

The Effect of Nb Addition and Sintering Conditions on AISI-420 Martensitic Stainless Steels Produced by Powder Injection Molding: Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties

 Lütfi YAKUT ¹  Semih ÖZBEY ²  H.Özkan GÜLSOY ^{2,*} 
¹Marmara University, Inst. Graduate Studies Pure and Applied Sci., 34722, Istanbul, Turkey

²Marmara University, Technology Faculty, Metallurgy and Materials Eng. Dep., 34722 Istanbul, Turkey

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article

Received: 03/05/2020

Revision: 19/06/2020

Accepted: 11/08/2020

Highlights

- Powder Metallurgy
- Sintering
- Mechanical Properties

Keywords

 Powder Injection
 Molding Martensitic
 Stainless Steel
 Sintering
 Mechanical Properties

In this study, sintering, mechanical and corrosion properties of AISI-420 martensitic stainless steels, which were shaped by PIM method and added Nb, were investigated. The samples with and without Nb addition sintered under different conditions were compared and the results obtained were discussed.

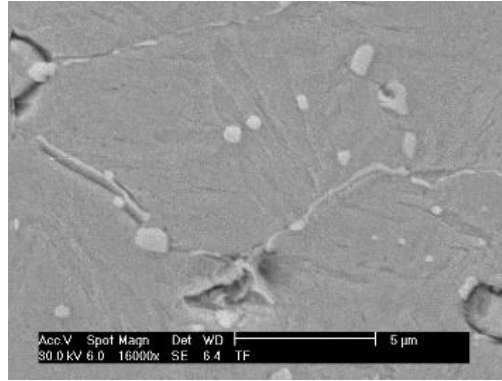


Figure A. Microstructure of Nb added sample

Purpose: The aim of this study is to improve microstructural, mechanical and corrosion properties of AISI-420 martensitic stainless steels produced by PIM by adding Nb addition.

Theory and Methods: It is possible to improve the properties of martensitic stainless steels used for general applications by making different composition changes. In particular, the addition of hardness and strength enhancing elements changes all engineering properties of this type of stainless steel. Due to this approach, Nb element was added to improve the engineering properties of AISI-420 type stainless steels.

Results: The results have shown that Nb added samples were sintered at 1350 °C for 1 hour in H₂ atmosphere, 99% relative density, 1325 MPa tensile strength, 2.9% elongation and 48.6 HRC hardness values were obtained.

Conclusion: In this study, the effect of 1% Nb addition on the microstructural, mechanical and corrosion properties of AISI-420 martensitic stainless steels produced by PIM was investigated. With the increase of sintering temperatures, all mechanical and corrosion properties, especially density, have improved. On the other hand, samples sintered in H₂ atmosphere exhibited higher properties than samples sintered in Ar atmosphere. In addition, the addition of Nb has improved sintering behavior under all sintering conditions and significantly improved mechanical and corrosion properties.



Nb İlavesi ve Sinter Şartlarının Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretilmiş AISI-420 Martenzitik Paslanmaz Çelikler Üzerine Etkisi : Mikroyapısal, Mekanik ve Korozyon Özellikler

Lütfi YAKUT ¹ Semih ÖZBEY ² H.Özkan GÜLSOY ^{2,*}

¹Marmara University, Inst. Graduate Studies Pure and Applied Sci., 34722, Istanbul, Turkey

²Marmara University, Technology Faculty, Metallurgy and Materials Eng. Dep., 34722 Istanbul, Turkey

Öz

Bu araştırma makalesinde, Toz Enjeksiyon Kalıplama metodu kullanılarak üretilmiş AISI-420 martenzitik paslanmaz çeliklerin mikroyapısal, mekanik ve korozyon özellikleri üzerine Nb ilavesinin ve sinterleme şartlarının etkisi incelenmiştir. Gaz atomizasyonu ile üretilmiş önalaşım AISI-420 paslanmaz çelik tozlar polimerik bağlayıcılar ile karıştırılarak besleme stoğu oluşturulmuş ve enjeksiyon kalıplama metodu kullanılarak şekillendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kalıplama işlemi sonrasında, solvent ve ısıl bağlayıcı giderme işlemleri uygulanarak kullanılan bağlayıcıların büyük bir kısmı yapıdan uzaklaştırılmıştır. Bağlayıcısı giderilmiş numuneler 1250-1350 °C sıcaklık aralığında H₂ ve Ar atmosferi altında sinterlenmiştir. Nihai özelliklerin eldesi için numuneler sinterleme sonrasında ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Isıl işlem görmüş numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Mikroyapısal gelişimlerin belirlenmesi için metalografik prosedürler; mekanik özelliklerin belirlenmesi için çekme testi ve sertlik ölçümleri; korozyon dirençlerinin tespiti için potansiyometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nihai numunelerin %99 kısmı yoğunluk değerlerine ulaştığı, Nb ilavesinin tüm mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirdiği gözlemlenmiştir. Buna ilave olarak H₂ sinterleme atmosferinde sinterlenen numunelerin en iyi özellikleri sergilediği görülmüştür.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
 Başvuru: 03/05/2020
 Düzeltilme: 19/06/2020
 Kabul: 11/08/2020

Anahtar Kelimeler

Toz Enjeksiyon Kalıplama
Martenzitik Paslanmaz
Çelik
Sinterleme
Mekanik Özellikler

Keywords

Powder Injection Molding
Martensitic Stainless Steel
Sintering
Mechanical Properties

The Effect of Nb Addition and Sintering Conditions on AISI-420 Martensitic Stainless Steels Produced by Powder Injection Molding: Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties

Abstract

In this research article, the effect of Nb addition and sintering conditions on the microstructural, mechanical and corrosion properties of AISI-420 martensitic stainless steels produced by Powder Injection Molding method was investigated. The feedstock was formed by mixing the alloyed AISI-420 stainless steel powders produced by gas atomization with polymeric binders and shaping processes were carried out using the injection molding method. After the molding process, solvent and thermal binder removal processes were applied and most of the binders used were removed from the structure. The debinded samples were sintered under H₂ and Ar atmosphere in the temperature range of 1250-1350 °C. Samples were subjected to heat treatment after sintering in order to obtain the final properties. Densities of heat-treated samples were measured according to Archimedes principle. Metallographic procedures for determining microstructural developments; tensile testing and hardness measurements to determine mechanical properties; potentiometric measurements were carried out to determine corrosion resistance. It was observed that the final samples reached 99% relative density values, and Nb addition improved all mechanical and corrosion properties. In addition, samples sintered in an H₂ sintering atmosphere were found to exhibit the best properties.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Toz enjeksiyon kalıplama (TEK) yüksek performanslı malzemelerin, karmaşık ve net şekle yakın parçalarının üretimi için kullanılan bir toz metalurjisi işlemidir. Bu teknik temel olarak plastik enjeksiyon kalıbının avantajlarını ve geleneksel toz metalurjisinin çok yönlülüğü ile birleştirilerek küçük boyutlu, dar tolerans ve düşük üretim maliyetinin sergilendiği bir üretim metodudur. TEK, geleneksel toz sıkıştırmanın şekil sınırlamasını, işleme maliyetini, izostatik presleme ve döküm işlemlerinin verimlilik sınırlarını ve konvansiyonel dökümün hata ve tolerans sınırlamalarının üstesinden gelebilecek düzeydedir [1-3]. Toz enjeksiyonla kalıplanmış bir malzemenin mekanik özellikleri ve döküm/dökme malzemenin ayırt edilemez. TEK metodu dört ardışık adımdan oluşur; toz ve bağlayıcıları karıştırılarak besleme stoğunun oluşturulması, enjeksiyonla kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterleme. Bazı durumlarda ve eğer gerekirse, sinterlemeden sonra farklı ikincil veya bitirme işlemlerinde kullanılabilir [3].

