

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİYLE ÇELİKLERİN
YÜZEYİNDE Ti-Al-N ESASLI KAPLAMALARIN
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Tek. Öğrt. Özkan ÇEĞİL

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şaduman ŞEN

Şubat 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİYLE ÇELİKLERİN
YÜZEYİNDE Ti-Al-N ESASLI KAPLAMALARIN
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Tek. Öğrt. Özkan ÇEĞİL

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 02 / 02 / 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
S. Can KURNAZ
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Şaduman ŞEN
Üye

Doç. Dr.
Murat BAYDOĞAN
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Funda KAHRAMAN
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye



ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sürecinde sağladığı büyük katkıdan dolayı saygıdeğer hocam Doç Dr. Şaduman ŞEN'e teşekkür ederim. Tez izleme jürisinde yer alan ve tez içeriğinin oluşturulmasında fikirlerini esirgemeyen sayın Prf. Dr. S. Can KURNAZ ve Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkür ederim. Aynı şekilde tez içeriği ile ilgili yorum ve yönlendirmelerinden yararlandığım sayın Yrd. Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKIRAN hocama teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi ve Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümlerinin yönetici ve öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine ve laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Görev yapmakta olduğum Körfez Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi yöneticilerine Metal, Makine ve Elektrik Teknolojisi bölümlerinden bana destek veren saygıdeğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneylerde kullandığım bazı hammaddeleri sağlayan ve laboratuvarlarını kullandığım Anadolu Döküm A.Ş. yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her türlü desteğini benden esirgemeyen Anneme, Babama ve kardeşlerime teşekkür ederim. Verdiği destekten dolayı sevgili eşime ve sabırlarından dolayı çocuklarım Salih ve Mert'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xxiii
ÖZET.....	xxv
SUMMARY.....	xxvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NİTRÜRLEME.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Nitrür Tabakasının Özellikleri.....	6
2.2.1. Beyaz tabaka.....	8
2.2.2. Difüzyon tabakası.....	9
2.3. Nitrürlenebilirlik ve Çelik Bileşiminin Nitrürlemeye Etkileri.....	10
2.4. Nitrürleme Öncesi Yapılacak Ön İşlemler.....	12
2.5. Nitrürleme Yöntemleri.....	13
2.5.1. Gaz nitrürleme.....	13
2.5.2. Plazma (İyon) nitrürleme.....	16
2.5.3. Tuz banyosunda nitrürleme.....	19
2.5.3.1. Tuffride yöntemi.....	21
2.5.3.2. Sursulf yöntemi.....	22
2.5.3.3. Sulfinuz yöntemi.....	23
2.5.4. Toz nitrürleme.....	23

2.6. Nitrürlemenin Kullanım Alanları.....	24
BÖLÜM 3.	
DİFÜZYON VE İNCE KAPLAMALAR.....	25
3.1. Difüzyon.....	25
3.2. Termokimyasal Kaplama.....	27
3.2.1. Termo Reaktif Difüzyon (TRD) Yöntemi.....	27
3.2.2. TRD yönteminde kontrol parametreleri.....	32
3.2.2.1. İşlem sıcaklığı ve süresi.....	32
3.2.2.2. Kaynak elementinin türü.....	33
3.2.2.3. Aktivatör türü ve miktarı.....	34
3.2.2.4. İşlem kutusu ve numune pozisyonu.....	35
3.2.3. TRD yönteminin üstünlükleri.....	36
3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) Metodu.....	36
3.3.1. Termal buharlaştırma.....	37
3.3.2. Sıçratma.....	38
3.3.3. İyon kaplama.....	40
3.3.4 Ark buhar biriktirme.....	40
3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB).....	41
BÖLÜM 4.	
TiN ve TiAlN ESASLI KAPLAMALAR.....	45
4.1. Giriş.....	45
4.2. Titanyum Nitrürün Oluşumu ve Yapısı.....	47
4.3. Titanyum Alüminyum Nitrürün Oluşumu ve Yapısı.....	48
4.4. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamalarda Alüminyumun Etkisi.....	51
4.5. TiAlN Kaplamalara Diğer Alaşım Elementlerinin Etkileri.....	52
4.6. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Korozyon Davranışları.....	54
4.7. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Oksidasyon Davranışları.....	56
4.8. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Kesici Takım Uygulamaları....	59
4.9. TiN ve TiAlN kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	61
4.9.1. Young modülü ve sertlik.....	61
4.9.2. Aşınma direnci.....	63

4.10. TiN ve TiAlN Kaplamaların Uygulama Alanları.....	64
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	66
5.1. Giriş.....	66
5.2. Çalışma Programı.....	67
5.3. DeneYlerde Kullanılan Malzemeler.....	67
5.3.1. Altlık malzeme.....	67
5.3.2. Kaplama bileşenleri.....	70
5.3.3 Kaplama işlemleri.....	70
5.3.3.1 Nitrürleme işlemleri.....	70
5.3.3.2 TiN kaplama işlemleri.....	71
5.3.3.3 TiAlN kaplama işlemleri.....	73
5.4. Mikroyapı İncelemeleri.....	75
5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri.....	76
5.6. AFM İncelemeleri.....	76
5.7 Faz Analizleri.....	76
5.8 Sertlik Ölçümleri.....	76
5.9 Aşınma DeneYleri.....	78
5.10. Korozyon DeneYleri.....	79
5.11. Oksidasyon DeneYleri.....	87
BÖLÜM 6	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	89
6.1. Giriş.....	89
6.2. Ön Çalışmalar.....	89
6.2.1 Mikroyapı ve tabaka kalınlığı.....	90
6.2.2. Faz analizi.....	92
6.2.3. Sertlik ölçümleri.....	94
6.3. Mikroyapı İncelemeleri.....	95
6.4. SEM İncelemeleri.....	106
6.5. AFM İncelemeleri.....	127
6.6. Faz Analizi.....	131

6. 7. Sertlik Ölçümleri.....	136
6.8. Aşınma Özellikleri.....	138
6.9. Korozyon Özellikleri.....	186
6.9.1. Akım-Potansiyel Eğrileri (Tafel).....	187
6.9.2. Polarizasyon direnci.....	199
6.9.3. Korozyon yüzeylerinin mikroyapı incelemeleri.....	201
6.9.4. EIS diyagramları.....	218
6.10. Oksidasyon Özellikleri.....	230
BÖLÜM 7	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	249
7.1. Sonuçlar.....	249
7.2. Öneriler.....	255
KAYNAKLAR.....	256
ÖZGEÇMİŞ.....	266

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

TiN	:Titanyum nitrür
TiAlN	:Titanyum alüminyum nitrür
TRD	:Termo reaktif difüzyon
KBB	:Kimyasal buhar biriktirme
FBB	:Fiziksel buhar biriktirme
Ti	:Titanyum
N	:Azot
Al	:Alüminyum
C	:Karbon
Fe	:Demir
M	:Mol
E_{Kor}	:Korozyon potansiyeli
I_{Kor}	:Korozyon akımı
R_p	:Polarizasyon direnci
pF	: Petafarad
RF	: Radyo frekansı
DC	: Doğru akım
R_a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri
K_p	: Parabolik hız sabiti
Q	: Aktivasyon enerjisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Termokimyasal difüzyon tekniklerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2.	Fe – N denge diyagramı.....	5
Şekil 2.3.	Nitrür tabakasının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.4.	Nitrür tabakasının yüzeyden itibaren sertlik değişimi.....	8
Şekil 2.5.	Farklı C içeriklerine sahip olan 1010, 1015, 1035 ve 1060 çeliklerinde C miktarının N difüzyonuna etkileri.....	10
Şekil 2.6.	Düşük C'lu 1015 çeliği ile Cr içeren düşük alaşımlı 5115 çeliğinin N difüzyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.7.	Gaz nitrürleme fırınının şematik görünümü.....	13
Şekil 2.8.	Amonyakın ayrışması ve malzeme yüzeyine difüzyonu.....	15
Şekil 2.9.	Demir esaslı malzemeler için plazma nitrürlemenin işleyiş mekanizması.....	18
Şekil 2.10.	Plazma nitrürleme cihazının şematik olarak gösterimi.....	19
Şekil 3.1.	TRD prosesinin akım şemasının şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.2.	Farklı sıcaklık ve sürelerle göre VC tabakasının kalınlık değerleri	33
Şekil 3.3.	Farklı sıcaklık ve sürelerle göre TiN tabakasının kalınlık değerleri.....	33
Şekil 3.4.	NH ₄ Cl /ferro-vanadyum oranına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimler.....	35
Şekil 3.5.	Fiziksel buhar biriktirme yönteminde sıçratma mekanizmasının şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.6.	Katodik ark yöntemi ile fiziksel buhar biriktirme işleminin şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.7.	Kimyasal buhar biriktirme yönteminde işlem sırası.....	42
Şekil 3.8.	Plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) sistemi.....	44
Şekil 4.1.	Fe-N denge diyagramı.....	47

Şekil 4.2.	Termo reaktif difüzyon yöntemiyle elde edilmiş titanyum nitür tabakasının mikroyapı görüntüsü.....	48
Şekil 4.3.	Ti ₃ AlN ve Ti ₂ AlN kristal yapılarında Ti, Al ve N atomlarının yerleşimleri (a) Ti ₃ AlN, (b) Ti ₂ AlN.....	49
Şekil 4.4.	1000°C’de Ti-Al-N üçlü denge diyagramı.....	50
Şekil 4.5.	Alüminyum miktarının değişimine bağlı olarak Ti _{1-x} Al _x N’in mikrosertlik ve latis parametresi değerleri.....	52
Şekil 4.6.	TiAlN kaplama tabakasına alaşım elementlerinin ilavesiyle oluşan sertlik değerleri.....	53
Şekil 4.7.	900°C’de 30 dakika süreyle yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış (Ti,Al)N ve (Ti,Al,X)N tabakalarında oluşan oksit kalınlıkları....	54
Şekil 4.8.	TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların 1M H ₂ SO ₄ sulu çözeltisi içerisinde ki korozyon hızları.....	55
Şekil 4.9.	TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların 0,5M NaCl sulu çözeltisi içerisindeki korozyon hızları.....	56
Şekil 4.10.	TiN ve Ti,AlN kaplamaların sıcak sertlik ve oksidasyon hızları...	57
Şekil 4.11.	TiAlN film kaplama içerisindeki Al miktarına bağlı olarak oksijenin difüzyon mesafesi (800°C-1 saat).....	58
Şekil 4.12.	Yüksek hızda kesmede TiAlN kaplı takımın kuru ve ıslak kesmelerde hıza bağlı olarak kullanım ömrü.....	60
Şekil 4.13.	TiAlN içerisindeki Al içeriğine bağlı olarak VEC ve tabakanın sertlik değişimi.....	62
Şekil 4.14.	Al konsantrasyonuna bağlı olarak (Ti _{1-x} Al _x)N’in sertlik ve young modülü değişimi.....	63
Şekil 4.15.	TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların kesme uygulamasında süreye bağlı olarak aşınma değerleri.....	64
Şekil 5.1.	Çalışma programı.....	68
Şekil 5.2.	AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüsü.....	69
Şekil 5.3.	Metalografik olarak hazırlanmış çelik numunenin şekil ve boyutları.....	70
Şekil 5.4.	Numunelerin Kaplama Ortamına Yerleştirilmesi.....	72
Şekil 5.5.	Titanyumlama işleminde görülen reaksiyon basamaklarının şematik gösterimi.....	72

Şekil 5.6.	TRD yöntemi ile birlikte çöktürme işleminde kullanılan bileşenler ve malzemeler.....	73
Şekil 5.7.	Mikrosertlik ölçmede kullanılan Vickers piramit uç ve oluşan izin şematik gösterimi.....	77
Şekil 5.8.	Aşınmaya maruz kalan numune ve aşındırıcı olarak kullanılan bilyenin şematik görünümü.....	79
Şekil 5.9.	Tafel polarizasyon eğrisi.....	81
Şekil 5.10.	Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi.....	83
Şekil 5.11.	(a) Korozyon deneylerinde kullanılan üç elektrod tekniğine göre hazırlanmış hücre ve (b) korozyon deney düzeneği.....	85
Şekil 6.1.	Ön çalışmalarda gerçekleştirilen kademeli TRD üretim tekniğinin şematik gösterimi.....	90
Şekil 6.2.	Ön çalışmalarda gerçekleştirilen birlikte çöktürme TRD üretim tekniğinin şematik gösterimi.....	90
Şekil 6.3.	Kademeli kaplama yöntemi ile (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	91
Şekil 6.4.	1000 °C'de 2 saat süreyle birlikte çöktürme yöntemiyle (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	92
Şekil 6.5.	Farklı yöntemlerle elde edilmiş (Ti,Al)N tabakalarına ait x-ışını difraksiyon paternleri, a) kademeli üretim, b) birlikte çöktürme...	93
Şekil 6.6.	Kademeli kaplama yöntemi ile (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüzeyden itibaren sertlik değişimi.....	95
Şekil 6.7.	575 °C'de 8 saat süreyle nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	96
Şekil 6.8.	1000 °C'de 2 saat süreyle TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	96
Şekil 6.9.	1000 °C'de 2 saat TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	97
Şekil 6.10.	%1 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	98
Şekil 6.11.	%3 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat TiAlN" kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	98

Şekil 6.12.	%5 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	99
Şekil 6.13.	%7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	99
Şekil 6.14.	%7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	100
Şekil 6.15.	%7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	100
Şekil 6.16.	%7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	101
Şekil 6.17.	%10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	101
Şekil 6.18.	%10 Al Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	102
Şekil 6.19.	%10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	102
Şekil 6.20.	%10 Al içeren kaplama ortamında 1000°C’de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	103
Şekil 6.21.	1000°C’de 2 saat süreyle çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabaka kalınlığının Al oranına bağlı olarak değişimi.....	105
Şekil 6.22.	TiAlN-7 ve TiAlN-10 tabakalarının süreye bağlı olarak kalınlık değerlerindeki değişim.....	106
Şekil 6.23.	1000 °C’de 2 saat süreyle TiN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	107
Şekil 6.24.	TiN numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	108
Şekil 6.25.	% 1 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	109
Şekil 6.26.	TiAlN-1 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	110

Şekil 6.27.	% 3 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	111
Şekil 6.28.	TiAlN-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	112
Şekil 6.29.	% 5 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	113
Şekil 6.30.	TiAlN-5 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	114
Şekil 6.31.	% 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	115
Şekil 6.32.	TiAlN-7 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	116
Şekil 6.33.	% 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	117
Şekil 6.34.	TiAlN-7-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	118
Şekil 6.35.	% 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	119
Şekil 6.36.	TiAlN-7-4 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	120
Şekil 6.37.	% 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	121
Şekil 6.38.	TiAlN-7-5 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	122
Şekil 6.39.	% 10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	123

Şekil 6.40.	TiAlN-10 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	124
Şekil 6.41.	% 10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	125
Şekil 6.42.	TiAlN-10-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı.....	126
Şekil 6.43.	Şekil 6.43. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	127
Şekil 6.44.	TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	127
Şekil 6.45.	% 1Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	128
Şekil 6.46.	% 3Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	128
Şekil 6.47.	% 5Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	129
Şekil 6.48.	% 7Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	129
Şekil 6.49.	% 10Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı.....	130
Şekil 6.50.	Nitrürlenmiş, TiN ve farklı Al oranlarında TiAlN kaplanmış çelik yüzeylerinin yüzey pürüzlülüğü.....	131
Şekil 6.51.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	132
Şekil 6.52.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	133
Şekil 6.53.	% 1 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	133
Şekil 6.54.	% 3 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	134
Şekil 6.55.	% 5 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni	134
Şekil 6.56.	% 7 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	135

Şekil 6.57.	% 10 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğine ait x-ışın paterni.....	135
Şekil 6.58.	1000°C’de 2 saat süreyle çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabaka sertliğinin Al oranına bağlı olarak değişimi.....	137
Şekil 6.59.	TiAlN – 7 ve TiAlN – 10 tabakalarının süreye bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişimi gösteren grafik.....	138
Şekil 6.60.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Si ₃ N ₄ bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.	142
Şekil 6.61.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin Si ₃ N ₄ bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.	143
Şekil 6.62.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Si ₃ N ₄ bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.	144
Şekil 6.63.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Si ₃ N ₄ bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.	145
Şekil 6.64.	Si ₃ N ₄ bilye ile farklı hızlarda aşındırılmış a) kaplanmamış, b) nitrürlenmiş, c) TiN kaplanmış ve d) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüklere bağlı olarak sürtünme katsayıları.....	146
Şekil 6.65.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s hızda farklı yüklerde aşındırılması sonucu oluşan sürtünme katsayıları.....	150
Şekil 6.66.	Si ₃ N ₄ bilye ile farklı hızlarda aşındırılmış a) kaplanmamış, b) nitrürlenmiş, c) TiN kaplanmış ve d) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüklere bağlı olarak aşınma hızları.....	151
Şekil 6.67.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s hızda farklı yüklerde aşındırılması sonucu oluşan aşınma hızı değerleri.....	154
Şekil 6.68.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s’de spesifik aşınma hızları....	156

Şekil 6.69.	2,5 N yük ve 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	159
Şekil 6.70.	2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	159
Şekil 6.71.	2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	159
Şekil 6.72.	5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	159
Şekil 6.73.	5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	160
Şekil 6.74.	5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	160
Şekil 6.75.	10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	160
Şekil 6.76.	10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	160
Şekil 6.77.	10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	161
Şekil 6.78.	2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	161
Şekil 6.79.	2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	161
Şekil 6.80.	2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	161
Şekil 6.81.	5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	162
Şekil 6.82.	5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	162
Şekil 6.83.	5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	162
Şekil 6.84.	10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	162

Şekil 6.85.	10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	163
Şekil 6.86.	10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	163
Şekil 6.87.	2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	163
Şekil 6.88.	2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	163
Şekil 6.89.	2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	164
Şekil 6.90.	5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	164
Şekil 6.91.	5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	164
Şekil 6.92.	5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	164
Şekil 6.93.	10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	165
Şekil 6.94.	10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	165
Şekil 6.95.	10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	165
Şekil 6.96.	2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	165
Şekil 6.97.	2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	166
Şekil 6.98.	2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	166
Şekil 6.99.	5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	166
Şekil 6.100.	5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	166

Şekil 6.101.	5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	167
Şekil 6.102.	10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	167
Şekil 6.103.	10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	167
Şekil 6.104.	10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	167
Şekil 6.105.	2,5N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	168
Şekil 6.106.	5N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	169
Şekil 6.107.	10N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	171
Şekil 6.108.	2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	173
Şekil 6.109.	5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	174
Şekil 6.110.	10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	175
Şekil 6.111.	2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	177
Şekil 6.112.	5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	178
Şekil 6.113.	10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	179

Şekil 6.114.	2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	181
Şekil 6.115.	5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri.....	183
Şekil 6.116.	10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si ₃ N ₄ bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri.....	185
Şekil 6.117.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.....	189
Şekil 6.118.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.....	189
Şekil 6.119.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.....	190
Şekil 6.120.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.....	190
Şekil 6.121.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları.....	191
Şekil 6.122.	0,5 M H ₃ BO ₃ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	192
Şekil 6.123.	0,5 M H ₃ BO ₃ ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	192
Şekil 6.124.	0,5 M H ₃ BO ₃ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	193
Şekil 6.125.	0,5 M H ₃ BO ₃ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	193
Şekil 6.126.	0,5 M H ₃ BO ₃ ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları.....	194

Şekil 6.127.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	194
Şekil 6.128.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	195
Şekil 6.129.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.....	195
Şekil 6.130.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.....	196
Şekil 6.131.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları.....	196
Şekil 6.132.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri.....	197
Şekil 6.133.	Nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri.....	198
Şekil 6.134.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri.....	198
Şekil 6.135.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri.....	199
Şekil 6.136.	Kaplanmamış, nitrürleşmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin a) H ₂ SO ₄ , b) H ₃ BO ₃ ve c) NaCl ortamlarındaki polarizasyon direnci (Rp) değerlerinin değişimi.....	200
Şekil 6.137.	0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	202
Şekil 6.138.	0,5M H ₃ BO ₃ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	203
Şekil 6.139.	0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	204
Şekil 6.140.	0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	206
Şekil 6.141.	0,5M H ₃ BO ₃ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	207

Şekil 6.142.	0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	209
Şekil 6.143.	0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	211
Şekil 6.144.	0,5M H ₃ BO ₃ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri	212
Şekil 6.145.	0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	213
Şekil 6.146.	0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	215
Şekil 6.147.	0,5 M H ₃ BO ₃ sulu çözeltide korozyon işlemine tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	216
Şekil 6.148.	0,5 M NaCl sulu çözeltide korozyon işlemine tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	217
Şekil 6.149.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin H ₂ SO ₄ ortamındaki Nyquist diyagramı.....	219
Şekil 6.150.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin H ₂ SO ₄ ortamındaki Nyquist diyagramı.....	219
Şekil 6.151.	TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin H ₂ SO ₄ ortamındaki Nyquist diyagramı.....	220
Şekil 6.152.	TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin H ₂ SO ₄ korozif ortamındaki Nyquist diyagramı.....	220
Şekil 6.153.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı.....	221
Şekil 6.154.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin H ₃ BO ₃ ortamındaki Nyquist diyagramı.....	222

Şekil 6.155.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı.....	222
Şekil 6.156.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı.....	223
Şekil 6.157.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı.....	223
Şekil 6.158.	H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı.....	224
Şekil 6.159.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı.	225
Şekil 6.160.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı.....	225
Şekil 6.161.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı.....	226
Şekil 6.162.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı.....	226
Şekil 6.163.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı.....	227
Şekil 6.164.	AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları.....	228
Şekil 6.165.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları.....	228
Şekil 6.166.	TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları.....	229
Şekil 6.167.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları.....	229
Şekil 6.168.	TiAlN kaplanmış çelikte oksidasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak ağırlık artışları.....	231
Şekil 6.169.	TiAlN kaplanmış çelikte 25 saat oksidasyon işlemi sonunda sıcaklığa bağlı olarak ağırlık artışları.....	231

Şekil 6.170.	TiAlN kaplanmış çeliğin farklı sıcaklıklardaki parabolik hız sabitleri, a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C.....	232
Şekil 6.171.	TiAlN kaplanmış çelikte farklı oksidasyon sürelerinde sıcaklığa bağlı olarak ağırlık artışları.....	233
Şekil 6.172.	Parabolik hız sabiti ve sıcaklık değerlerinin kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması.....	234
Şekil 6.173.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 600°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni	235
Şekil 6.174.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 700°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni	236
Şekil 6.175.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 800°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni	236
Şekil 6.176.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 600°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni.....	23
		7
Şekil 6.177.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 700°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni.....	23
		8
Şekil 6.178.	TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 800°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni.....	23
		8
Şekil 6.179.	TiAlN tabakasının 600°C'de 2 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	240
Şekil 6.180.	TiAlN tabakasının 700°C'de 2 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	241
Şekil 6.181.	TiAlN tabakasının 700°C'de 2 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	242
Şekil 6.182.	TiAlN tabakasının 600°C'de 25 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	244
Şekil 6.183.	TiAlN tabakasının 700°C'de 25 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	245
Şekil 6.184.	TiAlN tabakasının 800°C'de 25 saat oksidasyonuna ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri.....	247

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Metal malzemelerin kaplanmasında kullanılan kaplama yöntemleri.....	3
Tablo 2.1.	Nitrüleme yöntemine bağlı olarak elde edilen nitrür tabakasının özellikleri.....	7
Tablo 2.2.	Farklı tür çeliklerde oluşturulan nitrür tabakalarının sertlik değerleri.....	11
Tablo 2.3.	Moleküler azotun (N ₂) özellikleri.....	14
Tablo 2.4.	Plazma nitrüleme uygulanmış demir esaslı malzemelere ait nitrür tabakaların özellikleri.....	19
Tablo 2.5.	Sıvı nitrüleme ortamları.....	20
Tablo 2.6.	Takım çeliklerinin nitrülenmesinde kullanılan tuz banyoları.....	21
Tablo 3.1.	Farklı yüzey sertleştirme yöntemleri ile elde edilmiş sertlik değerleri.....	28
Tablo 4.1.	Metal nitrürlerin kullanım alanları.....	46
Tablo 4.2.	Ti ve Al oranlarının değişimine bağlı olarak nitrüleme öncesi ve sonrası oluşabilecek (Ti,Al)N fazları.....	50
Tablo 4.3.	TiN ve TiAlN tabakalarına ait sertlik ve Young modülü değerleri	63
Tablo 4.4.	TiN ve TiAlN kaplamaların özellikleri ve uygulamaları.....	65
Tablo 5.1.	AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi.....	69
Tablo 5.2.	Deneylerde titanyum kaynağı olarak kullanılan ferro titanyumun kimyasal analizi.....	70
Tablo 5.3.	TiN ve TiAlN tabakalarının oluşturulmasında kullanılan kaplama ortamlarında yer alan elementler.....	74
Tablo 5.4.	NH ₄ Cl'ün ortamda bulunan diğer kaplama elementlerine göre ağırlık ve hacim olarak oranları.....	75

Tablo 5.5. Metallerin korozyonu sırasında oluşan çeşitli katodik reaksiyonlar.....	80
Tablo 6.1. Kademeli üretim ve birlikte çöktürme yöntemleriyle elde edilmiş (Ti,Al)N tabakalarının sertlik değerleri.....	94
Tablo 6.2. Farklı işlemler sonucunda çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların kalınlıkları.....	104
Tablo 6.3. TiAlN-7 ve TiAlN-10 numunelerinin kaplama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığı değerleri.....	105
Tablo 6.4. Nitrürlenmiş, TiN ve farklı Al oranlarında TiAlN kaplanmış çelik yüzeylerinin yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	130
Tablo 6.5. Farklı işlemler sonucunda çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların kalınlık değerleri.....	136
Tablo 6.6. TiAlN – 7 ve TiAlN – 10 numunelerinin değişen kaplama sürelerine göre tabakaların mikro sertlik değerleri.....	137
Tablo 6.7. Aşınma test parametreleri.....	139
Tablo 6.8. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları.....	139
Tablo 6.9. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları.....	139
Tablo 6.10. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları.....	140
Tablo 6.11. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları.....	140
Tablo 6.12. Aşınma deneyinde Si ₃ N ₄ bilyelerde ve numune yüzeylerinde oluşan iz genişliklerinin ortalama değerleri.....	158
Tablo 6.13. Numunelerin aşındırılmasında kullanılan Si ₃ N ₄ bilyelerde farklı hızlarda oluşan aşınma hızlarının yüzey özelliğine ve yüklere bağlı olarak değişimi.....	158
Tablo 6.14. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin farklı ortamlarda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	188
Tablo 6.15. TiAlN kaplı çelikte oksidasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak ağırlık değişimi değerleri.....	230

ÖZET

Anahtar kelimeler: İnce film kaplamalar, TiN, TiAlN, aşınma, korozyon, oksidasyon, Termo Reaktif Difüzyon (TRD)

Bu çalışmada termo reaktif difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyine titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) esaslı kaplama tabakasının oluşturulmasına çalışılmıştır. Bu amaçla metalografik olarak hazırlanmış olan numunelere öncelikle 575 °C'de 8 saat süreyle gaz nitrürleme işleminin uygulanmasıyla yüzeyde Fe₃N fazından oluşan nitrür tabakası elde edilmiştir. TiAlN tabakasının oluşturulması amacıyla, nitrürlenmiş numunelere Ti ve Al elementlerinin difüze edilmesinde iki farklı teknik denenmiştir. Ti ve Al elementlerinin ayrı kaplama banyolarında difüze edilmesine dayalı olan birinci yöntem kademeli üretim olarak isimlendirilmektedir. İki elementin aynı kaplama banyosunda bulundurulması difüzyonlarının sağlanması ise birlikte çöktürme yöntemidir. Her iki yöntemden elde edilen TiAlN kaplı numunelerde yapılan mikroyapı incelemeleri, mikrosertlik, tabaka kalınlığı ve tabakayı oluşturan fazların tespitini içeren ön çalışmalar neticesinde kaplama tabakasının oluşturulmasına birlikte çöktürme yöntemi ile devam edilmesine karar verilmiştir. Kaplama banyosunda metal element kaynağı olan ferro titanyum ve alüminyum ile birlikte aktivatör olarak amonyum klorür, inert dolgu malzemesi olarak alümina ve oksijen giderici olarak naftalin kullanılmıştır. En iyi özelliklere sahip TiAlN esaslı tabakanın elde edilebilmesi amacıyla kaplama banyosunun optimizasyonuna çalışılmıştır. Bu amaçla banyo bileşimine ağırlıkça %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında Al ilave edilmiştir. Yapılan incelemeler (Optik mikroyapı, SEM-EDS, XRD, mikrosertlik) sonucunda ağırlıkça %7 Al içeren kaplama banyosunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin aşınma deneyleri ball-on-disk metoduyla Si₃N₄ bilyeler kullanılarak 0,1 m/s, 0,3 m/s ve 0,5 m/s hızlarda 2,5N, 5N ve 10N yük altında 200 m mesafede gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda TiN ve TiAlN kaplı çeliklerin sürtünme katsayılarının ve aşınma hızlarının kaplanmamış ve nitrürlenmiş çeliklere oranla çok düşük seviyelerde olduğu görülmüştür.

Korozyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numuneler potansiyostat-galvanostat cihazı ile üç elektrod tekniği kullanılarak, 0,5M NaCl, 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M H₃BO₃ sulu çözelti ortamlarında korozyona tabi tutulmuşlardır. Çalışmalar sonucunda elde edilen korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri TiN ve TiAlN kaplama tabakalarının her ortamda kaplanmamış ve nitrürlenmiş çeliğe oranla çok yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir.

TiAlN kaplı çeliğe ait yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncinin belirlenmesi amacıyla açık atmosfer elektrik direnç fırınında 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda 25 saat süreyle oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama tabakası 600°C ve 700°C sıcaklıklarda altık malzemeyi sıcaklığın etkisine karşı korumuştur. Oksidasyon sıcaklığının yükseltilmesinin kaplama tabakasının oksidasyon direncinin düşmesine sebep olduğu görülmüştür.

THE FORMATION OF Ti-Al-N BASED COATINGS ON STEELS BY THERMO REACTIVE DIFFUSION TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Thin film coatings, TiN, TiAlN, Wear, Corrosion, Oxidation, Thermo Reactive Diffusion (TRD)

In the present study, the titanium aluminum nitride (TiAlN) based coatings was tried to form on the surface of the AISI D2 cold work tool steel by thermo reactive diffusion (TRD) technic. For this purpose, AISI D2 steel was pre-nitrided by gas nitriding process for the formation of Fe_3N phases on the steel samples at 575 °C for 8 hours. Two different methods were used for the diffusion of Ti and Al elements into the nitrided layers. First of them is the stepped method which includes aluminizing and then titanizing treatments. Second of them is the co-deposition of Ti and Al on the steel samples in the same bath. In the present study, co-deposition process was selected for TiAlN based coatings as a result of microstructural, mechanical and phase analysis of the coated layers produced by per methods. The bath consists of ferro titanium and Al for metallic element supplier, ammonium chloride as an activator, naphthalene for de-oxidation and alumina as a filler material. For the optimization of the bath composition for the determining of the best TiAlN based coatings, aluminum was added into bath composition by 1%, 3%, 5%, 7% and 10%wt. It was decided that the bath composition which includes 7% Al by weight as a result of the investigation (optical, SM-EDS, XRD, micro-hardness) of the produced coatings on the steel samples for all bath compositions.

The wear test of uncoated, nitrided, titanium nitride coated and titanium aluminum nitride coated AISI D2 cold work tool steel was realized at the sliding speeds of 0,1 m/s, 0,3 m/s and 0,5 m/s under the loads of 2,5N, 5N and 10N for 200 m sliding distance against silicon nitride ball. The ball-on-disc wear test was used for the samples. The wear test results showed that the friction coefficients and the wear rates of TiN and TiAlN coated steels are much lower than that of the uncoated and nitrided steel samples.

The corrosion properties of uncoated, nitrided, titanium nitride coated and titanium aluminum nitride coated AISI D2 steel were examined by galvanostat-potentiostat instrument using three electrode technic in 0,5M NaCl, 0,5M H_2SO_4 and 0,5M H_3BO_3 solutions to determine the, corrosion current (I_{Kor}), corrosion potential (E_{Kor}) and polarization resistance (R_p). The corrosion resistance of TiAlN and coatings was higher than that of uncoated and nitrided steels for all environments.

Oxidation tests of TiAlN coated steel was realized at 600°C, 700°C and 800°C temperatures for 25 hours in an open atmosphere in the electric resistance furnace. The base material was protected against the effects of temperature at 600°C and 700°C by coating layer. Increase in the oxidation temperature caused to the decrease of the oxidation resistance of the coating layers.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çelik malzemeler, mekanik etkileşimler sonucu aşınma, kimyasal reaksiyonlar sonucu korozyon türü hasarlarla servis dışı kalarak, ülke ekonomilerinde büyük kayıplara yol açmaktadırlar. Aşınma ve korozyonun neden olduğu hasarın, ülke ekonomilerine bu denli yük getirmesi, bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve daha dayanıklı malzemeler arayışına itmiştir. Bu amaçla endüstride yoğun olarak kullanılan çelik malzemeler üzerine, difüzyonla ve/veya kimyasal ve fiziksel çökeltme ile kaplama teknikleri geliştirilerek 2-10 µm kalınlığında sert tabakalar elde edilmiştir. Seramik karakterli olan bu tabakalar, aşınmaya korozyona ve yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı oldukça dirençlidir. Bundan dolayı, sert yüzey kaplama yöntemleri, hem bilimsel ve hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır [1].

Endüstriyel teknolojiler hızlı bir şekilde ilerlemekte ve boyutsal kararlılık, geliştirilmiş mekanik özellikler kadar iyi seviyede aşınma ve korozyon direnci uyumuna sahip özel mekaniksel bileşenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu özellikleri elde etmek için kullanılacak yollardan biri de sıradan altlık malzemeler üzerine gerekli özelliklere sahip ince film şeklinde kaplama tabakaları oluşturmaktır. Sert seramik ince film kaplamaların kullanımı, aşınmaya maruz kalan ortamlarda kullanılan malzemelerin dayanıklılığını arttırmak için etkili bir yöntemdir. Uygun kaplama yöntemlerinin ve kaplama malzemelerinin seçilmesiyle taban malzemenin kullanım ömrü ve ürünün ticari değeri artırılabilir. İnce film kaplama uygulamaları özellikle sürtünme katsayısını düşürebilir [2-4].

İnce film oluşturma teknolojileri takım çeliklerine yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu uygulamalarda amaç çelik işleme takımlarının yapıldığı çeliklerin tribolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla çelik yüzeylerine yüksek sertlik kazandırma,

sürtünme katsayısını düşürme, korozyona karşı direncin mükemmelleştirilmesi, oksidasyon ve aşınma direncinin yükseltilmesidir [5].

Mühendislik malzemelerin birçoğunda malzemenin en önemli kısmı yüzeyidir. Maliyet, mekanizmaların kullanım süreleri ve performansları gibi hususlarda malzeme yüzeyi büyük bir etkiye sahiptir. Çelik malzeme yüzeylerinin özelliklerini mekanik ve kimyasal özelliklerle sınırlandırmamak gerekir. Termal, elektronik, manyetik ve görünüş gibi faktörlerden dolayı farklı yüzeyli malzemeler tercih edilebilir. Altlık malzeme dayanım ve tokluk için tasarlanabilirken, kaplama, aşınma, korozyon ve termal yüklere karşı dirençli ve gerekli sürtünme özelliklerine sahip olabilir [6].

Günümüzde TiN, TiC ve Al₂O₃ gibi sert kaplamalar üretim endüstrisinde kesme takımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok iyi sürtünme ve aşınma özelliklerinden dolayı MoS₂, MoS_x ve CrN gibi kaplamalar ise metal şekillendirme takımlarında kullanılmaktadır. Farklı altlık malzemelerin yüzeyinde oluşturulabilen TiAlN kaplamalar ise talaşlı imalat, yağlayıcısız metal şekillendirme ve döküm uygulamalarında yüksek sıcaklıklarda, oksidasyon, korozyon ve aşınma dirençli malzemeler elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik uyumlu implantlar, protezler ve dişler gibi uygulamalarda TiAlN kaplamalar tercih edilmektedir [6-8].

Metal malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirerek kullanım alanına uygun hale getirmek amacıyla kullanılacak çeşitli yöntemler vardır. Metalik yüzeylerin kaplanmasında kullanılan genel yüzey kaplama yöntemleri Tablo 1’de verilmektedir.

Takımların ömrünü arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan 3 farklı sert kaplama teknolojisi vardır.

Bunlar:

- 1.KBB (Kimyasal buhar biriktirme)
- 2.FBB (Fiziksel buhar biriktirme)
- 3.TRD (Termo reaktif difüzyon) işlemleridir.

Tablo 1.1. Metal malzemelerin kaplanmasında kullanılan kaplama yöntemleri [9]

Mühendislik Yüzey İşlem Yöntemleri							
Yüzey Kaplama			Yüzeyin Kimyasal Değişimi				
Elektroliz	Füzyon	Buhar faz metotları	Bileşimi değiştirmeden			Bileşimi Değiştirerek	
Anodizasyon	Yüksek sıcaklıkta spreyleme işlemi Kaynakla kaplama	Fiziksel buhar biriktirme Kimyasal buhar biriktirme	Dövme	Mekanik	Dönüşüm	Eriyik	Termo kimyasal solüsyon
Kaplama				Alevle sertleştirme			
				İndüksiyonla sertleştirme			
				MIG kaynağı			
				Karbürizasyon			
				Nitrürleme			
				Metalleme			
				İyonlama			

Kimyasal buhar biriktirme metodu çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda uygulanmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ise daha düşük sıcaklıklarda çok pahalı ve karmaşık kaplama ortamları gerektirir. Bu yöntemde düşük sıcaklıktaki işlemde dolayı difüzyon miktarı sınırlıdır ve kaplama altlığa daha zayıf yapışma gösterir. Termo reaktif difüzyon yöntemi ise çeliklerin yüzeyinde sert ve aşınmaya dayanıklı nitrür, karbür veya karbonitrürlerin oluşumunu sağlayan bir kaplama yöntemidir. Elde edilen yüksek sertlikteki tabaka yüksek yoğunluklu ve altlık malzemeye metalürjik olarak bağlıdır [10].

Bu çalışmada AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyine titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) esaslı kaplama tabakasının oluşturulmasına çalışılmıştır. Bu amaçla farklı TRD yöntemleri ve alüminyum oranları denenmek koşuluyla çelik yüzeyinde tabaka oluşumu için uygun yöntem ve kaplama kompozisyonu belirlenmiştir. TiAlN kaplama tabakası oluşturulmuş çeliklerin mikroyapı, sertlik, tabaka kalınlığı, aşınma ve korozyon özelliklerinin kaplanmamış, nitrürlenmiş ve titanyum nitrür (TiN) kaplanmış çelik numuneler ile karşılaştırılması için çeşitli deneyler yapılarak sonuçlar analiz edilmiştir. Ayrıca TiAlN kaplama tabakasının yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncinin belirlenebilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

BÖLÜM 2. NİTRÜRLEME

2.1. Giriş

Nitrürleme işlemi, 1900'lü yılların başlarında endüstride kullanılmaya başlanarak takip eden yıllarda endüstriyel uygulamalarda önemli rol oynamaya devam etmiştir. Nitrürleme demir esaslı malzemelerde ferrit fazında azotun yayınması ile oluşan bir termokimyasal işlemdir. Sertleştirme işlemi 500°C-590°C sıcaklıklar arasında yapılmaktadır. Temel olarak tuz banyosunda nitrürleme, gaz nitrürleme, toz nitrürleme ve plazma (iyon) nitrürleme olmak üzere dört nitrürleme yöntemi vardır. Yüzey sertliği ve sertleşme derinliği işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır [11,12].

Nitrürleme işleminin en önemli özelliği; işlem tamamlanıncaya kadar çelik içerisinde ferritten-ostenite veya ostenitten-martenzite dönüşüm şeklindeki faz değişimleri olmamasıdır. Çelik nitrürleme öncesi faz yapısına bağlı olarak aynı yapıda kalmaktadır. Dolayısıyla faz yapısıyla birlikte sahip olunan kafes sistemi de korunmaktadır. Faz dönüşümü söz konusu olmadığından soğutma işlemi de serbest bir şekilde yapılabilmektedir. Moleküllerin boyutunda bir değişim meydana gelmemektedir. Sadece azot (N) difüzyonundan dolayı çelik yüzeyinde yoğunluk değişimi olmaktadır. Nitrürlenmiş yüzeyin sertliği ve sertleşme derinliği ise işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır [11-13].

Nitrürleme, ortamdaki azotun çelik ve dökme demirlerin yüzeylerine difüze olması sonucu gerçekleşen ferritik termokimyasal bir işlemdir. Şekil 2.1'de termokimyasal difüzyon teknikleri verilmektedir. Bu işlemin temelindeki olay; Şekil 2.2'deki Fe-N denge diyagramında gösterildiği gibi N'un Fe içerisinde çözünmesidir. Bu çözünme işlemi sıcaklığa bağlıdır. Çözünme 450°C'de başlar ve bu sıcaklıkta azotun demir içerisinde çözünme oranı % 5,7 ile % 6,1 arasındadır. Ayrıca, alaşımlı çeliklerde

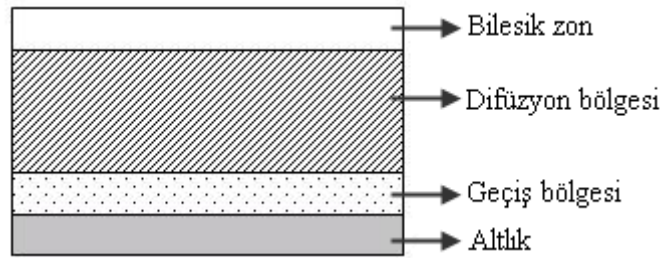
Nitrürleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşebilmesi için bazı parametrelere bağlı kalınması gerekmektedir. Bu parametrelerin çoğu basit araç-gereç ve yöntemlerle kolaylıkla kontrol edilebilir. Örneğin gaz nitrürleme işlemi için dikkat edilmesi gereken parametreler şunlardır;

- Fırın sıcaklığı
- Sürecin kontrolü
- Gaz akışı
- Gaz aktivite kontrolü
- İşlem odasının bakımı

Bu faktörlerin kontrol altında tutulması ve doğru olarak uygulanması, nitrürleme süreci boyunca aksaklıkların meydana gelmesini engellemeye yardımcı olacaktır [11].

2.2. Nitrür Tabakasının Özellikleri

Demir esaslı malzemeler nitrürlendikten sonra içyapıları iki farklı bölgeden meydana gelmektedir. Birinci bölge nitrürleme işleminden sonra yeni bir içyapı görünümüne kavuşan ve dış yüzeyden itibaren belirli kalınlıkta meydana gelen sert tabakadır. İkinci bölge ise malzemenin nitrürlemeden önceki içyapısını muhafaza eden ve sert tabakanın altında yer alan çekirdek kısımdır. Sert tabaka da azotun bağlanması ve yayılması bakımından beyaz (bileşik) tabaka ve yayınma (difüzyon) tabakası olarak ikiye ayrılır [16]. Şekil 2.3’de nitrürlenmiş çeliğin yüzeyinde oluşan tabaka yapısı şematik olarak gösterilmektedir.

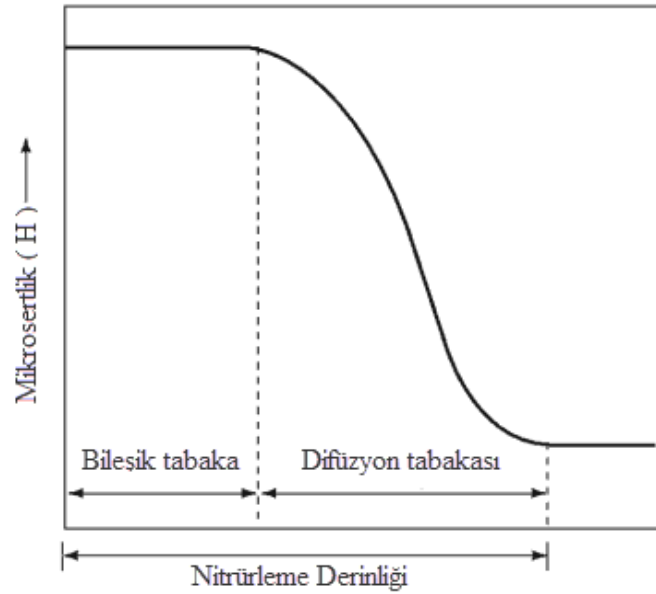


Şekil 2.3. Nitrür tabakasının şematik gösterimi [17]

İş parçası yüzeyinde oluşan bu iki tabaka metalografik incelemede kolayca ayırt edilebilmektedir. Yüzeydeki azotça zengin tabaka γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₂₋₃N gibi demir-azot bileşiklerinden oluşmaktadır. Sadece birkaç mikron kalınlığında olan bileşik tabaka, dağlamadan etkilenmeyip, metalografik incelemede beyaz görüldüğü için beyaz tabaka olarak da anılır. Bileşik tabaka, oldukça kalın olan difüzyon tabakası tarafından desteklenir. Bu tabakada azot, katı eriyik olarak veya bazı özel nitrürler halinde bulunur. Nitrür tabakasının sertliği ve kalınlığı nitrürleme süresine ve sıcaklığına, alaşım elementlerinin miktarına ve azot verici ortama bağlıdır. Tablo 2.1'de farklı nitrürleme yöntemlerine ve bu yöntemlerden elde edilen nitrür tabakalarına ait özellikler verilmektedir. Beyaz ve yayınma tabakalarının sertlik ve kalınlığına etki eden faktörler aynıdır. Beyaz tabakanın sertlik değeri alaşımlı çeliklerde alaşımsız çeliklere göre daha fazladır. Yayınma tabakasının kalınlığı alaşımsız çeliklerde alaşımlı çeliklere göre daha yüksek değere sahiptir [16,18]. Şekil 2.4'de nitrür tabakasının yüzeyden itibaren sertlik değişimi verilmektedir.

Tablo 2.1. Nitrürleme yöntemine bağlı olarak elde edilen nitrür tabakasının özellikleri [19]

Yöntem	İşlem sıcaklığı, °C	Tabaka kalınlığı, µm	Sertlik, HV	Kullanılan altlık malzeme	İşlem özellikleri
Gaz nitrürleme	480-590	125-750	513-1076	<ul style="list-style-type: none"> Alaşımlı çelikler Nitrürlenebilen çelikler Paslanmaz çelikler 	<ul style="list-style-type: none"> Nitrürlenebilen çeliklerden daha sert kaplama tabakası Su verme gerektirmez Düşük çarpılma
Tuz banyosunda nitrürleme	510-565	2,5-750	513-1076	<ul style="list-style-type: none"> Birçok demir esaslı malzemeler Dökme demirler 	<ul style="list-style-type: none"> Genellikle ince sert kaplamalar için kullanılır (< 25 µm) Beyaz tabak oluşmaz
Plazma nitrürleme	340-565	75-750	513-1076	<ul style="list-style-type: none"> Alaşımlı çelikler Nitrürlenebilen çelikler Paslanmaz çelikler 	<ul style="list-style-type: none"> Gaz nitrürlemeden daha hızlıdır Beyaz tabaka oluşmaz Pahalı donanım gerektirir



Şekil 2.4. Nitrür tabakasının yüzeyden itibaren sertlik değişimi [19]

2.2.1. Beyaz tabaka

İnce, sert ve gevrek özellikte olan beyaz tabaka γ' -Fe₄N ve/veya ϵ -Fe₂₋₃N metaller arası bileşiklerden oluşmaktadır. Beyaz tabakayı oluşturan fazların cinsi, sayısı ve kalınlığı beyaz tabakanın mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Tabaka esasen bir demir ve azot bileşiği olduğu için sertliği malzemenin kimyasal içeriğinden bağımsızdır. İyon nitrülemede kullanılan gazın bileşimi, faz türü veya türlerini belirleyici ana değişken olmaktadır.

Yüzeyde beyaz tabaka oluşturmadan nitrüleme yapmak veya sadece istenen tür tabakayı oluşturmak, gaz karışımındaki azot miktarı ile ilişkilidir. Azot yoğunluğu yüzeyde çözünürlük sınırını aştığında çok ince ve matrisle bağdaşık çökelti oluşmaktadır. Demir-azot denge diyagramında azotun 590°C'de demir içindeki çözünebilirliği yaklaşık %0,1 dir. Gaz karışımında azotun %5 değerine kadar yüzeyde nitrür tabakası (beyaz tabaka) oluşmamakta, % 15-30 azot değerleri arasında tek fazlı γ' -Fe₄N tabakası oluşurken %60-70 azot içeren nitrüleme atmosferine ilave edilecek %1-3 metan veya etan ile yüzeyde tek fazlı ϵ -Fe₂₋₃N(C) tabakası oluşmaktadır. Uygulamalarda ϵ türü beyaz tabaka 30 μ m kalınlığını aşmamasına rağmen özellikle aşınmaya karşı çalışan parçalar için arzulanan bir tabakadır.

Parçanın çalışma şartlarına bağlı olarak beyaz tabakanın varlığı ve türü önceden belirlenmektedir.

Gaz nitrürleme sonucu meydana gelen beyaz tabaka genellikle $\gamma^1 + \varepsilon$ karışım fazından oluşur ve çok gevreklerdir. 500 °C'nin üzerinde veya altında yapılan iyon nitrürlemeyle oluşan beyaz tabaka, γ^1 fazı veya ε fazı yada her ikisinin karışımından oluşabilir. Toz ve tuz nitrürleme sonucu beyaz tabakanın yapısı genellikle tek fazlı olup hekzagonal ε nitrür ($\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$) veya ε -karbonitrür ($\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{C}_x\text{N}_y$), nadiren de tek fazlı kübik yüzey merkezli γ^1 -nitrür ($\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$) gibi fazlardan oluşan sert ve gevrek bir yapı meydana gelir. Gaz nitrürleme sonucunda beyaz tabaka ya $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ veya $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{C}_x\text{N}_y$ yada $\gamma^1 + \varepsilon$ karışım fazından oluşur ve çok gevreklerdir. Bu nedenle kullanımı iyi değildir. Bu fazlara etki eden faktör azot verici ortamda bulunan azot miktarıdır.

Beyaz tabaka tuz banyosu nitrürlemesi ile elde edilirse üst yüzeyde gözenekli bir tabaka elde edilir. Bu tabaka toplam Beyaz tabakanın 1/3'ü kalınlığındadır. Bu gözeneklilik tuz banyosu nitrürlemesinin tipik özelliği olup banyonun kirliliğine ve kullanımına bağlıdır. Optik ve röntgen grafikleri ile varlığı bilinen gözenekliliğin oluşumunun ε fazından kaynaklandığı düşünülmektedir [15,16].

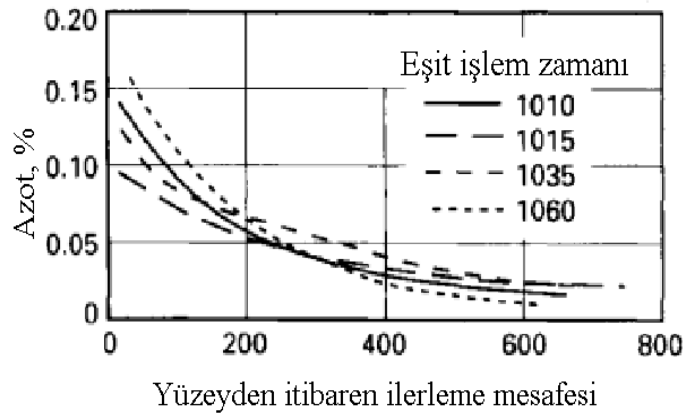
2.2.2. Difüzyon tabakası

Beyaz tabaka altındaki bu bölge çok ufak ve sık dağılmış sert nitrür fazları ihtiva eder. Geleneksel nitrürleme yöntemlerinde azot atomları daha yüksek enerjili bölgeler olan tane sınırlarında difüze olurlar ve buralarda karbür fazları bulunması halinde bu fazlar ile birleşerek çok gevrek olan karbonitrürleri oluştururlar. Bunun neticesinde difüzyon tabakasının gerilmelere olan hassasiyeti büyük ölçüde artmış olur. Diğer taraftan plazma nitrürlemede karbonsuz nitrürleme gazı kullanılarak ve karbon saçılması uygulayarak yüzey ve yüzeye yakın yerlerde karbon azalması sağlamak mümkündür. Bunun sonunda gevrek karbonitrür fazları iç kısımlara doğru itilerek yüzeyin aşınmaya ve yorulmaya dayanımı artar. Difüzyon tabakası oluşumu da zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık ve zamanın artışına bağlı olarak tabaka kalınlığı artmaktadır. Bu bölge yüzeyden çekirdek malzemeye bir geçiş

sağlar. Difüzyon bölgesi malzeme cinsine ve işlem parametrelerine bağlı olarak 5-600 µm veya daha derinlere inebilmektedir [20,21].

