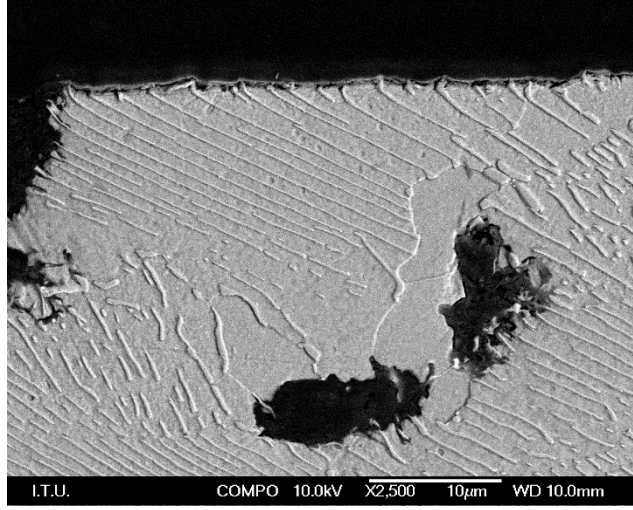
$K_N = 0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde gaz nitrülenmiş D-1 isimli numunede beyaz tabaka oluşumu SEM sonuçlarında gözlemlenememiştir. Ancak XRD ve GDOES sonuçlarından, D-1 numunesinin SEM’de gözlenemeyecek kadar ince, mikronaltı kalınlıkta beyaz tabakaya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen SEM sonuçlarından, nitrüleme potansiyeli değerinin artması ile birlikte numune yüzeyinde oluşan beyaz tabaka kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.3 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numunelerin SEM’de gözlenen beyaz tabaka kalınlıkları.

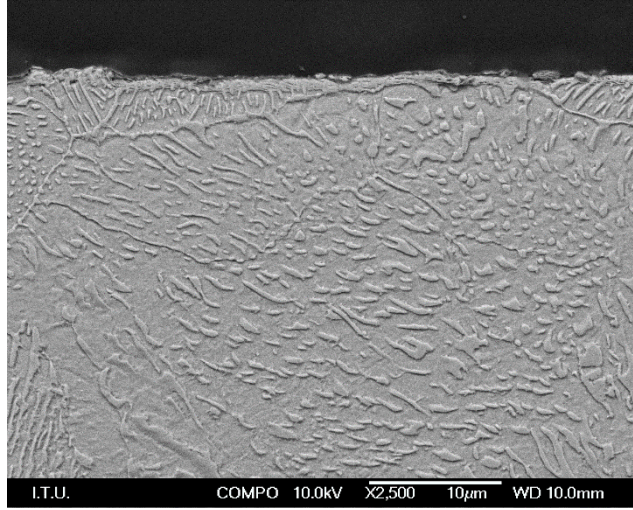
Numune İsmi	Beyaz Tabaka Kalınlığı (µm)
D-5	1.059 – 1.303
D-3	2.850 – 4.519
D-4	4.434 – 5.091

Elde edilen SEM sonuçlarından, nitrüleme süresinin artması numune yüzeyinde oluşan beyaz tabaka kalınlığının artmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

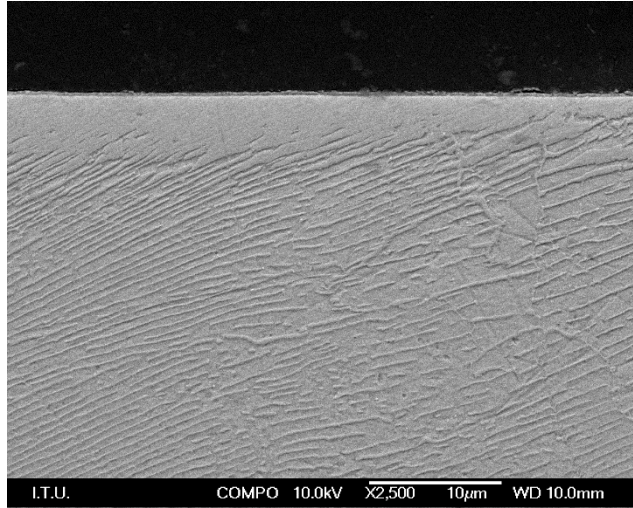
Ayrıca; SEM görüntülerinde, artan nitrüleme potansiyeli ve nitrüleme süresi ile birlikte perlit çizgilerinin kabalaştığı ve yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir.



D-1 ($0.4 \text{ atm}^{-1/2}$)

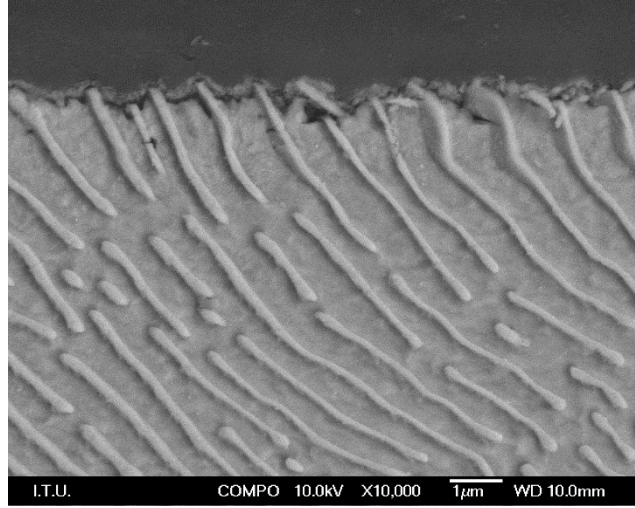


D-2 ($1 \text{ atm}^{-1/2}$)

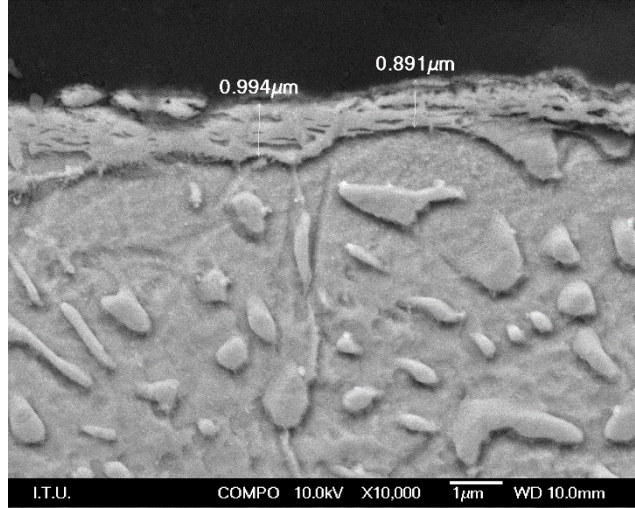


D-3 ($2 \text{ atm}^{-1/2}$)

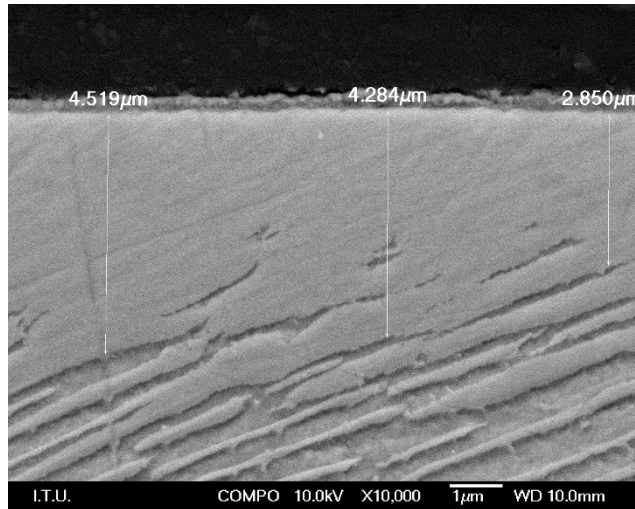
Şekil 6.9 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürlenmiş numunelerin 2.500X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).



D-1 ($0.4 \text{ atm}^{-1/2}$)

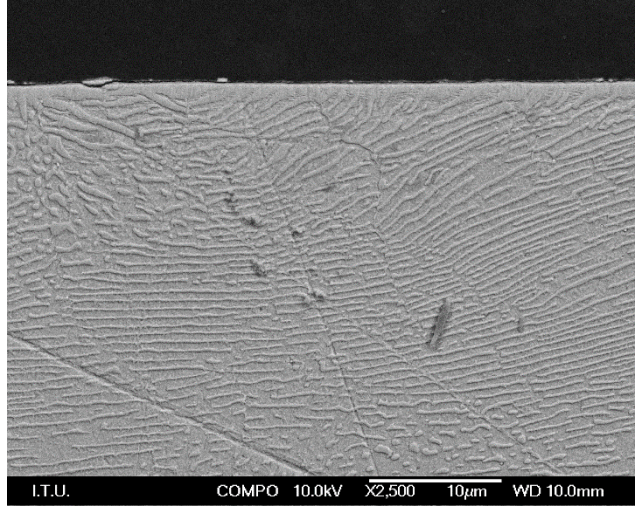


D-2 ($1 \text{ atm}^{-1/2}$)