Paslanmaz çelikler içerisinde özellikle yüksek sertlik ve aşınma mukavemetlerinden dolayı tercih edilen martenzitik paslanmaz çelikler, üstün mekanik performansın arzu edildiği birçok uygulamada kullanılmaktadır. Korozyon dirençleri bakımından diğer paslanmaz çelikler içerisinde alt düzeylerde bulunsun da, ısıtım işlemi ile istenilen mekanik özelliklerin elde edilmesi martenzitik paslanmaz çeliklerin en önemli özelliklerindedir [4, 5]. AISI-420 paslanmaz çelikler martenzitik paslanmaz çelikler içerisinde üst düzey mekanik özellikler ve üstün korozyon dirençlerinden dolayı en popüler martenzitik paslanmaz çelik tipidir. Bu tip paslanmaz çelikler döküm, dövme, toz metalurjisi (TM) ve eklemeli imalat (Eİ) teknikleri ile kolaylıkla üretilebilmekte ve ürün performansları uygulamalara göre çeşitlendirilebilmektedir [6]. TEK metodu paslanmaz çeliklerin üretiminde çok yaygın olmasına rağmen AISI-420 [6] ve AISI-440 [7] paslanmaz çeliklerin üretiminde sınırlı düzeyde kullanılmıştır. Özellikle net ölçülerde parçaların üretiminde kullanılan TEK metodu bu tip paslanmaz çelik parçaların üretiminde de kolaylıkla kullanılabilir. AISI-420 paslanmaz çelikler içerisine yapılacak olan bazı elementel ilavelerle mekanik ve korozyon özelliklerinin geliştirilebileceği bilinmektedir [8]. Bu ilaveler içerisinde B, Nb, Ti ve Mo kullanımı ile ilgili bazı literatür bilgilerine rastlansa da TEK ile üretilen AISI-420 paslanmaz çelikler üzerine yapılan detaylı bir bilgi mevcut değildir. Özellikle Nb ilavesinin paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri geliştirdiği ve korozyon dirençlerini artırdığı bilinmektedir [8, 9, 10, 11]. Diğer taraftan, paslanmaz çeliklerin sinterlenmesi üzerine yapılan farklı çalışmalarda, sinterleme atmosferlerinin final ürün özelliklerinin etkisiyle ilgili bilgilere rastlanmaktadır [12] fakat sinterleme atmosferinin AISI-420 paslanmaz çeliklerin sinterleme davranışlarına ve ürün performansı üzerine etkisi bilinmemektedir. Özellikle H₂ gibi yüksek ısıtım iletim katsayısı ve redüksiyon özelliklerine sahip olan sinterleme atmosferinin, sinterleme üzerine etkisi oldukça baskındır. Bu bakımda paslanmaz çeliklerin sinterlenmesinde sıklıkla kullanılan H₂ atmosferinin AISI-420 paslanmaz çeliklerin sinterlenmesi üzerine etkisinin büyük olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, TEK ile üretilmiş AISI-420 martenzitik paslanmaz çeliklere yapılan Nb ilavesinin ve sinterleme atmosferlerinin mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Sinterleme davranışlarını araştırmak için sinterlenmiş ve ısıtım işlemi yapılmış numuneler üzerinde metalografik incelemeler, mekanik özelliklerin tespiti için çekme ve sertlik deneyleri ve korozyon özelliklerinin belirlenmesi için potansiyometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tozların morfolojisi, kalıplanmış ve sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analizleri için SEM-EDS kullanılmıştır.

2. MALZEME ve METOT (MATERIALS and METHOD)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan gaz atomizasyonu ile üretilmiş AISI-420 ve Nb ilaveli AISI-420 tozlarının kimyasal özellikleri Tablo 1'de, fiziksel özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Tozların ortalama partikül boyut dağılımları Malvern Mastersizer cihazı ile belirlenmiş ve Şekil 1a-b de SEM fotoğraflarının sol üst köşesinde verilmiştir. AISI-420 ve Nb ilaveli AISI-420 tozların partikül boyut dağılımlarının temel olarak birbirine yakın ve benzer olduğu görülmektedir. Tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 1a-b'den de görüleceği gibi küresel şekilli olduğu bilinmektedir.

Bağlayıcı sistemi olarak parafin mum, karnauba mum, polipropilen ve stearik asitten oluşan çok bileşenli bir bağlayıcı sistemi kullanılmıştır. Bağlayıcılara ait teknik özellikler Tablo 3'de verilmiştir. Solvent ve ısıtım bağlayıcı giderme işlemleri sırasında numune şekillerinin bozulmaması için farklı özelliklerde bağlayıcılar kullanılmıştır.

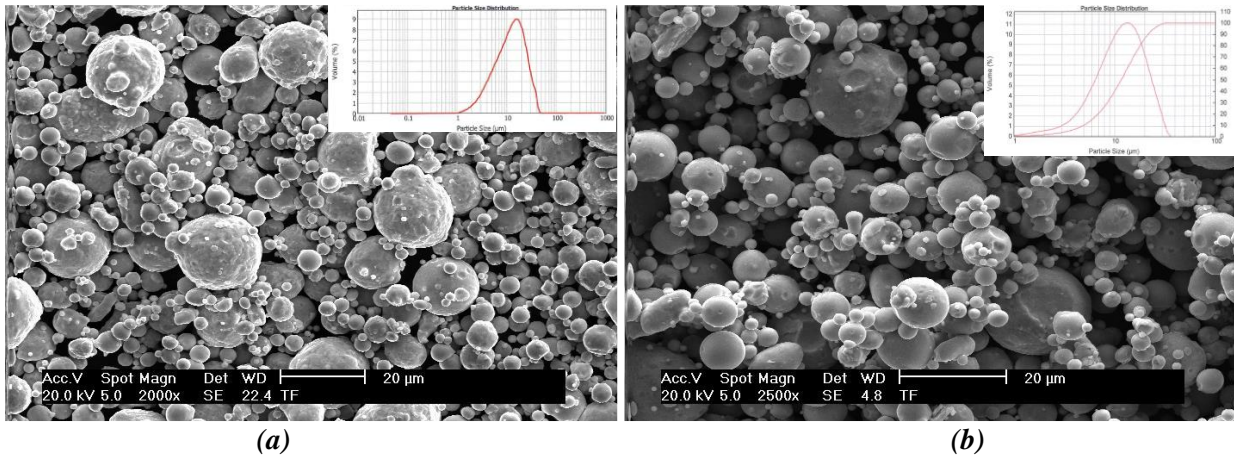
Besleme stoğunun oluşturulması için bağlayıcılar 175 °C'de eritilmiş ve daha sonra tozlar kademeli olarak ilave edilmiştir. Besleme stoğu için katı toz yükleme oranı hacimce % 62,5 olarak seçilmiştir. Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 tozlarından hazırlanan besleme stoklarının akış davranışları Anton Paar-MCR51 marka rotasyonel viskozimetre ile belirlenmiştir. Artan sıcaklıklara karşılık vizkozite değerleri ve optimum kalıplama sıcaklığı tespit edilmiştir.

Tablo 1. AISI-420 paslanmaz çelik tozunun fiziksel özellikleri

Toz	AISI-420	AISI 420+Nb
Tedarikçi	Osprey Co.	Osprey Co.
Üretim Metodu	Gaz Atomizasyonu, N	Gaz Atomizasyonu, N
Şekil	Küresel	Küresel
Partikül boyutu, D_{10} , (μm)	4,30	5,07
Partikül boyutu, D_{50} , (μm)	12,55	11,78
Partikül boyutu, D_{90} , (μm)	26,64	21,80
Vurgu yoğunluğu, g/cm^3	4,70	4,90

Tablo 2. AISI-420 paslanmaz çelik ve AISI-420+ Nb tozunun kimyasal kompozisyonu.

	Element, % ağı.											
	Fe	Nb	Mo	Cr	Ni	Mn	Si	P	C	S	O	N
AISI-420 (Sandvik- Ospray)	Bal.	--	--	12-14	--	<1,0	<1,0	<0,04	>0,15	<0,03	--	--
420+Nb (Sandvik- Ospray)	Bal.	1,0	0,56	12,0	0,65	0,9	0,9	--	0,3	--	--	--
AISI-420 MPIF Standart	Bal.	--	--	12,8	--	0,72	0,79	0,012	0,3	0,01	0,04	0,09



Şekil 1. AISI-420 matenzitik paslanmaz çelik tozlarına ait SEM görüntüleri ve partikül boyut dağılım eğrileri; a) AISI420, b) Nb ilaveli AISI-420

Tablo 3. Kullanılan bağlayıcılara ait teknik veriler

Yoğunluk g/cm^3	Ergime Sıcaklığı $^{\circ}\text{C}$	Molekül ağırlığı g/mol
-----------------------------	--	------------------------------------

<i>Parafin mum (MERC)</i>	0,90	90	350-420
<i>Carnauba mum (MERC)</i>	0,97	112	1300-1500
<i>Polypropilen (PETKIM)</i>	0,89	161	43000
<i>Stearik asit (MERC)</i>	0,85	73	285

