



## İÇTEN YANMALI MOTORLARDA ÖSTENİTİK EGZOZ SUPAPLARININ YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA MEKANİZMALARININ TESPİTİ

Fatma BAYATA\*

İstanbul Bilgi Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Aşınma, Supap, Baga, İçten Yanmalı Motor, Östenitik.</i>	<p>Bu çalışmada 21-4N (%21 Cr, %9 Mn ve %3.88 Ni temel bileşenli alaşım) egzoz supap malzemesinin PL12 alaşımlı beyaz temper dökme demir бага malzemesi karşısında yüksek sıcaklıktaki aşınma davranışı incelenmiştir. Egzoz supap-baga ikilisinin aşınma testleri için özel olarak geliştirilmiş bir tribometre kullanılarak 25 °C, 350 °C, 550 °C'de ve 20 N yük altında testler yapılmıştır. Yapısal ve termodinamik analizler ile 21-4N supap - PL12 бага ikilisinin ara yüzeyinde gerçekleşen yüksek sıcaklık aşınma mekanizması literatürde ilk kez incelenmiştir. Aşınma sırasında uygulanan lokal basınç ve sıcaklık artışı ile spinel oksit yapılardan oluşan, aşınmaya karşı koruyucu bir tabakanın 21-4N yüzeyinde oluştuğu görülmüştür. Bu oluşan tribofilm yüksek sıcaklıklarda 21-4N supap malzemesinin PL12 бага karşısında hacimsel aşınma kaybının azalmasına neden olmuştur. Ayrıca sıcaklığa bağlı oluşan/çözülen karbür ve karbonitrür fazları da termodinamik olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile pinin mukavemeti azalırken, 21-4N supap malzemesinin 900°C'ye kadar kararlılık gösteren çökelti fazlarından dolayı mekanik özelliklerini koruduğu ve aşınma direncinin arttırdığı tespit edilmiştir.</p>

## INVESTIGATION OF HIGH TEMPERATURE WEAR MECHANISMS OF AUSTENITIC EXHAUST VALVES IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Keywords	Abstract
<i>Wear, Valve, Valve Seat Insert, Internal Combustion Engine, Austenite.</i>	<p>In this study, high temperature wear behaviour of 21-4N (%21Cr, %9Mn, %3.88 Ni based alloying elements) exhaust valve material against PL12 alloyed white cast iron seat insert material was investigated. The sliding wear tests were conducted at 25°C, 350°C, 550°C and under 20N load using a high temperature tribometer which was designed for the wear tests of valve-seat insert couples. By means of structural and thermodynamic analysis, the high temperature wear mechanism that takes place at the interface of 21-4N-PL12 was investigated for the first time. It was determined that the spinel oxide structures formed a tribolayer on the surface 21-4N by the effects of local pressure and high temperature during the sliding. This causes a decrease in volumetric wear loss of 21-4N against PL12 at high temperatures. Additionally, the formed carbide and nitride phases were calculated thermodynamically. While the strength of pin decreases with increasing temperature, 21-4N maintains its mechanical properties and wear resistance increases since the precipitate phases are stable up to 900° C.</p>

### Alıntı / Cite

Bayata, F., (2021). İçten Yanmalı Motorlarda Östenitik Egzoz Supaplarının Yüksek Sıcaklık Aşınma Mekanizmalarının Tespiti, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 9(1), 255-264.

### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

F. Bayata, 0000-0003-4129-8838

### Makale Süreci / Article Process

<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b>	25.07.2020
<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b>	12.03.2021
<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b>	12.03.2021
<b>Yayın Tarihi / Published Date</b>	30.03.2021

\* İlgili yazar / Corresponding author: fatma.bayata@bilgi.edu.tr, +90-212-311-7274

## 1. Giriş (Introduction)

Günümüzde motor teknolojileri geliştikçe egzoz subapları ve bagalar (supap yatakları) daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine maruz kalmaktadır (Pierce vd., 2019; Kim vd., 2001). Bu zorlu koşullarda çalışan ve bunun yanı sıra korozif egzoz emisyonlarına maruz kalan supap bileşenleri (supap ve бага) mekanik özelliklerini kaybederek hasara uğramaktadır (Khan vd., 2018). Supap bileşenlerine etki eden en önemli yüklemeye kayma aşınmasıdır (sliding wear). Yanma prosesi sırasında oluşan basınçtan dolayı supap, бага üzerinde kayma hareketi yapmakta ve dolayısıyla kontak yüzeylerde aşınma meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklığın da etkisiyle aşınma kayıpları önemli miktarda artmaktadır (Ootani vd.,1995; Slatter vd.,2009). Aşınan supap ve бага, yanma odasını iyi ve güvenli bir şekilde kapatamayacağı için motor performansının düşmesine neden olabilmektedir (Ramalho vd.,2009). Bu noktada egzoz supap ve бага malzemelerinin yüksek sıcaklıktaki aşınma dirençleri motor performansı açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca literatürdeki çalışmalar doğru ve uyumlu supap бага malzemesi seçimi yapmanın aşınma mekanizmaları üzerinde önemli etkileri olduğunu altını çizmektedir (Zhang vd.,2012). Uzun ömürlü supap bileşenleri için yüksek sıcaklıkta aşınma direnci yüksek, yeterli mukavemet ve sertlik değerine sahip, tekrarlı yüklere dayanıklı, korozyon direnci yüksek, kolay şekillendirilebilen ve maliyeti çok yüksek olmayan malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Kesavan vd., 2016; Mascarenhas vd.,2015).

21-4N, östenitik supap malzemeleri arasında önemli bir yere sahiptir. Malzemenin içerdiği %21 Cr sayesinde oksidasyon dayanımı yüksektir. İlave %9 Mn ve %3.88 Ni sayesinde ise östenitik matrisi kararlıdır. Yapı içerdiği azot sayesinde çökelti fazlarını stabilize etmektedir. Bu sayede malzeme, mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmektedir. Ayrıca sürünme, çekme, akma mukavemetleri ve oksidasyon direnci de yüksektir (Chin vd.,2005; Li vd., 2019; Zheng,2019).Tüm bu özelliklerinden dolayı popüler bir supap malzemesi haline gelen 21-4N'in PL12 бага malzemesi karşısında yüksek sıcaklık aşınma davranışı konusunda literatürde sınırlı sayıda bilgi bulunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, 21-4N supap malzemesinin endüstriyel olarak yaygın kullanılan PL12 dökme demir бага karşısında 25 °C, 350 °C ve 550 °C'deki sıcaklıklarda gösterdiği aşınma direnci ölçülmüştür. Klasik tribometre testlerinde uygulanan yükün yüksek sıcaklıklarda nispeten düşük olması бага-supap çiftinin aşınma davranışlarını yeterli düzeyde temsil edememektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında supap-baga ikili sistemlerin yüksek sıcaklık aşınma testlerini gerçekleştirmek amacıyla tasarlanmış bir tribometre kullanılmıştır. Yapılan aşınma testleri sonrası, yapısal ve termodinamik analizler gerçekleştirilerek 21-4N supap - PL12 alaşımli beyaz temper dökme demir бага çifti arasındaki yüksek sıcaklık aşınma mekanizması tespit edilmiştir.