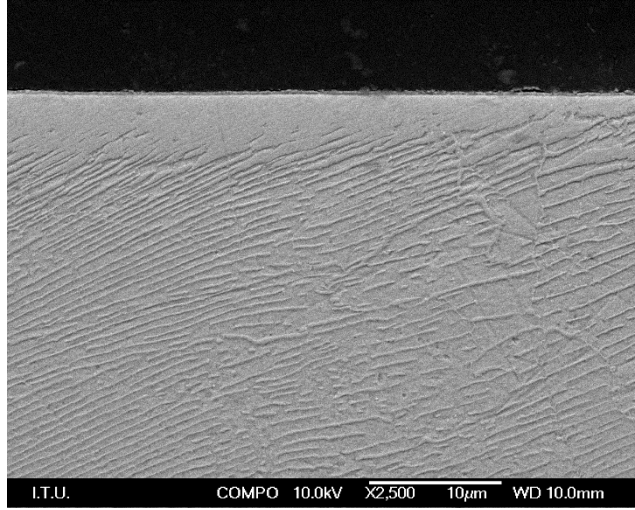


D-3 ($2 \text{ atm}^{-1/2}$)

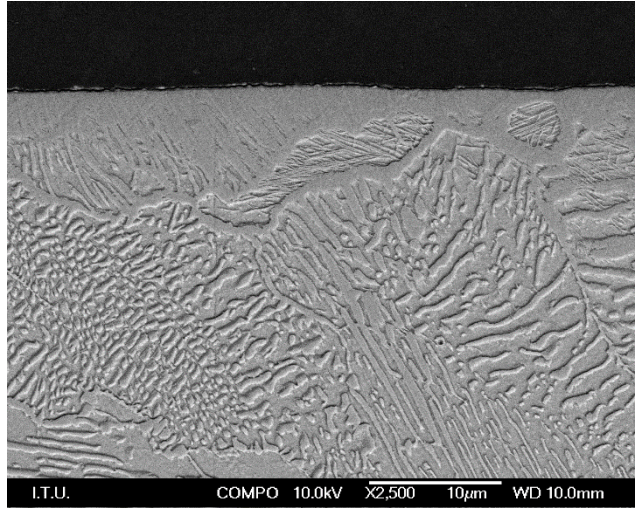
Şekil 6.10 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin 10.000X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).



D-5 (1 saat)

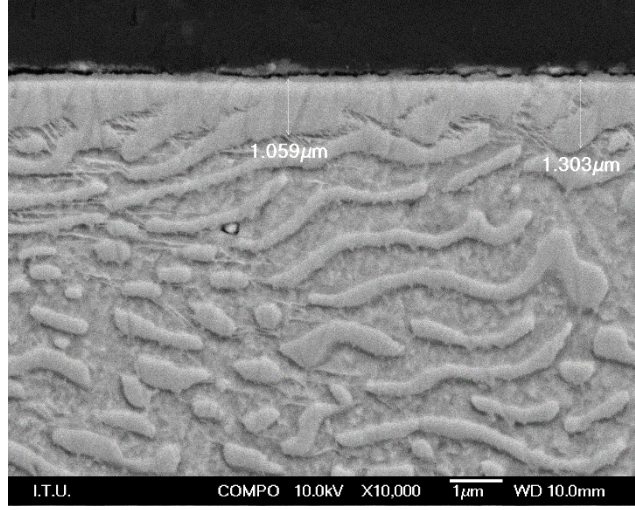


D-3 (3 saat)

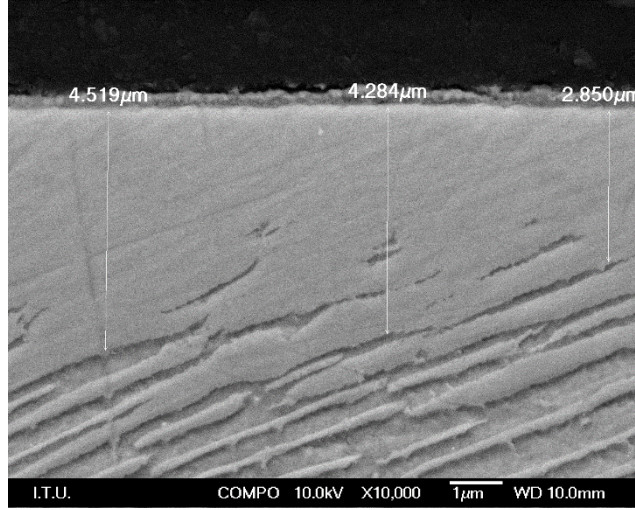


D-4 (6 saat)

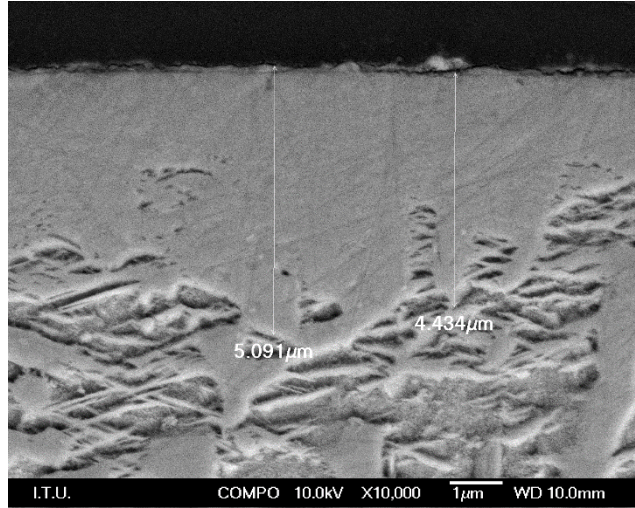
Şekil 6.11 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numunelerin 2.500X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).



D-5 (1 saat)



D-3 (3 saat)



D-4 (6 saat)

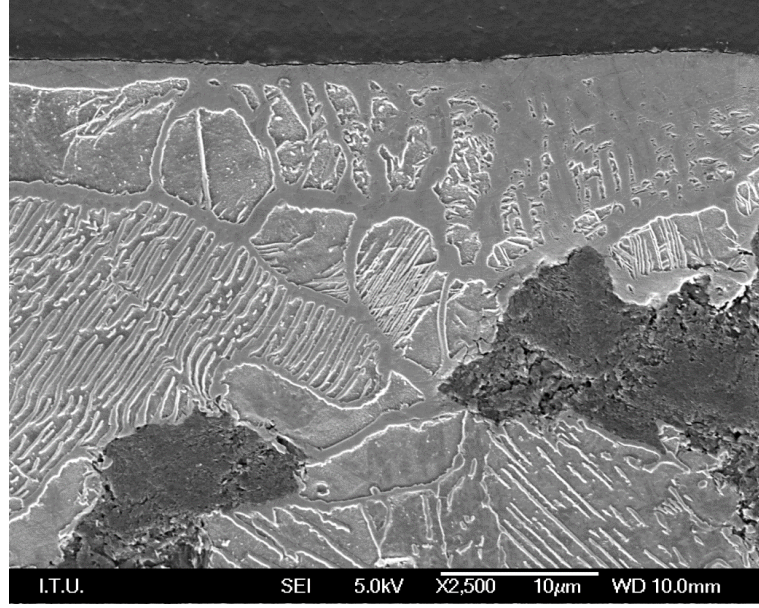
Şekil 6.12 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numunelerin 10.000X SEM mikroyapı görüntüleri (% 2 Nital).

6.4 EDS Analizi ve X-ışını Haritalandırma Sonuçları

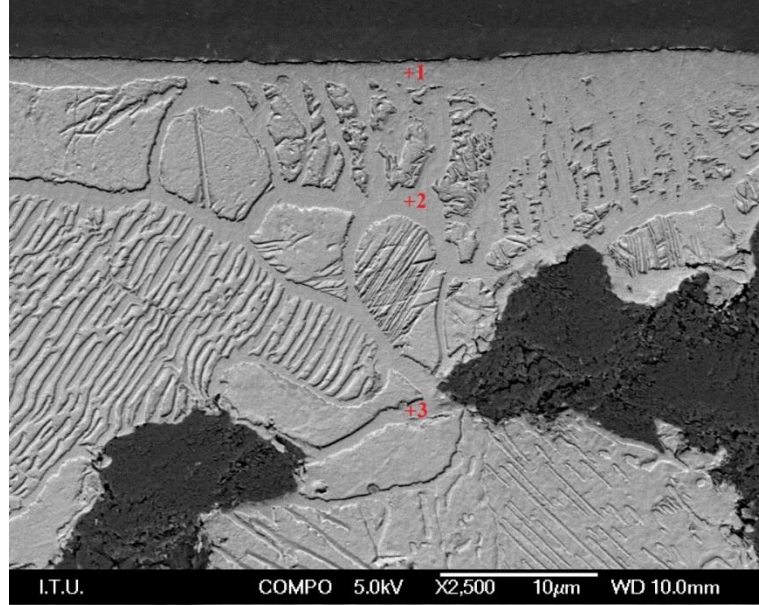
Gaz Nitrülenmiş GJV-450 CGI numunelerin XRD, GDOES ve SEM sonuçlarından beyaz tabaka kalınlığı en yüksek D-4 numunesinde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle beyaz tabakanın daha detaylı incelenmesi için en fazla nitrülenmiş numune olan D-4 numunesine, EDS analizi ve X-ışını haritalandırma yapılmıştır.