Hazırlanan besleme stokları, laboratuvar çalışmaları için özel dizayn edilen enjeksiyon kalıplama cihazında 180°C'de 12,5 MPa basınçta ve 20 s. süre ile kalıplanmıştır (kalıp sıcaklığı : 40 °C, kalıp sıkıştırma basıncı: 5 ton). Kalıplanan besleme stokları MPIF-35 standartlarına göre şekillendirilmiştir. Kalıplanmış numuneler solvent ve ısıl bağlayıcı giderme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Solvent bağlayıcı giderme işlemleri 60°C'de heptan içerisinde 4 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve sonrasında numuneler etüv içerisinde 12 saat kurutulmuştur. Isıl bağlayıcı giderme işlemleri, yüksek saflıktaki Ar gazı altında 1,8 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'a çıkartılıp 1 saat süreyle bekletilmiş ve sonrasında 4 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C'de 1 saat süreyle ön-sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıl bağlayıcı giderme işlemleri sonrasında 1250, 1300 ve 1350 °C sinterleme sıcaklıklarında 1 saat süreyle sinterleme işlemleri yüksek saflıktaki Ar ve H₂ gibi iki farklı sinterleme atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

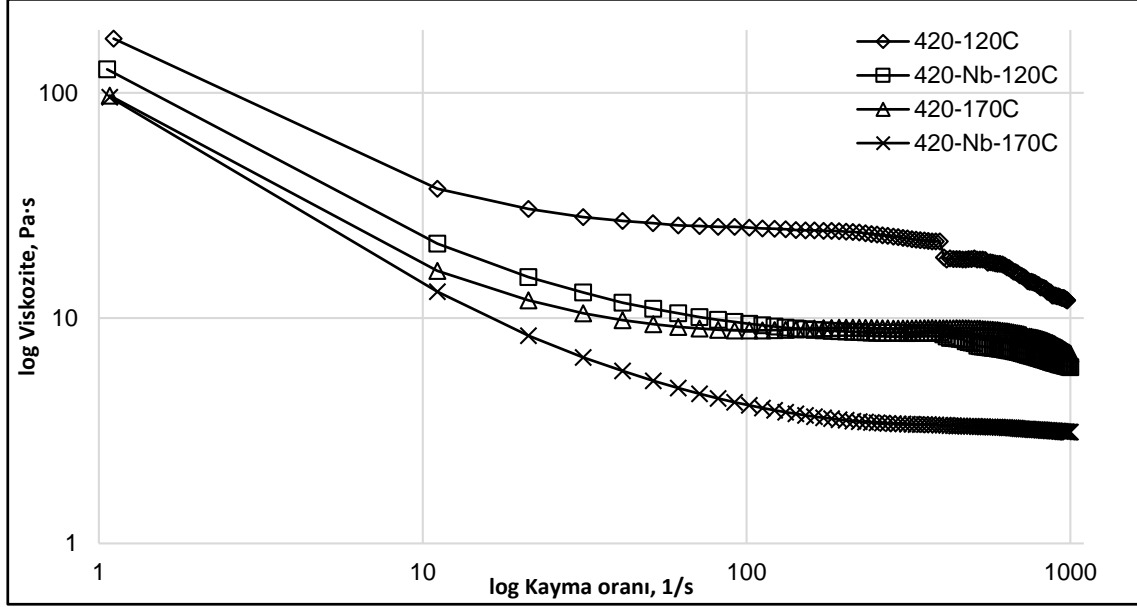
Sinterlenmiş numunelere ısıl işlem uygulaması için 1030 °C'de 30 dk solüsyona alma işlemi uygulanmış ve sonrasında ani olarak soğutularak su-verme işlemi uygulanmıştır. Su-verme işlemi sonrasında 440 °C'de temperleme ısıl işlemi uygulanmıştır. Sinterlenmiş ve ısıl işlem yapılmış çekme deneyi numunelerinin yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Çekme deneyi numunelerinden alınan kesitler üzerinde metalografik çalışmalar yapılmış ve mikroyapısal gelişim optik mikroskop kullanılarak gözlemlenmiştir. Mikroyapısal detaylar ve elementel dağılım analizleri için SEM-EDS (FEI-Srion) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin tespiti için çekme deneyleri Zwick-Z250 mekanik test cihazı kullanılarak 25,4 mm / dakika sabit çekme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri HRC skalasında Instron-Wolpert Dia Testor 7551 kullanılarak yapılmıştır. Çekme deneyi sonrasında kırık numune yüzeyleri SEM (FEI-Srion) ile incelenmiştir. Tüm deneyler ve ölçümler ortalama beş farklı numune üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal işlemlerden önce numuneleri hassas kesme cihazında 1 cm²'nin altında yüzey alanı bırakacak şekilde kesip soğuk kalıplama için hazır hale getirilmiştir. Veri iletimi için numunenin bir yüzeyine lehim ile bakır bir tel tutturulmuş ve sonra soğuk kalıplama işlemi uygulanmıştır. Yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanacak hataları en aza indirmek için SiC partikülleri ile 500'lük zımpara kağıdı ile zımparala işlemine tabi tutulmuştur. Hem literatürde hem de endüstriyel analizleri için yaygın olarak kullanılan %3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmış ve korozyon ortam olarak kullanılmıştır. Bu ortamın diğer bir özelliği ise temsili olarak deniz ortamına yakın bir kimyasal çözelti bileşimine sahip olmasıdır. Polarizasyon ve açık devre analizlerini gerçekleştirmek için sinterlenmiş ve ısıl işlem uygulanmış Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 numune çalışma elektrotu, doymuş kalomel (SCE) referans elektrot ve grafit çubuk karşıt elektrottan meydana gelen standart üç elektrotlu bir deney hücresi kullanılmıştır. Korozyon hızını tayin etmek için oda sıcaklığında ilk olarak açık devre potansiyeli ardından Tafel analizleri yapılmıştır. Elektrolitik ortam her bir deney sürecinde yeniden hazırlanıp tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

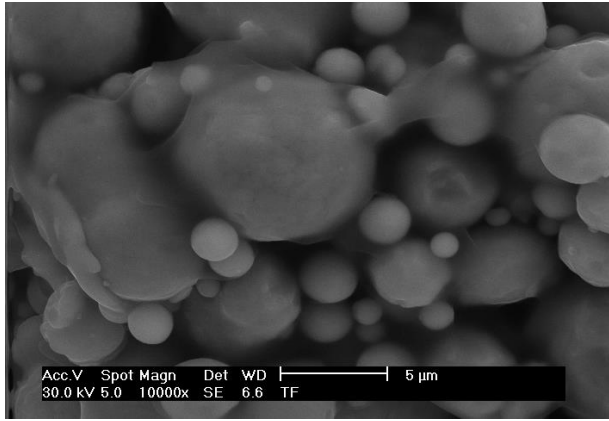
3. BULGULAR ve TARTIŞMA (Result and Discussion)

Nb ilaveli ve ilavesiz tozlardan hazırlanan besleme stokları için artan kayma oranına ve sıcaklığa bağlı olarak vizkozite değerlerinin değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Tüm besleme stoklarında sıcaklığın artmasına bağlı olarak vizkozite değerleri düşmektedir. Bu düşüşün nedeni, sıcaklığın artması ile birlikte polimerik bağlayıcıların vizkozitelerinin düşmesidir [2, 3]. Diğer taraftan kayma oranının artması ile birlikte vizkozite değerleri tüm besleme stokları için düşmektedir. Özellikle düşük kayma oranlarında yüksek vizkozite değerleri elde edilmiş fakat kayma oranının artması ile birlikte vizkozite değerleri hızla düşmüştür. Başarılı bir kalıplama için optimum vizkozite değerlerinin kalıplama şartlarında 100 Pa.s nin altında olması istenmektedir [3, 13, 14]. Nb ilaveli ve ilavesiz besleme stoklarının vizkozite değerleri karşılaştırıldığında, Nb ilavesiz tozlardan hazırlanan besleme stoklarının daha yüksek vizkozite sergiledikleri görülmüştür. Bunun temel sebebi, bu tozların yüzey morfolojilerinin daha pürüzlü olduğu ve buna bağlı olarak kaymayı zorlaştırdığı düşünülmektedir [2, 3]. Besleme stoğunda kullanılan tozların yüzey pürüzlülüğü arttıkça toz yüzey alanlarının arttığı ve buna bağlı olarak bağlayıcılar ile yüksek kohezyon oluşturduğu bilinmektedir [1-3]. Bu şartlarda kalıplama sıcaklığı 170 °C'nin bir miktar üzerinde 180 °C'de gerçekleştirilmiştir.