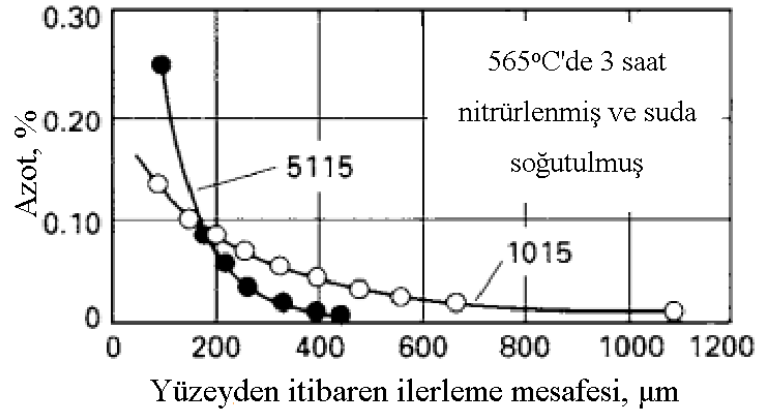
2.3. Nitrürlenebilirlik ve Çelik Bileşiminin Nitrülemeye Etkileri

Nitrürlenebilirlik; çeliğin azotu absorbe edebilme kabiliyeti ve azotun sağladığı sertlik artışı olarak ifade edilir. Nitrürlenecek çelikler Al, Cr, Mo, V ve Ti gibi nitrür yapıcı elementler içermelidir. Alaşım elementlerinin artmasıyla artarken nitrür tabakasının kalınlığı azalma gösterir. Karbon çeliklerinde ise azotun difüzyonu karbon içeriği ile doğrudan ilişkilidir. Bununla ilgili olarak Şekil 2.5’de farklı C oranlarına sahip çeliklerde aynı süre ve sıcaklıkta nitrüleme sonucu azotun difüzyon mesafeleri ve % miktarları verilmektedir [22-24].



Şekil 2.5 Farklı C içeriklerine sahip olan 1010, 1015, 1035 ve 1060 çeliklerinde C miktarının N difüzyonuna etkileri [22]

Nitrür oluşturan elementlerin miktarı arttıkça, azotun çeliğin bünyesine alınması zorlaşır. Alaşım elementlerinin difüzyona karşı etki göstermelerinin nedeni, azotla beraber nitrürler oluşturmalarıdır. Örnek olarak Şekil 2.6’da düşük karbon çeliği olan 1015 ile krom içeren düşük alaşım 5115 çeliğinde azotun difüzyon mesafeleri verilmektedir. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi nitrür oluşturu element olan Cr, azotun difüzyon mesafesinde düşmeye sebep olmaktadır [22,24].



Şekil 2.6 Düşük C'lu 1015 çeligi ile Cr içeren düşük alaşımlı 5115 çeliginin N difüzyon eğrilerinin karşılaştırılması [22].

Nitrüleme işlemi sonucu elde edilen yüzeylerin sertlik değerleri kullanılan çeliğin içerdiği elementlere göre de değişiklik gösterebilmektedir. Ticari olarak kullanılan 41XX, 43XX, 86XX gibi nitrülenebilir düşük alaşımlı çelik gruplarında Cr ve Mo gibi nitrür yapıcı elementler bulunmaktadır. Ancak bu çeliklerde %1 civarında Cr ve % 0,5'e kadar Mo bulunduğundan yüzeyde oluşacak sertlik değeri 400-500 HV ile sınırlıdır. Nitrüleme ile daha yüksek sertlik değerlerine ulaşabilmek için özel çelikler geliştirilmiştir. Bu çeliklerin özelliği içeriklerindeki nitrür oluşturu elementlerin yüksek oranda olmasıdır. Böylelikle 1000 HV seviyelerinde sertlik değerine sahip nitrür tabakaları elde edilebilmektedir. Sertlik artışında en büyük etkiye sahip olan Al ve Ti aynı zamanda azotun difüzyonuna en fazla geciktirici etkiyi gösterirler. Optimum sertlik ve nitrüleme derinliğinin sağlanması için tavsiye edilen Al oranı %1 civarındadır [22-24]. Tablo 2.2'de farklı çelik gruplarından ölçülen nitrür tabakalarının sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 2.2 Farklı tür çeliklerde oluşturulan nitrür tabakalarının sertlik değerleri [22]

Malzeme	En düşük sertlik değeri, Hv
Karbon çelikleri	300
Düşük alaşımlı çelikler	450
Takım ve dövme çelikleri	700
Korozyona ve yüksek sıcaklığa dirençli çelikler	900
Şekillendirilebilen, dövülebilen ve gri dökme demir	600
Ferro – toz metal ürünleri	600

Tane boyutu ve karbür dağılımı, nitrürlemeden sonra elde edilen yüzey düzgünlüğüne etki eder. Tane boyutunu arttırmakla nitrürler, bandlar halinde tane sınırlarına çökerler. Eğer karbürler tane sınırlarında önceden çökelmişlerse, azot atomları karbürlerle karbonitrür oluşturarak boyutça artış gösterirler. Sonuç olarak, karbonitrürler yüzey tabakasındaki her bir tek tanenin yer değiştirmesine ve buna bağlı olarak beyaz tabakanın deforme olmasına veya çatlamasına neden olurlar [25].

2.4. Nitrürleme Öncesi Yapılacak Ön İşlemler

Nitrürleme işleminin yapılacağı bir çeliğe, nitrürleme öncesi şu işlemler yapılmalıdır:

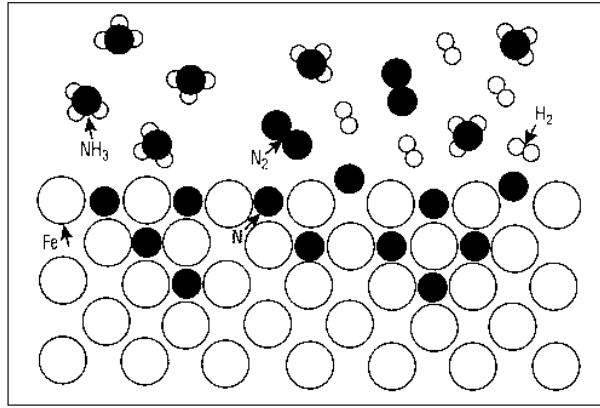
- Parça sıcak dövülmüş ya da tornada işlenerek hazırlanacaksa, yüzey düzgünlüğüne dikkat edilmelidir. Düzgün olmayan bir yüzey, nitrürleme işlemi sonrası bir takım sorunlara yol açabilir. Bu sorunlar, beyaz tabakaların pul pul dökülmesi, çatlaması gibi sonuçlar olabilir.
- Isıl işlemle sertleştirme ve temperleme, istenilen mukavemet değerlerini sağlamalıdır. Isıl işlem sırasında tane boyutunun büyümemesine dikkat edilmelidir. Aksi takdirde yapılan nitrürleme işlemi sonrası çok pürüzlü, çatlamaya hazır bir yapı oluşabilir. Bunun için de minimum sertleştirme sıcaklığı ve minimum zaman kullanılması önerilir.
- Yapılan ısıl işlem sonrası çeliğe istenilen şekil verilmeli ve yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmelidir.
- Nitrürlenecek parçalar, nitrürleme öncesi çok iyi temizlenmeli ve parça yüzeyinde her hangi bir toz ya da tufal olmamasına dikkat edilmelidir.
- Nitrürleme esnasında nitrürlenmeyecek alanlar saf nişadır filmiyle korunmalıdır. Bu film tabakası uygulanan sıcaklıkla eriyerek, yüzey gerilimi nedeniyle yüzeyde kalır. Buda azotun çelik yüzeyine yayılmasına engel olur. Bu nedenle nişadıyla oluşturulan film tabaka kalınlığının azotun yayılımını engellemesi için 0,01-0,015 mm olması önerilir. Aksi takdirde eriyen nişadır, nitrürlenecek bölgelerde yayılabilir. Buda nitrürleme işleminin oluşumunu engelleyebilir [26].

Gaz ortamda nitrürleme işleminin gerçekleşmesinde ilk aşama olarak sıvı amonyaktan azot verici ortam olarak kullanılan amonyak gazı elde edilir. Amonyak, -45°C sıcaklıkta sıvı halde çelik tüpler içinde depolanır. Tüpün içindeki sıvı amonyak içinden sıcak bir akışkanın (genellikle su) geçtiği ortamda tutulduğunda belli bir basınçla buharlaşmaya başlar ve gaz amonyak olarak ayrı bir tankta toplanır. Önceden ısıtılmış fırın içerisine gönderilen amonyak (NH_3) gazı, iş parçasına ve onu çevreleyen paslanmaz çelikten imal edilen malzemeye çarparak gaz-metal etkileşimi sonucu katalitik olarak ayrışır. Ayrışma esnasında azot ve hidrojen atomları açığa çıkar. Amonyakın ayrışması, azotun demir esaslı malzeme yüzeyine difüzyonu ve nitrür oluşumu Eşitlik 2.1-2.4'de gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir. Azot atomlarının bir kısmı çeliğe nüfuz ederken geri kalanı moleküler azota (N_2) dönüşür. Moleküler azota ait özellikler Tablo 2.3'de verilmektedir. Hidrojen atomları da birleşerek moleküler hidrojene (H_2) dönüşürler. Hidrojen gazı çelik içine nüfuz etmez sadece azotun nitrürleme potansiyelini azaltıcı gaz (seyreltici gaz) olarak sistemde görev yapar. Atomik azotun ömrünün kısa olmasından dolayı, çelik yüzeyine azot difüzyonunun devamını sağlamak için sisteme sürekli taze amonyak sevk edilir [22,28-30]. Şekil 2.8'de amonyağın ayrışması ve azotun demir esaslı malzeme yüzeyine difüzyonu şematik olarak gösterilmektedir.



Tablo 2.3. Moleküler azotun (N_2) özellikleri [14]

Özellikler	
Atom ağırlığı	14,008
Atom numarası	7
Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)	-210
Kaynama sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)	-195
Sıvı halde yoğunluğu, (g/cc)	0,808
Atom yarıçapı, (nm)	0,0704



Şekil 2.8. Amonyakın ayrışması ve malzeme yüzeyine difüzyonu [31]

Gaz nitrüleme esnasında, nitrür tabakasının oluşumu aktif merkezler olarak adlandırılan tane sınırları, yüzey kusurları, inklüzyonlar gibi yerlerde başlar. Bu tür yerlerde çok çabuk demirin üst yüzeyinde azot birikecek kadar amonyak bozunması çok yoğundur. Bu nedenle kısa bir kuluçka periyodundan sonra nitrürlerin çekirdeklenmesi bu alanlarda başlayabilir. Devam edilirse malzeme yüzeyi örtülene kadar bu çekirdekler büyür. Nitrür tabakası oluşum hızı aktif merkezlerin sayısına bağlıdır [32].

Gaz nitrüleme sonunda sert yüzey oluşumu için çeliklerde kullanılan ani soğutma işlemi gerekmez. Bu yüzden ve işlemin diğer yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı, nitrüleme sonucu daha az çarpılma ve deformasyon oluşur. Nitrüleme sonucu hacmen büyüme söz konusu olsa da, bu değişiklikler göreceli olarak küçüktür [33]. Gaz nitrüleme yönteminin diğer avantajları şu şekilde sıralanabilir [34];

- Çarpılma olmamakla birlikte yüksek yüzey sertliği elde edilir,
- Çekirdek özellikleri nitrüleme işlemiyle birlikte değişmez,
- Sertlik değeri 500 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda değişmez,
- Nitrürlenmiş parçalar yüksek aşınma direnci gösterirler ve yorulma karakteristikleri iyidir ve
- Çalışma sahası ve nitrürlenmiş parçaların kirlenmesi söz konusu değildir.

Dezavantajları ise;

- Uzun işlem zamanı gerektirmesi,
- Beyaz tabaka oluşumu ve
- Beyaz tabakanın uzaklaştırılmasıyla birlikte parçanın adhesiv aşınma direncinin azalmasıdır.

2.5.2. Plazma (İyon) nitrürleme

Mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla pek çok metalik malzemenin yüzeyinde nitrür tabakasının oluşturulmasında plazma (iyon) nitrürleme yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüzeyde kuvvetli nitrürler meydana getirmek amacıyla 550°C-600°C arasındaki sıcaklıklarda nitrürleme işlemi gerçekleştirilmektedir. 1960'lı yıllardan itibaren uygulama alanı bulan plazma nitrürleme, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre nispeten yeni bir yöntem olmakla birlikte, günümüzde pek çok alanda uygulanmaktadır. Plazma nitrürleme, malzemelerin yüzey sertliklerini arttırarak, aşınma dirençlerini ve ömürlerini arttırmada etkili olan bir yüzey sertleştirme yöntemi olduğundan özellikle otomotiv sanayinde, metalurji sektöründe ve takım imalat sanayinde uygulama alanı bulmaktadır. Sanayileşmiş ülkelerde son yıllarda iyon nitrürasyon metodu yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi bu yöntemin bilinen tekniklere göre birçok avantajlara sahip olmasıdır.

Bunlar;

- İşlem zamanının kısa olması,
- İhmal edilebilir derecede distorsiyon,
- Nitrürleme işleminden sonra ek bir ısı işlem gerektirmemesi,
- Kirlilik probleminin olmaması,
- Düşük elektrik ve gaz sarfiyatı olması,
- İşlem sonrası elde edilen tabakaların (beyaz tabaka ve difüzyon tabakası) hassas olarak kontrol edilebilir olması ve
- İşlem sonrası sert, aşınmaya ve yorulmaya dayanıklı yapı elde edilmesidir.

Plazma nitrürleme yöntemi demir esaslı malzemeler başta olmak üzere titanyum, nikel ve kobalt gibi demir dışı metal alaşımlarına da uygulanmaktadır. Fakat nikel, kobalt ve bakır gibi malzemelerin nitrürlenmesi çok zor olduğu için bunların plazma

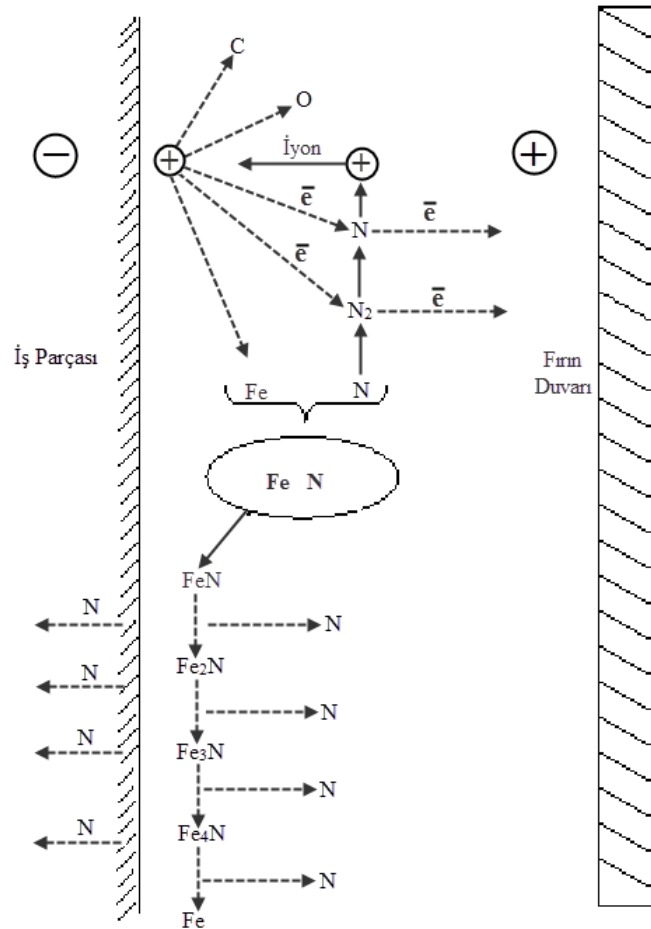
nitrürlenmesi çeliklere göre çok az araştırılmıştır. Düşük alaşımlı çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler, demir gibi birçok metal ve alaşımları bu yöntem ile sertleştirilebilir. Bu malzemelerin iyon nitrürlenmesinde genellikle azot ve hidrojen gaz karışımları kullanılmaktadır. Ancak bu karışıma alternatif teşkil edebilecek gaz atmosferleri olarak azot+argon ve azot+neon karışımlarının değişik oranlardaki kompozisyonlarının işlem üzerine etkileri hakkında çalışmalar yapılmıştır [35-39].

Düşük basınçlarda anod-katod arasına uygulanan gerilim sonrası oluşan plazmada kullanılan gazın cinsine göre azot, hidrojen, argon gazlarının iyonları, nötral molekülleri, elektronları yer almaktadır. Özellikle N^+ iyonları işlemin ana elemanıdır. Çünkü yüzeye azot difüze etmek amaçlanmaktadır. Ancak tek başına azot gazı plazmasıyla yapılan nitrürlenme işleminde gerekli iyileşmelerin sağlanamadığı görülmektedir. Bundan dolayı azot, hidrojen ve argon gazlarının birlikte oluşturdukları karışımlardan faydalanma yoluna gidilmiştir. İyon nitrürlenme işleminden sonra numuneler incelendiğinde iki farklı bölgenin oluştuğu görülmektedir. En dış kısımda demir nitrürlerden Fe_{2-3} (ϵ), Fe_4N (γ) oluşmuş çok ince bir tabaka meydana gelmektedir. Bu tabaka, beyaz tabaka olarak adlandırılmaktadır. Beyaz tabakanın altında, azot atomlarının demir atomları arasında arayer atomları olarak ve ince bir şekilde dağılmış alaşım nitrürlerinden oluşmuş difüzyon tabakası mevcuttur [35].

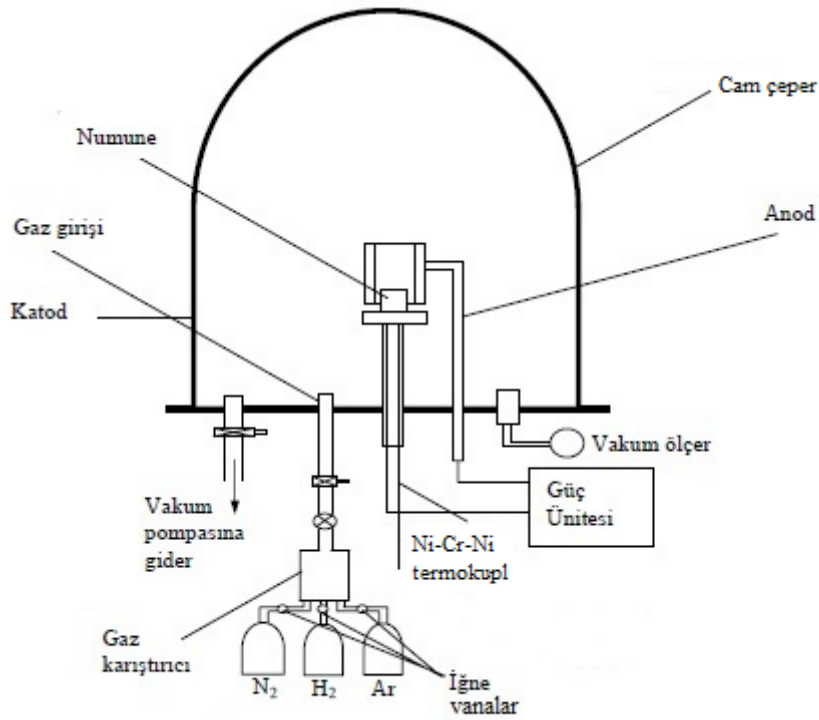
Plazma nitrürlenme yöntemiyle metal malzemelerin yüzeyinde nitrür esaslı yapıların elde edilebilmesi için öncelikle elektriksel boşalma şartları altında azot gazı iyonize olur. Ardından azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenir ve katoda bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeye çarpan iyonlar, yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucu olarak iş parçasının yüzeyindeki alaşım elementleri, metalik olmayan element atomları (karbon, oksijen, azot) ile elektronlar yüzeyden uzaklaşır. Bu olaya saçılma adı verilir. Yüzeye çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasına yayınır. Bu iyonların büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan metal atomları ile yüksek enerjili azot atomları, yüzey dolayında metal nitrürleri oluşturacak şekilde birleşip metal yüzeyinde yoğunlaşır. Bu nitrürler sıcak metal yüzeyinde kararsız ise, kararlı diğer nitrürlere dönüşür. Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları ya metale yayınır ya da plazmaya

döner. Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gaza bağlıdır. Ayrıca basınç ve gerilim gibi diğer parametrelerin değiştirilmesiyle de etkilenir [20]. Şekil 2.9’da plazma nitrüleme işleminin demir esaslı malzemelerde meydana gelme mekanizması verilmiştir. Şekil 2.10’da ise plazma nitrüleme işleminin yapıldığı cihazın şematik olarak görünümü yer almaktadır.

Plazma nitrüleme uygulandığı yüzeylerde elde edilen sertlik profili, diğer nitrüleme yöntemlerine yapı olarak benzemekle birlikte gerek yüzeyde gerekse yüzeye yakın bölgelerde, bu işlem daha düşük sıcaklıklarda oluştuğu için daha yüksek yüzey sertlikleri elde edilebilir. Bu gibi nedenlerden dolayı, deformasyon ve ölçü değişimi en az plazma nitrüleme yönteminde meydana gelir [36]. Tablo 2.4’de plazma nitrüleme işlemi uygulanmış demir esaslı malzemelere ait nitrür tabakaların özellikleri verilmektedir.



Şekil 2.9. Demir esaslı malzemeler için plazma nitrülemenin işleyiş mekanizması [20]



Şekil 2.10. Plazma nitrüleme cihazının şematik olarak gösterimi [35].

Tablo 2.4. Plazma nitrüleme uygulanmış çeliklerdeki nitrür tabakalarının özellikleri [19]

Metalin türü	İsmi	Nitrüleme sıcaklığı, °C	Yüzey sertliği, HV	Tabaka kalınlığı, µm	Bileşik bölge kalınlığı, µm
Karbon çeliği	1045	510-570	Eğme sertliği	300-760	3,8-15
Gri dökme demir	G2500	510-540	327-423	100-200	5,1-10
Alaşımlı çelik	4140 9310	480-540 510-550	471-697 336-832	300-760 300-760	3,8-15 3,8-10
Nitrülenebilir çelik	Nitralloy 135	480-540	697-1245	250-760	1,3-10
Sıcak iş takım çeliği	H13	480-540	697-1004	100-330	2,5-5,1
Soğuk iş takım çeliği	D2	450-540	697-1004	130-250	-----
Yüksek hız takım çeliği	M2	480-510	800-1245	30-100	-----
Paslanmaz çelik	303	540-570	674-1245	50-130	-----

2.5.3. Tuz banyosunda nitrüleme

Tuz banyosunda nitrüleme (sıvı nitrüleme) 510°C ile 580°C arasında gerçekleştirilir. Sıvı nitrüleme işlemi yaygın olarak çeşitli karbonlu çeliklere, düşük alaşımlı çeliklere, takım çeliklerine, paslanmaz çeliklere ve dökme demirlere

uygulanır. Sıvı nitrürlemede parça boyutlarında değişim olmadığından işlenmesi tamamlanmış parçalara uygulanabilir. Sıvı nitrürleme işlemi özellikle yüzeyin aşınma direncinin geliştirilmesi ve yorulma dayanımı sınırının arttırılması için uygulanır. Birçok çelikte de korozyon direncini arttırmada kullanılır. Bu nitrürleme yöntemi kalın kaplama tabakası ve sertleştirilmiş altlık istenen uygulamalar için uygun değildir. Fakat, sıvı nitrürleme işlemi diğer ısıl işlem uygulamalarının yerini ekonomiklik ve performans yönüyle başarılı bir şekilde alabilir. Genellikle sıvı nitrürleme ile gaz nitrürlemenin kullanımı benzerdir. Her iki işlem de aynı avantajları sağlarlar. Bunlar;

- Aşınma direncinin geliştirilmesi,
- Yorulma direncinin arttırılması ve
- Yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemin uygulanması esnasında diğer kaplama ve sertleştirme işlemlerinden daha düşük seviyede distorsiyon oluşması, şeklinde sıralanabilir.

Sıvı nitrürleme ifadesi, kritik alt sıcaklık değerleri olan farklı erimiş tuz banyolarının genel adıdır. İşlemin uygulandığı sıcaklıklarda, kimyasal difüzyonun gerçekleşmesi neticesinde azotla birlikte çok az miktarda karbonun da difüzyonu ile malzemenin metalurjik yapısı değiştirilmiş olur. Sıvı nitrürleme ile ilgili banyo ve işlemler farklı ticari isimlerle anılsa da Tablo 2.5’de temel nitrürleme işlemleri verilmektedir.

Tablo 2.5. Sıvı nitrürleme ortamları [22]

Yöntemin tanımı	Bileşimin işlem sırası	Kimyasal yapı	Önerilen soğutma şekli	İşlem sıcaklığı (°C)
Hava akımlı siyanür-siyanat	Sodyum siyanür (NaCN), Potasyum siyanür (KCN), Sodyum siyanat (NaCNO)	Güçlü indirgeyici	Suda veya yağda soğutma	570
Tuz kaplama	Potasyum siyanür veya sodyum siyanür, sodyum siyanat veya potasyum siyanat	Güçlü indirgeyici	Suda veya yağda soğutma	510 – 650
Basıncılı nitrürleme	Sodyum siyanür, sodyum siyanat	Güçlü indirgeyici	Havadada soğutma	525 – 565
Yenilenmiş siyanat-karbonat	Tip A:Potasyum siyanat (KCNO), Potasyum karbonat (K ₂ CO ₃)	Hafif oksitleyici	Suda, yağda veya tuzda soğutma	580
	Tip B:Potasyum siyanat, potasyum karbonat, 1-10 ppm kükürt.	Hafif oksitleyici	Suda, yağda veya tuzda soğutma	540 – 575

Ticari olarak kullanılan sıvı nitrürleme banyoları sodyum ve potasyum tuzlarının karışımlarından oluşurlar. Sodyum tuzları, ağırlık olarak karışımın % 60 ile % 70'ini oluşturur. İçerik olarak %96,5 sodyum siyanür (NaCN), % 2,5 sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve % 0,5 sodyum siyanattan (NaCNO) oluşur. Potasyum tuzları, ağırlık olarak karışımın % 30 ile % 40'ını oluşturur. İçerik olarak % 96 potasyum siyanür (KCN), % 0,6 potasyum karbonat (K_2CO_3), % 0,75 potasyum siyanat (KCNO) ve % 0,5 potasyum klorürden (KCl) oluşur.