525 °C, $N_t = 6$ saat ve $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ parametrelerinde gaz nitrülenmiş D-4 numunesinin % 2 Nital ile dağlanmış SEM mikroyapı görüntüsü ve bu görüntü üzerinde yapılan EDS noktaları Şekil 6.13’de verilmiştir. Bu noktaların EDS sonuçlarından elde edilen % atomal kimyasal bileşim değerleri Çizelge 6.4’de, % ağırlıkça kimyasal bileşim değerleri ise Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Beyaz tabakayı oluşturan Fe_4N , Fe_3N , Fe_2N fazları arasında en düşük azot bileşimine sahip olan faz Fe_4N dir. Fe-N faz diyagramından bilindiği gibi; Fe_4N fazı azot çözünürlüğüne sahiptir ve bu nedenle $Fe_{4+x}N_{1-x}$ olarak ifade edilmektedir. Dolayısı ile beyaz tabaka oluşumu için gerekli en düşük azot bileşimi atomal olarak yaklaşık % 19 değerindedir. EDS sonuçları incelendiğinde artan derinlikle birlikte % N bileşiminin azaldığı görülmektedir. 1,2 ve 3 noktalarındaki azot bileşimi atomal olarak % 19’un üzerinde olduğundan dolayı; üç noktada da beyaz tabaka oluşumu gerçekleştiği ve yaklaşık 20 μm derinlikte bulunan 3 noktasına kadar beyaz tabakanın ilerlediği sonucuna varılmıştır. Yüzeyde oluşmuş olan beyaz tabakanın ayrıca; Şekil 6.14’de görüldüğü gibi ferrit tane sınırlarında, perlit tane sınırlarında ve grafit çevrelerinde ilerleyerek numunenin yaklaşık 32 μm kadar iç bölgesine ulaşmış olduğu gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

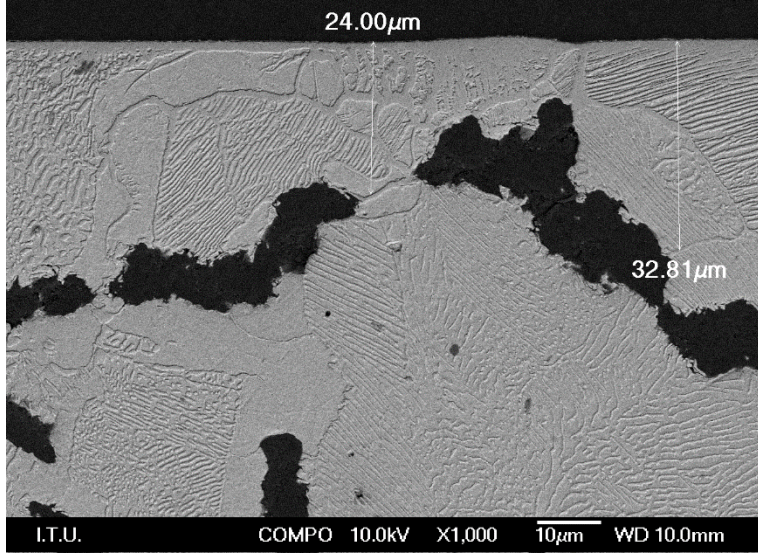
Şekil 6.13 : D-4 numunesinin % 2 Nital ile dağlanmış SEM mikroyapı görüntüleri (a) ikincil elektron, (b) geri saçılmalı ve EDS analizinin yapıldığı noktalar.

Çizelge 6.4 : D-4 numunesinde verilen noktaların % atomal EDS sonuçları.

Nokta	N	C	Fe
1	30.07	13.99	55.94
2	24.41	12.27	63.32
3	22.83	11.72	65.45

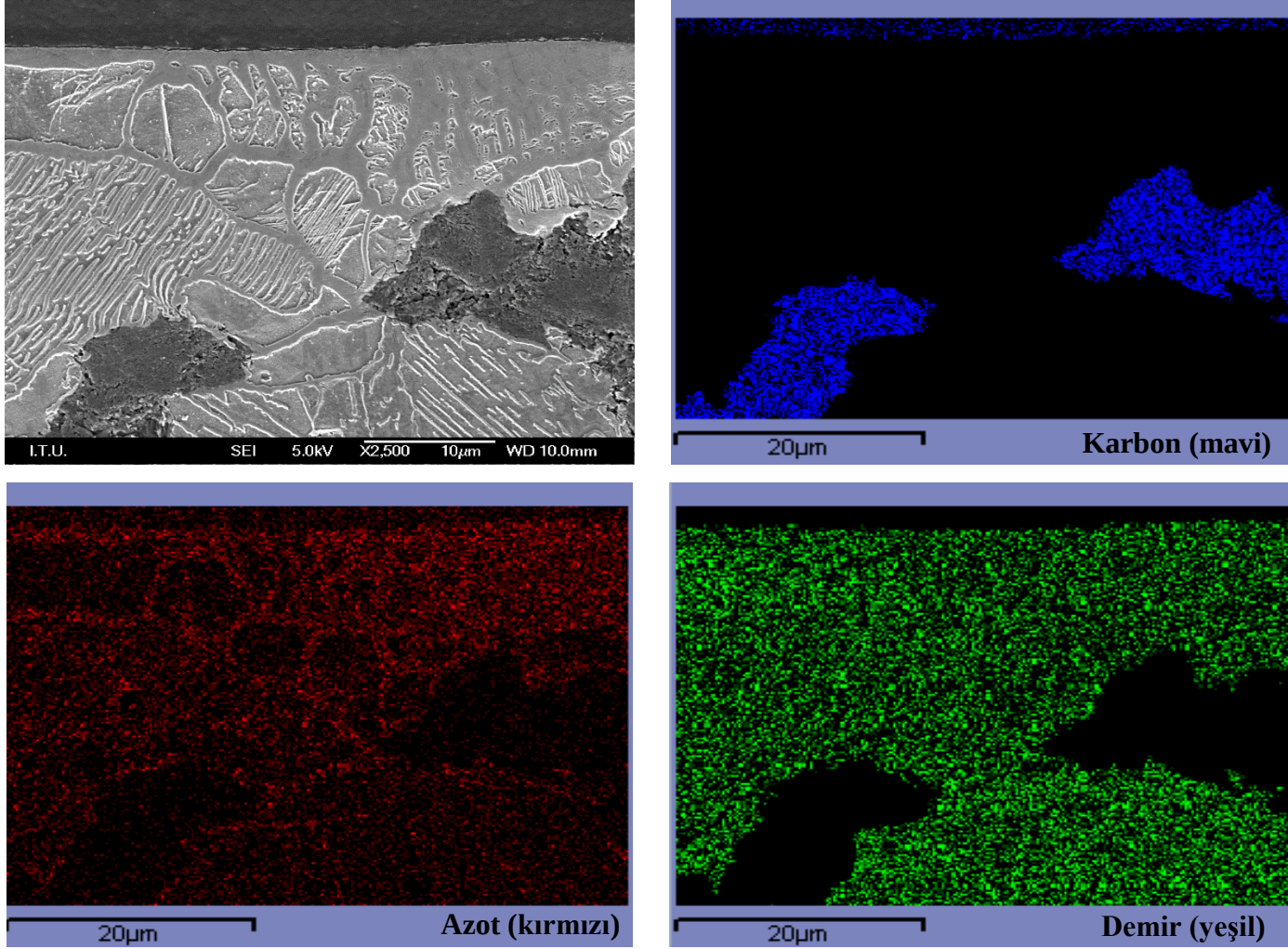
Çizelge 6.5 : D-4 numunesinde verilen noktaların % ağırlıkça EDS sonuçları.

Nokta	N	C	Fe
1	11.34	4.52	84.13
2	8.49	3.66	87.85
3	7.77	3.42	88.81



Şekil 6.14 : D-4 numunesinin tane sınırlarında ve grafit çevrelerindeki beyaz tabakanın SEM görüntüsü.

525 °C, 6 saat, 2 atm^{-1/2} parametrelerinde gaz nitrülenmiş D-4 numunesine yapılan X-ışını haritalandırma sonuçları Şekil 6.15’de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde mavi renkli noktalar karbonu, kırmızı renkli noktalar azotu ve yeşil renkli noktalar ise demiri ifade etmektedir. Azot atomlarının numune yüzeyinde, tane sınırlarında ve grafit çevrelerinde yoğunlaştığı ve bu nedenden dolayı da beyaz tabakanın yüzeyde meydana gelerek tane sınırları ve grafit çevrelerinden ilerlediği sonucuna varılmıştır. Yapıda bulunan grafitlerin içerisinde azot konsantrasyonunun çok düşük olması, grafitlerin azot difüzyonuna engel olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, yapı içinde bulunan grafitler beyaz tabaka kalınlığının değişken olmasına neden olmakta, yüzeye açılan grafitler ise yüzeyin o bölgesinde beyaz tabaka oluşumunu engellemektedir. Ayrıca yüzeydeki beyaz tabaka, perlit üzerinde ferrit üzerinden daha kalın olarak gözlemlenmiştir. Bu durumdan; azot difüzyon katsayısının, ferrit içerisinde perlitte daha yüksek olduğu ve bu nedenle de azot konsantrasyonu perlit üzerinde daha fazla birikerek daha kalın beyaz tabaka oluştuğu sonuçlarına varılmıştır.



Şekil 6.15 : D-4 numunesinin 2500X büyütme altında X-ışını haritalandırma sonuçları (% 2 Nital).