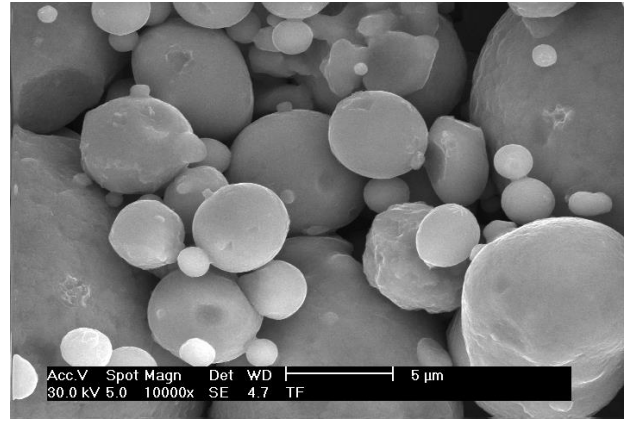
Kalıplama ve ısıtıcı giderme işlemi sonrasında numunelerden alınan SEM görüntüleri Şekil 3’de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi kalıplama sonrasında partiküller arasında bağlayıcıların mevcudiyeti ve partikülleri uygun şekilde bağladığı açıkça görülmektedir. Genel olarak numunelerde herhangi bir gözenğe, boşluğa ve laminasyona rastlanmamaktadır. Isıtıcı giderme sonrasında tüm yapıdan bağlayıcıların uzaklaştığı ve sadece partiküllerin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 2. Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 tozlardan hazırlanan besleme stokları için sıcaklığa bağlı viskozite-kayma oranının değişimi



(a)

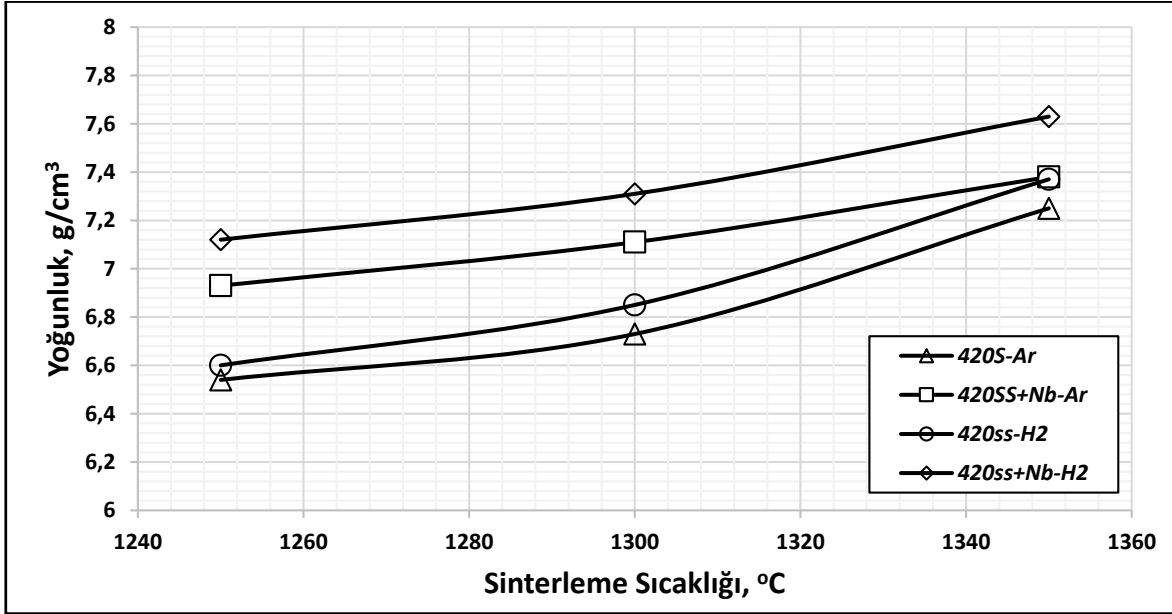


(b)

Şekil 3. (a) Kalıplanmış, (b) ısıtıcı giderilmiş numunelerden alınan SEM görüntüleri

Şekil 4’de artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının değişimi verilmiştir. Aynı grafik üzerinde Nb ilavesinin ve sinterleme atmosferinin sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları üzerine etkisi görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte 1250 °C’de tüm numunelerde düşük yoğunluk değerleri elde edilirken, sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte tüm numunelerde yoğunluk değerleri artış göstermiş ve 1350 °C’de bütün numunelerde maksimum yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının yoğunluk üzerine baskın etkisinin olduğu bilinmektedir [1, 15-17]. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte partiküller arası boyun oluşumu artmış ve bunun doğal bir sonucu olarak gözenek miktarı azalırken yoğunluk değerleri artmıştır. Numunelere yapılan Nb ilaveleri ve yoğunluk değerleri arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, Nb ilaveli numunelerin tüm sinterleme sıcaklıklarında daha yüksek yoğunluk değerleri sergilediği görülmektedir. Bu yüksek yoğunlukların sebebi

olarak, Nb elementinin yüksek difüzyon katsayısının olması ve sinterleme sırasında aktivasyon sağlama özelliğinin bulunmasıdır [11, 19-22]. Diğer taraftan, Ar ve H₂ atmosferleri altında sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, H₂ de yapılan tüm sinterlemelerde daha yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu farklılığı temel sebebi, H₂ atmosferinin sinterleme sırasında partikül yüzeylerinde az da olsa bulunan oksit tabakalarının redüksiyonu sağlaması ve H₂ atmosferinin Ar atmosferinden daha yüksek bir ısı iletim katsayısına sahip olmasıdır [12]. Partikül yüzeylerindeki oksit filimlerinin H₂ atmosferindeki redüksiyonu difüzyon mekanizmasını hızlandırarak atomal taşınımı geliştirmektedir. Bunun doğal sonucu olarak sinterleme sonrasında gözenek miktarı azalmaktadır. Ayrıca H₂ gazının ısı iletim özelliklerinin yüksek oluşu da difüzyon mekanizmasına katkıda bulunur [2, 3].