Bu tuz banyolarında işlem sıcaklığı 565 °C'dir ve çeşitli yüksek hız çelikleri ile Al içeren düşük alaşımlı çeliklerden yapılan takım çeliklerinin nitrürlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Takım çeliklerinin nitrürlenmesinde kullanılan diğer tuz banyosu bileşimi örnekleri Tablo 2.6'da verilmektedir.

Tablo 2.6. Takım çeliklerinin nitrürlenmesinde kullanılan tuz banyoları [22]

Bileşen	Miktar (% ,en fazla)	Bileşen	Miktar (%)
NaCN	30	NaCN	60
Na_2CO_3 veya K_2CO_3	25	K_2CO_3	15
Diğer aktif malzemesler	4	KCl	24
Nem	2	Nem	1
KCl	39		

Sıvı nitrürlemede kullanılan diğer teknikler ise basınçlı sıvı nitrürleme ve hava akımlı banyo nitrürlemedir. Basınçlı sıvı nitrürleme işlemi, 7 KPa ile 205 KPa basınç altında yapılmakta ve kullanılan banyo sodyum siyanür ve diğer tuzlardan oluşmaktadır. Hava akımlı nitrürleme işlemi, erimiş banyo içerisine hava pompalanmasıyla gerçekleştirilir. Hava girişinin başlamasıyla banyonun çalkalanması ve kimyasal aktivitelerin hızlandırılması sağlanır [22].

2.5.3.1. Tuffride yöntemi

Alman "Degussa" firmasının geliştirmiş olduğu ve Ti alaşımlı potalar kullanılarak yapılan nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemde göre; Ti alaşımlı pota içerisindeki tuz karışımına hava enjekte edilerek banyo homojenliği sağlanmış olur ve aktivitenin

artırılmasıyla da nitrüleme yapılmış olur. Bu yöntem krank milleri, pompalar ve dişlilerin yorulma dayanımını artıran ve aşınma direncinde gelişim sağlayan ticari bir nitrokarbürleme işlemidir. Bu yöntem alkali metal siyanürler veya siyanatlar içeren tuz banyosunda bileşenlerin yaklaşık 570°C’ de ısıtılmasından ibarettir. Yöntemin önemli özelliklerinden birisi beyaz tabaka ya da bileşik tabaka kalınlığının diğer tuz banyosunda nitrüleme yöntemlerine göre daha hızlı oluşmasıdır. Tuffride tuz banyosunda yapılan nitrüleme sonrasında malzemenin sertliği, aşınma mukavemeti, korozyon direnci yanında çekme mukavemeti de artmaktadır [26].

2.5.3.2. Sursulf yöntemi

Sursulf yöntemi, aşınma ve sarma problemlerini önlemek için tuz banyosunda yapılan nitrüleme işlemidir. Yöntemin özelliği, banyonun aktif kükürt içermesi nedeniyle nitrüleme zamanının kısaltılması ve nitrür tabakasına porozite kontrolü getirmesidir. Ayrıca bu banyonun çevre kirletici özelliği de yoktur. Tüm tuz banyosundaki nitrüleme işlemleri ile bazı nitrokarbürleme ve sementasyon işlemleri yerine de kullanılabilir. Alaşımli ve alaşımsız çelikler, bazıları hariç paslanmaz çelikler, dökme demirler gibi 570°C’ de ısıtılmaları ile mekanik özelliklerinde bozulma olmayan çelik ve dökme demirlere uygulanabilmektedir. Sursulf yönteminin özelliği, siyanat ve karbonatlara ilave olarak banyonun lityum tuzları ve kükürt bileşikleri ihtiva etmesidir. Bu nedenle banyoyu oluşturmak için üç ayrı özellikte tuz gerekmektedir. Bu tuzlar;

- Alkali siyanatlar ve karbonatlardan oluşan CR4 denilen temel tuz,
- Banyoda sabit bir nitrüleme potansiyeli sağlayan ve organiklerden oluşan CR2 denilen rejenere edici tuz ve
- Banyonun kimyasal özelliklerini ve parçanın metalurjik özelliklerini koruyan potasyum sülfütdür.

Sursulf yöntemi nitrülenen parçaların aşınma, yorulma ve kavitasyon dirençlerini artırır. Ayrıca banyodaki kükürt oranına bağlı olarak düşük kükürtlü sursulf banyosunda nitrülenen parçaların korozyon dirençleri de yüksek olur. Çünkü banyodaki aktif kükürt miktarı parçanın korozyon direnci ile ters ilişkilidir [40].

2.5.3.3. Sulfinuz yöntemi

Bu yöntemde banyodaki NaCN ve NaCNO'dan başka aktif olarak Na₂S'de (sodyum sülfür) bulunur. Klasik olarak yapılan tuz banyosundaki nitrasyon işleminde, azot ve karbon çelik yüzeyi tarafından absorblanır. Sulfinuz işleminde ise kükürdün mevcudiyeti, nitrülenmiş tabakanın sürtünmeye karşı direncini daha da artırır. Böylece sürtünmeye karşı mükemmel direnç elde edilmiş olur. Bazı hallerde de, sulfinuz işlemi çelik yüzeyinde 0,005 mm'lik bir kayba neden olabilir. Ayrıca çelik parçalarının dış yüzeylerinde de çok ince, yüksek kükürlü bir tabaka da oluşabilir. Tuz banyosunda yapılan nitrüleme işlemi sonrası normal olarak taşlama işlemi yapılmamalıdır.

Tuffride veya sulfinuz işlemi sonrası en iyi yüzey, çelik parçaların ılık su ile soğutulması halinde elde edilir. Bu şekilde hızlı bir soğutma ile α -demiri azotça aşırı doymuş bir katı eriyik haline getirir. Bu katı eriyik de nitrülemenin bir karakteristiği olan yorulma mukavemetine bir artış sağlar. Bununla beraber aşırı doymuş α -katı eriyiğinin oluşması esnasında meydana gelen iç gerilmelerde tokluğu azaltır [40].

2.5.4. Toz nitrüleme

Toz ile nitrülemeye parçalar kutu karbürizasyon yönteminde olduğu gibi kutu içerisine yerleştirilerek nitrüleme işlemi yapılır. Burada yaklaşık olarak, ağırlıkça %15 oranında nitrülemeyi hızlandırıcı malzeme öncelikle kutu tabanına konulur. Daha sonra nitrülenecek parçalar yerleştirilir ve nitrasyon tozlarında bir tabaka halinde bu parçaların üzerine yerleştirilir.

Bu işlem esnasında parçanın nitrülemeyi hızlandırıcı malzemelerle temas etmemesi gerekir. Eğer daha fazla parçaya nitrüleme işlemi yapılacaksa tekrar bir sıra toz tabakası ve üzerine de bir sıra parçalar olacak şekilde yerleştirilir. Yeterli miktarda toz tabakası ve parça yerleştirildikten sonra kutular sıkıca kapatılarak sıcaklığı 520°C -570°C olan mufl fırın içerisine yerleştirilir. Böylece nitrüleme işlemi gerekli parçalar fırında bekletilerek yapılmış olur. Ancak nitrüleme işlemi için fırın içerisindeki bekletme süresinin 12 saati geçmemesi tavsiye edilir. Yapılan bu

işlemler sonrasında parça nitrürlendikten sonra çelik yüzeylerinde oyuklaşma ve kabartılar olup bu kabartıların pul dökülmesi söz konusu olabilir [25].

2.6. Nitrürlemenin Kullanım Alanları

Nitrürleme, uçak imalatında, yataklarda, otomobil parçalarında, tekstil makinelerinde, dişli çark, kalıp ve kalıp takımları gibi yorulmaya maruz kalan makine parçalarında sıklıkla kullanılmaktadır Nitrürlemenin yapılmasındaki temel sebepler şu şekilde sıralanabilir;

- Yüksek sertliğe sahip yüzey elde etmek
- Aşınma direncini arttırmak
- Yorulma ömrünü uzatmak
- Korozyon direncini arttırmak
- Nitrürleme sıcaklığındaki ısının yumuşatıcı etkisine karşı dirençli bir yüzey elde etmek
- Düşük işlem sıcaklığından dolayı deformasyonun düşük seviyelerde kalması

Nitrürleme işlemi, özellikle motor pistonlarında, krank millerinde, valflerde, kam milinde, dişlilerde, matkap, zımba gibi kesici takımlarda, derin çekilebilen malzemelerde, dönme ve eğilmeye maruz kalan tahrik dişlileri, biyel kolları eksantirik milleri, şanzıman ve vites dişlileri gibi hareketli tüm makine parçalarında ve güç iletiminin yapıldığı ortamlarda çalışan diğer makine parçalarında kullanılmaktadır. Ayrıca plastik metal-enjeksiyon kalıpları ile yapılan kalıplamalardan sıvama, baskı şekillendirme işlemlerinin yüzey sertleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu işlemin ekonomik ve kolay uygulanabilmesi endüstride kullanım alanını artırmaktadır [11, 12].

BÖLÜM 3. DİFÜZYON VE İNCE KAPLAMALAR

3.1. Difüzyon

Difüzyon, atomların rastgele hareketlerinden kaynaklanan istatistiksel bir olaydır. Difüzyon sırasında atomlar zigzag çizdikleri gibi tahmini güç olan yollarda da hareket edebilirler. Atomların bu şekilde düzensiz hareketleriyle sistemli bir akış meydana gelir.

Difüzyon yer alan katı çözeltilerinde üç değişik mekanizma ile ortaya çıkar. Bunlar boş kafes noktası mekanizması, arayer mekanizması ve atomların yer değiştirme mekanizması şeklinde ifade edilir. Ancak, yer değiştirme mekanizması iki atomun yer değiştirmesi ve dört atomun yer değiştirmesi şeklinde meydana geldiğinden dört değişik mekanizmadan söz edilebilir.

Boş kafes noktaları ve arayer boşlukları kafes yapısının normal özelliklerindedir. Bu tür noktasal hatalar, difüzyonu ya da komşu atomların sıçrama hareketlerini kolaylaştırırlar. Boş noktayı çevreleyen bütün atomların aynı hareketi yapma olasılıkları eşittir. Böylece boş nokta sağa kayarak sıçrayan atomun yerini alır ve tekrar komşu atomlarla yer değiştirmeye hazır duruma gelir. Arayer mekanizmasında, bir atom normal konumundan arayer boşluğuna hareket eder ve boşalan nokta bir arayer atomu ile doldurulur. Ayrıca, difüzyon bir arayer atomunun kafes yapısı içerisinde gezinmesiyle de meydana gelebilir. Ancak, bu mekanizma daha çok arayer katı çözeltilerinde görülür.

Bir metalin diğer bir metal içerisindeki difüzyon veya yayınma hızı, birimi cm^2/s olan difüzyon katsayısı ile gösterilir.

Difüzyon katsayısı Eşitlik 3.1'deki formül ile belirlenir.

$$D = D_0 \exp(-Q_d / RT) \quad (3.1)$$

Burada;

D: Difüzyon katsayısı (cm²/s)

D₀: Difüzyon sabiti (cm²/s)

Q_d: Difüzyon için aktivasyon enerjisi (cal/mol)

R: Gaz sabiti (1,987 cal/mol^oK)

T: Mutlak sıcaklık (^oK) değerlerini ifade etmektedir.

Bu formülde görüldüğü gibi difüzyon katsayısı pek çok değişkenin bir fonksiyonudur. Ancak bu değişkenlerden en önemlisi sıcaklıktır. Genel bir kural olarak her 20^oC'lik sıcaklık artışında difüzyon katsayısı veya hızı ikiye katlanır. Atomlar, kafesteki denge konumları etrafında sürekli titreşim hareketi yaparlar ve sıcaklık arttıkça titreşimin genliği artar. Isı enerjisi olarak bilinen ve atomun ısıl titreşimi ile ilgili enerji, atomun başka bir kafes konumuna atlaması için yeterli olur. Bu nedenle, sıcaklık difüzyonun veya sıçrama hareketinin olup olmayacağını belirleyen önemli bir faktördür [41].

Yüzey difüzyonu, yüzeye absorbe olan atomların birbirlerini ve en aktif yüzey merkezlerini bulmalarını sağladığından, film yapısı için son derece önemli bir etkidir. Atomların difüzyon hızlarının artması, atom hareketliliğini artırarak çok sayıda çekirdek oluşumuna neden olacaktır. Çekirdek yoğunluğundaki artış bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlığını etkilemektedir. Difüzyon hızının azalması ile yüzeye absorplanan atomların hareketliliği azalacağından absorbe olduğu bölgelerde çekirdeklenmeye çalışacak ve böylece oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelecektir. Bir atomun yüzey üzerindeki hareketliliği atomun enerjisine, atom-yüzey etkileşimine (kimyasal bağ oluşumu) ve yüzey sıcaklığına bağlıdır. Yüzey üzerindeki hareketlilik yüzey kimyasına ve kristalografisine bağlı değişebilir. Bir yüzeyin farklı kristalografik düzlemleri farklı serbest yüzey enerjilerine sahiptir ve bu da yüzey difüzyonunu etkiler.

Yüzey difüzyonu için, atomlar ve yüzey merkezleri arasındaki bağların kırılması, atomun komşu yüzey merkezine hareket ederek orada yeni bağlar oluşturması gereklidir. Bu proses, kimyasal reaksiyonun temel şeklidir; çünkü geçiş fazı boyunca atomların hareketi sırasında, tüm reaksiyonlar bağların kısmen kırılması ve kısmi ürün bağlarının oluşması prensibine dayanır [42].

3. 2. Termokimyasal Kaplama

Yüksek sıcaklıkta, etrafını kuşatan ortamdan belirli bir veya birkaç elementin difüzyonu ile malzemenin yüzeyinin doyurulması termokimyasal işlem olarak adlandırılmaktadır. Termokimyasal işlemler veya termokimyasal difüzyon işlemleri kavramı, karbürleme, nitrürleme, borlama, vanadyumlama veya niobyumlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyonuyla malzemenin yüzey bileşimini değiştirmektir. Böylelikle düşük alaşımlı veya alaşımsız çelik yüzeyine alaşım elementi biriktirmek suretiyle kaplama gerçekleştirilmiş olur. Bu yöntemlerden, karbürleme ve nitrürleme en tanınmış yöntemler iken, daha az yaygınlaşmış metal difüzyon yöntemleri (kromlama, vanadyumlama v.b.) vasıtasıyla malzemelerde karbür tabakaları ve difüzyon bölgeleri üretilebilir. Difüzyonal kaplama proseslerinde, metalik (Ti, V, Nb) veya metalik olmayan (C, N, B) kaplama malzemesi (verici) ile altlık malzemesi arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Taban malzemesi ile tabaka arasındaki bu elementel alışveriş sonucu altlık – kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşur [43].

3.2.1. Termo Reaktif Difüzyon (TRD) yöntemi

Termo Reaktif Difüzyon (TRD) yöntemi veya ilk adıyla Toyota Difüzyon (TD) yöntemi ilk olarak Toyota araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında geliştirilerek büyük otomotiv pres takımlarının yüzey sertliklerini ve aşınmaya karşı dirençlerini arttırmak amacıyla yüzey kaplama uygulamalarında kullanılmıştır. TRD işleminde vanadyum ve niobyum gibi karbür oluşturucu elementler, yaklaşık olarak 1000°C sıcaklıkta erimiş tuz banyoları kullanılarak çelik yüzeyine difüze edilebilir. Sonuç olarak çelik yüzeyinde 5µm-12µm tabaka kalınlığına ve 3000 HV gibi yüksek

sertliğe sahip kaplama tabakaları elde edilmesi mümkündür. Malzeme yüzeyinde elde edilen sertlik değeri diğer sertleştirme yöntemlerine göre çok yüksek değerlere sahiptir. Tablo 3.1’de çeşitli yüzey sertleştirme yöntemleri sonucu elde edilen sertlik değerleri ve uygulandıkları çelikler gösterilmektedir.

TRD işlemlerinde, çelik yüzeyine difüze edilecek elementler boraks esaslı tuz banyolarında tutulurlar. Karbür oluşturuç elementler, ferrovanadyum gibi, ferro alaşımlar şeklinde banyo içerisine ilave edilerek işlem yaklaşık 1050°C civarında gerçekleştirilir. Tuz banyosunda TRD uygulamasına maruz kalan parçalar soğutulduktan ardından temperlenir. Bu yüzey sertleştirme yöntemi kalıp ve takım çelikleri için çok uygundur ve Japonya’da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak işlem yüksek sıcaklıkta yapıldığından parça boyutlarında değişimlerin olması da mümkündür.

Tablo 3.1. Farklı yüzey sertleştirme yöntemleri ile elde edilmiş sertlik değerleri [44]

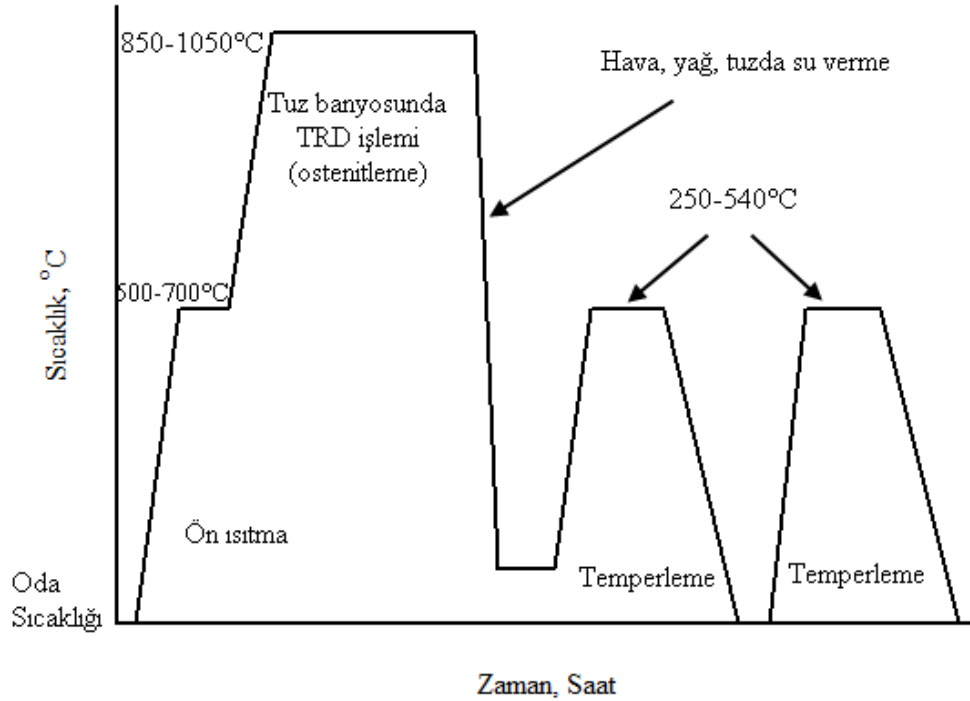
Yüzey sertleştirme yöntemi	Yüzeyi işlem gören malzeme	Ortalama sertlik değeri (HV)
Karbürleme	Çeliklerin geniş bir kısmı	850
Karbonitrürleme	Karbon çelikleri	850
Nitrürleme	Cr-Mo çelikleri	650
	Cr-MO-V çelikleri	900
	Cr-MO-Al çelikleri	1100
	Yüksek alaşımlı çelikler	1100
İndüksiyon ve alevle sertleştirme	% 0,4 C içeren çelikler	500-600
	% 0,5 C içeren çelikler	600-700
Borlama	Yumuşak çelikler, takım çelikleri	1500
Kromlama	Karbon çelikleri, takım çelikleri	1500
TRD	Takım çelikleri	3000-4000

Çoğunlukla, yüksek sertlik, darbe dayanımı ve aşınma direnci TRD uygulamaları ile sağlanabilir. Bu işlem ile yüzeyde TiC ve TiCN’den daha sert ve yüzeye iyi bağlanmış kaplama tabakaları oluşturulabilir. Elde edilen tabakalarla takımların ömrü arttırılırken yağlayıcı kullanımı da azalır. Yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik ve yağlayıcı ihtiyacının azalması gibi özellikler TRD işlemi ile sağlanabildiğinden bu yöntem otomotiv endüstrisinde, özellikle pres takımlarında sürekli kullanılmış ve

kullanılmaya devam edilmektedir. Ancak yöntemin kullanımı sadece otomotiv sektörü ile sınırlı değildir. Şaft, vida, civata, mil yatağı, kılavuz ve pim gibi birçok mühendislik parçalara da uygulanabilmektedir [44].

TRD işleminde kaplama süresi istenen kaplama kalınlığına bağlı olarak 5-15 μm tabaka kalınlığı için çoğu uygulamalarda 0,5-10 saat arasında değişmektedir. Bu sıcaklık aralığı çoğu düşük alaşımlı ıslah çelikleri, sementasyon işlemine tabi tutulan çelikler ve çoğu takım çelikleri için uygundur.

Parçalara TRD işlemine tabi tutulmadan önce distorsiyonu minimuma indirmek ve TRD işlem süresini kısaltmak için ön ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem sonrasında belirli standartlardaki çelikler ostenitleme sıcaklığında TRD prosesine tabi tutulurlar. TRD prosesinden sonra, parçalara havada, tuz veya yağda sert altlık malzeme elde etmek için su verilir. Su verme işleminden sonra temperleme işlemi gerçekleştirilir. Şekil 3.1’de ısıtma çevrimi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. TRD prosesinin akım şemasının şematik gösterimi [43]

Yüksek hız takım çelikleri ve 1050°C'nin üzerinde ostenitleme sıcaklığı olan diğer çelikler, TRD işlemi sonrasında vakum, koruyucu gaz veya koruyucu tuz banyosunda tam altlık malzeme sertliğini elde etmek için ısıtılabilirler.

Karbon ve azot içeren altlık malzeme, aktivatörler ile yüksek sıcaklıkta temas ettiği zaman, karbür ve nitrür oluşturu elementler düşük serbest enerjileri sebebiyle aktivatörlerle birleşmektedirler. Vanadyum karbür ve krom karbür gibi, altlık malzemenin üzerinde karbür, nitrür ve karbo-nitrürler şeklinde kaplama tabakaları birikerek karbür oluşumları aşağıdaki adımları içermektedir;

- Karbür oluşturu elementler ilave edilen tozlardan boraks içerisinde çözünürler
- Yüzeyde karbür tabakası oluşacak şekilde karbür oluşturu elementler altlık malzemedan gelen karbon ile birleşerek karbür tabakasını oluşturur.
- Karbür tabakası banyodan karbür oluşturu element ve altlık malzemedan karbon geldiği sürece karbür oluşum reaksiyonu sürmekte ve tabaka büyümektedir.

Vanadyum ve krom, karbür tabakası yerine çeliğin içerisine katı eriyik oluşturmak için difüze olmaktadır. Katı çözelti tabakası yüksek sıcaklıklarda düşük karbonlu çeliklerde görülmektedir [43].

Termo reaktif difüzyon işlemi kaplama karışımının kaplanacak malzeme ile birlikte toz halinde uygun şekilde tasarlanmış bir kutu içerisine yerleştirilmesi şeklinde de gerçekleştirilebilir. Kutu içerisindeki difüzyonel kaplama işlemleri 900°C-1150°C sıcaklık aralığında genellikle 2-5 saat süre ile uygulanır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu tozları içinde olmaktadır. Ayrıca fırın dışında soğutma şeklinde yapılan çalışmalar da mevcuttur [45].

Kutu sementasyonu, metalürji mühendisliğinde, özellikle düşük karbonlu çeliklerin yüzeylerinin karbonca zenginleştirilmesine yönelik bir işlem olarak bilinmesine rağmen demir, çelik ve süper alaşım esaslı malzemelerin yüzeylerinde Al, Si ve Cr

esaslı tabakaların biriktirilmesi için de uygulanmaktadır. Bu yöntem, difüzyonlu kaplamaların üretimine imkân sağlar. İş parçası ile altlık yüzeyinde oluşturulan tabaka arasında elementel alış veriş (difüzyon) söz konusudur ve bunun neticesinde altlık / kaplama tabakası arasında kuvvetli bağlar oluşur. Elde edilen tabaka altlığın ana element(ler)i ile difüze ettirilen alaşım elementinin katı eriyiği veya bileşikleri şeklinde olabilir. Kutu sementasyonu, geleneksel bir proses olmakla birlikte, halen özellikle yüksek sıcaklık kaplamalarının üretilmesi için en yaygın kullanılan prosestir. Bu prosesin başlıca avantajları şunlardır;

- Pahalı bir alt yapıya ihtiyaç yoktur, özellikle küçük parçalar için çok ekonomik alt yapılar bile yeterlidir,
- Yüzey kararlılığını etkin bir şekilde geliştirir,
- İş parçasının tüm yüzeyleri kaplanır (toz karışımı ile temas etsin veya etmesin),
- Proses vakum, inert ve açık atmosferde dahi kolaylıkla uygulanabilir,
- Üretilen kaplamaların altlığa yapışması mükemmeldir,
- Teknik çelikler, Armco demir, dökme demirler, sinterlenmiş malzemeler, süper alaşımlar gibi geniş bir malzeme grubuna başarıyla uygulanabilir,
- Kaplama bileşimi ve mikroyapısı itinalı yapılan ön hazırlıklar neticesinde nispeten rahat kontrol edilebilir.

Prosesin dezavantajları ise şunlardır; İşlem sıcaklığı yüksek ve kaplama süresi uzundur. Toz karışımının kütlesi büyük ve özellikle inert dolgu malzemesinin termal iletkenliğinin düşük olmasından dolayı, kutunun işlem sıcaklığına ısıtılması uzun sürer.

Kutu sementasyonu prosesi ile kaplanmak istenen iş parçaları bir toz karışımının içine gömülür. İş parçasının içine gömüldüğü karışımlar genellikle üç ana bileşenden meydana gelir. Bunlar;

- Yüzeğe biriktirmek istenen element kaynağı (verici malzeme, ferro alaşımlar: Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti, veya saf metal tozları: Fe, Cr, Si, Al v.b.),

- Karışım tozlarının birbirleriyle sinterlenmesini önlemek için, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve işlem sıcaklıklarında kararlı (altlık ve karışım tozları ile bir reaksiyon meydana getirmeyen) inert bir dolgu maddesi (genellikle Al_2O_3 veya SiO_2),
- Biriktirilecek metal elementini buhar fazına taşıyacak olan bir aktivatör (genellikle NH_4Cl veya NaF) şeklinde sıralanabilir [46].