6.5 Mikrosertlik Test Sonuçları

GJV-450 CGI numunelerin yüzey sertliklerinin belirlenmesi için, 25 mN yük altında yapılan mikrosertlik test sonuçları; $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4, 1$ ve $2\text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numuneler için Çizelge 6.6’da, $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numuneler için ise Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.6 : $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2\text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin yüzeyinden elde edilen sertlik sonuçları.

Numune İsmi	Mikrosertlik (HV)
Nitrülenmemiş	260.48 ± 25.51
D-1	320.52 ± 44.55
D-2	444.54 ± 57.42
D-3	569.48 ± 71.80

SEM sonuçlarından elde edilen beyaz tabaka kalınlıkları göz önüne alındığında; artan nitrüleme potansiyeli değeri ile birlikte numune yüzeyinde, yüksek sertliğe sahip olan beyaz tabakanın kalınlığı artmaktadır. Bu nedenle nitrüleme potansiyelinin artması sonucunda, numunelerin yüzey sertliğinin de arttığı sonucuna varılmıştır. $K_N = 0.4\text{ atm}^{-1/2}$ ’de gaz nitrülen D-1 numunesinin yüzey sertliği nitrülenmemiş numunede elde edilen değerden yüksek olduğu görülmektedir. Ancak aradaki farkın diğer numunelerde elde edilen sonuçlara kıyasla daha az olması; yüzeyinde çok ince beyaz tabakaya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenden dolayı; sertlik sonucuna sadece beyaz tabaka kalınlığının etki etmediği, aynı zamanda da difüzyon bölgesi oluşumunun numune sertliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.7 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numunelerin yüzeyinden elde edilen sertlik sonuçları.

Numune İsmi	Mikrosertlik (HV)
Nitrürlenmemiş	260.48 ± 25.51
D-5	466.68 ± 58.81
D-3	569.48 ± 71.80
D-4	622.09 ± 67.39

Elde edilen mikrosertlik sonuçlarından artan nitrürlenme süresiyle; beyaz tabaka kalınlığının artmasından dolayı, numunelerin yüzey sertliğinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Yüzey pürüzlülüğünün sertlik sonuçlarına etki etmemesi için numuneler nitrürlenme işleminden önce parlatılmıştır ve sertlik alınan noktalar yüzeyde bulunan grafitlere denk gelmeyecek şekilde seçilmiştir. Ancak; grafitlerin üç boyutlu olarak birbirine bağlı olmasından dolayı seçilen noktaların alt kısmında grafitin bulunması, yapıda bulunan grafitlerin değişken beyaz tabaka kalınlığına neden olması ve sert beyaz tabaka ve yumuşak grafitlerin yapıda birarada bulunmasından dolayı, mikrosertlik sonuçlarında standart sapma değeri yüksek çıkmıştır. Diğer bir ifade ile yapının homojen olmamasından dolayı yüzey sertlik sonuçları geniş bir aralıkta değişkenlik göstermektedir.

6.6 Kesitten Mikrosertlik Test Sonuçları

Gaz nitrürlenmiş numunelerde, artan derinlikle birlikte azot konsantrasyonunun azalmasından dolayı sertlik değeri azalmaktadır. Beyaz tabakın numune yüzeyinde oluşması nedeniyle sertlik değeri yüzeyde en büyük değerini alırken, difüzyon bölgesine gelindiğinde önemli ölçüde azalmaktadır. Sertlik değerinin nitrürlenmemiş numunenin sertliğine denk geldiği bölge difüzyon bölgesinin bittiğini göstermektedir. Bu nedenle nitrürlenmemiş GJV-450 CGI numuneden elde edilen 260.48 ± 25.51 HV değerine yakın sertliğin elde edildiği ilk derinlik difüzyon bölge kalınlığını vermektedir.

GJV-450 CGI numunelerin difüzyon bölge kalınlıklarının belirlenmesi için, 250mN yük altında yapılan kesitten mikrosertlik test sonuçları; $N_T = 525 \text{ °C}$ - $N_t = 3$ saat -

$K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numuneler için Şekil 6.16, $N_T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ - $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numuneler için ise Şekil 6.17’de verilmiştir. Mikrosertlik testinden elde edilen difüzyon bölge kalınlıkları; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde nitrülenmiş numuneler için Çizelge 6.8, $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince nitrülenmiş numuneler için ise Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.8 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin difüzyon bölge kalınlıkları.

Numune İsmi	Difüzyon Bölge Kalınlığı (μm)
D-1	30
D-2	70
D-3	120

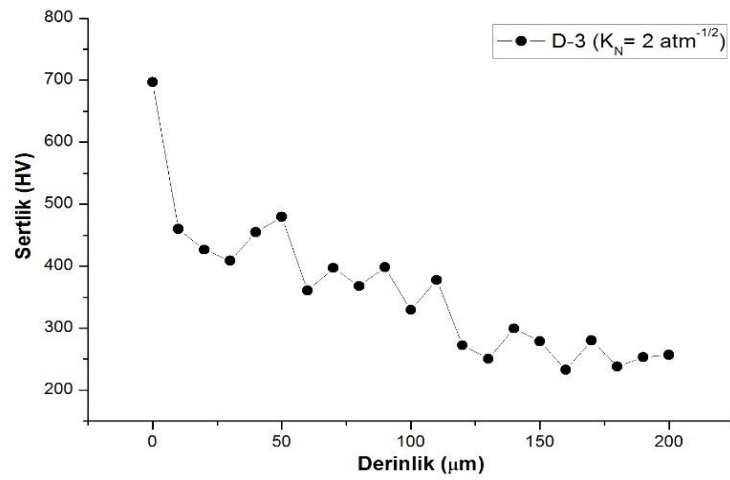
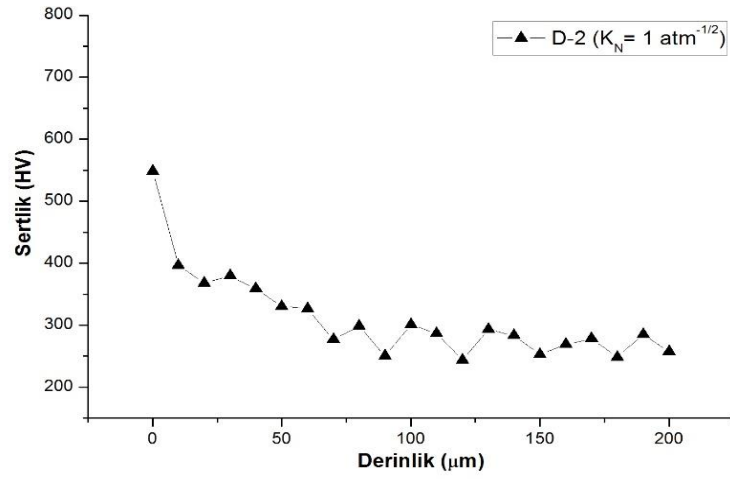
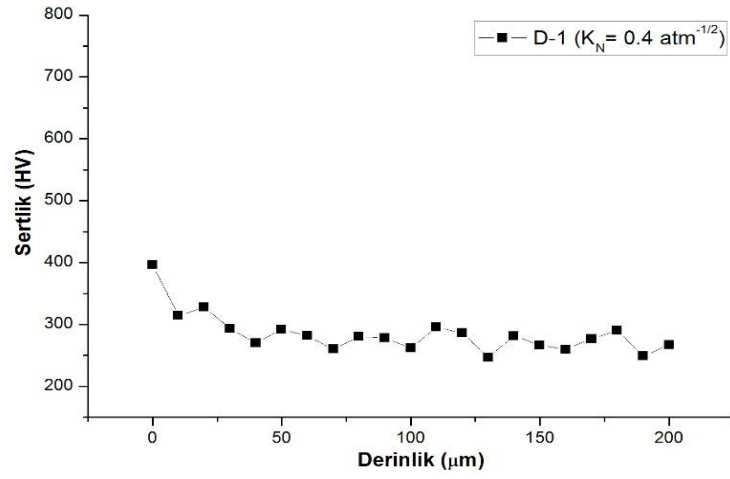
Nitrüleme potansiyeli değerinin artması sonucunda, azot atomları yüzeyden daha derin bölgelere kadar ilerlemektedir. Bu nedenle demir latisinin arayer noktalarında azot atomunun bulunduğu difüzyon bölgesinin, kalınlığı artan nitrüleme potansiyeliyle artmaktadır.

Çizelge 6.9 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numunelerin difüzyon bölge kalınlıkları.