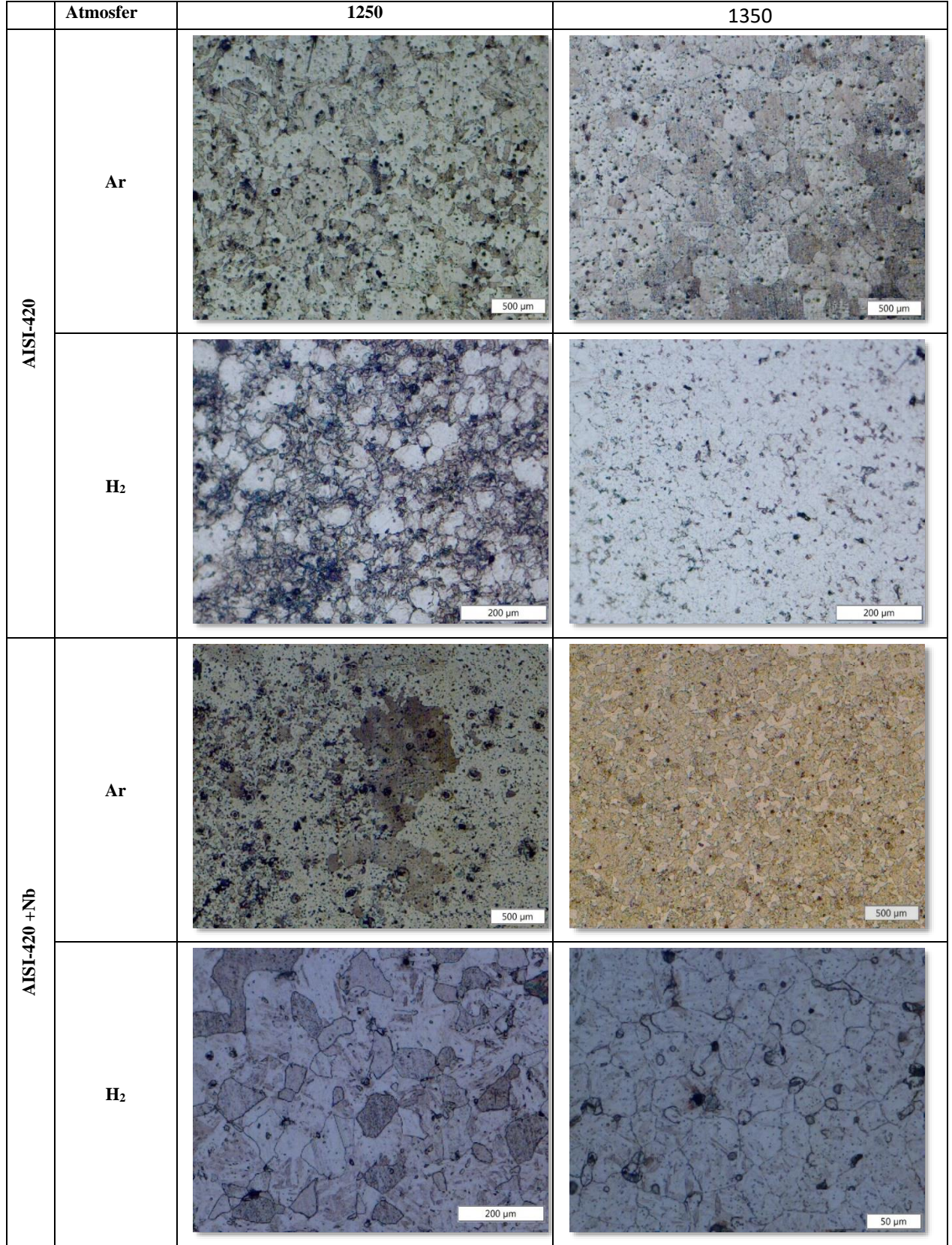


Şekil 4. Sinterleme sıcaklığı, Nb ilavesi ve sinterleme atmosferinin yoğunluk üzerine etkisi

Şekil 5’de farklı sinterleme sıcaklık ve atmosferlerinde sinterlenmiş Nb ilaveli ve ilavesiz numunelerden ısı işlem sonrası alınan mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. 1250 °C’de sinterlenen tüm numunelerde yüksek miktarda gözenek ve yetersiz sinterlenmiş partiküller görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte mikroyapıdaki gözeneklerin büyük oranda kapandığı, tanelerin büyüdüğü ve sinterlemenin geliştiği görülmektedir. Bununla birlikte sinterleme atmosferinin mikroyapı üzerine etkisi değerlendirildiğinde, özellikle H₂ atmosferinin ısı iletim katsayısının yüksekliği ve oksit redüksiyonundan [12] dolayı sinterlemenin geliştiği görülmüştür. Nb ilavesinin mikroyapı üzerine etkisi çok barizdir. Nb ilavesiz numunelerde tipik taneler ve tane sınırları gözlenirken, Nb ilaveli numunelerde özellikle NbC çökeltilerine rastlanmaktadır. NbC çökeltileri özellikle tane sınırlarında oluşmaktadır. C’un affinetesi Nb elementine Cr elementinden daha fazladır, bu yüzden yüksek sıcaklık reaksiyonu ile NbC çökelti oluşturma eğilimi daha yüksek olacaktır. Aynı zamanda oluşan NbC çökeltileri mekanik özellikleri iyileştirir. C’un Cr’a olan ilgisi Nb’un C’a olan ilgisinden daha azdır ve Nb C’a daha yüksek ilgi gösterir [5, 9, 19, 23]. Bunun sonucunda ise NbC çökeltileri daha kolay oluşurlar ve yüksek sertlik değerlerine sahiptirler. Mikroyapıdaki NbC oluşumu ise başta sertlik olmak üzere tüm mekanik özellikleri geliştirir. Bununla birlikte artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin artması ve gözenek miktarının azalması mekanik özelliklerin gelişiminde önemli bir mekanizma olmuştur. Isıl işlem etkisi ile tane içlerinde oluşan martenzit plakalarının mevcudiyetinde önemli ölçüde mekanik özelliklerin gelişmesine yol açmıştır [19, 23].

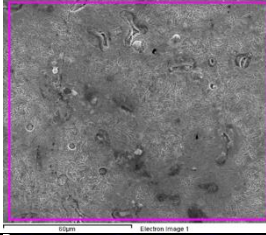


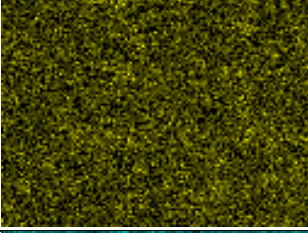
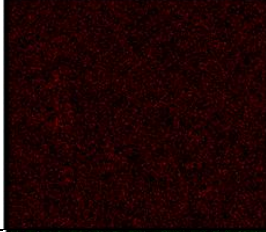
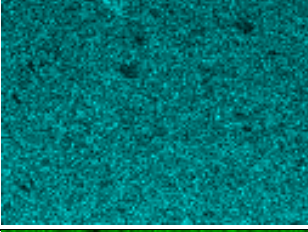
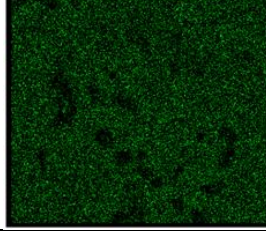
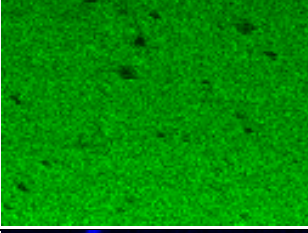
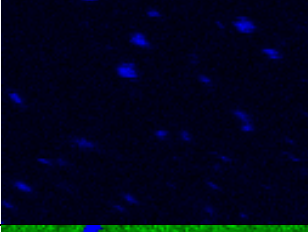
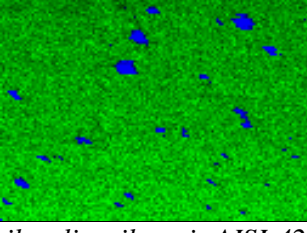
Şekil 6’da 1350 °C’de ve H₂ atmosferinde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz numunelerden alınan elementel dağılımları gösteren EDS elementel haritalar verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi Nb ilavesiz numunelerde tipik bir elementel dağılım gözlemlenirken, Nb ilaveli numunelerde tane sınırlarında çökelmiş NbC çökeltilerine rastlanmaktadır. Nb ve NbC haritaları incelendiğinde NbC çökeltilerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

		Sinterleme Sıcaklığı, °C
--	--	--------------------------



Şekil 5. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çeliklerin mikroyapıları