3.2.2. TRD yönteminde kontrol parametreleri

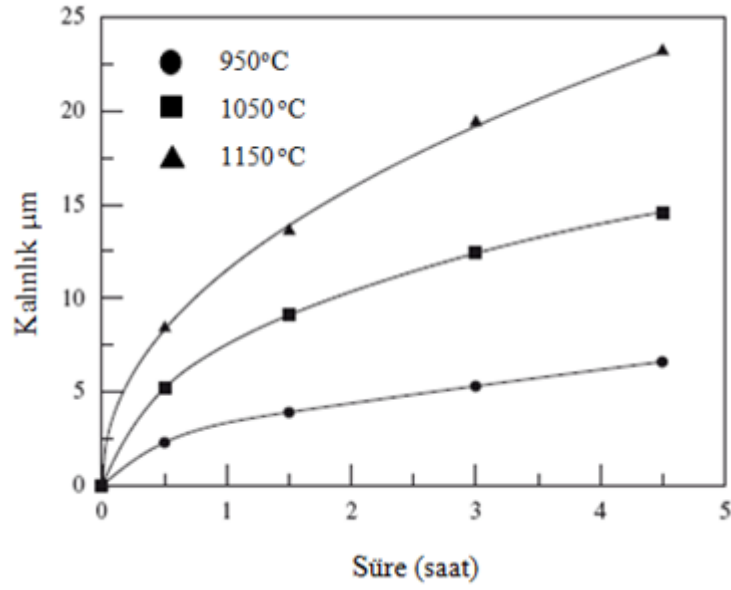
Termokimyasal difüzyon yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin en uygun çözümleri, parametrelerin birbirine göre ayarlanması deneysel çalışmalar sonucu olmaktadır [46].

TRD Prosesinin uygulanmasında ve elde edilecek sonuçların oluşumunda etkili olan parametreleri

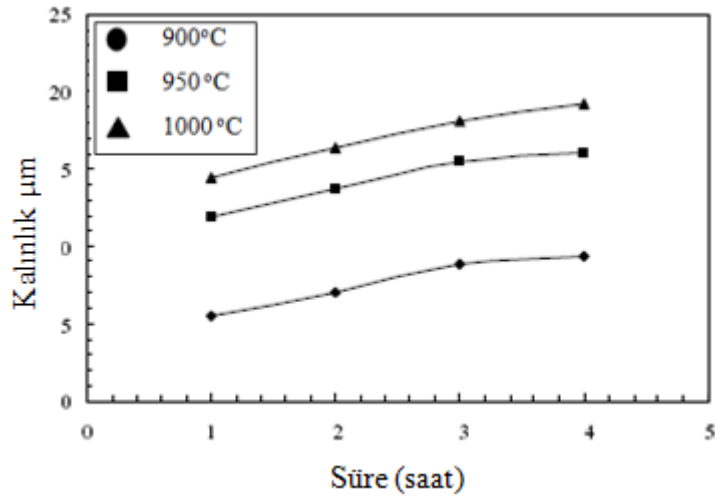
- ❖ Difüzyon sıcaklığı
- ❖ Difüzyon süresi
- ❖ Kaynak elementinin türü
- ❖ Aktivatör miktarı
- ❖ Numune malzemesinin yapısı (içerdiği alaşım elementleri, C miktarı)
- ❖ Son işlemler (ısıtma işlemi v.b.) şeklinde sıralanabilir. [43].

3.2.2.1. İşlem sıcaklığı ve süresi

Termo kimyasal kaplama uygulamalarında farklı kaplama tabakalarının oluşum ve gelişimi sırasında altlık ve üst tabaka arasındaki etkileşimler difüzyon kuralları tarafından yönetilir [10]. Bu sebeple difüzyonun önemli etkenlerinden biri olan kaplamanın yapıldığı ortam sıcaklığı ve süresinin değişimi oluşan tabaka kalınlıklarının boyutlarında farklılıklar meydana getirecektir. Şekil 3.2 ve 3.3’de sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilen farklı bileşimdeki tabakaların kalınlık değerleri görülmektedir.



Şekil 3.2. Farklı sıcaklık ve sürelerle göre VC tabakasının kalınlık değerleri [10]



Şekil 3.3. Farklı sıcaklık ve sürelerle göre TiN tabakasının kalınlık değerleri [47]

3.2.2.2. Kaynak elementinin türü

TRD uygulamalarında kaynak malzeme olarak ferro alaşımlar ve saf metal tozları kullanılabilir. Saf metal tozları maliyetlidir. Ancak bunların kullanımında sıcaklığa bağlı olarak difüzyon hızı artmaktadır. Ticari, ucuz ve kolaylıkla bulunabilen ferro alaşımların kullanılması durumunda metal tenörünün yüksek olmasına dikkat

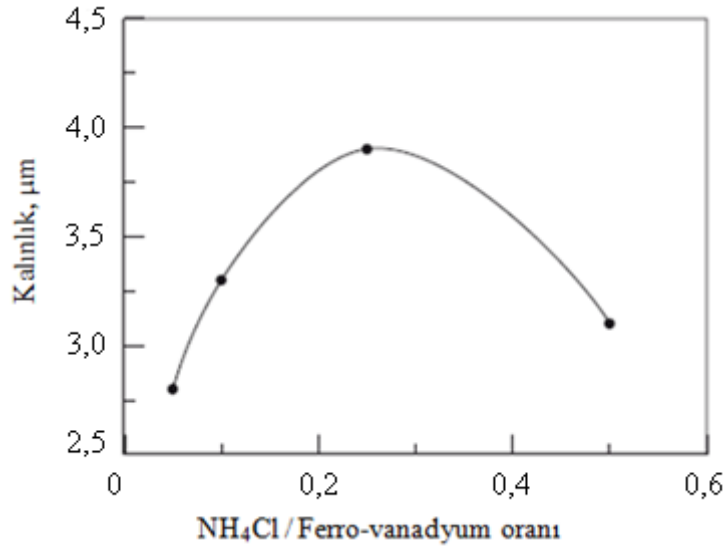
edilmelidir. Saf metal tozları ile de gerçekleştirilmesi mümkün olan prosede, toz fiyatının yüksek olması nedeniyle maliyet artmaktadır. Yöntem parametrelerinin belirlenmesinde ferro alaşım bileşenlerinin olumsuz etkilerini elimine etmek amacıyla saf metal tozu ile çalışmak avantajlıdır. Ayrıca saf metal tozları ile çalışılması durumunda sıcaklığa bağlı olarak difüzyon hızının arttığı ileri sürülmektedir [46].

Karışımındaki kaynak tozlarının tane boyutu ve dağılımı da yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kaplama prosesinde direkt etkilidir. Toz boyutunun çok küçük olması durumunda metal tozlarının birbiriyle sinterleşme olasılığı artmaktadır. Dolayısıyla altlık yüzeyine halojen buharı olarak taşınacak element miktarı azalma göstermektedir. Toz boyutunun aşırı büyük olması durumunda ise aktivatörle bağlanarak buhar fazına geçen element miktarı azalmaktadır. Araştırmalar, en ideal toz boyutunun 40-60 µm aralığında olduğunu göstermiştir [45].

3.2.2.3. Aktivatör türü ve miktarı

Karışım bileşenlerinin önemli bir elemanı da aktivatördür. Aktivatör; izotermal ısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile reaksiyona girerek uçucu metalik halojenürleri oluşturmaktadır. Bu şekilde aktif gaz ortamı üretilmiş olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür tuzları (NaF, -Cl, -Br, -I; MgF, -Cl, -Br, -I; NH₄F, -Cl, -Br, -I) kullanılmaktadır. Aktivatör seçiminde, kullanılan altlık malzemenin cinsi ve aktif gaz ortamını oluşturacak ferro alaşım elementinin kısmi basıncı rol oynamaktadır.

Kullanılan aktivatörün kaplama karşımı içerisindeki oranı kaplama kalınlığının değişimine sebep olmaktadır. Şekil 3.4.'de NH₄Cl /Ferro-vanadyum oranına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimler görülmektedir. Şekilden, NH₄Cl miktarının artmasıyla parabolik olarak tabaka kalınlığı değişimi olduğu net bir şekilde gözlenmektedir [10].



Şekil 3.4. NH₄Cl /ferro-vanadyum oranına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimler [10]

3.2.2.4. İşlem kutusu ve numune pozisyonu

TRD işleminin kutu içerisinde gerçekleştirilmesinde toz bileşimi, altlığın kimyasal bileşimi, difüzyon sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri yanında, numunenin karışıma gömülme şekli ve pozisyonu da önemlidir. Proses, geleneksel olarak bir kutu içerisinde gerçekleştirildiği için, oksijen girişine karşı kutu sızdırmazlığının çok iyi bir şekilde sağlanması önemlidir. Kutu karışımı içinde bulunan veya dışarıdan içeriye giren oksijen, demir esaslı numuneler üzerinde bölgesel oksitlenmeler meydana getirir. Bu şekilde kısmi oksitlenmiş yüzeylerde herhangi bir kaplama tabakası ya oluşmaz yada yeterli adezyon göstermeksizin oluşabilir. Kutu sızdırmazlığının sağlanması için çeşitli kutu dizaynları geliştirilmiştir. Kaplama kutusunun iç içe iki kutudan oluşması, dıştaki kutunun demir talaşı ve odun kömürü ile doldurulması, başarılı kutu dizaynlarından biridir. Dış kutudaki demir talaşı veya odun kömürü prosesin başlangıç aşamasında oksijeni bağlar. Kutu karışımındaki numunelerin bir alümina katmanı içine gömülmesi ve bu dolgu katmanının altına ve üstüne karışım tozlarının konulması altlık yüzeylerindeki tabaka kalınlığının homojen olmasını sağlar. Ayrıca kutu içerisine gömülen numunenin yüzeyine metal tozlarının sinterlenmesinin önüne geçilir ve yüzey kalitesi artar [46].

3.2.3. TRD yönteminin üstünlükleri

Termo reaktif difüzyon yönteminin üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir [45].

- Basit donanım
- Kolay operasyon
- Düşük maliyet
- Girintili çıkıntılı bölgelerde üniform kaplama
- Uzun banyo ömrü
- Malzemeye yapışan tozun kolay temizlenmesi
- Koruyucu atmosfer gerektirmemesi
- Atık ve zehirli gaz olmaması, çevreye zarar vermemesi
- Yağlayıcıdan tasarruf (veya hiç yağlayıcı kullanılmadan)
- Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması

TiAlN kaplamaların elde edilmesi kullanılan diğer kaplama yöntemleri kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve fiziksel buhar biriktirme (FBB) dir. Bu iki yöntemin temel prensibi vakum ortamında kaplanacak metali buharlaştırarak kaplanacak yüzey üzerine biriktirmektir [43].

3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) Metodu

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) metodu altlık malzemeye ait mikroyapıyı etkilemeyerek çok katlı kaplamaların oluşturulmasına ve bileşimin değiştirilerek kaplama özelliklerinde ayarlama yapılabilmesine imkân vermektedir. FBB yöntemleriyle yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve kimyasal kararlılığa sahip kaplamalar elde etmek mümkündür. Elde edilen ince film kaplamanın kalitesi kullanılan altlık malzeme ve FBB yönteminin teknolojik parametrelerine bağlıdır. Diğer yandan yüksek saflıktaki katı malzeme ve tozların üretiminde de kullanılmaktadır [48]. FBB yöntemi, vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. Fiziksel Buhar Biriktirme işlemi vakum ortamında kontrollü şekilde

gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle yüksek saflıkta ve çok iyi yapışma özelliklerine sahip kaplamalar elde edilebilmektedir. FBB yönteminin diğer avantajları şu şekilde sıralanabilir.

- 10-100 Å/s arasında değişen biriktirme hızları ile birlikte üretim hızının yüksek olması,
- Isıl kararlılığı ve vakuma dayanımı yüksek her türlü malzeme üzerine element, alaşım ve bileşiklerin biriktirilebilmesi,
- Kaplama işleminden sonra yüzey işlemi gerektirmemesi,
- Geniş sıcaklık aralıklarında kaplama yapılabilmesi ve
- Çevre kirliliğine yol açan zehirli atıkların oluşmaması

FBB yöntemi bu gibi avantajları nedeniyle yüzey kaplama yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir ve FBB işlemi ile kaplanmış malzemelerin endüstriyel ve bilimsel uygulamalardaki kullanım alanları hızla artmaktadır [49,50].

FBB yöntemiyle elementler ya da alaşımlar hatta reaktif biriktirme prosesiyle bileşikler dahi kaplanabilir. Reaktif biriktirme prosesinde buharlaştırılan malzeme gaz atmosferinde çeşitli gazlarla reaksiyona girerek taban malzeme üzerine bileşik olarak biriktirilebilir [51]. FBB teknikleri kullanılarak seramik nitelikli, aşınmaya dayanıklı sert nitrürler (TiN, CrN, ZrN, MoN, Mo₂N gibi), karbonitrürler (TiCN gibi), oksitler (Al₂O₃ gibi), borürler (ZrB, TiB₂ gibi) ve karbürler (TiC gibi) üretilebilmektedir. Özellikle geçiş elementlerinden üretilmiş metal nitrürler FBB tekniği ile yoğun olarak üretilmektedir [52]. Dört farklı FBB metodundan söz edebiliriz [51]. Bunlar;

- 1- Termal buharlaştırma
- 2- Sıçratma
- 3- İyon kaplama
- 4- Ark buhar biriktirmedir.

3.3.1. Termal buharlaştırma

Bu yöntemde vakum altında termal bir kaynaktan buharlaştırılan malzeme taban malzeme üzerine biriktirilir. Termal buharlaştırma işlemi, vakum katmanlama olarak

da isimlendirilebilir. Buharlaşan metal termal buharlaştırma kaynağının önündeki malzemelere kaplanır. Genelde kaplama işlemi 10^{-5} ile 10^{-9} torr basınç arasında yapılır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında buharlaşma hızı daha yüksektir. Malzemelerin buharlaştırılması genellikle tungsten teller ya da yüksek enerji elektron demeti ısıtma kaynağıyla yapılır. Termal buharlaştırma yöntemiyle dekoratif kaplamalar, ayna kaplama, korozyon direnci sağlayan kaplamalar, aşınma direnci sağlayan kaplamalar yapılabilir [51,53].

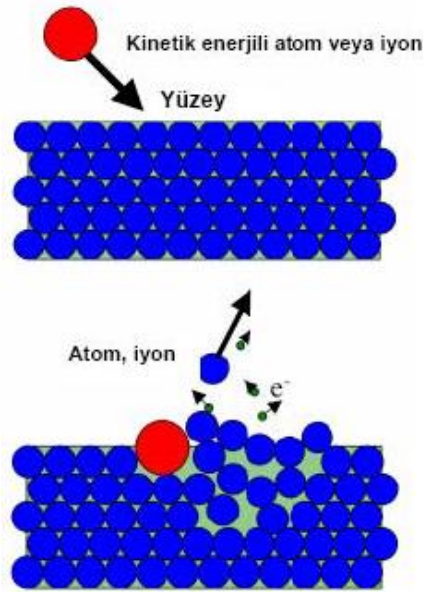
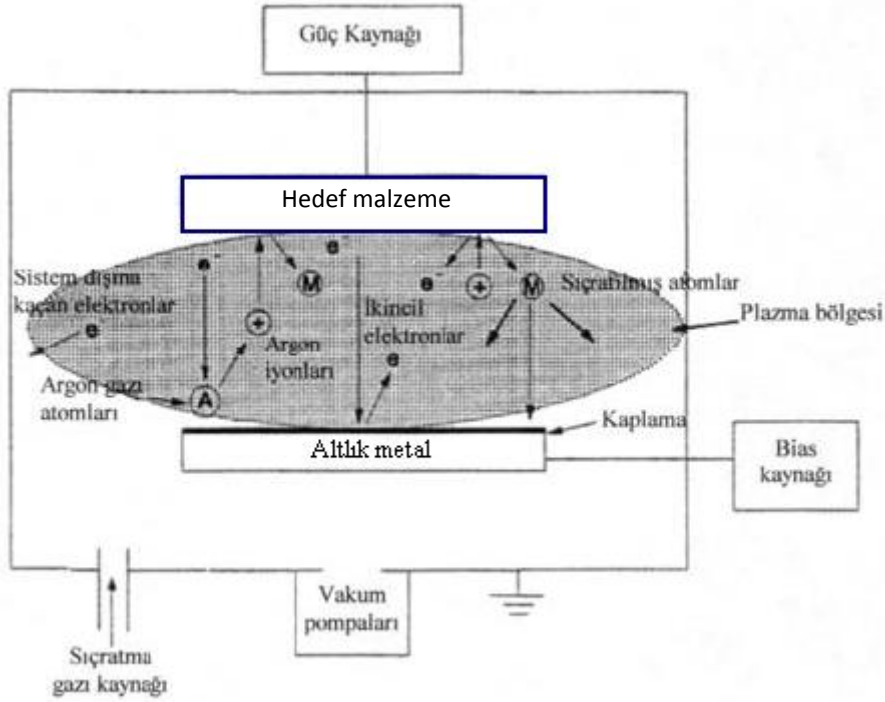
3.3.2. Sıçratma

Pozitif iyonlarla katı malzemeyi bombardımana tutarak malzeme yüzeyinden atomları sıçratma işlemi ince film kaplamalarda buhar kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sıçratma işlemi ile buhar elde etmek ince film kaplamalar için birçok avantaj sunmaktadır. Bu teknikle her türlü malzemenin buharının elde edilmesinin yanı sıra bileşiklerin kompozisyonlarını bozmadan buharları elde etmek mümkündür. Sıçratma işleminde diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek inert gaz iyonları kullanılmalıdır. Bu işlem için en yaygın kullanılan gaz iyonu argondur. İyon kaynağı olarak iyon tabancası veya plazma kullanılabilir. Elde edilen iyonlar yüksek hızlarda hedef adı verilen buharı elde edilecek malzeme yüzeyine çarptıklarında;

1. Malzeme latisi içine girip kalabilirler,
2. Enerjilerini bırakarak geri sıçrayabilirler veya
3. Yüzeyden bir atom koparabilirler.

Geri sıçramaları durumunda bıraktıkları enerji yüzeyde ısı olarak birikecektir. İyonların yüzeyden iyon koparmaları için kütlelerinin oldukça büyük olması gerekmektedir. Sıçratma veriminin iyonların sahip oldukları kinetik enerji ve geliş açıları ile de çok yakından ilgisi vardır. İyonların kinetik enerjilerinin artması yüzeye çarpan atomların malzeme yüzeyinden derinlere ilerlemesine neden olur. Transfer edilen kinetik enerji dolaylı olarak bir atom sıçratmaya başlar. Ancak bu durum bir iyonun direkt olarak bir atom sıçratma olasılığından daha azdır. Çünkü transfer edilen kinetik enerji atomlar arasında bölünecek ve yüzeydeki atoma sıçraması için daha az bir kinetik enerji transfer edilecektir. Enerjinin daha da artması durumunda

iyonlar malzemenin derinlerine inerek sıçratma veriminin düşmesine neden olacaktır. İyonlar malzemenin yüzeyine dik olarak çarpıyorlarsa iyonların malzemenin derinliklerine ilerlemeleri daha kolay olacağından verim düşecektir. Geliş açısının çok düşük olması durumunda ise iyonların geri sıçrama olasılıkları artacaktır [54]. Şekil 3.5’de sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde sıçratma mekanizmasının şematik gösterimi [49]

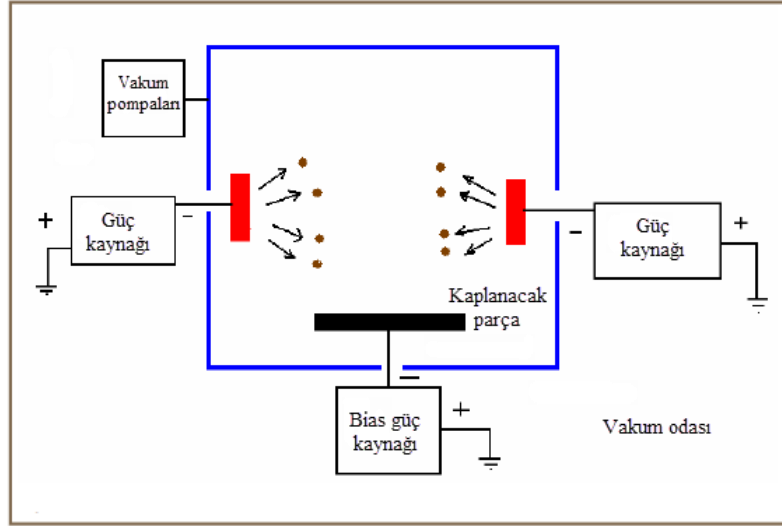
3.3.3. İyon kaplama

İyon kaplama kavramı ve uygulaması, teknik literatürde ilk olarak 1964 yılında bildirilmiştir. Bu teknik öncelikli olarak fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yoğunlaştırılmış, yapışma ve kaplandıkları yüzeyi koruma özellikleri geliştirilmiş filmler elde etmek amacıyla kullanıldı. İyon kaplama yönteminde atomik boyuttaki enerjili partiküllerin kaplama özelliklerini geliştirmek ve kontrol etmek amacıyla biriken filmin üzerine eş zamanlı ya da periyodik olarak bombardıman edilir. Yöntemdeki önemli parametreler partiküllerin enerjileri, akışı ve kütleleri ile bombardıman yapan partiküller ile kaplama partikülleri arasındaki orandır. Kaplama malzemesi buharlaşma, sıçratma, ark erozyonu metotlarıyla buharlaştırılır ya da kimyasal gazın ayrışmasıyla oluşur. Bombardıman partikülleri ise bazen inert ya da reaktif gazlar bazen de kaplama yapılan filmin iyonları olabilir. İyon kaplamada plazmanın iyonları çektiği plazma ortamında ya da vakum ortamında iyonları üreten “iyon tabancasıyla” yapılabilir. Bu ikinci yöntemde iyon demeti destekli biriktirme (İDDB) denilmektedir. Plazmada reaktif gaz kullanılarak bileşik filmler kaplanabilir. İyon kaplama yöntemiyle yoğunluğu yüksek sert kaplamalar, yapışkan metal kaplamalar veya optik kaplamalar üretilebilir [51,55].

3.3.4 Ark buhar biriktirme

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi, yüksek verim ve yüksek iyon-akım yoğunluğundan dolayı tribolojik uygulamalar için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle buhar fazının elde edildiği sistemlerin düşük alt malzeme sıcaklıkları, düşük katot tüketimi, yüksek biriktirme ve iyonizasyon hızlarında uygulanabilmesi bu sistemin kullanım alanlarını genişletmektedir. Ark buhar biriktirme yönteminde, Şekil 3.6’da gösterildiği gibi buhar fazının elde edileceği malzeme vakum odasına katot olarak, kaplanacak malzeme ise anot olarak bağlanır. Yüksek akım ve düşük voltaj etkisiyle katot yüzeyinde bir ark meydana gelir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara sebep olur. Bu noktada meydana gelen buhar fazı, katot önündeki yüksek elektron yoğunluklu bölgede çarpışmalara maruz kalarak hızla iyonize olur. Homojen olmayan potansiyel dağılımı sebebiyle

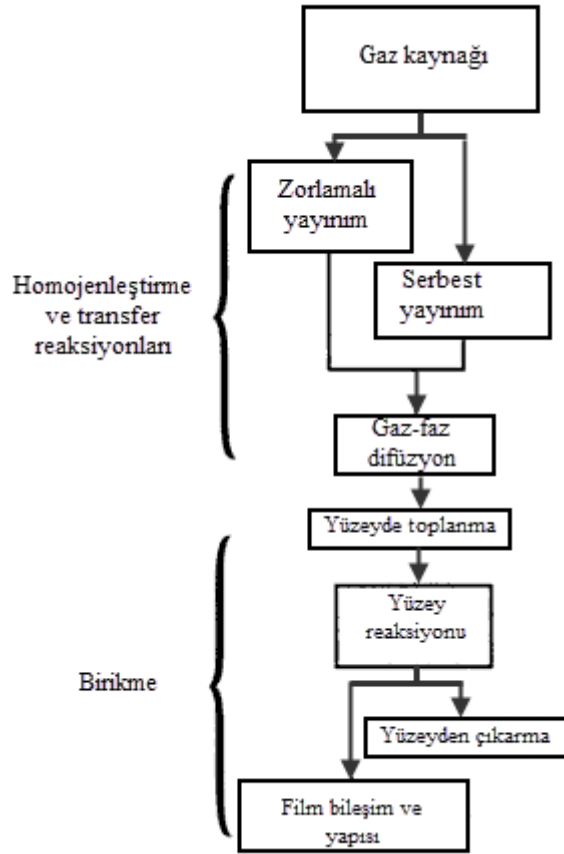
iyonlar bu bölgeden hızla uzaklaştırılır. Bias voltajı uygulanmış taban malzemeye doğru yönlendirilen iyonlar reaktif gazla reaksiyona girerek taban malzeme üzerine biriktirilir [48].



Şekil 3.6. Katodik ark yöntemi ile fiziksel buhar biriktirme işleminin şematik gösterimi [48]

3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB) metal işleme teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin uygulanma alanlarının başında malzeme yüzeyleri üzerine ince film tabakalarının oluşturulması gelmektedir. Kimyasal buhar biriktirme işleminde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Doğrudan biriktirme veya buharlaştırılan malzemedan farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla biriktirme şeklinde de olabilir. Şekil 3.7’de kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplama tabakasının oluşturulmasında takip edilen işlem sırası şematik olarak verilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır. Beklendiği gibi çok fazla çeşitlikte malzeme depolamak ve çok geniş kalınlık aralıklarında uygulama yapmak mümkündür.



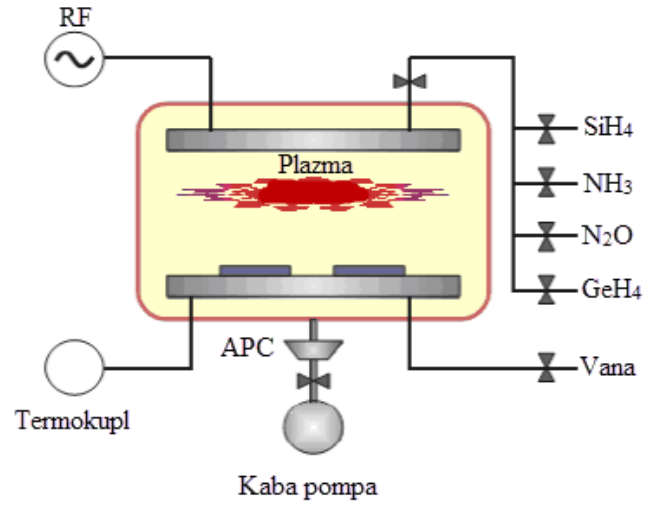
Şekil 3.7. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde işlem sırası [56]

KBB prosesinin birçok değişkeni vardır. Bunlar, sıcak duvarlı reaktörler, soğuk duvarlı reaktörler, düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı reaktörler, taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar. Bu reaktörlerde, 200°C -1600°C sıcaklıklar arasında biriktirme işlemleri yapılabilir. Aynı zamanda, KBB işlemleri, kullanılan enerji kaynağı (plazmalar, iyonlar, fotonlar, lazerler, sıcak flamanlar veya biriktirme oranını yükseltici yanma reaksiyonları ve/veya düşük biriktirme sıcaklıkları) bakımından da değişik gruplara ayrılabilir. KBB prosesinin ince film biriktirme metodu olarak avantajları vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle altlık ile uyumlu olmasıdır. Yani, bu filmler karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir. KBB prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta biriktirmeye imkan vermesidir. Diğer avantajları göreceli olarak yüksek biriktirme oranları ve genellikle fiziksel buhar biriktirme prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymamasıdır [57,58].