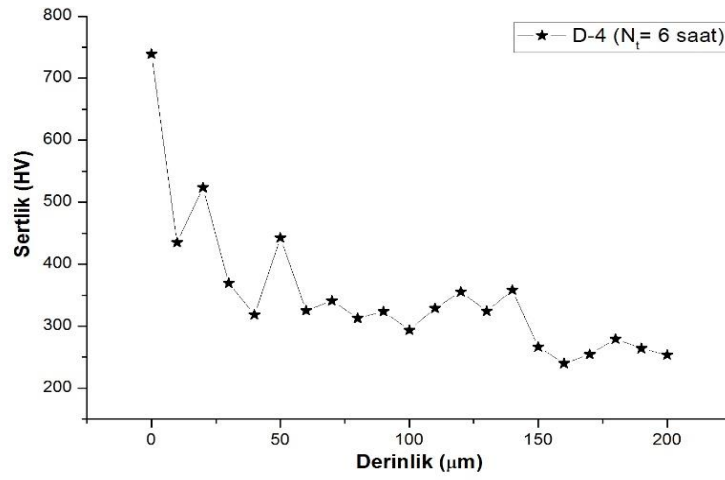
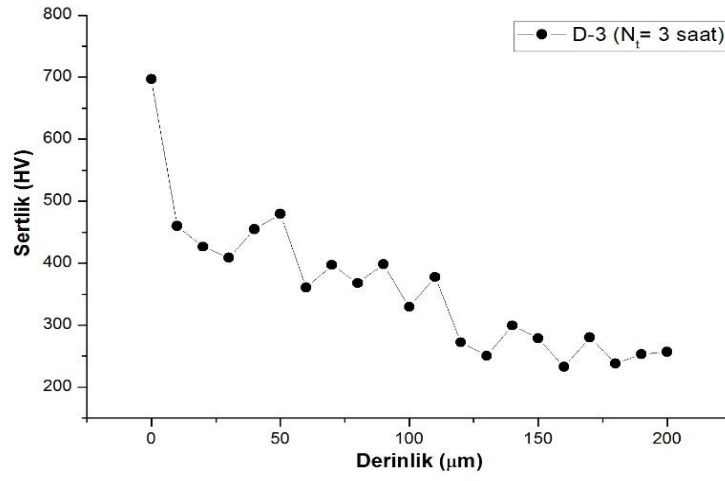
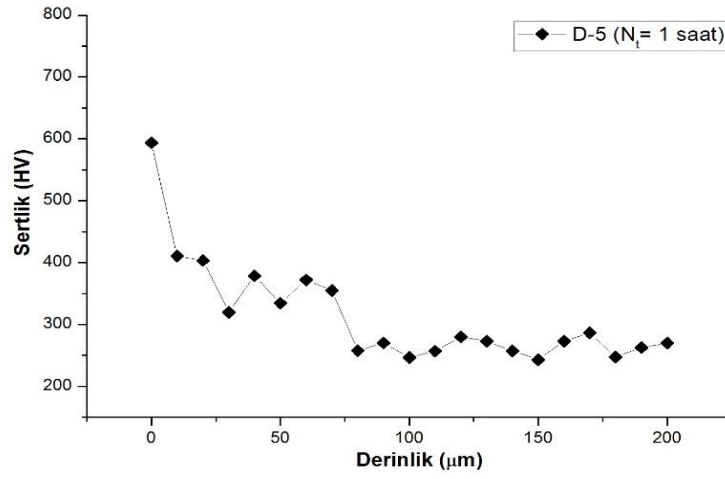
Numune İsmi	Difüzyon Bölge Kalınlığı (μm)
D-5	80
D-3	120
D-4	150

Elde edilen derinliğe bağlı mikrosertlik sonuçlarından; artan nitrüleme süresi ile birlikte, difüzyon bölgesinin yüzeyden daha derin bölgeye doğru ilerlediği sonucuna varılmıştır.

Kesitten mikrosertlik test sonuçlarının grafikleri incelendiğinde, eğrilerin düzenli bir şekilde azalmadığı görülmektedir. Bunun nedeni CGI’nin mikroyapısının homojen olmamasıdır. Ayrıca nitrüleme sonucunda oluşan difüzyon bölgesinin, beyaz tabaka kadar olmasada sertliği arttırdığı sonucuna varılmıştır.



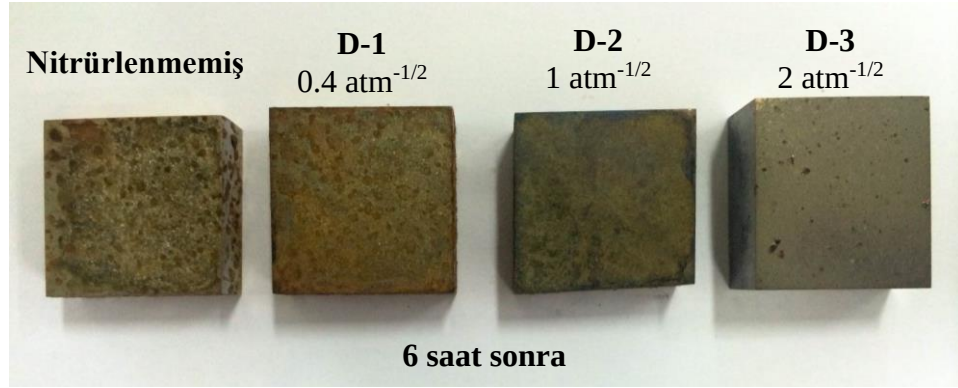
Şekil 6.16 : 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin kesitten mikrosertlik sonuçları.



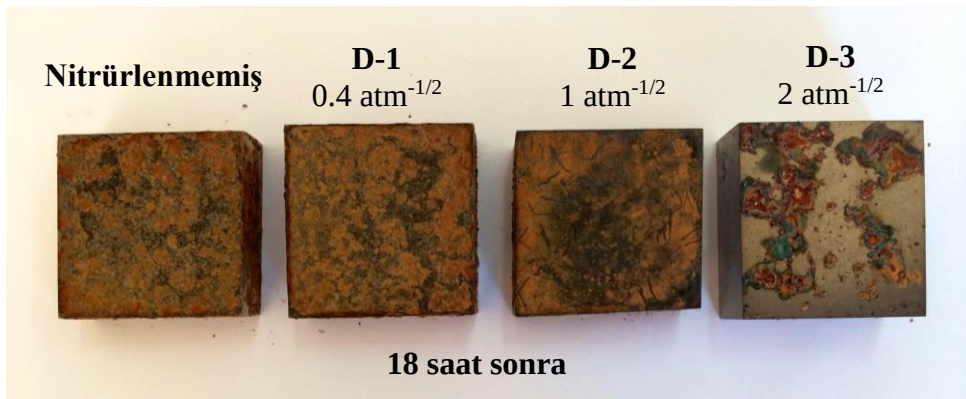
Şekil 6.17 : 525 °C’de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrürlenmiş numunelerin kesitten mikrosertlik sonuçları.

6.7 Hızlandırılmış Korozyon Test Sonuçları

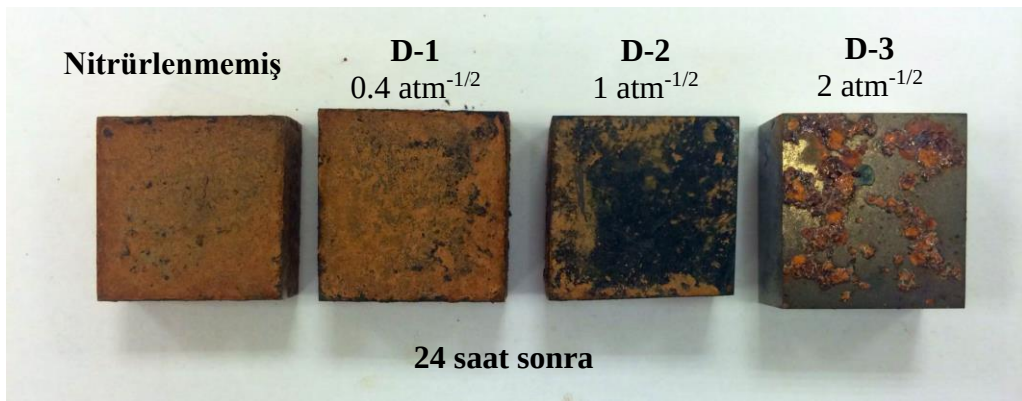
GJV-450 CGI numunelerin hızlandırılmış korozyon test sonuçları; $N_T = 525\text{ }^\circ\text{C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4, 1$ ve $2\text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numuneler için Şekil 6.18'de, $N_T = 525\text{ }^\circ\text{C}$ - $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1,3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numuneler için ise Şekil 6.19'da verilmiştir.