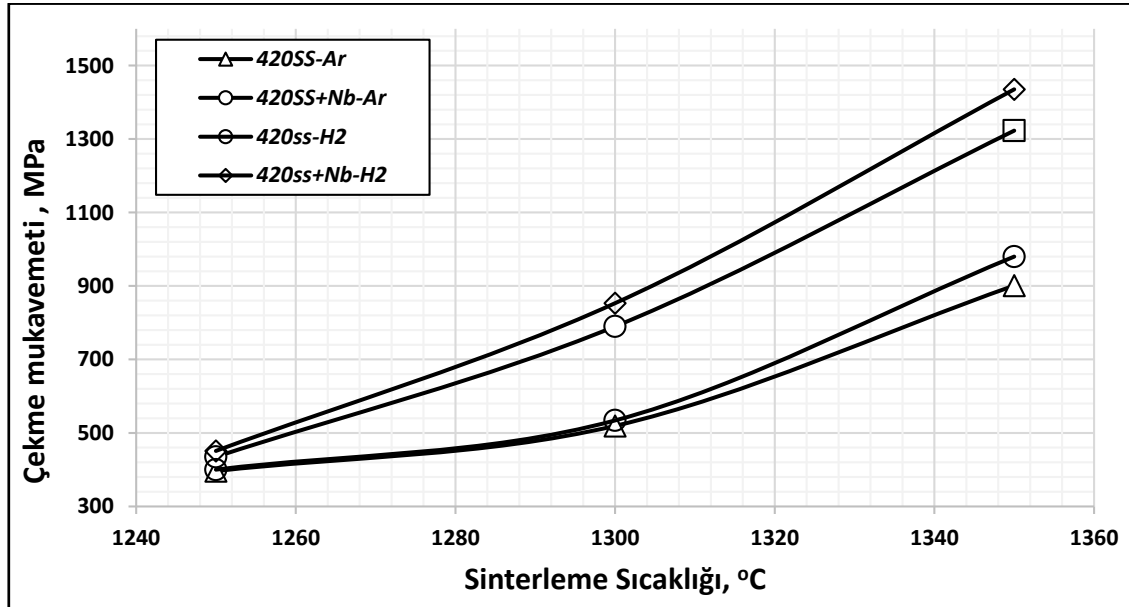
	<i>Numune</i>
--	---------------

Elementel Harita	AISI-420	AISI-420+Nb
		
C		
Cr		
Fe		
Nb	Yok	
NbC	Yok	

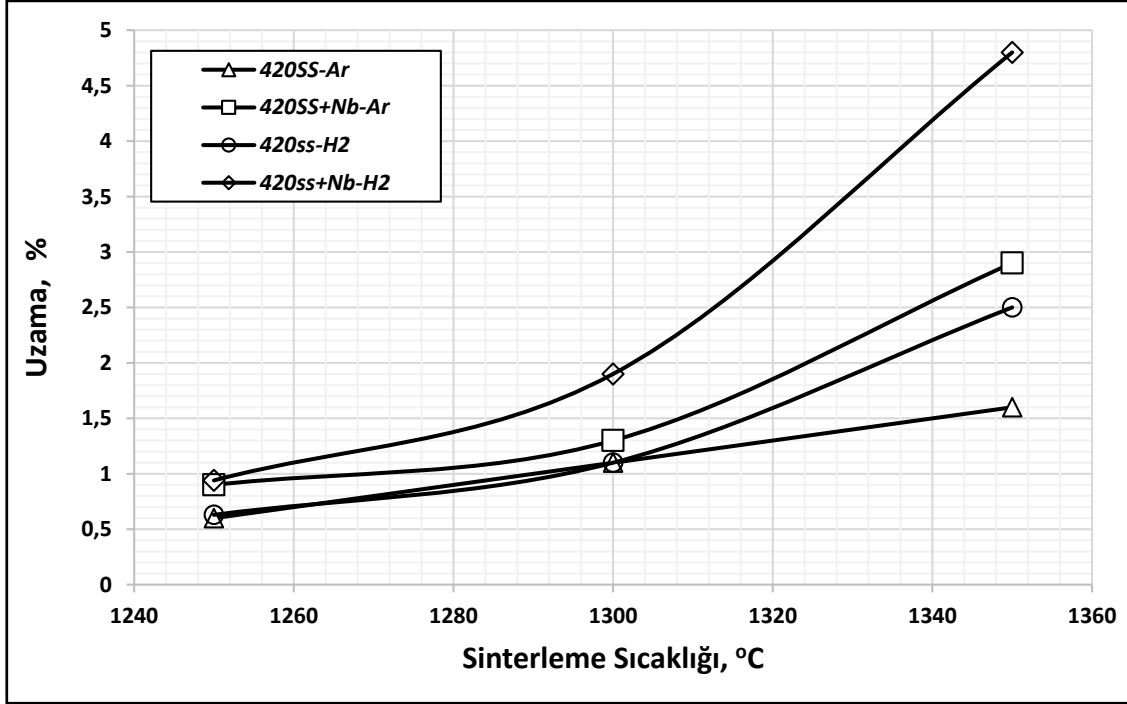
Şekil 6. 1350°C'de 1 saat H₂ atmosferinde sinterlenmiş Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 numunelerine ait elementel EDS elementel haritalar

Şekil 7a-b'de artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin çekme mukavemeti ve % uzama değerlerinin değişimi verilmiştir. Ayrıca grafik üzerinde Nb ilavesinin ve sinterleme atmosferinin çekme mukavemeti ve % uzama üzerine etkisi görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte düşük sinterleme sıcaklıklarında çekme mukavemeti değerleri 214 MPa değerlerinde iken artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 1350 °C sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerde çekme mukavemeti değerleri yaklaşık olarak 1256 MPa değerlerine ulaşmıştır. Sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak yoğunluk değerleri artmış ve bunun sonucu olarak çekme mukavemeti ve % uzama değerleri artış göstermiştir. Ayrıca sinterleme atmosferinin artışa katıda bulunduğu ve H₂ atmosferinde sinterlenen tüm

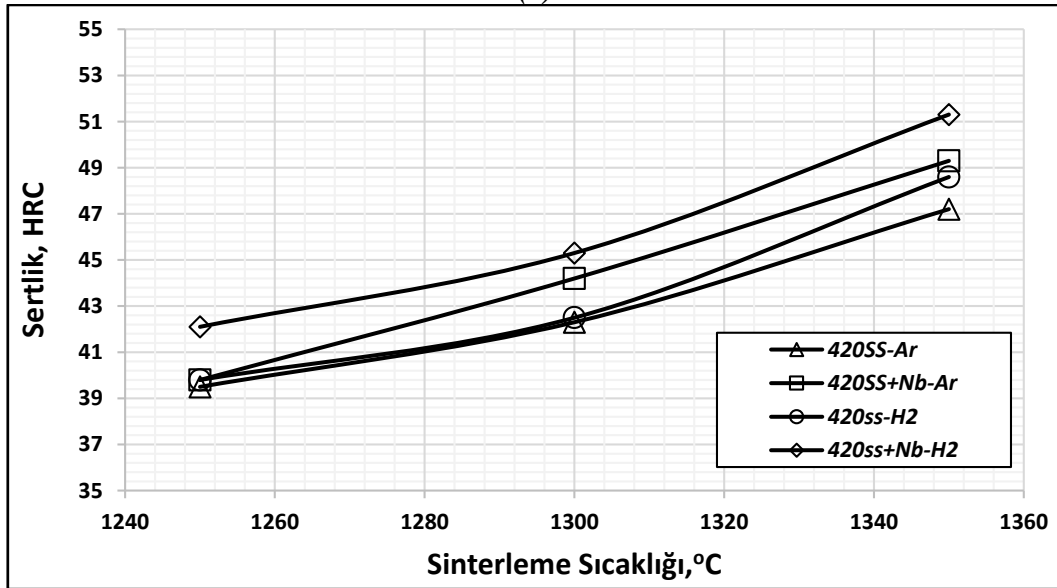
numunelerin daha yüksek çekme mukavemeti ve % uzama değerleri sergilediği görülmüştür. Nb ilavelerinin mekanik özellikler üzerine etkisi değerlendirildiğinde, Nb ilaveli numunelerin ilavesiz numunelere göre daha yüksek çekme mukavemeti ve % uzama değerleri sergilediği görülmüştür. Özellikle Nb ilavelerinin sinterleme esnasında NbC tipi karbürler oluşturduğu ve bu karbürlerin mekanik özellikleri geliştirdiği bilinmektedir [23-25]. NbC tipi karbürlerin yapıda oluşması ile birlikte özellikle numunelerin sertlik değerleri önemli ölçüde artış göstermiştir. NbC tipi karbürlerin yüksek sertliğe sahip olduğu bilinmektedir [23]. Sinterleme sıcaklığının ve atmosfer etkisinin sertlik artışı üzerine etkisi olduğu diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi düşünülmektedir. 1350 °C sinterleme sıcaklığında ve farklı atmosferlerde sinterlenmiş numunelerin mekanik özellikleri toplu halde Tablo 4’de verilmiştir. Tablo’dan da görüleceği gibi Nb ilavesiz numuneler Ar atmosferinde sinterlendiğinde 901 MPa çekme mukavemeti, % 1,6 uzama ve 47,2 HRC sertlik değeri elde edilirken, aynı numuneler H₂ atmosferinde sinterlendiğinde bu değerler 1325 MPa çekme mukavemeti, % 2,9 uzama ve 48,6 HRC sertlik değerlerine ulaşmıştır. H₂ atmosferinin sinterleme davranışlarını geliştirdiği net şekilde görülmektedir. Nb ilavesinin etkisi incelendiğine, Nb ilaveli numuneler tüm sinterleme atmosferlerinde en yüksek mekanik özellikleri sergilemişlerdir. Özellikle, H₂ atmosferinde sinterlenen numunelerde 1435 MPa çekme mukavemeti, % 4,8 uzama ve 51,3 HRC sertlik değerleri elde edilmiştir.