KBB işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesini sağlamak amacı ile bu tekniğin plazma destekli türü olan plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) ve radyo frekansı (RF) yöntemleri son yıllarda üzerinde en çok yoğunlaşılan kaplama yöntemlerindedir. Bu tekniklerin diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya olanak sağlamasıdır. Kimyasal buhar biriktirme tekniğinde ince film büyütme sıcaklığı 700°C-900°C arasında değişirken plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminde büyütme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda (150°C-350°C) gerçekleşebilmekte ve bu yönüyle daha avantajlı olmaktadır. Yüksek büyütme sıcaklıkları altındaki uygulamalarda difüzyonlar ve benzer sorunların oluşabilmesi mümkün olmaktadır. Şekil 3.8’de görüleceği gibi plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) sistemi ana hatlarıyla şu şekildedir.

- İçerisinde plazmanın elde edildiği reaktör,
- Birbirine paralel olan disk şeklindeki iki elektrot,
- Gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü,
- Reaktöre kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan iğne vana,
- Akış ölçer,
- Düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile
- Çıkıştaki mekanik vakum pompasından meydana gelmektedir.

Paralel iki elektrot arasına doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanın katkısıyla elektrotlar arasında birkaç petafarad (pF) değerinde bir kapasitans oluşur ve radyo frekansı (RF) sinyali buraya uygulanır. Gazlar anot-katot arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu, plazma oluşması istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunan SiH_4 , GeH_4 gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve altlık üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar. Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasına uygulanan elektrik alan ortamda bulunan gazların kinetik enerjilerinin artmasına ve bu sayede gaz ortamından ayrılan bazı gaz moleküllerinin iyonize olmasına sebep olur. İyonize olmuş moleküllerin birbirleri arasında etkileşimleri sonucunda reaksiyon başlatılır. İşlem devam ederken ortamda yeni elektronların üretilmesi durmaz ve bu durum plazmanın oluşumu ile sonuçlanır [59].



Şekil 3.8. Plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) sistemi [59]

BÖLÜM 4. TiN VE TiAlN ESASLI KAPLAMALAR

4.1. Giriş

Malzemelerin tribolojik özelliklerine bağlı olarak yapılan uygulamalarda hem malzemenin oksidasyona karşı gösterdiği direnç hem de sertlik, tokluk, aşınma direnci ve sürtünme özellikleri önemlidir [60]. N, C ve B esaslı geçiş metallerinin (Ti, Al, W, V, Nb, Zr, Cr) ikili bileşimlerinin metal malzemelerin yüzeylerinde biriktirilmesi sonucunda ince film kaplamalar elde edilmesine yönelik geniş kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Daha yüksek özellikler elde edebilmek amacıyla iki veya daha fazla katmanlı tabakalar oluşturulmaya çalışılmaktadır. Çok katlı tabakaların istenmesindeki temel amaçlar; nano çatlakların yayılmasını durdurmak veya azaltmak, gerilimleri kontrol etmek ve dislokasyon hareketlerini kontrol ederek çatlama ve kırılma direncinin artırılmasıdır [61,62].

Metal nitrürler çeliklerin makine ile işlenmesinde aşınmaya dirençli kaplamalar olarak ve çelik kesme takımlarında korozyon ve abrasyon direncinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna ilaveten ince film halindeki nitrürlere olan ilgi mimari camlar üzerindeki ayırıcı iletim kaplamaları ve entegre devrelerdeki difüzyon bariyeri gibi alanlarda hızla büyümektedir. [62]. Tablo 4.1'de metal nitrürlerin kullanım alanlarıyla ilgili örnekler verilmektedir.

Titanyum nitrür (TiN) ve titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) geçiş metal nitrürleri, teknolojik kullanımlarda geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu metal nitrürlerin bağlanma yapıları genellikle kovalentdir. Metal malzemelerin yüzeyinde oluşturulan TiN ve TiAlN kaplamaların yüksek sertliği, mükemmel aşınma dirençleri ve kimyasal inertlikleri bu bağ yapısından kaynaklanmaktadır [5].

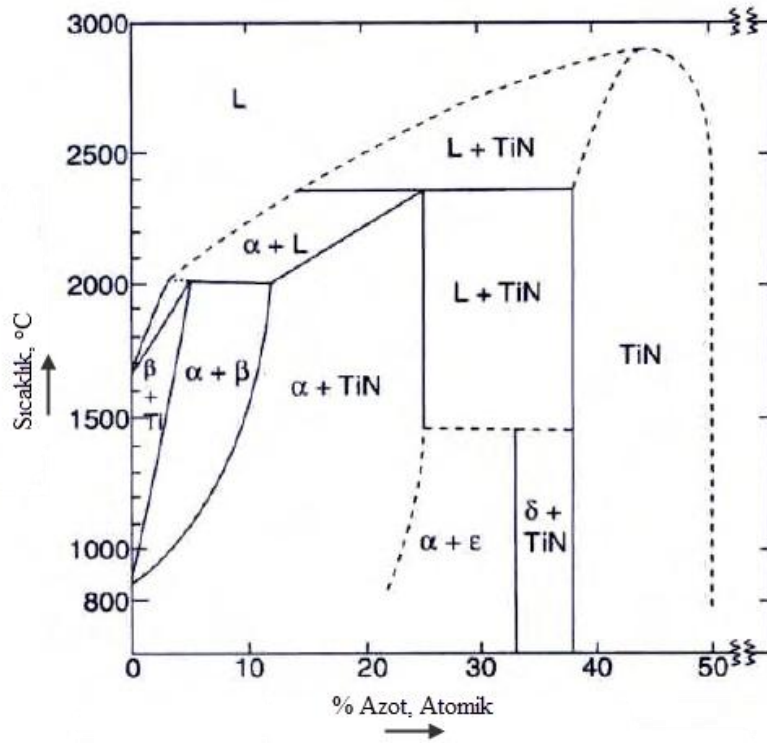
Tablo 4.1. Metal nitürlerin kullanım alanları [17,61,63]

Metal nitürlerin kullanım alanları			
Otomotiv	Makine imalatı	Kalıplar ve takımlar	Diğer alanlar
<ul style="list-style-type: none"> • Krank milleri • Kam milleri • Valfler • Valf yayları • Piston kolları • Dişliler 	<ul style="list-style-type: none"> • Yağ pompa dişlileri • Yakıt enjeksiyon sistem parçaları • Civata, pim, fikstürler • Hidrolik pistonlar • Dişliler • Şaftlar 	<ul style="list-style-type: none"> • Dövme kalıpları • Sac kalıpları • Ekstrüzyon kalıpları • Plastik, bakalit ve metal enjeksiyon kalıpları • Kesme kalıpları • Matkaplar, zimbalar, frezeler, bıçaklar, broşlar • Takım tutucular 	<ul style="list-style-type: none"> • Medikal implantlar • Dekoratif uygulamalar • Mikroelektronik uygulamalar

Titanyum nitür kaplamalar, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençlerinden dolayı metal işleme takımlarının ve makine parçalarının kullanım ömürlerini uzatmak amacıyla kullanılmaktadır [64]. Ancak, titanyum nitür kaplamanın yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğrama sınırı yaklaşık olarak 550°C 'dir. Bu sıcaklıkta titanyum oksit (TiO_2) oluşmaktadır. Titanyum nitür (TiN) ile TiO_2 arasındaki büyük molar farklılıktan dolayı tabaka üzerinde basma gerilmesi oluşur, bunun sonucunda oksitlenmemiş tabakada da yeni oksit oluşmaktadır. Üçüncü bir elementin ilave edilmesiyle oluşan yapılara titanyum alüminyum nitür (TiAlN) iyi bir örnektir. TiAlN kaplamalar, TiN kaplamaların sahip olduğu özelliklere ilave olarak yüksek çalışma sıcaklıklarında gösterdikleri performanstan dolayı TiN kaplamalara alternatif olarak kullanılmaktadır. Al atomlarının TiN 'in kristal yapısının içerisine ilave edilmesiyle yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda hem yoğun hem de kararlı bir yapıya sahip olan Al_2O_3 tabakanın oluşmasıyla kaplamanın oksidasyona karşı direnci artmaktadır [62,64,65]. TiN faza Al ilave edilmesiyle genellikle metalik veya kovalent bağ sonucunda polar arafaz oluşur. TiAlN kaplamalar yaygın olarak kesme ve şekillendirme takımlarında kullanılırlar ve bu takımlar özellikle yüksek hızlı kesme çalışmalarında tercih edilirler [61].

4.2. Titanyum Nitrürün Oluşumu ve Yapısı

Titanyum nitrürün kristalleri B1 NaCl tipi kristal yapıdadır. Titanyum nitrür (TiN) fazı titanyum ve azotun yapı içerisinde değişen oranlarına bağlı olarak geniş bir aralıkta elde edilebilmektedir. Şekil 4.1'deki demir-nitrür denge diyagramından da görülebileceği gibi azot (N) oranının atomik olarak % 37,5 ile % 50 aralığındaki değerlerde B1-NaCl kristal yapısındaki TiN oluşabilmektedir. Oluşan TiN yapılarında en yüksek erime derecesi % 45 azotlu yapıda yaklaşık 2800 °C'dir. Ti-N denge diyagramında titanyumca zengin son kısımda TiN ile ilişkili diğer fazlarda görülebilir. Ti_2N esaslı iki çeşit yapı vardır. Birincisi, ϵ fazı olarak adlandırılan tetragonal kafes sistemine sahip yapıdır. İkincisi, δ fazı olarak anılan hacim merkezli tetragonal Ti_2N fazıdır. ϵ fazı atomik olarak % 20 - % 33 aralığında azot içerirken, δ fazı atomik olarak % 33 - % 37,5 aralığında azot içermektedir. TiN çoğunlukla kaplama biçiminde uygulanmaktadır [5]. AISI 1020 çeliği üzerine uygulanmış TiN kaplama tabakası Şekil 4.2'de net olarak gözlenebilmektedir.



Şekil 4.1. Fe-N denge diyagramı [5]



Şekil 4.2. Termo reaktif difüzyon yöntemiyle elde edilmiş titanyum nitrür tabakasının mikroyapı görüntüsü [47].

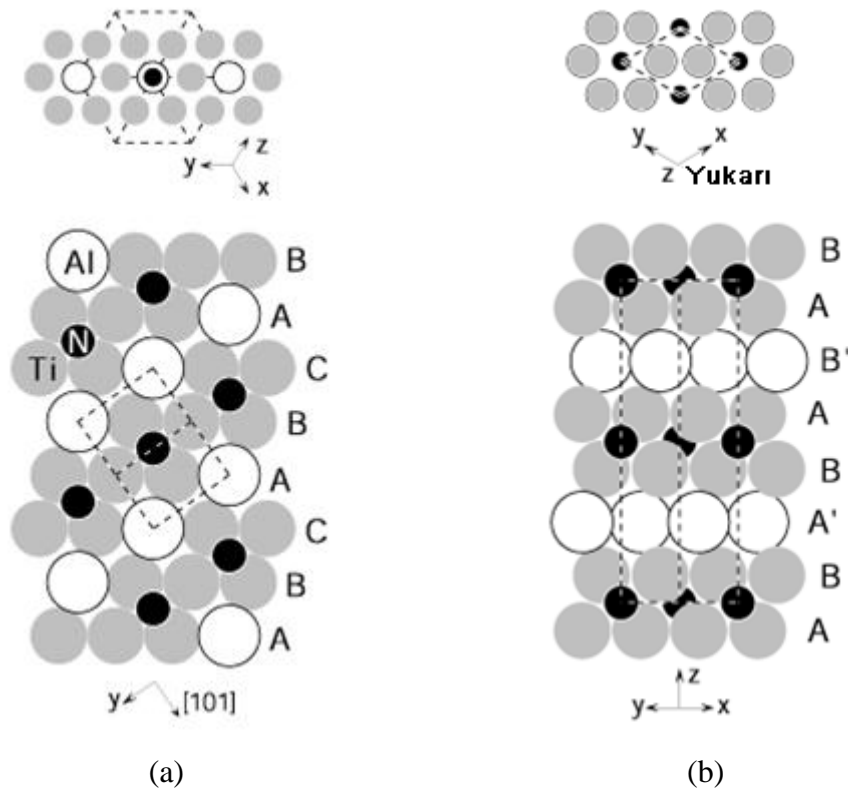
TiN kaplamalar çok sert aşınmaya ve korozyona karşı çok dirençlidir. Bu tür kaplamaların elektrik iletkenliği, onları mikroelektronik uygulamalar için ilgi çekici bir hale getirmektedir. Ayrıca biyo uyumluluğu nedeniyle ortopedide implantların yapımında da kullanılmaktadırlar. Başlıca kullandıkları protezler ise diz protezlerinin kaplanmasıdır. Bu kaplamalar birçok yarı iletken difüzyon bariyeri olarak kullanılmakla birlikte kaplandıkları yüzeylere verdikleri parlak altın sarısı rengiyle de onları çekici hale getirmektedir [61].

TiN kaplamaların rengi sarı iken, TiN/AlN gibi nitrürler bir araya geldiğinde mavi olmaktadır. Bu tür kaplamaların renkleri N'un C veya O atomlarıyla yer değişmesine göre farklılık gösterebilir. TiN kaplamalarda renk, TiN_{1-x} yapısında x'in konsantrasyonuna bağlıdır. İnce film kaplamalarda TiN sert ve aşınmaya dirençli kaplamalar olarak kullanılmakla birlikte altın sarısı renginden dolayı saatlerde olduğu gibi dekoratif görünümünden dolayı da tercih edilmektedir [66].

4.3. Titanyum Alüminyum Nitrürün Oluşumu ve Yapısı

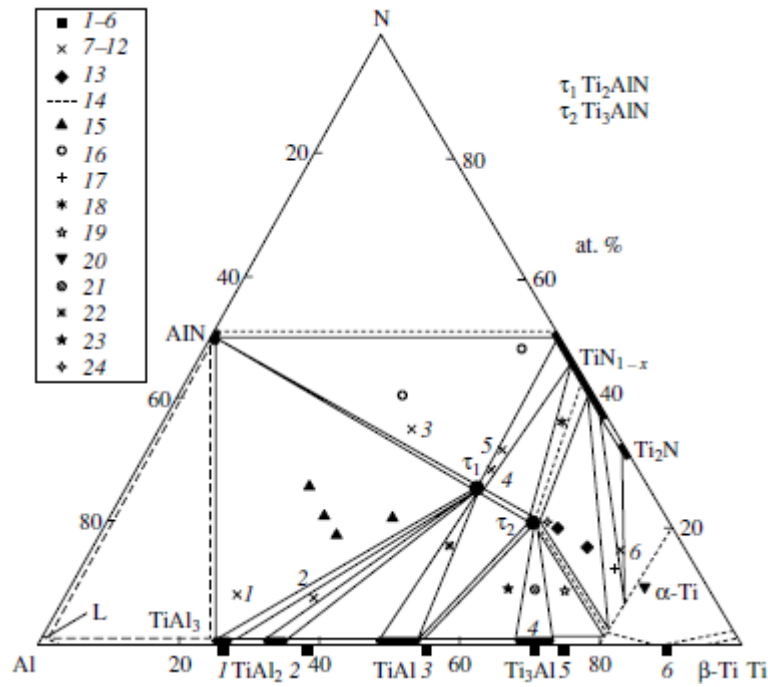
TiN ve AlN içeren kompozitler ve ince film kaplamalar içerdikleri fazlar yönüyle incelendiğinde Ti_3AlN , Ti_2AlN ve $Ti_3Al_2N_2$ üçlü bileşenlerinin olduğu görülür. $Ti_3Al_2N_2$ termodinamik olarak sadece 1200 ile 1300°C arasında kararlıdır. Bu

yapıların üçünde de metal atomları sıkı pakettirler. Ti_3AlN ve Ti_2AlN fazlarında metal poisyonları kübik (ABC) ve hegzagonal (AB) sıkı paket yapılarına uymaktadır. Bu fazların her ikisinde de azot atomları, yalnızca Ti atomları tarafından oluşturulan oktahedral boşluklara yerleşmişlerdir. Ti_3AlN 'nin kübik yapısı perovskite ($CaTiO_3$ tipi) yapı ve Ti_2AlN H faz (Cr_2AlC tipi) olarak bilinmektedir [66]. Şekil 4.3'de Ti_3AlN ve Ti_2AlN fazlarının kristal yapılarının şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 4.3. a) Ti_3AlN ve b) Ti_2AlN kristal yapılarında Ti, Al ve N atomlarının yerleşimleri [66]

1000°C'de elde edilmiş Ti-Al-N faz diyagramında kübik ($Ti_{1-x}Al_x$)N fazında x değerinin $0 \leq x \leq 1$ aralığındaki değişimine göre titanyum nitrürden alüminyum nitrüre doğru bir değişim söz konusudur. Ancak ticari TiAlN kaplamaların kompozisyonlarında Ti ve Al % 50 oranında yer almaktadır. Bu oranlarla yüksek sertlik değeri ve young modülü elde edilmektedir [5]. Şekil 4.4'de Ti-Al-N denge diyagramı yer almaktadır.



Şekil 4.4. 1000°C’de Ti-Al-N üçlü denge diyagramı, (1-6) : titanyum-alüminyum alaşımları, (7-12): nitrür alaşımları, (13): kararlı alaşımlar, (14): difüzyon hattı, (15): AlN-Ti₂AlN-TiAl, (16): TiN-AlN-Ti₂AlN, (17): TiN-Ti₂AlN- Ti₃AlN, (18): TiN- Ti₂AlN- Ti₃AlN, (19): TiN- Ti₃Al, (20): TiN-Ti, (21): Ti₃AlN- Ti₃Al, (22): Ti₂AlN-TiAl, (23): Ti₂AlN- Ti₃Al ve (24) TiN- Ti₃Al- Ti₃AlN fazlarını ifade etmektedir [67]

Al ve Ti’un N ile birleştirilmesi geniş spektrumlu çelik ve alaşımların tasarım ve üretimi için de çok önemlidir. Bu tür malzemelerin fiziksel, fizikokimyasal ve mekanik özellikleri N’un bileşim içindeki oranı ve oluşturduğu faz ile doğrudan ilişkilidir [68]. Tablo 4.2’de değişen Ti ve Al oranlarına bağlı olarak nitrürleme öncesinde ve sonrasında oluşabilecek fazlar verilmektedir.

Tablo 4.2. Ti ve Al oranlarının değişimine bağlı olarak nitrürleme öncesi ve sonrası oluşabilecek (Ti,Al)N fazları [67]

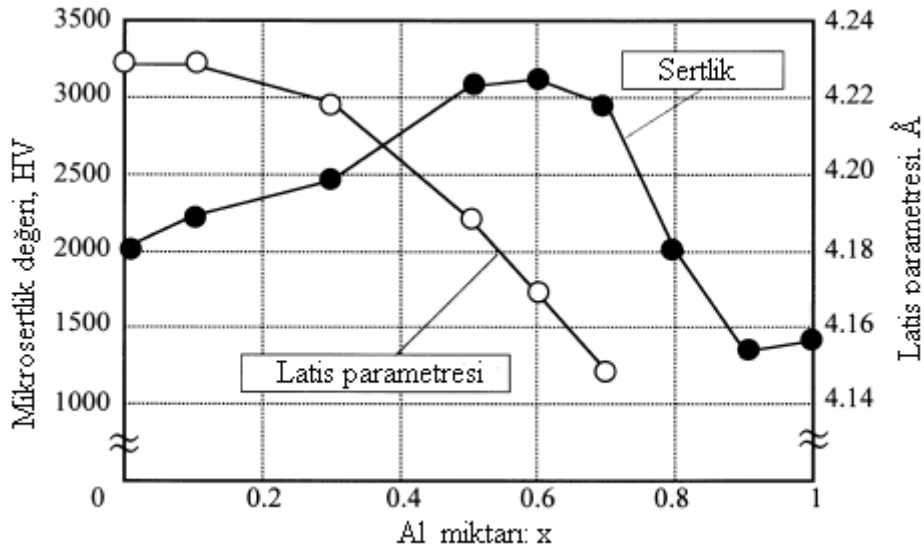
No	Bileşim, % atomik		Faz bileşimi	
	Ti	Al	Nitrürleme öncesi	Nitrürleme sonrası
1	25,6	74,4	TiAl ₃ , TiAl ₂	Ti ₂ AlN, TiAl ₃ , AlN
2	38,3	61,7	TiAl ₂ , TiAl	Ti ₂ AlN, TiAl ₃ , TiAl ₂
3	54,9	45,1	TiAl, TiAl ₃	Ti ₂ AlN, TiN, AlN
4	69,9	30,1	Ti ₃ Al	Ti ₂ AlN, TiN
5	77,1	22,9	Ti ₃ Al	Ti ₂ AlN, TiN
6	89,1	10,9	α(Ti)	TiN, Ti ₂ N, α(Ti)

TiAlN kaplamalar sahip oldukları yüksek sertlik, iyi termal kararlılık ve oksidasyon direnci özelliklerinden dolayı birçok uygulamalarda TiN kaplamalara alternatif olarak kullanılmaktadır. TiAlN kaplamalar metal işleme ve üretim uygulamalarında ve koruyucu oksit tabakasından dolayı çoğu yüksek hız çalışmalarında titanyum nitür veya titanyum karbürden daha iyi performans göstermektedir. TiAlN'in oksidasyon davranışı hakkında yapılan çalışmalar sonucunda bu tabakanın oksidasyon direncinin 800°C seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. TiAlN kaplanmış malzemeler havada ısıtıldığında kaplama yüzeyinde ince bir amorf alüminyum oksit tabakası oluşarak diğer kaplamalardan daha iyi bir sıcak sertlik elde edilmesini sağlar. Dekoratif kullanımlar için de tercih edilen TiAlN kaplamaların renkleri kaplama bileşimindeki Ti/Al oranına bağlı olarak siyahtan bronzaya doğru değişmektedir [60].

4.4. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamalarda Alüminyumun Etkisi

TiAlN ince film kaplamalar yüksek mekanik özellikler ve iyi oksidasyon direncine sahiptir. Bu özellikler yüksek hızda çalışan kesme takımlarında aşınma direncinin sağlanması açısından büyük öneme sahiptir [68]. TiAlN kaplamalar ile kesici takımlarda yüksek kesme hızlarında TiN'e oranla daha iyi verim elde edilir. Kaplama tabakasının özellikleri alüminyum katkı miktarına göre değişmektedir. Alüminyum oranı yükseldikçe kaplamanın sertliğinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Bu durumun sebebinin alüminyumun erime derecesinin düşük olmasından dolayı damlacık oluşumunun artması olduğu düşünülmektedir [69]. Bu katkı miktarı takım cinsine göre belli bir sınıra kadar arttırılmalıdır. Sürekli kesme işlemlerinde kaplama yüzeyinde oluşan Al_2O_3 tabakası nedeniyle düşük ısı iletkenliği özelliğini almakta ve kesici takımın daha az ısınmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kesici takım üzerine transfer olan ısı miktarı azalmaktadır. Sonuç olarak kesici takımın daha yüksek kesme hızlarında çalıştırılmasını sağlamaktadır. Özellikle sürekli talaş kaldıran takımlarda TiAlN kaplamaların sağladığı özellikler nedeniyle TiN kaplamaya göre %70 oranında yüksek ömür elde edilmektedir. (TiAl)N kaplamaların çok katlı (multilayer) olarak da uygulamaları bulunmaktadır. Bu tür kaplamalardan da yüksek performans sağlanmaktadır [70].

TiN'e Al ilave edilmesindeki öncelikli amaç yapının yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncini ve sertliğini arttırmaktır. Ancak TiAlN içindeki yüksek Al konsantrasyonu yüzey merkezli kübik TiAlN' den sertliği daha düşük olan hegzagonal AlN oluşumuna neden olduğundan tabaka sertliği belirgin bir şekilde düşmektedir. Şekil 4.5'de Al konsantrasyonuna bağlı olarak $Ti_{1-x}Al_xN$ 'in sertlik ve latis parametresi değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.5. Alüminyum miktarının değişimine bağlı olarak $Ti_{1-x}Al_xN$ 'in mikrosertlik ve latis parametresi değerleri [71]

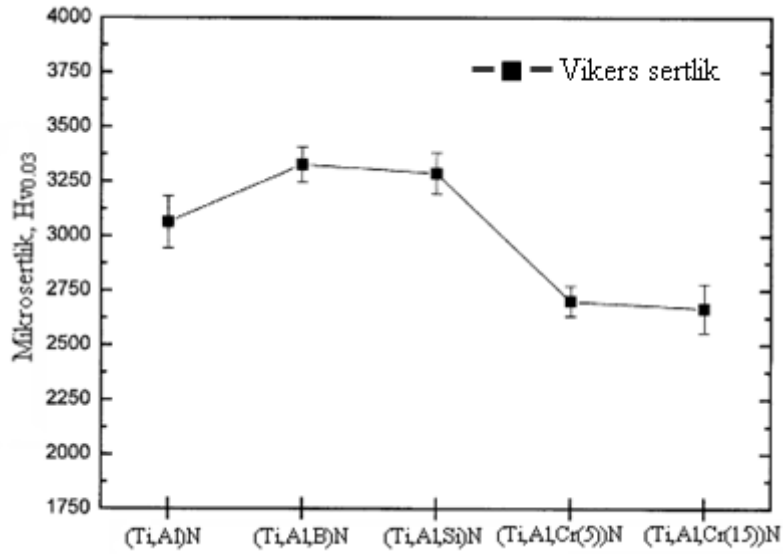
Kaplanmış olan takımlar ısıtıldıkları zaman altlık malzeme ve kaplamanın ısıl genişleme farklılıklarından dolayı termal gerilmeler oluşur. Altlık malzeme ile tabaka arasındaki termal genişleme farklılığı Al / Ti oranına bağlı olarak değişmektedir. Al miktarı fazla olan kaplamalarda termal genişleme farklılığı düşüktür. Termal gerilmeler de zayıf olmaktadır. Bu nedenle kesme takımlarında, düşük sertliklerine rağmen, Al içeriği fazla olan TiAlN kaplamalar tercih edilmektedir [68].