(a)

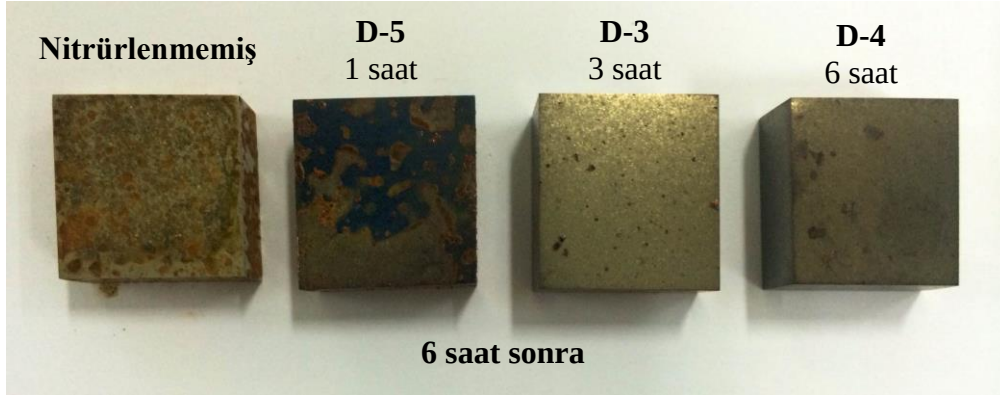


(b)

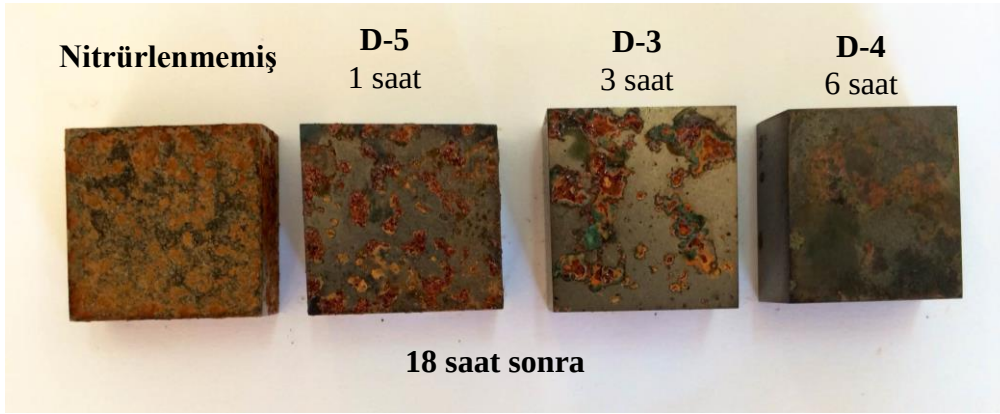


(c)

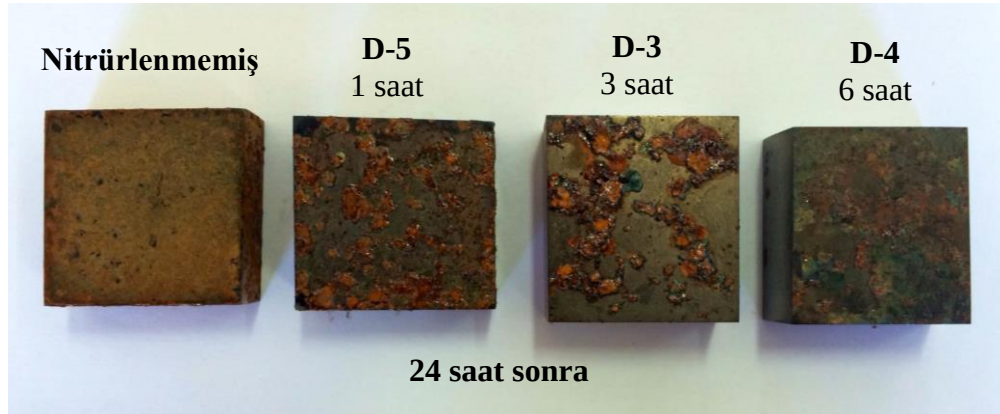
Şekil 6.18 : $525\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $N_t = 3$ saat süresince; $K_N = 0.4, 1$ ve $2\text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrülenmiş numunelerin hızlandırılmış korozyon test sonuçları.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.19 : 525 °C'de, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde; $N_t = 1, 3$ ve 6 saat sürelerince gaz nitrülenmiş numunelerin hızlandırılmış korozyon test sonuçları.

SEM sonuçlarından elde edilen beyaz tabaka kalınlıkları göz önüne alındığında; artan nitrüleme potansiyeli değeri ile birlikte numune yüzeyinde, korozyon dayanımı yüksek olan beyaz tabakanın kalınlığı da artmaktadır. Bu nedenle nitrüleme potansiyelinin artması sonucu numunelerin korozyon dayanımının artarak daha geç korozyona uğradığı sonucuna varılmıştır.

Tuz püskürtme testi olarak yapılan hızlandırılmış korozyon test sonuçlarından; nitrürleme süresinin artması, numunelerin korozyon dayanımının artmasını sağlamıştır.

7. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro 5 dizel motorunun silindir kafasından kesilerek elde edilen GJV-450 vermiküler dökme demir (CGI “*Compacted Graphite Iron*”) numuneler; 525 °C nitrürleme sıcaklığında (N_T), farklı nitrürleme sürelerinde (N_t) ve farklı nitrürleme potansiyeli (K_N) değerlerinde başarılı bir şekilde gaz nitrürlenmiştir.

CGI numunelerde nitrürleme potansiyelinin etkisinin gözlemlenmesi için; $N_T = 525$ °C ve $N_t = 3$ saat olacak şekilde, üç farklı $K_N = 0.4, 1$ ve $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerinde gaz nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlara nitrürleme sıcaklığının etkisinin gözlemlenebilmesi için ise; $N_T = 525$ °C ve $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ olacak şekilde, üç farklı $N_t = 1, 3$ ve 6 saat değerinde numuneler gaz nitrürlenmiştir.

- XRD analiz sonuçlarından; artan nitrürleme süresi ve potansiyeli değerleriyle birlikte, beyaz tabaka fazlarının (γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N) pikleri şiddetlenerek α -Fe piklerinin şiddetinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle nitrürleme süresi ve/veya nitrürleme potansiyelinde meydana gelen artış beyaz tabaka kalınlığının artmasını sağlamıştır.
- $N_T = 525$ °C - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4 \text{ atm}^{-1/2}$ parametrelerinde gaz nitrürlenmiş numunenin XRD paternlerinde çok düşük şiddette γ' -Fe₄N pikleri elde edilmiştir. Bu nedenle, bu parametrelerde gaz nitrürlenen CGI numunede çok ince ve tek fazlı beyaz tabaka oluştuğu sonucuna varılmıştır.
- Elde edilen XRD analiz sonuçlarından; beyaz tabakayı oluşturan γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N fazları arasından önce γ' -Fe₄N'in, daha sonra ϵ -Fe₃N'ün oluştuğu ve iki faz oluşuktan sonra beraber büyümeye devam ettikleri gözlemlenmiştir.
- GDOES analiz sonuçları incelendiğinde azot konsantrasyonu yüzeyin hemen altında en yüksek değerine ulaşırken, numunenin merkezine gidildikçe azaldığı gözlemlenmiştir.
- GDOES analizine göre; $N_T = 525$ °C - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4 \text{ atm}^{-1/2}$ değerlerinde gaz nitrürleme sonucunda XRD'de elde edildiği gibi numune yüzeyinde çok ince beyaz tabaka oluşmuştur.

- Elde edilen derinliğe bağlı azot konsantrasyon değişim eğrilerinden; nitrürleme süresi ve/veya nitrürleme potansiyelinin artması ile birlikte beyaz tabaka kalınlığının arttığı sonucuna varılmıştır.
- Derinliğe bağlı karbon konsantrasyon değişim eğrileri; gaz nitrürleme sonucunda karbon atomlarının azot atomları tarafından itilerek, beyaz tabakanın üst ve alt kısmında biriktiğini göstermektedir.
- 525 °C’de, $N_t = 3$ saat süresince, $K_N = 0.4 \text{ atm}^{-1/2}$ ’de gaz nitrürlenmiş CGI numunenin SEM görüntülerinde beyaz tabakaya rastlanamamıştır. Ancak XRD, GDOES ve SEM sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, mikronaltı kalınlıkta beyaz tabaya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. K_N değerinin $1 \text{ atm}^{-1/2}$ olmasıyla, numune yüzeyinde $0.891 - 0.994 \text{ } \mu\text{m}$ kalınlığında beyaz tabaka oluşmuştur. K_N ’in $2 \text{ atm}^{-1/2}$ değerine yükseltilmesi sonucunda beyaz tabaka kalınlığı $2-850 - 4.519 \text{ } \mu\text{m}$ aralığında meydana gelmiştir.
- SEM mikroyapı analiz sonuçlarından; $N_T = 525 \text{ } ^\circ\text{C}$ ’- $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1$ saat parametrelerinde gaz nitrürleme yapılması ile CGI numunede $1.059 - 1.303 \text{ } \mu\text{m}$ kalınlığında beyaz tabaka elde edilmiştir. N_t ’nin 6 saate çıkarılması sonucunda beyaz tabaka kalınlığı $4.434 - 5.091 \text{ } \mu\text{m}$ olmuştur.
- SEM görüntülerinden; artan nitrürleme süresi ve/veya nitrürleme potansiyeli ile birlikte beyaz tabaka kalınlığının arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yapıda bulunan grafitler, yüzeydeki beyaz tabaka kalınlığının değişken olmasına neden olduğu anlaşılmıştır.
- SEM görüntülerinde, artan nitrürleme potansiyeli ve/veya nitrürleme süresi ile birlikte perlit çizgilerinin kabalaştığı ve perlit çizgilerinin yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir.
- EDS analizi ve X-ışını haritalandırma ile; 525 °C sıcaklıkta, $N_t = 6$ süre boyunca, $K_N = 2 \text{ atm}^{-1/2}$ ’de gaz nitrürlenmiş CGI numunede beyaz tabakanın yüzeyde olduğu ve tane sınırlarında ve grafit çevrelerinde ilerleyerek yaklaşık $32 \text{ } \mu\text{m}$ kadar iç bölgeye ulaştığı gözlemlenmiştir.
- X-ışını haritalandırma sayesinde; grafitin azot difüzyonuna engel olduğu anlaşılmıştır.