## 2. Malzeme ve Yöntem (Material and Method)

Çalışmada kullanılan 21-4N egzoz supap ve PL12 dökme demir baganın kompozisyonları Tablo 1'de sunulmuştur. Bagadan işlenmiş pin ve supaptan üretilmiş disk ikilisi testlerde kullanılmıştır. 21-4N egzoz supap malzemesi 22.5 mm çapında ve 7 mm kalınlığında diskler halinde supap malzemesinden hazırlanmıştır. Pinler ise 15 mm uzunluğunda ve kontak ucu 4.05 mm çapında yarım küre olacak şekilde PL12 alaşımli beyaz temper dökme demir bagadan torna ve frezede işlenmiştir. Disk numunelerin yüzeyleri otomatik zımparalama-parlatma cihazı (Buehler) ile hazırlanmıştır. Zımparalama aşamasında kademeli olarak SiC zımpara kağıtlarının tane boyutu 2000'e çıkarılmıştır, parlatma sırasında ise sırasıyla 3 µm, 1 µm ve 0.25 µm elmas partikül içeren solüsyon kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri testten önce etil alkol ve aseton ile temizlenmiştir.

**Tablo 1.** Aşınma testlerinde kullanılan egzoz supap ve bagaların kompozisyonel dağılımı (The chemical compositions of exhaust valve and seat insert alloys used in sliding tests)

Alloy	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	N	Fe
21-4N	3.88	21	-	9	0.22	0.53	0.40	Bal.
PL12	-	12.2	2.0	0.5	1.2	2.4	-	Bal.

Supap-baga ikilisinin yüksek sıcaklık aşınma testlerini gerçekleştirmek üzere Kanada Windsor Üniversitesi'ndeki Tribometre test cihazı kullanılmıştır. Cihaz, motor egzoz supap-baga ara yüzeyinde yanma prosesi sırasında yüksek basınç ve sıcaklıktan dolayı oluşan aşınmayı incelemek için özel tasarlanıp üretilmiştir. Bir fırın ünitesi ile entegre şekilde çalışan bu yüksek sıcaklık tribometresi, 1200°C'ye kadar olan ölçümler için kullanılabilir. Numuneler test sıcaklığına 10° C / dakika ısıtma hızı ile getirilmiştir ve numuneler testten önce 20 dakika sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Kullanılan tribometrenin yük kapasitesi 300 N'dır. Ölçüm sisteminde bir adet lazer pozisyon sensörü kullanılmıştır. Sensör, tribometre shaftının pozisyonundaki değişimi 15 mm hareket mesafesinde % 0,05 hassasiyet ile ölçebilmektedir. Ölçüm frekansı 50 kHz'dir.

Bu çalışma kapsamında, 21-4N egzoz supap malzemesi 25 °C, 350 °C, ve 550 °C'deki sıcaklıklarda PL12 dökme demir pin karşısında 20 N yük altında aşınma testine tabi tutulmuştur. Yüklemler ±1% tekrarlanabilirlikle

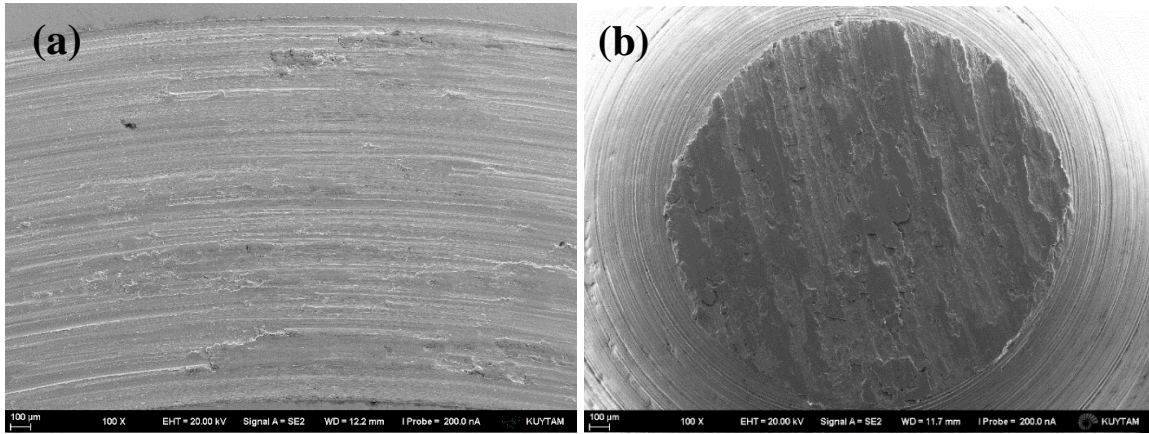
uygulanmıştır. Testler iki tekrarlı yapılmıştır ve testler sırasında lineer hız 150,72 mm/sn ve kayma mesafesi 180 m olarak sabitlenmiştir. Testler hava ortamında gerçekleşmiştir.

Disk ve pin üzerindeki aşınma izleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)(Model:ZEISS Ultra Plus) altında incelenmiş ve kompozisyonel analizler Enerji Dağılım Spektrometre (SEM-EDX) ile yapılmıştır. Optik Profilometre (Wyko NT-1100) ile aşınma izleri incelenmiş ve hacimsel aşınma kayıpları hesaplanmıştır. Her aşınma testi sonrası disk ve pin yüzeylerinde oluşan oksit yapıları Mikro Raman Spektrometresi (Horiba) ile incelenmiştir. Buna ilaveten, disk malzemesi üzerinde oluşan doğal oksitler de karakterize edilmiştir. Termodinamik analizler ise Thermocalc Yazılımının (2020-a) süper alaşım kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

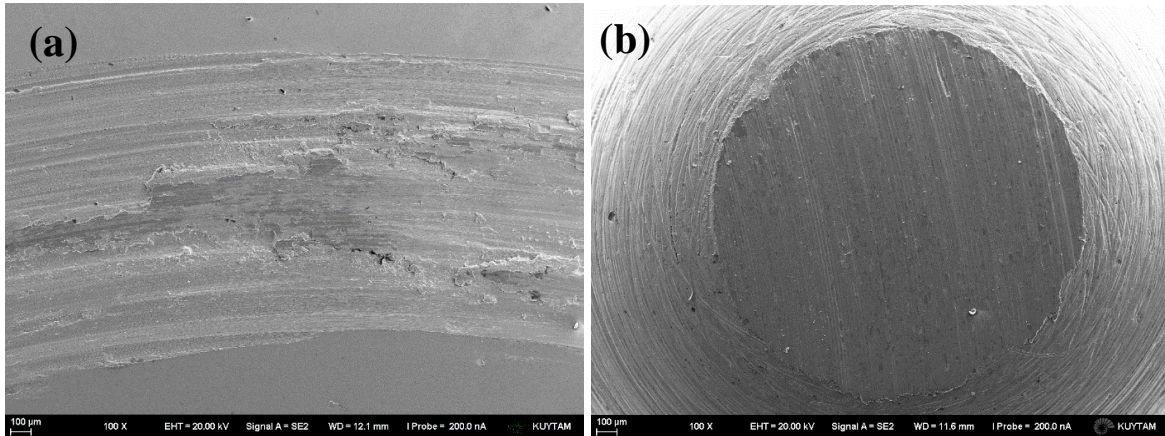
### 3.Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