4.5. TiAlN Kaplamalara Diğer Alaşım Elementlerinin Etkileri

Kaplama tabakasına yeni elementler ilave ederek kullanılmak istendikleri uygulamalara göre yeni özellikler kazandırmak mümkündür. Var olan bir tabakanın alaşımlandırılmasında ilave edilen element yapı içerisinde çözünerek yeni bir tekli faz oluşumu sağlayabileceği gibi kendisi ayrı bir faz oluşturarak yapının ikili faz

haline dönüşmesine de neden olabilir. TiAlN esaslı kaplamalara diğer elementlerin ilave edilmesiyle sertlik, latis sabiti, termal genleşme katsayısı, optik özellikler, elektriksel özellikler, tane boyutu, kimyasal reaktivlik, difüzyon katsayısı elastite, ve oksidasyon davranışı gibi temel fiziksel özellikleri geliştirilebilir veya değiştirilebilir [72].

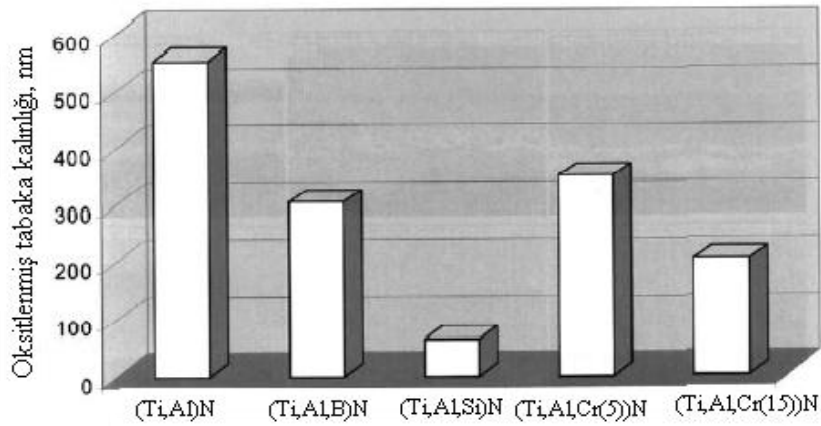
Alaşımlandırılmamış TiAlN tabakanın sertlik değeri 3000 HV_{0.03} civarındadır. Si ve B ilave edilerek elde edilen (Ti,Al,Si)N ve (Ti,Al,B)N tabakaların sertlik değeri 3300 HV_{0.03} değerine çıkarken, krom ilavesiyle elde edilen (Ti,Al,Cr (5))N ve (Ti,Al,Cr (15))N tabakalarında sertlik değeri 2700 HV_{0.03} seviyesine düşmektedir. Si ilavesiyle sertlik değerinin artması, Al atomlarından daha düşük çapa sahip olan Si atomlarının kristal distorsiyonu arttırması sonucu olmaktadır. Şekil 4.6'da TiAlN kaplama tabakasına ilave edilen alaşım elementlerinin sertlik değerleri verilmektedir.



Şekil 4.6. TiAlN kaplama tabakasına alaşım elementlerinin ilavesiyle oluşan sertlik değerleri [60]

900°C'de 30 dakika süreyle yüksek sıcaklık oksidasyonuna maruz bırakılmış alaşımlandırılmamış (Ti,Al)N kaplamada 550nm kalınlığında oksit tabakası ölçülmekle beraber oksitlenmiş tabakanın altında çok gözenekli bir bölge yer almakta ve bu bölgenin çoğunluğu Titanyumdan oluşmaktadır. Dıştaki bölge ise alüminadan oluşmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta Ti ile Al atomları arasında ayrılma meydana gelmesidir. Yüksek sıcaklıkta oluşan oksidasyon sonucunda Al

atomları üst yüzeye difüze olarak Al_2O_3 ince film tabakasını, Ti atomları da alt tabakada kalarak titanyum oksit tabakasını oluşturmuştur. Aynı ortamda oksidasyona uğramış olan alaşımlandırılmış diğer (Ti,Al,X)N kaplamalar daha iyi oksidasyon direncine sahiptir. (Ti,Al,B)N kaplamada oluşan oksit tabakası kalınlığı 300nm dir. En iyi oksidasyon direncini Yalnızca 60nm kalınlığında bir tabaka ile (Ti,Al,Si)N göstermektedir [60]. Şekil 4.7’de TiAlN kaplama tabakasına alaşım elementlerinin ilavesiyle oksit tabaka kalınlıklarında oluşan farklılıklar verilmektedir.



Şekil 4.7. 900°C’de 30 dakika süreyle yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış (Ti,Al)N ve (Ti,Al,X)N tabakalarında oluşan oksit kalınlıkları [60]

4.6. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Korozyon Davranışları

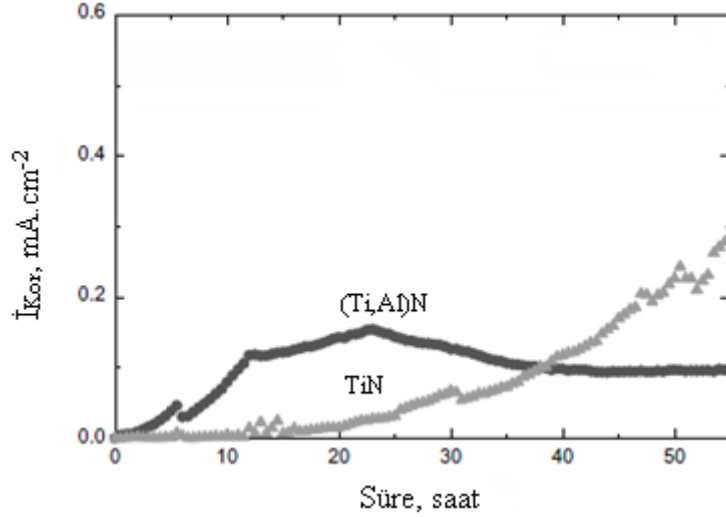
Metal ve alaşımlarının kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu olarak metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile tepkimeye girerek, önce iyonik hale ve oradan da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar; yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuçta metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliği istenmeyen değişikliklere (zarara) uğrar. Korozyon, metalik malzemelerin içinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucu, dışarıdan enerji vermeye gerek olmadan, doğal olarak meydana gelen bir olaydır [73].

Nitrür kaplamalar gibi sert malzeme kaplamaları, özellikle Ti, Cr, Al esaslı olanlar, korozyon ve aşınma direnci elde edilmesinde kullanımı artan uygulamalardır[74].

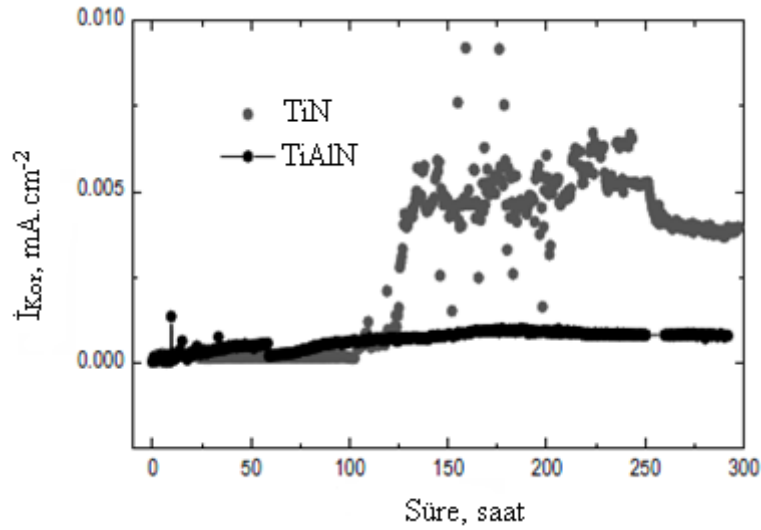
Son yıllarda TiN, ZrN, TiAlN, NbN, TaN ve VN gibi geçiş metali nitürleri korozyon ve aşınmaya karşı koruyucu tabaka olarak kullanılmaktadır [75].

Titanyum nitür birçok ortamda çok iyi korozyon özellikleri göstermektedir. Ancak TiN gibi sert metal kaplamalar gözenekli olabildiklerinden her zaman korozyon dirençli değildir. TiN kaplama üzerinde birkaç küçük delik bulunmasıyla birlikte uniform ve kompakt (yoğun) bir yapıya sahiptir. Buna ilaveten bu tür kaplamaların özellikleri kullanılan altlık malzemeye göre de değişmektedir [74]. TiN kaplamaya Al ilave edilmesiyle daha fazla tane sınırı oluşması sonucunda korozyon direnci özellikle de tuz solüsyonlara karşı olan korozyon direnci arttırılmış olur [75].

Ying Li ve arkadaşları [76] tarafından yapılan çalışmada TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların H_2SO_4 ve NaCl sulu çözeltilerindeki korozyon davranışları incelenmiştir. Tabakalarda süreye bağlı olarak gerçekleşen korozyon hızlarını gösteren grafikler Şekli 4.8 ve 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.8. TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların 1M H_2SO_4 sulu çözeltisi içerisindeki korozyon hızları [76]



Şekil 4.9. TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların 0,5M NaCl sulu çözeltisi içerisindeki korozyon hızları [76]

Sonuç olarak, TiN ve (Ti,Al)N kaplamalar asit ve tuz solüsyonlarında çok yüksek korozyon dirençlerine sahiptirler. Ancak kaplamaların bu ortamlarda korozyona uğrama sürelerinin uzamasıyla korozyona uğrama oranları değişmektedir. TiN kaplamasının korozyon oranının artmasına rağmen yüksek seviyede korozyon direncini korumaya devam etmektedir. Her iki korozyon ortamında da (Ti,Al)N kaplama TiN kaplamaya oranla daha iyi korozyon direncine sahiptir [76].

4.7. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Oksidasyon Davranışları

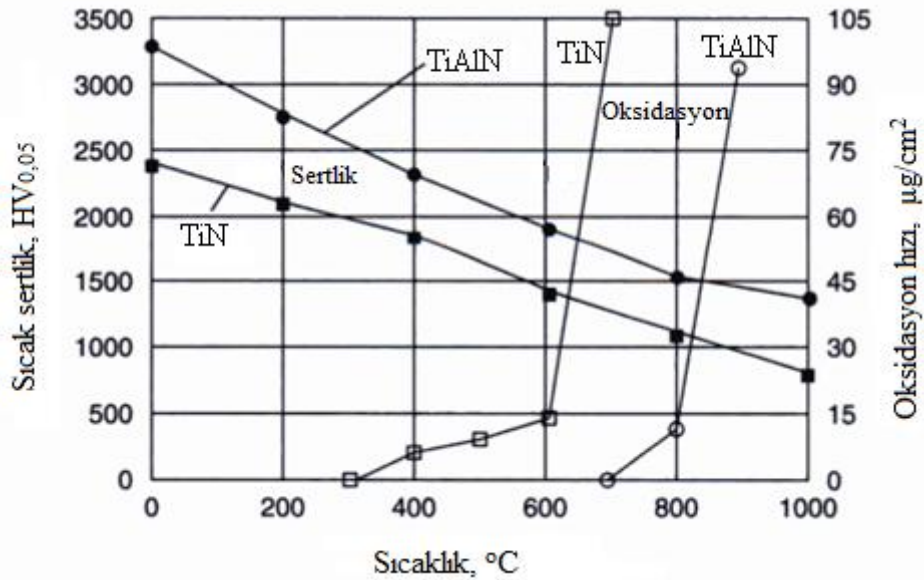
Yüksek sıcaklıklarda yüzey oksidasyonu, sıcak ortamlarda yapılan uygulamalarda ve yüksek hızlı kesme işlemleri sırasında oluşabilmektedir. Yüksek hızlı kesmelerde kesici uçlardaki sıcaklık değeri 800 °C'ye kadar çıkmaktadır. Bu seviyelerdeki sıcaklıklarda çalışan malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon davranışları kaplama yapılarak geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Kullanıldıkları ortamlarda sürtünmeden kaynaklanan ısınmalar sonucu oluşacak oksidasyona karşı işleme takımlarının korunarak kullanım ömürlerinin uzatılmasında TiN esaslı kaplamalar kullanılmaktadır. Birçok alanda yaygın olarak kullanılan TiN kaplamaların bazı önemli dezavantajları vardır. Bunlardan biri, TiN kaplamalar yaklaşık 550°C'de oksidasyona uğramasıdır. Titanyum nitrürün oksidasyonu Eşitlik

4.1’de gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir. TiN kaplamaların oksidasyon dirençlerinin artırılması amacıyla Al, Zr, Cr gibi elementler kaplamanın yüzeye biriktirilmesi sırasında ilave edilerek TiAlN, TiZrN, CrZrN gibi tek fazlı kaplamalar oluşturulmaktadır.



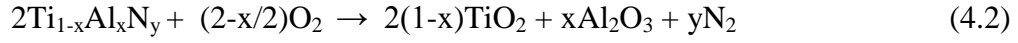
TiN içerisine Al ilavesiyle oksidasyon direnci yaklaşık olarak 550°C’den 800°C’ye çıkartılmakla birlikte sertlikte de artış sağlanmaktadır. Oksidasyon direncinin artırılması yüzeyde zengin Al içeriğinden dolayı koruyucu Al₂O₃ pasif tabakasının oluşumundan kaynaklanmaktadır [5,72,77]. Şekil 4.10’da TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların sıcaklığa bağlı olarak sertlik değerleri ve oksidasyon hızları verilmektedir.



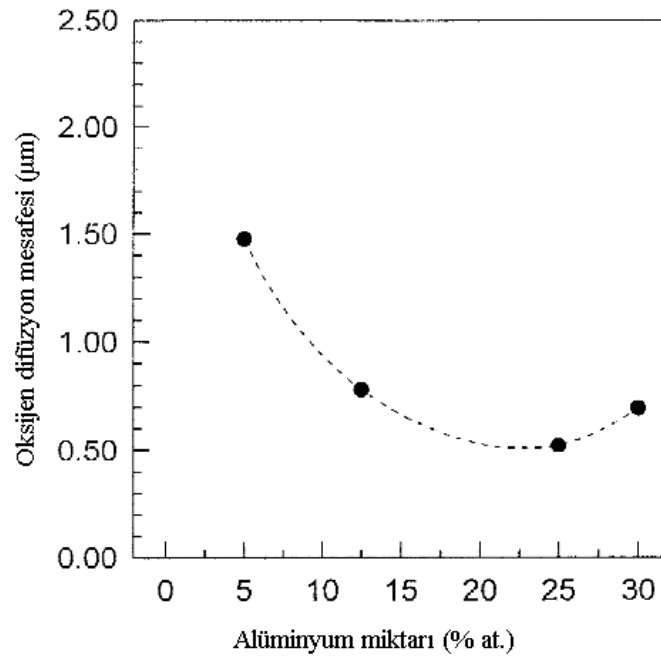
Şekil 4.10. TiN ve TiAlN kaplamaların sıcak sertlik ve oksidasyon hızları [78]

(Ti,Al)N filmlerde oksidasyon yaklaşık 700°C sıcaklıkta başlarken TiN kaplamalarda bu sıcaklık değeri 550°C’dir. Al ilavesi ile TiAlN’in yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci 925°C’ye kadar yükseltilebilir. Bu durumun nedeni, yüzeye iyi yapışmış ve kararlı pasif yapıya sahip alüminyum esaslı oksit tabakasının oluşmasıdır. TiAlN kaplamalar ısıtıldıklarında yüzeyde yoğun koruyucu bir tabaka

olarak Al_2O_3 oluşur. Böylelikle kaplanmış olan malzemeye oksijenin geçişi engellenmiş olur. Eşitlik 4.2'de [79] TiAlN'de oksit oluşumu reaksiyonu verilmektedir.



Kaplamanın üst kısmı alüminyumca zengin iken alt kısımlarda titanyum oranı daha yüksektir. Tabakanın iç kısımlarında da titanyum esaslı oksitler oluşmaktadır. Bu çift yapıli oksit tabakası yapı içerisinde oksijen difüzyonunu engelleyerek oksidasyonun artmasını önlemektedir. Şekil 4.11'de 800°C sıcaklıkta alüminyum miktarına bağlı olarak oksijenin kaplama içerisinde difüzyon mesafesi verilmektedir.



Şekil 4.11. TiAlN film kaplama içerisindeki Al miktarına bağlı olarak oksijenin difüzyon mesafesi (800°C -1 saat) [77]

Neticede (Ti,Al)N kaplanmış takımların kullanım ömürleri sadece TiN kaplanmış takımlara göre belirgin bir şekilde artmaktadır. (Ti,Al)N tabakasının oksidasyon direnci Al oranının arttırılmasıyla daha fazla geliştirilebilir. Al oranının % 60-%70 seviyelerine çıkartılmasıyla 950°C sıcaklıkta iyi oksidasyon direncine sahip bir (Ti,Al)N tabakası elde edilebilir. Ancak ticari olarak kullanılan TiAlN kaplamalarda

sertlik ve aşınma gibi özelliklerin de iyi seviyelerde olması istendiğinden Al oranı % 50 seviyesinde tutulmaktadır [5,61,77].

4.8. TiN ve TiAlN Esaslı Kaplamaların Kesici Takım Uygulamaları

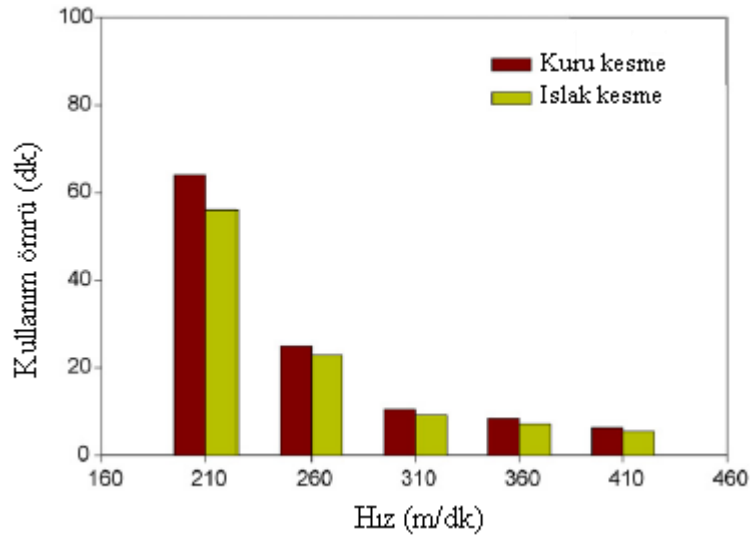
Metal işleme sanayinde delme işlemi önemli bir yer tutmaktadır. Burada sağlanacak performans artışları (proses parametrelerinin optimizasyonu ve matkap uçlarının ömrünün artırılması) maliyetlere ve kaliteye kayda değer katkılarda bulunacaktır. Bu amaçla geliştirilen en verimli yöntem, taban malzeme olarak uzun yıllardır tercih edilen yüksek hız çeliklerinin ve ince sert seramik kaplamaların özelliklerini birleştirmektir. Özellikle TiN ve TiAlN kaplamalar bu alanda önemli ilerlemeler sağlamakla beraber, kaplamasız matkap uçlarına kıyasla bu avantajların somut olarak ortaya konmasında hala eksiklikler vardır. Uygun kaplama türünün seçimi ile beraber optimum kesme ve ilerleme hızlarının belirlenmesi de endüstriyel işletmelerde verimliliğin artmasına önemli katkılarda bulunacaktır.

Kesici takımlarda kullanılan malzemelerden beklenen temel özellikler belirli bir tokluk değerine sahip olmanın yanı sıra özellikle yüksek sıcaklıklarda aşınma ve oksidasyona dayanıklılık göstermeleridir. Malzemelerin birbiri ile ters orantılı olan bu özellikleri göz önüne alındığında seramiklerin aşınma dayanımı ile metallerin tokluk özelliklerinin bir arada kullanımı bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla kesici takım malzemelerinde seramiklere doğru kayma gözlenirken, yüksek hız çelikleri üzerine yapılan ince sert seramik kaplamaların da gün geçtikçe önemi artmaktadır. Bu avantajları hedeflerken geliştirilen yüzey kaplamalardan beklenen özellikler olarak yüksek sertlik, iş parçasına düşük ancak takım malzemesine yüksek yapışma, yüksek aşınma direnci, yüksek kimyasal kararlılık ve tokluk, düşük çözünürlük, yüksek yük taşıma kapasitesi, düşük kesme kuvvetleri, düşük ısı yayınma katsayısı sıralanabilir. Bu özellikleri sağlamak için öncelikli olarak kullanılan başlıca kaplama türleri ise TiN, TiAlN, TiCN, CrN'dür [80].

TiN ve TiC gibi birçok geleneksel kaplama yıpratıcı metal işleme şartlarında gelişmiş kesme özellikleri göstermektedir. Ancak bu tür kaplamaların yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon dirençleri sınırlıdır. (Ti,Al)N gibi ileri yüzey kaplamaları

ve ilgili dört elementli ve çok katlı kaplamalar ikili nitrür kaplamalara göre kesme takımlarında yapılan uygulamalarda daha iyi performansa sahiptirler. Kesici takımlarda metastabil (Ti,Al)N sert malzeme kaplamalarıyla endüstride büyük bir başarıya ulaşılmıştır. Özellikle abrazif alaşımların işlenmesinde (Ti,Al)N kaplamalar üstünlüğünü göstermiştir. (Ti,Al)N kaplanmış matkap, CrNi-çeliklerin işlenmesinde TiN kaplanmışlara göre daha yüksek aşınma dayanımına sahiptir. Delici uçlar (Ti,Al)N ile kaplandıklarında TiN ile kaplanmış uçlara göre performansları yükselmektedir. En iyi sonuç, TiN'e göre yaklaşık iki kat uzun ömür sağlayan (Ti_{0,5}Al_{0,5})N ile elde edilebilmektedir [66].

TiAlN yüksek derecede sertlik ve kuru olarak yapılan yüksek hızlı kesme işlemlerinde termal kararlılığa sahiptir [18]. TiAlN kaplı takımlarla yapılan yüksek hızlı kesme işlemlerinde soğutucu sıvı kullanımından da tasarruf sağlanmaktadır. Şekil 4.12'de yüksek hızda yapılan kesme işlemlerinde TiAlN kaplı takımın kuru ve ıslak kesmelerde kesme hızına bağlı olarak kullanım ömrünü gösteren grafik verilmektedir.



Şekil 4.12. Yüksek hızda kesmede TiAlN kaplı takımın kuru ve ıslak kesmelerde hıza bağlı olarak kullanım ömrü [81]

Soğutucu sıvının TiAlN kaplı takım ömrüne yönelik pozitif bir etkisi yoktur. Yüksek kesme hızları yüksek sıcaklıkların oluşmasına neden olur. Bu esnada soğutma sıvısı

kullanılırsa ısınmış olan ve düşük termal genişlemeye sahip olan kaplamada termal şok meydana gelir. Bu termal şokun sonucunda kaplama tabakasında termal çatlaklar meydana gelirken, kullanılan takımın kenar kısımlarından küçük parçacıkların ayrılması sonucu çentikler oluşur. Bu sebeplerden dolayı TiAlN kaplamalı takımlarla yapılan yüksek hızlı kesme işlemlerinde kuru kesme ıslak kesmeden daha iyi sonuçlar vermektedir [81].

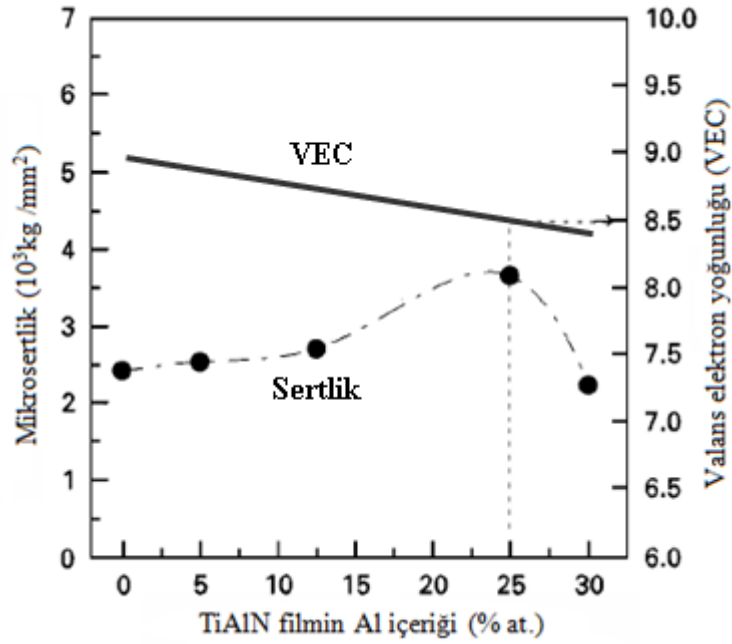
4.9. TiN ve TiAlN Kaplamaların Mekanik Özellikleri

4.9.1. Young modülü ve sertlik

Malzemelerin alaşımlandırılarak sertleştirilmesi iki farklı yolla yapılabilir birincisi atomlar arasındaki kimyasal bağ element ilavesi ile değiştirilebilir. Bu durum nitrür ve karbürlerde valans elektron yoğunluğunun (VEC) 8,4 seviyelerine getirilmesi ile en yüksek sertliklerin elde edilmesi şeklinde kendini göstermektedir. İkincisi, malzemelerin sertliği latis distorsiyonlarıyla (tane sınırları, hatalar, dislokasyonlar, çökelmeler) dislokasyon hareketlerinin engellenmesiyle arttırılabilir.

Alaşım elementi ilavesiyle tabakada hatalar (katı çözünme sertleşmesi) ile birlikte çökelmelerin eklenmesi (çökelme sertleşmesi) ve tane sınırları ortaya çıkabilir. Sonuç olarak sertlik değeri artar. Örneğin TiN'e Al ilavesinin sertliği arttırdığı görülmüştür. TiN latisine nispeten daha küçük çaplı Al atomlarının katılmasıyla bölgesel çekme gerilmesi (latis distorsiyonu) oluşumuna neden olur. Bu durum yüksek sertlik elde edilmesini sağlar. 1:1 oranında TiN (9 valans elektronu) ve AlN (8 valans elektronu) karışımıyla 8,5 yoğunluğunda valans elektron değerliği oluşur. Bu değer tercih edilen valans değeri olan 8,4'e yakındır [72]. Şekil 4.13'de TiAlN içerisindeki Al oranıyla birlikte valans elektron yoğunluğunun sertlikle olan ilişkisi verilmektedir. En yüksek sertlik değeri 3800 kg/mm^2 ile atomik olarak % 25 Al oranında elde edilmektedir. Al oranının artışı bir seviyeye kadar sertlik artışına olumlu etki yapmaktadır. Al oranının yükseltilmesine devam edilirse kritik seviyeden sonra sertlikte ani düşüşler görülmektedir.