- Yüzeydeki beyaz tabaka, perlit üzerinde ferrit üzerinden daha kalın olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenden dolayı; azot difüzyon katsayısının, ferrit içerisinde perlitten daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.
- Nitrülenmemiş numunenin yüzeyinden elde edilen 260.48 HV'lik sertlik değeri; $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4\text{ atm}^{-1/2}$ parametrelerinde gaz nitrülenmiş numunede 320.52 HV değerine yükselmiştir. Yüzey sertlik değeri $K_N = 0.4\text{ atm}^{-1/2}$ 'de 444.54 HV, $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ 'de ise 569.48 HV olarak ölçülmüştür.
- Mikrosertlik testinden; CGI numunede $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' - $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1$ saat parametrelerinde gaz nitrüleme yapılması ile yüzey sertliği 466.68 HV, N_t 'nin 6 saate yükseltilmesi sonucunda ise 622.09 HV olarak elde edilmiştir.
- Mikrosertlik testi sonuçlarından; artan nitrüleme süresi ve/veya nitrüleme potansiyeli ile birlikte yüzey sertliğinin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yapıda bulunan grafitler, yüksek standart sapmaya neden olmaktadır.
- Yüzeyden ve kesitten yapılan mikrosertlik testi ile nitrüleme sonucunda oluşan difüzyon bölgesinin, beyaz tabaka kadar olmasada sertliği arttırdığı sonucuna varılmıştır.
- $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $N_t = 3$ saat - $K_N = 0.4\text{ atm}^{-1/2}$ parametrelerinde gaz nitrülenmiş numunede mikrosertlik testi sonucunda 30 μm kalınlıkta difüzyon bölgesi gözlemlenmiştir. Difüzyon bölge kalınlığı $K_N = 1\text{ atm}^{-1/2}$ olmasıyla 70 μm , $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ olduğunda ise 120 μm olmuştur.
- CGI numunenin $N_T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' - $K_N = 2\text{ atm}^{-1/2}$ - $N_t = 1$ saat parametrelerinde gaz nitrülemesi ile 80 μm kalınlıkta difüzyon bölgesi elde edilmiştir. $N_t = 6$ saat olması sonucunda ise bu değer 150 μm kadar yükselmiştir.
- Mikrosertlik sonuçlarından elde edilen grafikler incelendiğinde; artan nitrüleme süresi ve/veya nitrüleme potansiyeli ile birlikte difüzyon bölge kalınlığının arttığı sonucuna varılmıştır.
- Düşük korozyon dayanımına sahip CGI'nin nitrülenmesi ile korozyon dayanımı iyileştirilmiştir. Korozyon dayanımındaki artışın, artan nitrüleme süresi ve/veya nitrüleme potansiyeli ile birlikte geliştiği sonucuna varılmıştır.

Çalışma sonucunda CGI'ın gaz nitrürlenebildiği ve nitrürleme sonucunda sertliğinde ve korozyon dayanımında artış meydana geldiği anlaşılmıştır. Nitrürleme, malzemelerin yorulma dayanımını arttığından; CGI'ın nitrürlenmesi sonucunda da yorulma dayanımının artacağı düşünülmektedir. Bu sayede GJV-450 silindir kafalarının gaz nitrürlenerek hasar mekanizmalarına daha dayanıklı hale getirilebileceği sonucuna varılmıştır. Ancak bu çalışmanın ilerletilebilmesi ve nitrürleme ile yorulma dayanımında iyileşme olduğunun kanıtlanması için, nitrürlenmiş CGI numunelere ayrıca yorulma testinin yapılması gerekmektedir. Ön çalışma niteliğinde yapılan bu tez ile otomotiv firmalarının gelecek malzeme tasarımlarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Heywood, J. B.**, (1988). Internal combustion engine fundamentals, New York: McGraw-Hill.
- [2] **Soruşbay, C.**, (2001). Internal combustion engines, Ders notları, Makina Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [3] **Stone, R.**, (1992). Introduction to internal combustion engines, 2. baskı, Basingstoke: Macmillan.
- [4] **Abdulhadi, M., ve Hassan, A. M.**, (2014). Internal combustion engines, Ders notları, Automobile Engineering, Mechanical Engineering Department, University of Technology, Iraq.
- [5] **Radhi, R. M.**, (2012). Internal combustion engines, Ders notu, Mechanical Engineering Department, Kerbala University, Iraq.
- [6] **Salazar, F.**, (1998). Internal combustion engines, Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Fransa.
- [7] **Erpolat, S., Hürpekli, M., ve Güzel, A. H.**, (2014). Silindir kafalarında gerçekleşen hasar mekanizmaları, Kişisel görüşme, Ford Otosan, İstanbul.
- [8] **Sehitoglu, H.**, (2010). Overview of high temperature and thermo-mechanical fatigue (TMF), Ders notu, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois, Urbana, USA.
- [9] **Wilfried, E., Gerhard, W., Robert, M., ve Martin, R.**, (2011). Comparison of energy-based and damage-related fatigue life models for aluminium components under TMF loading, Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys, InTech, **14**, 329-346, Avusturya.
- [10] **Sehitoglu, H.**, (2010). Thermo-mechanical fatigue behavior of cast 319 aluminum alloys, Ders notu, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois, Urbana, USA.
- [11] **Engler-Pinto Jr, C. C., Sehitoglu, H., Maier, H. J., ve Foglesong, T. J.**, (2002). Thermo-mechanical fatigue behavior of cast 319 aluminum alloys, European Structural Integrity Society, **29**, 3-13.
- [12] **Sehitoglu, H., Qing, X., Smith, T., Maier, H. J., ve Allison, J. A.**, (2000). Stress-strain response of a cast 319-T6 aluminum under thermomechanical loading, Metallurgical and Materials Transactions A, **31**, 1, 139-151.
- [13] **Halaszi, C., Gaier, C ve Dannbauer, H.**, (2007). Fatigue life prediction of thermo-mechanically loaded engine components, MAGNA Powertrain Engineering Center, Avusturya.

- [14] **Garcia de la Yedra, A., Martin-Meizoso, A., ve Pedrejon, J. L.,** (2010). Improved experimental techniques for life prediction under thermomechanical fatigue (TMF) conditions, University of Navarra, İspanya.
- [15] **Jung, A., ve Schnell, A.,** (2005). Thermo-mechanical fatigue behaviour of coatings for industrial gas turbines, Alstom TMF Workshop, İsviçre.
- [16] **Su, X., Zubeck, M., Lasecki, J., Engler-Pinto Jr, C. C., Tang, C., Sehitoglu, H., and Allison, J.,** (2002). Thermal fatigue analysis of cast aluminum cylinder heads, SAE Technical Paper.
- [17] **Garcia de la Yedra, A., Martin-Meizoso, A., Martin, R. R., ve Pedrejon, J. L.,** (2011). Thermo-mechanical fatigue behaviour and life prediction of C-1023 nickel based superalloy, International Journal of Engineering, Science and Technology, 3, 6, 88-101, İspanya.
- [18] **Ghodrat, S.,** (2013). Thermo-mechanical fatigue of compacted graphite iron in diesel engine components, Doktora tezi, Delft University of Technology, Materials Innovation Institute, Hollanda.
- [19] **Zhuang, W. Z., ve Swansson, N. S.,** (1988). Thermo-mechanical fatigue life prediction: a critical review, Defence Science and Technology Organisation, Avustralya.
- [20] **Güzel, A. H.,** (2014). Ford Ecotorq 9.0 lt. Euro-5 dizel motorunun silindir kafası analiz sonuçları, Ford Otosan, İstanbul.
- [21] **Colombo, F., Mazza, E., Holdsworth, S. R., ve Skelton, R. P.,** (2008). Thermo-mechanical fatigue tests on uniaxial and component-like 1CrMoV rotor steel specimens, International Journal of Fatigue, 30, 2, 241-248.
- [22] **Erpolat, S., Manav, D., Yazicioglu, Y., ve Warkentin, M.,** (2012), Durability assessment of heavy duty cylinder heads made of compacted graphite iron, VDI Conferance, Dusseldorf, Almanya.
- [23] **Birol, Y., ve Ebrinç, A. A.,** (2008). Critical Material issues in cast aluminium cylinder heads, World Foundry Congress, Chennai, Hindistan.
- [24] **European Aluminium Association,** (2011). Applications-power train-cylinder heads, Technical paper, The Alüminium Automotive Manual, Belçika.
- [25] **San, D., Guraslan, E., Ergen, O. R., ve Kanar, K.,** (2004). The development of the new ford heavy duty truck engine – ECOTORQ, SAE Technical Paper.
- [26] **Url-1** <<http://www.guven-kutay.ch/malzeme/04a-demir+celik.pdf>>, alındığı tarih: 15.09.2014.
- [27] **Demir, A.,** (2013). Demir, çelik ve dökme demir, Ders notu, Makine Mühendisliği Bölümü, Marmara Üniversitesi.
- [28] **Ersümer, A., ve Şen, Y.,** (1972). Genel döküm, İstanbul Teknik Üniversitesi Ofset Matbaacılık, İstanbul.
- [29] **Çavuşoğlu, E. N.,** (1992). Döküm teknolojisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