#### 3.1. Aşınma Testleri (Siding Wear Tests)

Şekil 1a ve 1b'de sırasıyla 25 °C'de ve 20 N yük altında yapılan aşınma testi sonrası disk üzerinde oluşan aşınma izine ve pin kontak yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 25 °C'de geniş bir aşınma izi olduğu ve bu aşınma izi içerisinde derin çiziklerin meydana geldiği görülmektedir. Pin kontak yüzeyindeki aşınma ise düşük seviyededir ve yüzeyine diskten geldiği düşünülen partiküllerin (debrislerin) yapıştığı gözlemlenmiştir. Disk üzerindeki aşınma izi bölgesinde de yüzeye yapışmış debrislere rastlanmıştır. Test sıcaklığı 350 °C'ye çıkartıldığında ise, disk aşınma izi içerisinde derin çiziklerin kaybolduğu görülmüştür (Şekil 2.a). Pin kontak yüzeyinde ise çizikler derinleşmeye başlamıştır (Şekil 2.b). 550 °C'deki test sonrasında ise, sırasıyla Şekil 3a ve 3b'de görüldüğü üzere disk üzerindeki aşınma oldukça azalırken, pin yüzeyinde yine derin aşınma izleri görülmüştür. Ayrıca aşınma sonucu ortaya çıkan debrisler diskteki aşınma izi üzerine büyük ölçüde sıvanmıştır.



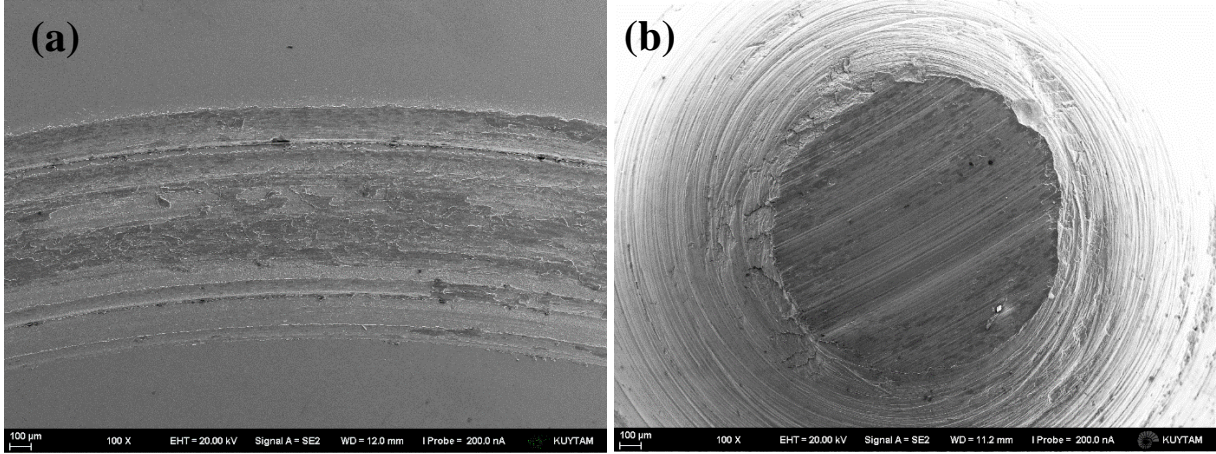
**Şekil 1.** 25 °C'de gerçekleştirilen test sonrası aşınan yüzeylerin SEM görüntüleri (a) 21-4N egzoz supap malzemesi (b) PL12 dökme demir baga malzemesi (SEM images of the worn surfaces after sliding test conducted at 25 °C (a) 21-4N exhaust valve material (disc) (b) PL12 cast iron seat insert material (pin))



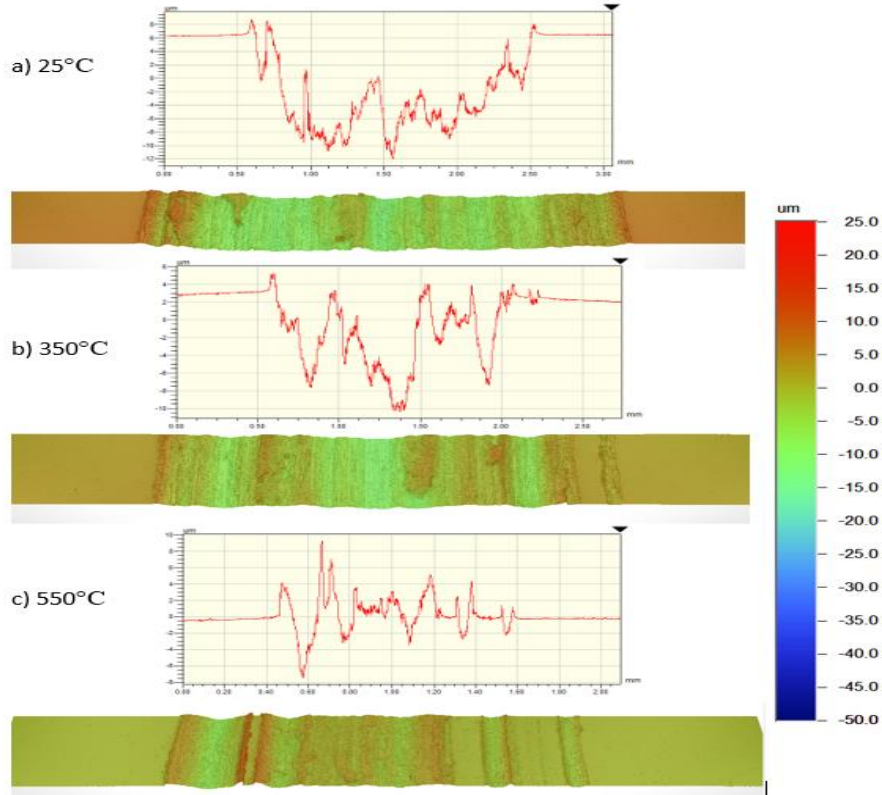
**Şekil 2.** 350 °C'de gerçekleştirilen test sonrası aşınan yüzeylerin SEM görüntüleri (a) 21-4N egzoz supap malzemesi (b) PL12 dökme demir baga malzemesi (SEM images of the worn surfaces after sliding test conducted at 350 °C (a) 21-4N exhaust valve material (b) PL12 cast iron seat insert material)

Testler tamamlandıktan sonra disk ve pin yüzeylerinde oluşan aşınma izleri optik profilometre altında incelenmiştir. Optik profilometre analizleri sırasında, aşınma izi üzerindeki 6 farklı bölgeden veri alınmıştır.