(a)



(b)



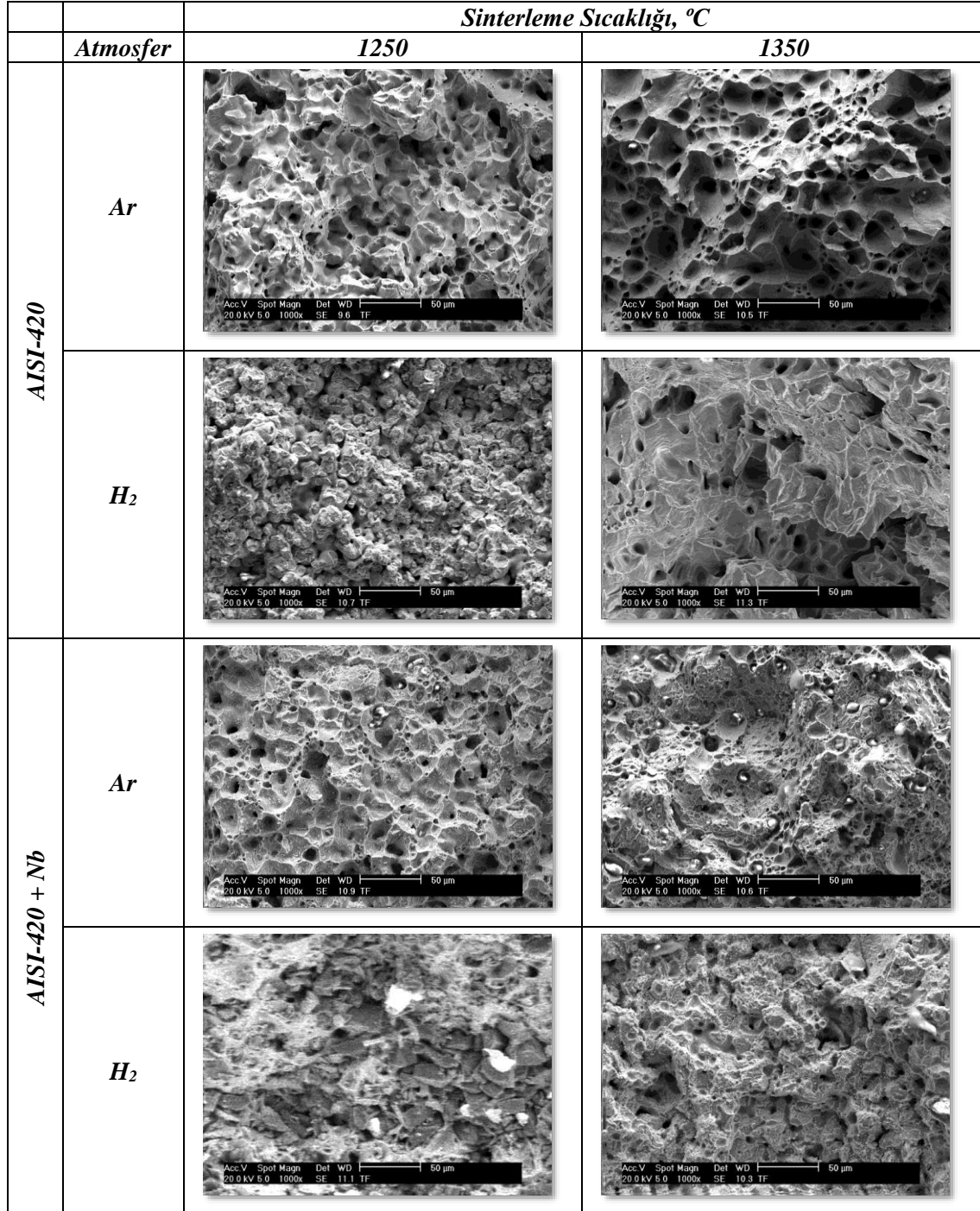
(c)

Şekil 7. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çeliklerin mekanik özelliklerinin değişimi

Tablo 4. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri

Atmosfer	Numune	Yoğ. g/cm ³	Kısmi Yoğ. %	Çekme mukavemeti MPa	Uzama %	Sertlik HRC
Ar	AISI-420	7,25	93,91	901	1,6	47,2
	AISI-420+Nb	7,37	95,46	980	2,5	48,6
H ₂	AISI-420	7,37	95,46	1323	2,9	49,3
	AISI-420+Nb	7,63	98,83	1435	4,8	51,3

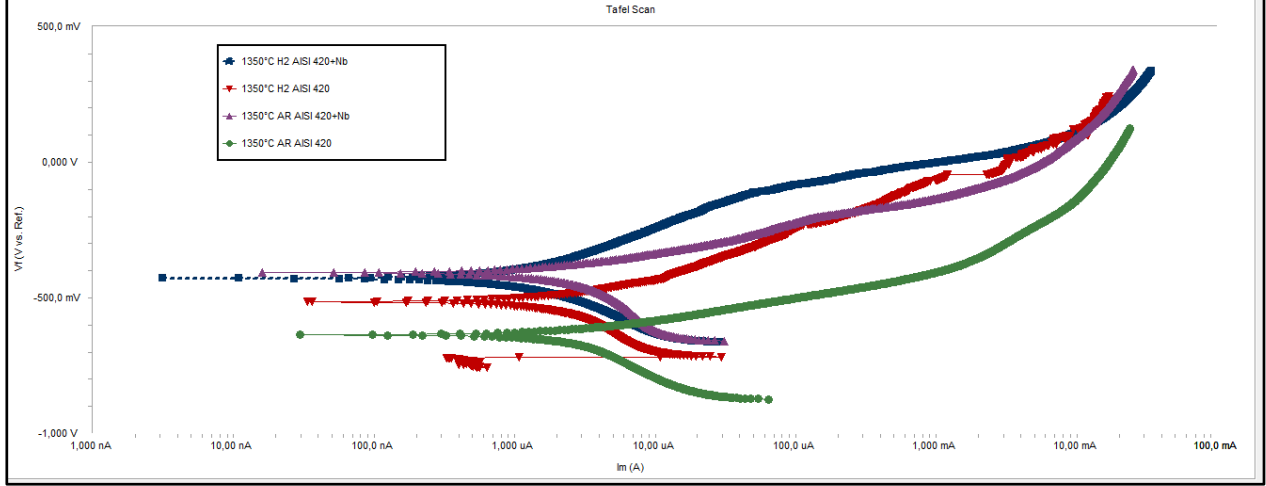
Şekil 8’de farklı sıcaklıklarda ve atmosferlerde sinterlenmiş Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çelik numunelerde alınmış kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Düşük sinterleme sıcaklıklarından dolayı kırık yüzeylerinde çukurcuk formasyonu ve gözenekler görülürken, artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çukurcukların ve gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Ayrıca Nb ilaveli ve ilavesiz numunelerin kırık yüzeyleri karşılaştırıldığında, Nb ilaveli numunelerin kırık yüzeylerinde NbC çökeltilerinin net bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir [26].



Şekil 8. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çeliklerin kırık yüzeyi SEM görüntüleri

Şekil 9’da 1350 °C de farklı atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz numunelere ait potansiyometrik ölçüm sonuçlarına göre hazırlanmış Tafel eğrileri verilmiştir. Genel olarak Nb ilavesi ile beraber Tafel eğrileri anodik yöne doğru kaydırıldığı ve korozyon potansiyel değerlerinde artışa neden olduğu

gözlemlenmiştir. Numunelerin tümünde hemen hemen katodik polarizasyon birbirlerine izleyen bir çizgiye sahipken anodik polarizasyon kısmında çözelti ve metal ilişkisi ile beraber meydana gelmiş reaksiyonlar neticesinde farklılaşmalar meydana gelmiştir. Özellikle düşük yoğunluk ve birbiri ile temas halinde açık gözenekler çözelti yüzey alanının artışına sebebiyet verip korozyon hızını artırdığı yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır [27-29].



Şekil 9. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen Nb ilaveli ve ilavesiz AISI-420 paslanmaz çeliklerin Tafel eğrileri

Tablo 5’de 1350 °C de farklı sinterleme atmosferlerinde sinterlenmiş Nb ilaveli ve Nb ilavesiz numunelere ait Tafel eğrileri üzerinden elde edilen E_{corr} , I_{corr} , β_A ve β_C değerleri gösterilmiştir. Nb ilaveli H₂ atmosferik ortamında sinterlenmiş numunede 1,460 μA değeri ile en düşük korozyon akımına sahiptir. Yine aynı ortamda sinterlenmiş Nb ilavesiz numune ise 4,480 μA değeri ile en yüksek korozyon akımına sahiptir. Sonra sırasıyla 3,030 μA ve 2,500 μA korozyon akım değerlerine sahip Argon ortamlarında sinterlenmiş Nb ilavesiz ve Nb ilaveli numuneler izlemektedir. Aynı ortamlarda Nb ilaveli numunelerin korozyon akım değerleri daha düşük çıktığı görülmektedir. Paslanmaz çeliklerin en büyük özelliği yüzeyinde çift katmanlı bir tabakanın varlığıdır [30]. Bu katmandaki Cr/Fe oranları çözeltideki pH oranına bağlı olup oksit tabaka formlarını değiştirmektedir [31]. Nb ilavesi bu oranları stabilize ettiği gibi Cl⁻ iyonu ortamlarında meydana gelen lokalize korozyonu ve çukurcuk korozyonu engellediği yapılan çalışmada vurgulanmıştır [29-31]. E_{corr} ve i_{corr} değerlerinin farklı olmasının bir diğer nedeni ise gözenek miktarı ve bu gözeneklerin birbirine açık şekilde bağlı olmasıdır. Hem yüksek gözeneklilik (dolayısıyla düşük yoğunluk) hem gözeneklerin açık oluşu korozyon direncini düşürüp korozyon hızını artırmaktadır [28-31]. Tablo 4’te elde edilen yoğunluk verileri ile korozyon akım değerleri örtüşmektedir. Yüksek yoğunluğa sahip H₂ ortamında sinterlenmiş Nb ilaveli numune en yüksek korozyon direncine, en düşük korozyon hızına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5. 1350 °C de ve farklı sinterleme atmosferlerinde sinterlenmiş Nb ilaveli ve Nb ilavesiz numunelere ait potansiyometrik veriler