- [30] **Ersümer, A., ve Uzunova, T.,** (1967). Demir dökümü, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- [31] **Yılmaz, F.,** (2003). Dökme demirler ve düktil demir, İstanbul.
- [32] **Stefanescu, D. M.,** (1998). ASM Handbook, Materials Park, 9th Edition, Casting, **15**.
- [33] **Url-2** <http://www.rte.de/en/Anwendungen_en/Gefuege_Anwendungsuebersicht-en.php> alındığı tarih: 17.09.2014.
- [34] **SinterCast,** (2014). Compacted graphite iron – a new material for highly stressed cylinder blocks and cylinder heads
- [35] **SinterCast,** (2014). CompactedgGraphite iron - mechanical and physical properties for engine design.
- [36] **Navthar, R. R., ve Narwade, P. A.,** (2012). Design and analysis of cylinder and cylinder head of 4-stroke SI engine for weight reduction, International Journal of Engineering Science and Technology, **4**, 3, 847-853.
- [37] **Guesser, W. L.,** (2003). Compacted graphite iron – a new material for diesel engine cylinder blocks, MRS Meeting, Brezilya.
- [38] **Rao, K. S., Chandra, R. G., ve Dinesh. K.,** (2013). Improvement of wear resistance in engine cylinder liners using gas nitriding. International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), **2**, 10, 54-57.
- [39] **Pye, D.,** (2003). Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing, Materials Park, Ohio: ASM International.
- [40] **Yang, M.,** (2012). Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization, Doktora tezi, Worcester Polytechnic Enstitüsü, A.B.D.
- [41] **Meka, S. R.,** (2011). Nitriding of iron-based binary and ternary alloys: microstructural development during nitride precipitation, Doktora tezi, Stuttgart Üniversitesi, Max-Planck Enstitüsü, Stuttgart.
- [42] **Davis, J. R.,** (2002). Surface hardening of steels: understanding the basics, Materials Park, Ohio: ASM International.
- [43] **Krastev, D.,** (2012). Improvement of corrosion resistance of steels by surface modification, Corrosion Resistance, University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaristan, **13**, 295-316.
- [44] **Ghosh, D. C., ve Biswas, R.,** (2002). Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions; part 1: the atomic radii, International Journal of Molecular Sciences, **3**, 87-113.
- [45] **Spies, H. J., Reinhold, B., ve Wilsdorf, K.,** (2001). Gas nitriding-process control and nitriding non-ferrous alloys, Surface Engineering, **17**, 1, 41-54.
- [46] **Hino, T., Fujita, I., ve Nishikawa, M.,** (1996). Nitriding of zirconium and aluminim by using ecr nitrogen plasmas, Plasma Sources Science and Technology, **5**, 3, 424-428.

- [47] **Chen, H. Y., Stock, H. R., ve Mayr. P.,** (1994). Plasma-assisted nitriding of aluminum, *Surface and Coating Technology*, **64**, 3, 139-147.
- [48] **Kahraman, F., Babayev, Y., ve Karadeniz. S.,** (2008). Nikel bazlı süperalaşımların plazma nitrürleme yöntemi ile yüzey özelliklerinin değiştirilmesi, Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [49] **Möller, W., Parascandola, S., Telbizova, T., Günzel, R., ve Richter. E.,** (2001). Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminum, *Surface and Coating Technology*, **136**, 1-3, 73-79.
- [50] **Okumiya, M., Tsunekawa, Y., Sugiyama, H., Tanaka, Y., Takano, N., ve Tomimoto, M.,** (2005). Surface modification of aluminum using ion nitriding and barrel nitriding, *Surface and Coating Technology*, **200**, 1-4, 35-39.
- [51] **Eliassen, K. M., Christiansen, T. L., ve Somers, A. J.,** (2010). Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys, *Surface Engineering*, **26**, 248-255.
- [52] **Grebmann, T.,** (2007). Fe-C and Fe-N compound layers: growth kinetics and microstructure, Doktora tezi, Stuttgart Üniversitesi, Max-Planck Enstitüsü, Stuttgart.
- [53] **Url-2** <<http://www.springermaterials.com/docs/VSP/summary/lpf-c/00001401.html>> alındığı tarih: 19.09.2014.
- [54] **Biro, A. S.,** (2013). Trends of nitriding processes, *Production Processes and Systems*, **6**, 1, 57-66.
- [55] **Ayodeji, S. P., Abioye, T. E., ve Olanrewaju, S. O.,** (2011). Investigation of surface hardness of steels in cyanide salt bath heat treatment process, *Proceedings of the International Multiconference of Engineers and Computer Scientists (IMECS)*, **2**.
- [56] **Funatani, K.,** (2004). Low-temperature salt bath nitriding of steels, *Metal Science and Heat Treatment*, **46**, 7, 12-17.
- [57] **Özdemir, U., ve Erten, M.,** (2003). Plazma (İyon) nitrürleme yöntemi ve malzeme özellikleri üzerindeki etkisi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, **1**, 2, 41-48.
- [58] **İğdil, M. C., Tosun, M., ve Trabzon, L.,** (2012). Plazma nitrürleme işleminin 316L östenitik paslanmaz çeliğin malzeme özelliklerine mikro ve nano etkisi, *TMMOB MMO Mühendis ve Makine Dergisi*, **53**, 630, 54-68.
- [59] **Maalekian, M.,** (2007). The effects of alloying elements on steels (1), Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation, Graz Teknik Üniversitesi.
- [60] **Winter, K. M.,** (2009). Gaseous nitriding: in theory and in real life, *United Process Controls, Technical Paper*, Heiningen, Almanya.
- [61] **Verhoeven, J. D.,** (1975). *Fundamentals of physical metallurgy*, John Willey & Sons, Iowa Üniversitesi.

- [62] **Reed-Hill, R. E., Abbaschian. R., ve Abbaschian. L.,** (2009). Physical metallurgy principles, **4**.
- [63] **Hosford, W. F.,** (2005). Physical metallurgy, Boca Raton: Taylor & Francis.
- [64] **Mittemeijer, E. J., ve Slycke, J. T.,** (1996). Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres, *Surface Engineering*, **12**, 2, 152-162.
- [65] **Junk, M.,** (1996). Entwicklung eines geregelten drucknitrier prozesses, Bremen Üniversitesi, 126-131.
- [66] **Konecha, R., Nicoletto, G., ve Majerova, V.,** (2006). Structure and fatigue failure analysis of nitrided nodular cast iron, *Metal* 2008, **23**, 1-9.
- [67] **Konecha, R., Konstantova, V., Nicoletto, G., ve Jancovic, P.,** (2008). Defect characterization and fatigue of nitrided nodular cast iron, *Metal* 2008, **13**, 1-8.
- [68] **Neves Penha, R., Morilla, J. C., Vatauvuck, J., ve Canale, L. C. F.,** (2012). Nitriding effect on fatigue resistance of grey and nodular cast irons, *International Heat Treatment and Surface Engineering*, **6**, 1, 33-37.
- [69] **Wang, N., ve Liu, J.,** (2013). Effect of process parameters on gas nitriding of grey cast iron, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2013**, 1-6.
- [70] **Sokolov, O. D., Mannapova, O. V., Kostrzhyts'kyi, A. I., ve Olik, A. P.,** (2006). Enhancemet of the corrosion resistance of gray cast iron by ion nitriding, *Materials Science*, **42**, 6, 849-852.
- [71] **Bil'chenko, A. V., ve Dunaeva, S. A.,** (1975). Characteristics of nitriding of cast irons, *Metal Science and Heat Treatment*, **17**, 12, 1021-1022.
- [72] **ASTM-B117/11** (2011). Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, *American Society for Testing and Materials*, ABD.
- [73] **ASTM-B117/64** (1964). Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing, *American Society for Testing and Materials*, ABD.
- [74] **Czerwiec, T., He, H., Marcos, G., Thiriet, T., Weber, S., ve Michel, H.,** (2009). Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys, *Plasma Processes and Polymers*, **6**, 6-7, 401-409.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Muhammet Emin KONDAKÇI
Doğum Yeri ve Tarihi : Beykoz - 1988
Adres : Beykoz/İSTANBUL
E-Posta : eminkondakci@gmail.com
kondakcim@itu.edu.tr
Lisans : 2011, İstanbul Teknik Üniversitesi,
Kimya-Metalurji Fakültesi,
Metalurji& Malzeme Mühendisliği Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- FordOtosan-ITU santez projesi (STZ-1278 “Yeni Nesil Çevreci Motorlarda Yüksek Termomekanik Yorulma Dayanımlı Silindir Kafa Dizaynı Veri Doğrulama Sistematığının Geliştirilmesi”)

Yayın ve Patent Listesi:

- Hurpekli, M., Yilmaz, R., **Kondakci, E.**, ve Solak, N., (2014). Effects of Ceramic and Diamond Honing on Bore/Liner Surface in View of Oil Retention, SAE Technical Paper, doi:10.4271/2014-01-1660.
- Yilmaz, R., **Kondakci, E.**, ve Solak, N., (2014). Improvement of High Temperature Oxidation and Mechanical Behaviors of High Si – Mo Ductile Iron for Exhaust Manifolds, Sunum, SAE 2014 World Congress & Exhibition, Detroit.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Kondakci, E.**, Yilmaz, R., ve Solak, N., (2014). Improvement on Mechanical and Corrosion Properties of Heavy Duty Compacted Graphite Iron Cylinder Heads by Gas Nitriding, Sunum, SAE 2014 World Congress & Exhibition, Detroit.