Aşınma izlerinden alınan 2 ve 3 boyutlu (2D ve 3D) profilometre sonuçları Şekil 4'te sunulmuştur. 25 °C'deki test sonrası aşınma izi derinliği 18.3 µm olarak kaydedilmiştir, bu değer 21-4N supap malzemesi için maksimum aşınma derinliği olarak belirlenmiştir. Test sıcaklığı 350 °C'ye çıkartıldığında ise aşınma izindeki derin çizikler azalmaya başlamış ve en yüksek derinlik 12.4 µm olarak tespit edilmiştir. 550 °C'de ise çok iyi bir iyileşme gözlenerek aşınma izi 6.9 µm derinliğe inmiştir.

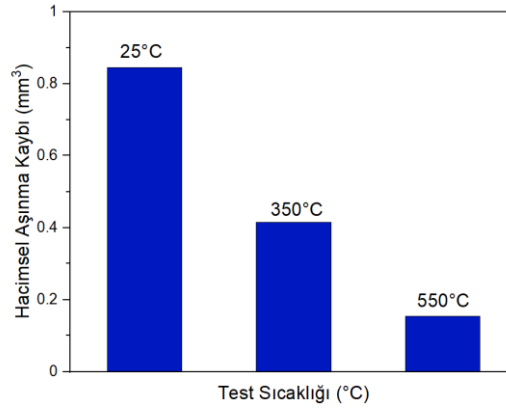


Şekil 3. 550 °C'de gerçekleştirilen test sonrası aşınan yüzeylerin SEM görüntüleri (a) 21-4N egzoz supap malzemesi (b) PL12 dökme demir бага malzemesi (SEM images of the worn surfaces after sliding test conducted at 550 °C (a) 21-4N exhaust valve material (b) PL12 cast iron seat insert material)



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aşınma testleri sonrası 21-4N disk yüzeyinde oluşan aşınma izlerinden alınan 2D ve 3D optik profilometre görüntüleri a) 25 °C b) 350 °C c) 550 °C (2D and 3-D surface profilometry images of wear tracks formed on the surface of 21-4N after sliding tests performed at different temperatures (a) 25°C, (b)350°C, (c) 550°)

Optik profilometre sonuçları kullanılarak hesaplanan 21-4N diskteki hacimsel aşınma kaybının test sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 5'te verilmiştir. En yüksek aşınma kaybı 0.845mm<sup>3</sup> olarak 25 °C'deki test sonucunda kaydedilmiştir. Sıcaklık 350 °C'ye çıkartıldığında aşınmanın önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir ve hacimsel aşınma kaybı 25 °C'dekine kıyasla yarıya (0.415 mm<sup>3</sup>) düşmüştür. 550 °C'de hesaplanan değer 0.154 mm<sup>3</sup>'dür ve tüm sıcaklıklar arasında en düşük hacimsel aşınma kaybıdır.



**Şekil 5.** 21-4N diskteki hacimsel aşınma kaybının test sıcaklığına bağlı değişimi (The variation of volumetric wear loss in 21-4N disc as a function of test temperature)

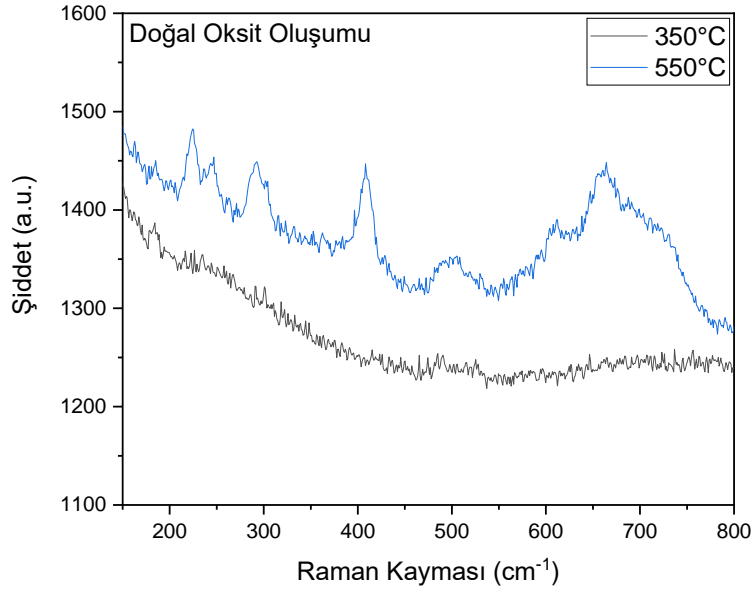
### 3.2. Yapısal-Termodinamik Analizler ve Yapının Aşınma Mekanizması Üzerindeki Etkileri (Structural-Thermodynamic Analysis and the Effects of Structure on Wear Mechanism)

21-4N disk ve PL12 dökme demir pin yüzeylerinde 350 °C ve 550 °C'de gerçekleştirilen aşınma testleri sonrası oluşan oksit yapıları Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Ayrıca, 21-4N supap malzemesi aşınma testi uygulanmadan, aynı sıcaklıklarda oksidasyona maruz bırakılmış ve sonrasında yüzeyinde oluşan doğal oksitler Raman analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 6'da öncelikle aşınma testi uygulanmamış olan 21-4N üzerinde 350 °C ve 550 °C'de oluşan oksit yapılarının gösterildiği Raman spektrası verilmiştir. 350 °C'de yüzeyde herhangi bir oksit yapısı oluşmamıştır. 550 °C'den itibaren oksit pikleri görülmeye başlanmıştır. Raman spektrasında 225 cm<sup>-1</sup>, 246 cm<sup>-1</sup>, 297 cm<sup>-1</sup>, 410 cm<sup>-1</sup>, 502 cm<sup>-1</sup> ve 610 cm<sup>-1</sup>'daki pikler hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yapısına aittir ve bu pik pozisyonları literatürde verilen hematit pik pozisyonları ile de örtüşmektedir (Faria vd.,1997). Yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlı fazın hematit olmasından dolayı bu yapının oluşumu beklenen bir durumdur. 630cm<sup>-1</sup> - 700cm<sup>-1</sup> aralığında ise geniş bir geometriye sahip bir pik görülmüştür. Bu pik, yapıda spinel katı eriyik (Mn,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşumunu işaret etmektedir. Normalde saf demirde 200 °C civarında spinel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit) yapısının oluşması ve artan sıcaklık ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksit yapısının tamamen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) yapısına dönüşmesi beklenmektedir. Ancak demirin içerisindeki alaşım elementlerinin etkisi ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel yapısı katı eriyik oluşturarak yüksek sıcaklıklarda kararlılığını arttırmıştır. Pikin asimetrik ve geniş karakteri ise (Mn,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel katı eriyik varlığını ayrıca desteklemektedir (Ristic vd.,2013). Özellikle bu çalışmada kullanılan malzemeler için yüksek sıcaklık ve alaşım etkilerine bağlı olarak 650 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> arasında spinel yapıların oluşumu gerçekleşebilmektedir (Kim vd.,2014; D'Ippolito vd., 2015; Farrow vd.,1980; Hosterman vd.,2011; Ahlawat vd.,2011; Wang vd.,2003). Spekrada 665 cm<sup>-1</sup> civarında bir pikin belirginleştiği de dikkat çekmektedir. Bu konumda, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olmak üzere iki farklı spinel bileşiğinin karakteristik pik pozisyonları bulunmaktadır. FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinin 670 cm<sup>-1</sup> civarında (D'Ippolito vd., 2015; Hosterman vd.,2011), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannite) spinelinin ise 660 cm<sup>-1</sup> civarındaki karakteristik piki bu pozisyon ile örtüşmektedir (Silva vd.,2013; Ristic vd.,2013; Julien vd.,2004). Yüksek Cr içeriği Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içerisinde Cr'un çözünerek yüksek sıcaklıklarda yapı içerisinde bir miktar FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün stabilize olmasını sağlamıştır (Faria vd.,1997; D'Ippolito vd., 2015). Bunun yanısıra, yapı içerisindeki Mn ilk oksitlenecek bileşendir. Serbest enerjisi diğer oksitlere göre daha negatiftir. Bu nedenle selektif Mn oksidasyonu gözlenebilir. Literatüre göre (Choi vd., 2019) bu malzeme yüksek sıcaklıkta oksitlendiği zaman yüzeyde Mn içeriği zengin bir oksit oluşur ve Mn içeriğince fakir bir çelik kalır. Bunun yanısıra yüksek miktardaki demirin de oksidi yapıda yer alır. Malzemede %21 Cr varlığı nedeniyle bir miktar da Cr oksit katı eriyiğe karışır. Bu spinel yapılar ilaveten, spinel pikin sağ tarafına doğru genişleyerek ikinci bir pik oluşturmaya başlayacağı anlaşılmaktadır. 700 cm<sup>-1</sup> civarındaki bu pik yapıda çok az miktarda NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinin de oluştuğunu göstermektedir (Kim vd.,2014; Kim vd.,2005; Ahlawat vd.,2011; Hosterman vd.,2011). Genel olarak pik pozisyonu, şiddeti ve geometrisi değerlendirildiğinde, 21-4N 550 °C'de doğal oksidasyona maruz bırakıldığında ağırlıklı olarak malzemede spinel katı eriyik (Mn,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşumu tespit edilmiştir.