		Ar Atmosfer	H ₂ Atmosfer
AISI 420	β_A , V/decade	85,00 e^{-3}	182,4 e^{-3}
	β_C , V/decade	327,7 e^{-3}	873,0 e^{-3}
	I_{corr} , μA	3,030	4,480
	E_{corr} , mV	-636,0	-514,0
AISI 420+Nb	β_A , V/decade	109,4 e^{-3}	219,6 e^{-3}
	β_C , V/decade	316,8 e^{-3}	228,3 e^{-3}
	I_{corr} , μA	2,500	1,460
	E_{corr} , mV	-407,0	-428,0

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, ağırlıkça % 1 Nb ilavesi yapılmış ve farklı sinterleme sıcaklık ve atmosferlerde sinterlenen TEK ile şekillendirilmiş AISI-420 martenzitik paslanmaz çeliklerin mikroyapısal, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklıklarının artışı ile birlikte başta yoğunluk olmak üzere tüm mekanik ve korozyon özellikleri gelişmiştir. Diğer taraftan H₂ atmosferinde sinterlenen numuneler Ar atmosferinde sinterlenen numunelerde daha yüksek özellikler sergilemişlerdir. Ayrıca Nb ilavesi tüm sinterleme şartlarında sinterleme davranışlarını geliştirmiş ve özellikle mekanik ve korozyon özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir. Nb ilaveli numuneler 1350 °C de 1 saat H₂ atmosferinde sinterlendiklerinde ve %99 kısmi yoğunluk, 1325 MPa çekme mukavemeti, % 2,9 uzama ve 48,6 HRC sertlik değerleri elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi için vermiş oldukları desteklerden dolayı Marmara Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederiz. (Proje No: Bapko- FEN-C-YLP-121218-0618)

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] German RM., Bose A., (1997). Injection molding of metals and ceramics, New Jersey, USA, MPIF, 7-25
- [2] German RM., (1990). Powder injection molding, New Jersey, USA, MPIF, 7-10
- [3] Enneti RK., Onbattuvelli VP., Gulsoy O., Kate KH., Atre SV., (2020). Handbook of metal injection molding, Powder-binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM), London, England: Woodhead Publishing Limited, 57-88
- [4] Davis JR., (1994), Stainless Steels, ASM international, Ohio, 90-125
- [5] El-Tamimi AM., El-Hossainy TM., Investigating the machinability of AISI 420 stainless steel using factorial design, Mater. Manuf. Process. 23, 419–426, (2008)
- [6] Coleman AJ., Murray K., Kearns M., Tingskog TA., Sanford B., Gonzalez E., Properties of MIM AISI 420 via pre-alloyed and master alloy routes, International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, 412–419, (2013)
- [7] <https://www.materials.sandvik/en/products/metal-powder/metal-injectionmoulding>, mim/technical-papers.
- [8] Nath SD., Clinning E., Gupta G., Poirier VW., L'Espérance G., Gulsoy O., Kearns M., Atre SV., Effects of Nb and Mo on the microstructure and properties of 420 stainless steel processed by laser-powder bed fusion, Additive Manufacturing, 28, 682–691, (2019)
- [9] Taylor K., Solubility products for titanium-, vanadium-, and niobium-carbide in ferrite, Scr. Metall. Mater. 32, 7–12, (1995)
- [10] Moroishi T., Fujikawa H., Makiura H., The effect of carbon, zirconium, niobium, and titanium on the oxidation resistance of chromium stainless steel, J.Electrochem. Soc. 126, 2173–2182, (1979)
- [11] Yan H., Bi H., Li X., Xu Z., Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging, Mater. Charact. 60, 204–209, (2009)
- [12] Koseski RP., Suri P., Earhardt NB., German RM., Kwon YS., Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering, Materials Science and Engineering A 390, 171–177, (2005)
- [13] Karatas C., Sozen A., Arcaklioglu E., Erguney S., Investigation of Mouldability for Feedstocks Used Powder Injection Moulding., Materials Design, 29, 1713-1724, (2008)
- [14] Karataş Ç., Sarıtaş S., 316L Paslanmaz Çelik Tozları ve Polipropilen Esaslı Bağlayıcı Karışımlarının Reolojik Özellikleri. Turkish J. of Engineering Environmental Science, 22, 353-363, (1998)
- [15] Li D., Hou H., Liang L., Lee K., Powder injection molding 440C stainless steel, Int J Adv Manuf Technol, 49, 105–110 (2010)
- [16] Fujita N., Ohmura K., Yamamoto A., Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels, Materials Sci. and Eng. A, 351, 272-281, (2003)

- [17] Hua M., Garcia C., DeArdo A., Precipitation behavior in ultra-low-carbon steels containing titanium and niobium, *Metall. Mater. Trans. A* 28, 1769–1780, (1997)
- [18] Shan Y., Luo X., Hu X., Liu S., Mechanisms of solidification structure improvement of ultra-pure 17 wt% Cr ferritic stainless steel by Ti, Nb addition, *J. Mater. Sci. Technol.* 27, 352–358, (2011).
- [19] Taylor KA., Solubility products for titanium-, vanadium-, and niobium-carbide in ferrite, *Scripta Metall.* 32, 7-12, (1995)
- [20] Rodrigues C., Lorenzo P., Sokolowski A., Barbosa C, Rollo J., Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel, *Mater. Sci. and Eng. A.*, 460, 149-152, (2007)
- [21] Jeglitsch F., Niobium in tool steels and cemented carbides, *International Symposium on Niobium*, 1001–1039, (2001)
- [22] DeArdo AJ., Niobium in modern steels, *Int. Mater. Rev.* 48, 371–402, (2003)
- [23] Brnic J., Turkalj G., Canadija M., Lanc D., Krscanski S., Martensitic stainless steel AISI 420-mechanical properties, creep and fracture toughness, *Mech. Time-Depend. Mater.* 15, 341–352, (2011)
- [24] Kimura M., Miyata Y., Toyooka T., Kitahaba Y., Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe, *Corrosion* 57, 433–439, (2001)
- [25] Bautista A., Velasco F., Abenojar J., Anton N., 178th Meeting of the Electrochemical Society, Abstracts vol. 2000-2, Ed. Electrochemical Society, Phoenix, USA, 387, (2000)
- [26] Hamdy AS., El-Shenawy E., El-Bitar T., Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1, 171–180, (2006)
- [27] Lu SY., Yao KF., Chen YB., Wang MH., Shao Y., Ge XY., Effects of austenitizing temperature on the microstructure and electrochemical behavior of a martensitic stainless steel, *J. Appl. Electrochem.* 45, 375–383, (2015)
- [28] Carnezim MJ., Simoes AM., Montemor MF., Belo C., Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. *Corros. Sci.* 47, 581–591, (2005)
- [29] Haupt S., Strehblow HH., A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 05 M H₂SO₄. *Corros. Sci.* 37, 43–54, (1995)
- [30] Fu J., Wang J., Li F., Cui K., Du X., Wu, Y., Effect of Nb addition on the microstructure and corrosion resistance of ferritic stainless steel. *Applied Physics A*, 126(3), 1-12, (2020)
- [31] Bautista, A., Velasco, F., Guzmán, S., Fuente, D. D. L., Cayuela, F., Morcillo, M., Corrosion behavior of powder metallurgical stainless steels in urban and marine environments, *Revista De Metalurgia*, 42(3), 175-184, (2006)