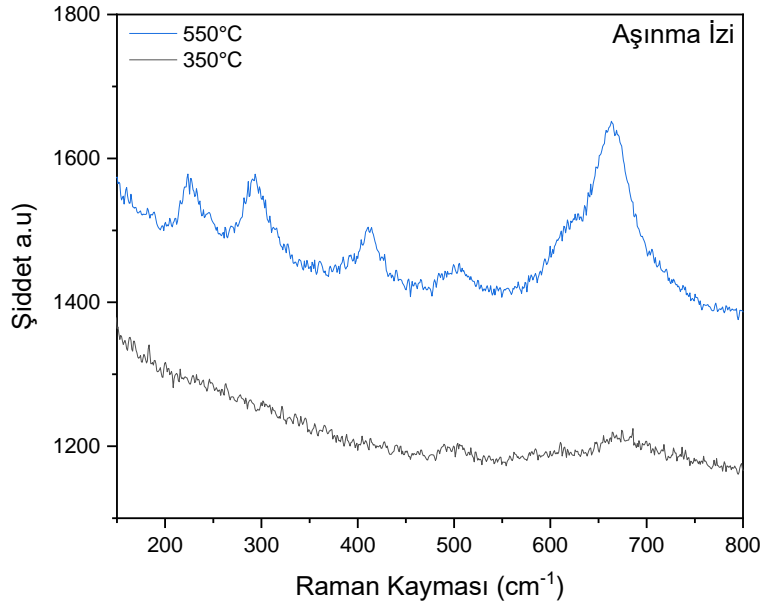
Aşınma izinin olduğu bölgede ise, 665 cm<sup>-1</sup> civarındaki spinel pikin daha düşük sıcaklıkta oluştuğu görülmüştür. Şekil 7'de görüldüğü üzere, 350 °C'de oluşan geniş pik geometrisi farklı stokiyometrelerde (Mn,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel yapıların varlığını desteklemektedir. Aşınma izi bölgesinde spinel yapıların oluşumu oransal olarak daha fazla olduğu görülmüştür. 550 °C' de ise, 665 cm<sup>-1</sup> civarındaki spinel pikin güçlendiği dikkat çekmektedir. Spinel pik şiddetinin artmasında, aşınma testi sırasında yüzeye uygulanan lokal basıncın ve disk-pin etkileşimi sırasında pinden diske malzeme transferinin etkisi vardır. Aşınan pin yüzeyinden disk yüzeyine malzeme transferi gerçekleştiği SEM resimlerinde de görülmektedir. Sıcaklık artışı ile disk aşınma izi üzerinde biriken debris miktarının arttığı da profilometre sonuçlarından net bir şekilde görülmektedir. %12 Cr içeren pinden gelen ilave

Cr elementinin, aşınan disk yüzeyinde  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel oranını arttırdığı düşünülmektedir. Kristalizasyonun da aşınan bölgede arttığı pikin keskinleşen geometrisinden anlaşılmaktadır.

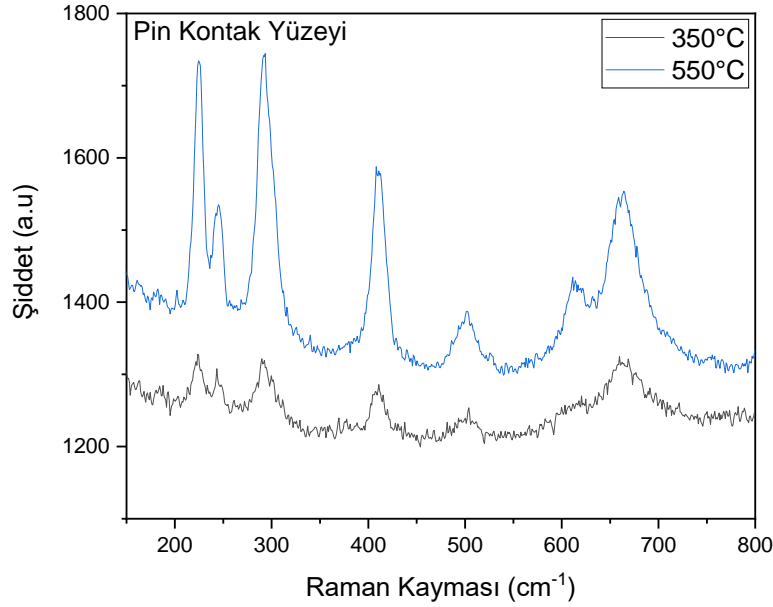
Pin kontak yüzeylerinde oluşan oksitler de Raman Spektroskopisinde incelenmiştir (Şekil 8). 350 °C'de spektrada hafif şiddette hematit pikleri ve spinel pikleri belirmiştir. Disk malzemesine kıyasla PL12 dökme demir pinde daha düşük miktarda Cr bulunmaktadır. Bu sebeple diskte 350 °C' de herhangi bir doğal oksit oluşumu tespit edilmezken, pin yüzeyinde oksitlenme başlamıştır. 550 °C' de bu pik pozisyonları daha net olarak spektrada belirmiştir. 223  $\text{cm}^{-1}$ , 242  $\text{cm}^{-1}$ , 292  $\text{cm}^{-1}$ , 407  $\text{cm}^{-1}$ , 499  $\text{cm}^{-1}$ , 610  $\text{cm}^{-1}$  da hematit pikleri ve 665  $\text{cm}^{-1}$  civarında karakteristik spinel piki görülmüştür. Buradaki spinel pikin  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca spinel ve hematit piklerinin daha keskin geometrisi kristalizasyonun da yüksek olduğunu göstermektedir.



**Şekil 6.** 21-4N supap malzemesinin (aşınma testi uygulanmamış) 350 °C ve 550 °C'deki oksidasyonundan sonra yüzeyinden alınan Raman spektrası (The Raman Spektra taken from the surface of 21-4N valve material (not subjected to sliding test) after the oxidation process conducted at 350 °C and 550 °C)



**Şekil 7.** 350 °C ve 550 °C'de aşınma testleri uygulandıktan sonra 21-4N supap malzemesi üzerinde oluşan aşınma izinden alınan Raman spektrası (The Raman Spektra taken from the wear track of 21-4N valve material after sliding tests conducted at 350 °C and 550 °C)

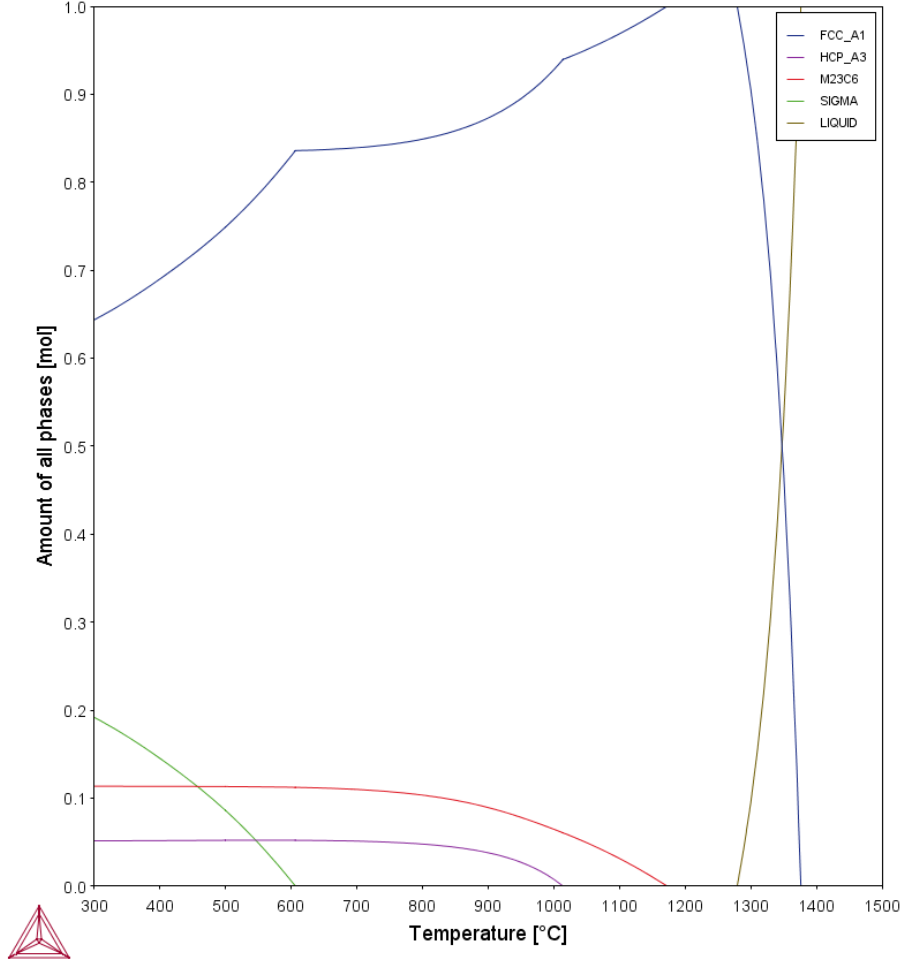


**Şekil 8.** 350 °C ve 550 °C aşınma testlerinde kullanılan PL12 dökme demir бага malzemesinin kontak yüzeyinden alınan Raman spektrası (The Raman Spektra taken from the contact surface of PL12 cast iron seat insert material after sliding tests conducted at 350 °C and 550 °C)

Yapılan SEM, Profilometre ve Raman Analizleri neticesinde, spinel oksitlerin aşınma mekanizmasında önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Spinel oksitler, aşınma sırasında oluşan lokal basınç altında ve yüksek sıcaklıkta kompakt bir oksit tabakasının oluşumunu desteklemektedir. Bu kompakt oksit, aşınma sırasında oluşan lokal basınç ve yüksek sıcaklık etkisi ile debrislerin tribosinterlenmesi sonucu yüzeyde olduğu gözlenmiştir. Tribosinterlenme sırasında küçük boyuttaki oksitlenmiş veya kısmen oksitlenmiş metal debrislerin arasında güçlü yapışma sağlandığı için bu partiküller birleşerek kompakt bir oksit yapısı oluşturmuştur. Bu kompakt oksitlerin veya filminin oluşumu literatürdeki çeşitli çalışmalarda da yer almaktadır ve yapılar 'glaze' veya 'glaze katmanı' olarak adlandırılmaktadır (Pearson vd.,2013; Kato vd.,2007; Jiang vd.,1998; Rybiak vd.,2010). Bu yapılar disk ile pin ara yüzeyinde üçüncü bir yapı olarak destek elemanı (yastık) olarak işlev görerek sürtünmeyi ve dolayısıyla aşınmayı azaltmaya yardımcı olduğu söylenmektedir (Rybiak vd.,2010; Pearson vd.,2013; Stott vd.,1985; Stott ve Wood, 1978; Inman,2003). Bu çalışmada kullanılan supap ve бага malzemelerinin içerisindeki Cr ve Mn ilaveleri spinel  $Fe_3O_4$ 'ün yüksek sıcaklıklarda da kararlı kalmasını imkan sağlamıştır. Sıcaklık artışıyla,  $Fe_3O_4$  yapısı spinel katı eriyik  $(Fe,Mn,Cr)_3O_4$  oluşturarak yapıda  $Fe_2O_3$  ile beraber bulunduğu Raman analizlerinde de tespit edilmiştir. Oluşan oksit yapıların mekanik özellikleri literatürden araştırıldığında,  $Fe_2O_3$  yapısının spinel  $Fe_3O_4$  yapısına kıyasla daha sert ve abrasif karakterde olduğu ve spinel  $Fe_3O_4$  yapısının  $Fe_2O_3$ 'e kıyasla sürtünmeyi ve aşınmayı daha etkin bir şekilde azalttığı ifade edilmektedir (Chin vd.,2005; Rybiak vd.,2010). Bu çalışmada oluşan spinel oksitlerin yapısı ve özellikleri ise  $Fe_3O_4$  ile çok benzerdir (Hosterman, 2011). Aşınma testi sırasında uygulanan kısmi basınç ve yüksek sıcaklık etkisiyle oluşan spinel oksit debrisler tribosinterlenerek aşınan yüzeylerde kompakt oksit yapıları oluşturmuştur. Aşınan bölgenin yüzeyini kaplayan bu spinel karakterdeki oksit filmi yumuşak, nispeten daha pürüzsüz olduğu için, aşınma sırasında yağlayıcı bir yüzey sağlayarak tribofilm gibi davrandığı ve aşınma rejimini değiştirerek daha az hacimsel aşınma kayıplarına neden olduğu tespit edilmiştir. 21-4N supap malzemesinde düşük sıcaklıklarda bu tribofilmin oluşumu henüz gerçekleşmediği için düşük sıcaklık aşınma testlerinde yüksek oranda hacimsel aşınma kayıpları olmuştur. 550 °C'deki sıcaklıklarda yapılan aşınma testlerinde ise spinel oksit yapılarının kararlılığının artması ile birlikte bu tribofilmin oluşumu desteklenmiştir. 550 °C'de bu tribofilm 21-4N supap malzemesi üzerinde oluşan aşınma izini büyük ölçüde kaplamaya başlamıştır. Aşınma izi üzerinde spinel oksit tribofilmi oluşumu ile beraber, 550 °C'deki aşınma testinde hacimsel aşınma kayıplarında ciddi miktarda azalma tespit edilmiştir.

Yapılan termodinamik analizler ise, östenitik bir paslanmaz çelik olan 21-4N supap malzemesinde oda sıcaklığı ile ergime sıcaklığı arasında beklendiği gibi hakim fazın  $\gamma$ -fcc östenit olduğunu göstermiştir (Şekil 9). Hesaplanan diyagrama göre sıvı faz oluşumu 1280°C'den itibaren başlamış, 1375 °C'de malzeme tamamen ergimektedir. Sıcaklık ile  $\gamma$  östenit fazı içerisindeki HCP, sigma ve  $M_{23}C_6$  çökelti fazlarının miktarı ise değişmektedir. Sigma fazı 600°C üzerinde tamamen çözeltilmeye geçmektedir.  $M_{23}C_6$  fazı 1000°C'ye, HCP fazı ise 1150°C'ye kadar kararlıdır. Sigma fazının uyumlu (coherent) bir intermetalik çökelti oluşturmasından dolayı çözeltilmeye geçişinin malzemenin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olmamaktadır. Diyagrama göre malzemenin mekanik özelliklerini 900°C'ye kadar koruması ve bu sıcaklığın üzerinde  $M_{23}C_6$  ve HCP fazlarının çözeltilmeye başlaması beklenmektedir. Hesaplanan faz diyagramı ile aşınma davranışı arasında da doğrudan bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Malzemenin sahip olduğu yüksek çökelti fazlarından dolayı 25 °C ve 350 °C'de 21-4N mukavemetinin

ve aşınma dayanımının yüksek olması beklenmektedir. Diğer taraftan бага malzemesi ve aynı zamanda karşıt pin olan PL12 alaşımlı beyaz temper dökme demirin ise mekanik özellikleri/aşınma dayanımı 25 °C'de 21-4N malzemeye kıyasla çok daha yüksektir. Dolayısıyla 25 °C'de disk üzerinde yüksek bir aşınma gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla belirtildiği gibi sigma fazının miktarı azalmaktadır. Azalan çökeltiler ile mekanik özelliklerin zayıflaması beklenmektedir. Ancak burada matris ile uyumlu (coherent) bir çökelti olan sigma fazının miktarının azalması mekanik özellikleri önemli ölçüde değiştirmemiştir. 21-4N malzemede mukavemet üzerinde esas etkili fazlar, HCP ve  $M_{23}C_6$  karbür, karbonitrür çökeltileridir. Bu fazlar en az 900 °C'ye kadar kararlılıklarını korudukları için mukavemette bir düşüş olmamıştır. PL12 бага malzemesinin ise sıcaklıkla mekanik özellikleri nispeten hızlı düşmektedir. Dolayısıyla artan sıcaklıkla Şekil 5'de görüldüğü gibi 21-4N diskte hacimsel aşınma kaybı azalmaktadır. Sonuç olarak, 21-4N disk üzerinde oluşan spinel yapıdaki aşınmaya karşı koruyucu oksit tabakasının yanısıra yapıda oluşan karbür ve karbonitrürlerin 21-4N supap malzemesinin yüksek sıcaklık aşınma dayanımına olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 9. 21-4N Supap malzemesi için hesaplanan faz denge diyagramı (The calculated phase diagram for 21-4N valve material)

#### 4. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada 21-4N egzoz supap malzemesi PL12 dökme demir бага malzemesi karşısında yüksek sıcaklık tribometre cihazı kullanılarak aşınma testlerine maruz bırakılmıştır. Testler 25 °C, 350 °C ve 550 °C'de 20 N altında gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonrası supap ve бага malzemesi üzerinde oluşan aşınma izleri detaylı olarak incelenmiştir. Optik profilometre analizleri sonucu aşınma izlerinin derinliği ve hacimsel aşınma kayıpları hesaplanmıştır. 25 °C'de 21-4N supap malzemesinde aşınma hızının çok yüksek olduğu ve sıcaklık artışı ile aşınma direncinin arttığı tespit edilmiştir. En düşük aşınma kayıpları 550 °C'de kaydedilmiştir. 21-4N egzoz supapı-PL12 dökme demir бага ikilisinin arayüzeyinde gerçekleşen aşınma mekanizması yapısal ve termodinamik analizler ile incelenmiştir. Raman ve SEM analizleri sonuçlarına göre, alaşım elementlerinin etkisi ile spinel oksit yapılarının oluştuğu ve bu yapıların sıcaklık artışı ile beraber kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Bu spinel oksit yapıların aşınma mekanizmasının kontrolünde önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir. Aşınma testi sırasında oluşan spinel debrisler lokal basınç ve sıcaklık etkisi ile tribosinterlenerek aşınan disk yüzeyinde aşınmaya karşı koruyucu



kompakt bir oksit tabakası oluşturmuştur. Bu koruyucu tribofilm, supap ile бага arasında yağlayıcı bir destek katmanı gibi işlev görerek aşınmayı azaltmıştır. Termodinamik analiz sonuçları ile de aşınma davranışı arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmüştür. 900 °C'ye kadar yapıdaki çökelti fazlarından dolayı 21-4N supap malzemesinin mukavemetini koruduğu tespit edilmiştir. PL12 dökme demir бага malzemesinde ise, yapısındaki çökeltiler artan sıcaklıkla çözeltiye geçmekte ve mukavemetinde düşüşe neden olmaktadır. Sonuç olarak artan sıcaklıkla 21-4N supap malzemesinin PL12 бага malzemesine karşı aşınma direnci yapıda oluşan çökelti fazlarından ve spinel oksit koruyucu/yağlayıcı film oluşumundan dolayı artmıştır.

### **Teşekkür (Acknowledgement):**

Laboratuvar çalışmaları ve testler Kanada Windsor Üniversitesi'nde (Mechanical&Automotive&Materials Engineering Department) yapılmıştır. Yazar vermiş oldukları desteklerden dolayı Üniversiteye ve Prof.Dr. Ahmet Alpas'a teşekkür eder.

### **Çıkar Çatışması (Conflict of Interest):**

Yazar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the author.

### **Kaynaklar (References)**

- Ahlawat, A., Sathe, V.G., Reddy, V.R., Gupta, A., Mossbauer, 2011. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method, 323, 2049-2054.
- Chin K.J., Zaidi, H., Mathi, T., 2005. Wear, Oxide film formation in magnetized sliding steel/steel contact—analysis of the contact stress field and film failure mode, 259, 477-481.
- Choi, J., Seok, C.S., Park, S., Kim, G., 2019. Journal of Materials Research and Technology, Effect of high-temperature degradation on microstructure evolution and mechanical properties of austenitic heat-resistant steel, 8, (2), 2011-2020.
- D'Ippolito, V., Andreozzi, G.B., Bersani, D., Lottici, P. P., 2015. Journal of Raman Spectroscopy, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, 46, 1255-1264.
- Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T., 1997. Journal of Raman Spectroscopy, Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides, 28, 873-878.
- Farrow, R.L., Benner, R.E., Nagelberg, A.S., Mattern, P.L., 1980. Thin Solid Films, Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy, 73, 353-358.
- Hosterman, B.D., 2011. PhD thesis, Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides.
- Inman, I.A., 2003. PhD. Thesis, Compacted oxide layer formation under conditions of limited debris retention at the wear interface during high temperature sliding wear of superalloys.
- Jiang, J., Stott, F.H., Stack, M.M., 1998. Tribol. Int., The role of tribo-particulates in dry sliding wear, 31, 245-256.
- Julien, C.M., Massot, M., Poinsignon, C., 2004. Spectrochimica Acta Part A, Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures 60, 689-700.
- Kato, H., Komai, K., 2007. Wear, Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces, 262, 36-41.
- Kesavan, D., Done, V., Sridhar, M.R., Billig, R., Nelias, D., 2016. Tribology International, High temperature fretting wear prediction of exhaust valve material, 100, 280-286.
- Khan, M.I., Khan, M.A., Shakoor, A. A., 2018. Engineering Failure Analysis, failure analysis of the exhaust valve from a heavy duty natural gas engine, 85, 77-88.
- Kim, D.K., Kim, D.Y., Ryu, S.H., Kim, D.J., 2001. Journal of Materials Processing Technology, Application of nimonic 80A to the hot forging of an exhaust valve head, 103, 148-152.
- Kim, J. H., Hwang, Il S., 2005. Nuclear Engineering and Design, Development of an in situ Raman spectroscopic system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water, 235, 1029-1040.
- Kim, J., Choi, K.J., Bahn, C.B., Kim, J. H., 2014. Journal of Nuclear Materials, In situ Raman spectroscopic analysis of surface oxide films on Ni-base alloy/low alloy steel dissimilar metal weld interfaces in high-temperature water, 449, 181-187.
- Li, W., Yu, M., Li, J., Zhang, G., Wang, S., 2009. Materials and Design, Characterizations of 21-4N to 4Cr9Si<sub>2</sub> stainless steel dissimilar joint bonded by electric-resistance-heat-aided friction welding, 30, 4230-4235.
- Li, Y., Ji, H., Cai, Z., Tang, X., Li, Y., Liu, J., 2019. Materials, Comparative study on constitutive models for 21-4N heat resistant steel during high temperature deformation, 12, 1893.
- Mascarenhas, L. A.B., Gomes, J.O., Beal, V.E., Portela, A.T., Ferreira, C.V., Barbosa, C.A., 2015. Wear, Design and operation of a high temperature wear test apparatus for automotive valve materials, 342-343, 129-137.
- Ootani, T., Yahata, N., Fujiki, A., Ehira, A., 1995. Wear, Impact wear characteristics of engine valve and valve seat insert materials at high temperature (impact wear tests of austenitic heat-resistant steel SUH36 against Fe-base sintered alloy using plane specimens), 188, 175-184.
- Pearson, S.R., Shipway, P.H., Abere, J.O., Hewitt, R.A.A., 2013. Wear, The effect of temperature on wear and friction of a high strength steel in fretting, 303, 622-631.

- Pierce, D., Haynes, A., Hughes, J., Graves, R., Maziasz, P., Muralidharan, G., Shyam, A., Wang, B., England, R. Daniel, C., 2019. *Progress in Materials Science*, High temperature materials for heavy duty diesel engines: Historical and future trends, 103, 109–179.
- Ramalho, A., Kapsa, Ph., Bouvard, G., Abry, J.-C., Yoshida, T., Charpentier, M., Bourgeois, M., 2009. *Wear*, Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts, 267, 777–780.
- Ristic, M., Music, S., Popovic, S., Dragc'evic, D., Marciš, M., Ivanda, M., 2013. *Journal of Molecular Structure*, Synthesis and long-term phase stability of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, 1044, 255–261.
- Rybiak, R., Fouvry, S., Bonnet, B., 2010. *Wear*, Fretting wear of stainless steels under variable temperature conditions: Introduction of a 'composite' wear law, 268, 413–423.
- Silva, G.C., Almeida, F.S., Dantasa, M.S.S., Ferreirab, A.M., Ciminellia, V.S.T., 2013. *Spectrochimica Acta Part A*, Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic Composites, 100, 161–165.
- Slatter, T., Taylor, H., Lewis, R., King, P., 2009. *Wear*, The influence of laser hardening on wear in the valve and valve seat contact, 267, 797–806.
- Stott, F.H., Wood, G.C., 1978. *Tribol. Int.*, The influence of oxides on the friction and wear of alloys, 11, 211–218.
- Stott, F.H., Glascott, J., Wood, G.C., 1985. *Wear*, The sliding wear of commercial Fe–12%Cr alloys at high temperature, 101, 311–324.
- Wang, Y. S., Schaefer, S. K., Bennett, C., Barber, G. C., 1995. *Society of Automotive Engineers (SAE International)*, Technical Paper Series, *Wear Mechanisms of Valve Seat and Insert in Heavy Duty Diesel Engine*, 952476.
- Wang, Z., Saxena, S.K., Lazor, P., O'Neill, H.S.C., 2003. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 64, 425–431.
- Zhang, S., Jin, X., Zhong, W., Xu, A., Zhou, X., Ma, L., and Qui, Z., 2012. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J*, Investigation on Tribological Behaviour of Diesel Engine Exhaust Valve Dry Sliding Against Valve Seat, 227 (7), 798–805.
- Zheng, Z., 2019. *Metals*, Experimental study on cross wedge rolling of 21-4N heat resistant steel, 9, 39.