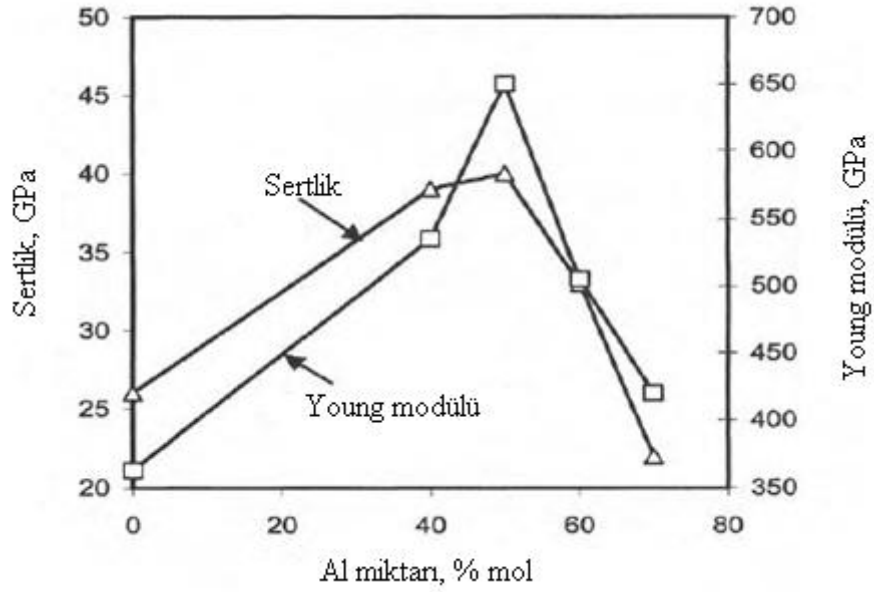
Nitrür ve karbürlerin sertlik değerleri, bağlanma enerjileri, atomlar arası boşluk ve valans elektron yoğunluklarıyla doğrudan ilişkilidir. Al miktarının artışına bağlı olarak valans elektron yoğunluğu azalmaktadır. Çünkü Ti^{+4} yerine Al^{+3} atomlarının yer alması bu sonucu ortaya çıkarmaktadır [82].



Şekil 4.13. TiAlN içerisindeki Al içeriğine bağlı olarak VEC ve tabakanın sertlik değişimi [82]

TiAlN kaplamalarda sertlik ve Young modülünün her ikisi de film içerisinde Al miktarının artışına bağlı olarak değişmektedir. En yüksek değerler Al konsantrasyonunun % 50 olduğu seviyelerde görülmektedir. Al miktarı daha fazla yükseltildiğinde hegzagonal wurtzite fazın oluşumuyla her iki değer de ani bir düşüşe geçmektedir [5]. Şekil 4.14'de Al konsantrasyonuna bağlı olarak $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 'in sertlik ve Young modülü değişimi verilmektedir.

TiN ve TiAlN tabakalarının sertlik ve Young modülü değerleri, kullanılan kaplama yöntemi (CVD, PVD, TRD), altlık malzeme, Al oranı gibi değişkenlere bağlı olarak geniş bir aralıkta yer almaktadır. Tablo 4.3'de TiN ve TiAlN kaplamaların sertlik ve Young modülü değerleri verilmektedir.



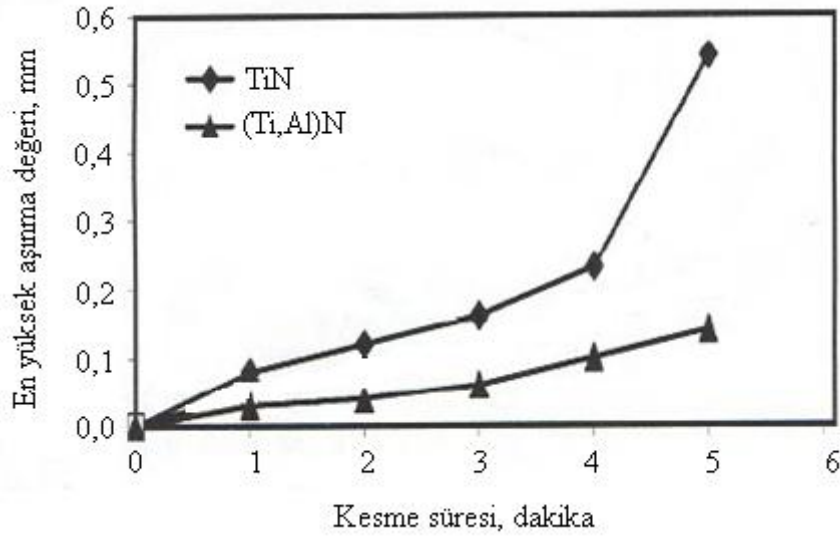
Şekil 4.14. Al konsantrasyonuna bağlı olarak $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 'in sertlik ve young modülü değişimi [5]

Tablo 4.3. TiN ve TiAlN tabakalarına ait sertlik ve Young modülü değerleri

Kaplama türü	Sertlik, HV	Young Modülü, GPa	Kaynak
TiN	1450-2500	360	[2,5,47,71]
TiAlN	2000-3750	390-500	[2,4,5,46,66]

4.9.2. Aşınma direnci

Yüzey mühendisliğinin temel amaçlardan biri de aşınma direncinin geliştirilmesidir. Bu amaca yüzey kaplamaları aracılığı ile ulaşılabilir. Makine parçalarının ve takımların aşınması imal edilen ekipman ve ürünlerin verimlilik, kalite ve dayanıklı olmalarıyla doğrudan ilişkilidir. TiN ve TiAlN gibi titanyum nitrür esaslı kaplamalar sürtünmeleri azaltırken abrasif aşınma direncini arttırmaktadır. TiAlN kaplamaların aşınma direnci, sahip oldukları yüksek sertlik ve korozyon direnci sayesinde TiN kaplamalara göre çok daha iyidir [5]. Şekil 4.15'de fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle elde edilmiş kaplama tabakalarının kesme süresine bağlı olarak oluşan flank aşınma değerleri verilmektedir.



Şekil 4.15. TiN ve (Ti,Al)N kaplamaların kesme süresine bağlı olarak aşınma değerleri [5]

4.10. TiN ve TiAlN Kaplamaların Uygulama Alanları

TiAlN kaplamalar sahip oldukları özelliklerden dolayı yüksek sıcaklıkta, çok az yağlayıcı kullanılarak veya yağlayıcı kullanılmadan yapılan kesme işlemleri için uygundur. TiAlN kaplanmış takımlar titanyum, alüminyum, nikel ve alaşımları, paslanmaz çelikler, alaşımlı çelikler, Co-Cr-Mo ve dökme demirlerin işlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, TiAlN kaplamalar orta ve yüksek sıcaklıkta kullanılan dövme kalıpları ve ekstrüzyon kalıplarının işlem sırasında oluşacak bozulmalarını önlemede de koruyucu olarak kullanılmaktadır [83]. Tablo 4.4'de TiN ve TiAlN kaplamaların genel özellikleri ve uygulama alanları verilmektedir. TiN ve TiAlN kaplamaların genel kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir.

- Kesme takımlarının yüzeyinde sert kaplama olarak,
- Şekillendirme kalıplarında ve kesme zımbalarında katı yağlayıcı ve sert kaplama olarak,
- Saat, gözlük ve takılarda dekoratif ve koruyucu kaplama olarak
- Medikal malzemelerde ve implantlarda kaplama olarak kullanılırlar [84].

Tablo 4.4. TiN ve TiAlN kaplamaların özellikleri ve uygulamaları [84]

Özellik	Kaplama Malzemesi	
	TiN	TiAlN
Renk	Sarı, kahverengimsi sarı	Gri, bronz, kahverengi
Sertlik, HV	2300-3200	2200-3500
En yüksek çalışma sıcaklığı, °C	600	800
Sürtünme katsayısı (yağlayıcısız, Al ₂ O ₃ bilyeye karşı)	0,65	0,42
En önemli özellikleri ve uygulamaları	<ul style="list-style-type: none"> • Korozyondan koruma, • Çeliklerin yüzeyinde yüksek sertlik, inertlik ve renklerinden dolayı kaplama olarak, • Demir esaslı malzemelerin kesilmesinde kullanılan kesme takımlarının kaplanması 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek sıcaklıkta mükemmel oksidasyon direnci, • Yüksek sertlik, • Yüksek hız çeliklerinin ve karbon çeliklerinin yüzeyinin kaplanması • Kuru metal işleme, • Titanyum alaşımları, ostenitik nikel esaslı süper alaşımların ve paslanmaz çelik alaşımlarının işlenmesi

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Bu çalışmada AISI D2 soğuk iş takım çeliği üzerine, termo reaktif difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak numunelerin yüzeyleri üzerinde, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini muhafaza edebilen TiAlN tabakasının oluşturulması ve elde edilen tabakanın özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın başlangıcında TRD proseslerinden olan kutu difüzyon yöntemi kullanılarak TiAlN tabakasının elde edilmesinde, nitrülenmiş numunelere Ti ve Al elementlerinin difüze edilmesinde iki farklı teknik denenmiştir. Bunlar;

1. Kademeli üretim
2. Birlikte çöktürmedir.

Bu yöntemlerin denenmesi ve çalışma programının oluşturulması konusunda detaylardan ileride bahsedilecektir.

Çalışmanın ilk aşamasında metalografik olarak hazırlanmış AISI D2 çelik yüzeylerine 575 °C'de 8 saat süreyle gaz ortamında nitrüleme işlemi uygulanmıştır. İkinci aşamada çelik yüzeyinde TiAlN kaplama tabakasının oluşturulması amacıyla kaplama ortamına farklı oranlarda Al ilavesi yapılarak optimum Al oranı belirlenmiştir. Bu amaçla, numunelerin optik mikroyapı görüntüleri, tabaka kalınlığı, faz analizi, sertlik ölçümleri, SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri değerlendirmeye alınmıştır. Ayrıca çalışmalarda çelik yüzeyinde TiN tabakası oluşturularak TiAlN tabakası ile kıyaslanmıştır.

Uygun TRD tekniğinin ve Al oranının tespit edilmesinin ardından çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabakalarının aşınma ve korozyon davranışları belirlenerek kaplanmamış, nitrürlenmiş ve TiN tabakası oluşturulmuş çeliklerle kıyaslanmıştır. Bu amaçla aşınma ve korozyon ve deneyleri sonrası optik mikroyapı ve SEM-EDS incelemeleri gerçekleştirilmiştir. TiAlN tabakasıyla ilgili yapılan oksidasyon deneyleri sonrasında da SEM-EDS incelemeleri, ağırlık değişimi, aktivasyon enerjisi ve faz analizleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

5.2. Çalışma Programı

Deneysel çalışmalarda izlenen işlem basamakları Şekil 5.1’de verilmiştir. Çalışmaların ilk aşamasında optimum kaplama yöntemi ve kaplama bileşeni belirlenmiş olup, takip eden aşamada karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

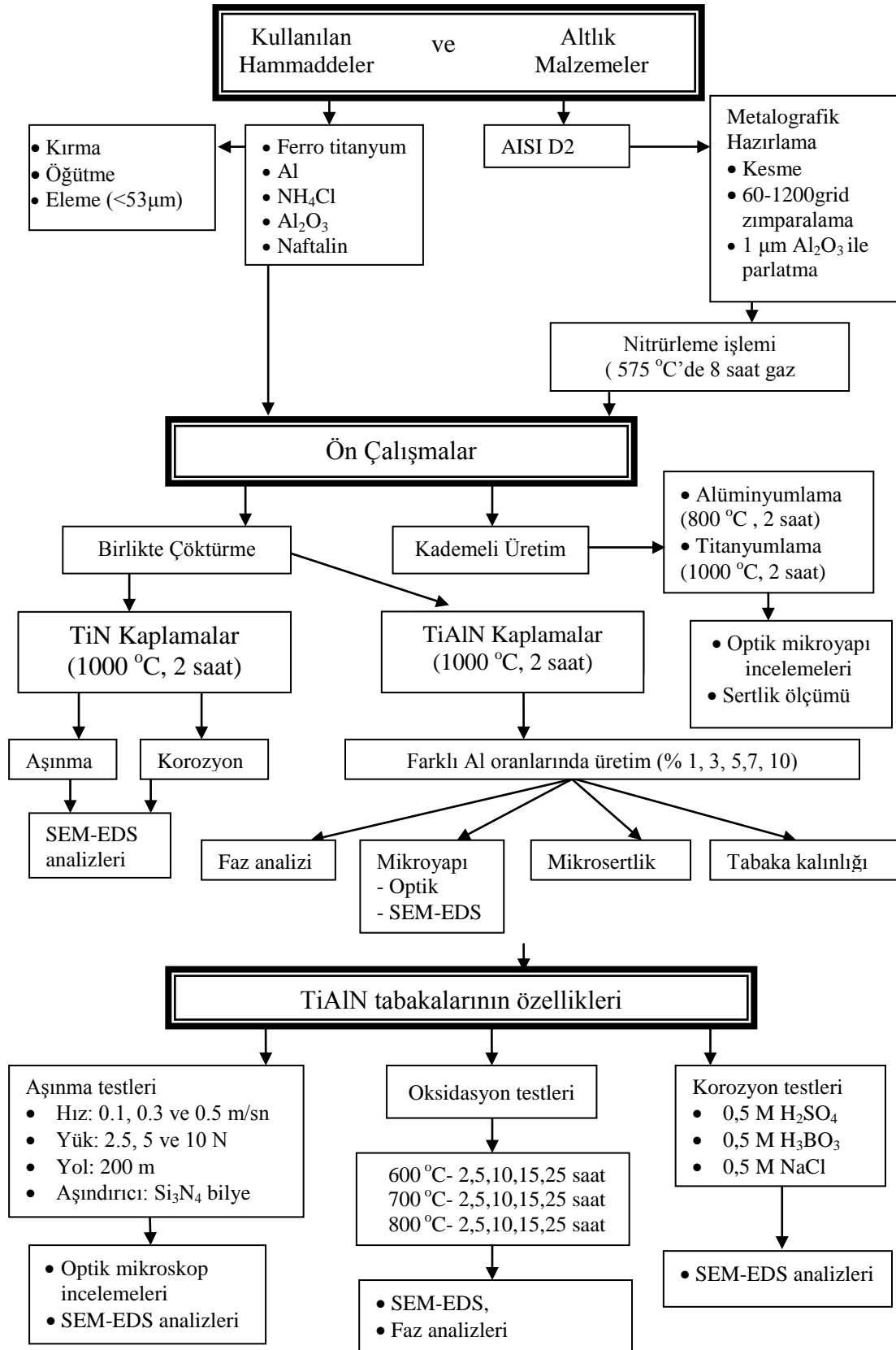
5.3. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

5.3.1. Altlık malzeme

Yüksek C ve Cr içeriğine sahip soğuk iş takım çelikleri D serisi altında toplanmıştır. Bu çeliklerde C oranı % 1,5 – 2,35 aralığında değişirken Cr oranı % 12 kadardır. Yüzeyinde kaplama tabakaları oluşturulmak amacıyla kullanılan AISI D2 çeliği bu sınıfın en popüler olanıdır ve derin sertleşme kabiliyetine sahiptir. Sertleştirme sırasında oluşan distorsiyon düşük seviyelerde kaldığından güvenli bir şekilde sertleştirmeye tabi tutulabilir. Aynı zamanda nitrürlenebilen bir soğuk iş takım çeliğidir [67].

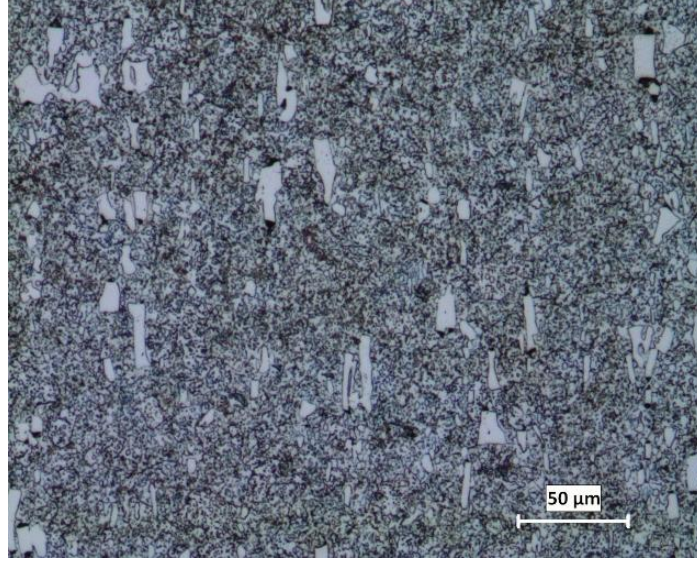
AISI D2 çeliğinin diğer özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

- Yüksek aşınma direnci,
- Yüksek basma dayanımı,
- İyi iç sertlik özellikleri ve
- Sertlikte yüksek kararlılık.



Şekil 5.1. Çalışma programı

Bu özelliklerinden dolayı AISI D2 çeliği farklı kesitli metal kesme, koparma, ezme, sıvama, derin çekme kalıplarında, soğuk ekstrüzyon kalıplarında, markalama takımlarında, cıvata, somun, perçin üretiminde kullanılır [67]. Çalışmalarda kullanılan AISI D2 çeliğinin mikroyapısı Şekil 5.2’de görülmektedir.



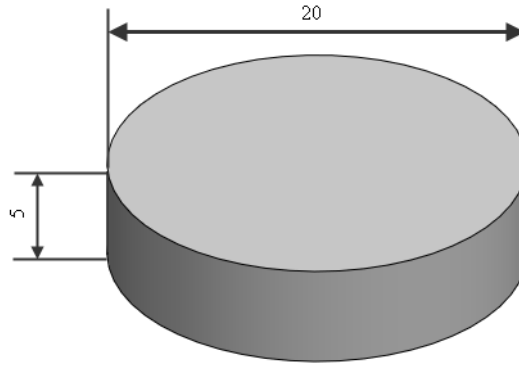
Şekil 5.2. AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüsü

Deneylerde kullanılan AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi Foundry-Master Pro marka spektral analiz cihazı ile belirlenmiş olup Tablo 5.1 de verilmektedir.

Tablo 5.1. AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi.

Çeliğin Cinsi	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)								
	Fe	C	Cr	V	Mo	S	P	Mn	Si
AISI D2	85,08	1,54	11,3	0,74	0,74	0,005	0,023	0,29	0,28

Deneylerde kullanılan AISI D2 soğuk iş takım çeliği 20 mm çap ve 5 mm kalınlıkta kesilerek yüzeyleri mekanik olarak parlatılmıştır. Parlatma işleminde 60, 80, 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalar kullanılmıştır. Yüzeyler zımparalama işleminin ardından 1 µm’lik alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra aseton ile temizlenerek kurutulmuştur. Şekil 5.3’de metalografik olarak hazırlanmış numunenin şekil ve boyutları verilmektedir.



Şekil 5.3. Metalografik olarak hazırlanmış çelik numunenin şekil ve boyutları

5.3.2. Kaplama bileşenleri

Çelik yüzeyinde TiAlN tabakasının oluşturulması amacıyla kaplama ortamında ferro titanyum (Fe-Ti), alüminyum, amonyum klorür, alümina ve naftalin bulunmaktadır. Kaplama işlemlerinde Ti kaynağı olarak bileşimi Tablo 5.2’de verilen ferro titanyum kullanılmıştır. Ferro titanyum kırma ve 53 µm elek altı öğütme işlemlerinden sonra kaplama ortamına katılmıştır. Kaplama ortamında yer alan Al ise % 99 safiyette olup 100 µm elek altı boyutuna sahiptir. Ayrıca kaplama ortamında aktivatör olarak NH₄Cl, inert dolgu malzemesi olarak Al₂O₃ ve oksijen giderici olarak naftalin yer almaktadır. Farklı oranlarda hazırlanan kaplama bileşenleri, kaplama işlemleri öncesinde karıştırılarak homojen hale gelinceye kadar harmanlanmıştır.

Tablo 5.2. Deneylede titanyum kaynağı olarak kullanılan ferro titanyumun kimyasal analizi

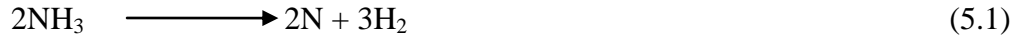
Malzeme	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
	% Ti	% C	% Al	% Si	% S	% P	% Fe
Fe-Ti	71, 72	0,14	1,67	0,18	0,032	0,012	26,246

5.3.3. Kaplama işlemleri

5.3.3.1. Nitrürleme işlemi

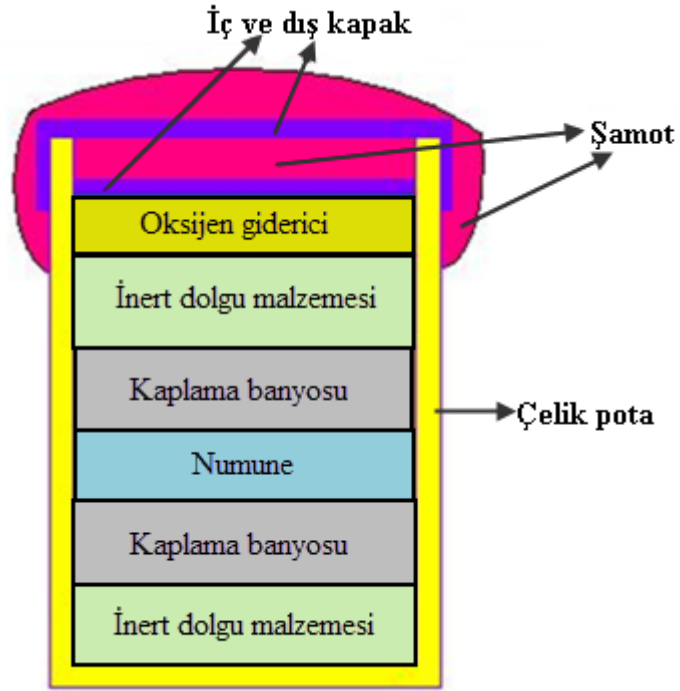
TRD işlemi öncesinde metalografik olarak hazırlanan çeliklerin nitrürleme işlemleri 575 °C’de 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Böylece yüzeyde TiN ve/veya TiAlN

oluşturmak için bir nitrür tabakası elde edilmiştir. Temel gaz nitrürleme yönteminde sertleştirilecek parçanın üzerinde amonyakın 510 °C sıcaklıkta akışına izin verilir. Yönteme göre amonyak 5.1 Eşitliğinde olduğu gibi ayrışır. Reaksiyon sonucu atomik olarak ayrışan azot Eşitlik 5.2’de verildiği gibi çelik tarafından absorbe edilir. Çelik yüzeylerin nitürlenmesi bu reaksiyonların tekrarlanması ile tamamlanmış olur [28,29].

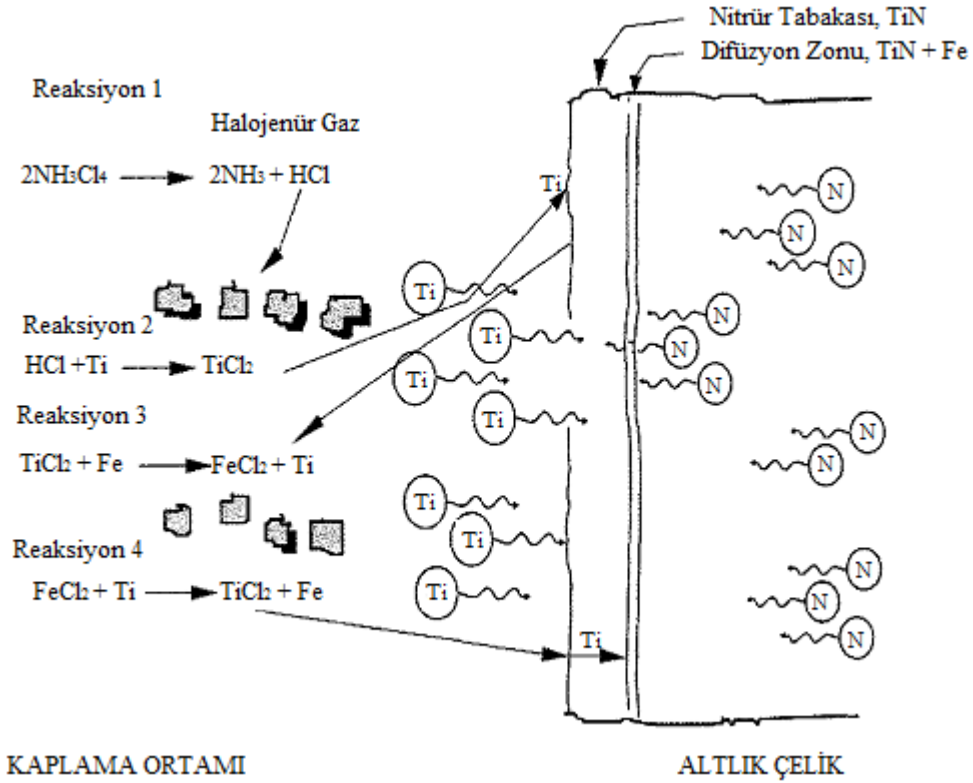


5.3.3.2. TiN kaplama işlemi

Nitrürlenmiş AISI D2 çelik numuneler TRD yöntemiyle yüzeylerinde TiN tabakası oluşturulması amacıyla 1000 °C’de 2 saat süreyle titanyumlama işlemine tabi tutulmuşlardır. TiN tabakası oluşturmak amacıyla hazırlanan kaplama banyosunda ferro titanyum, alümina, amonyum klorür ve naftalin yer almaktadır. Ferro titanyum, titanyum kaynağı olarak kullanılırken, amonyum klorür (NH₄Cl) aktivatör olarak kaplama banyosuna ilave edilmiştir. Kaplama bileşimindeki tozların sinterlenmesini engellemek amacıyla ve inert dolgu malzemesi olarak Al₂O₃ kullanılmıştır. Kaplama bileşiminin bulunduğu çelik pota içerisindeki oksijeni ortamdan uzaklaştırma görevi ise naftalin tarafından gerçekleştirilmiştir. Titanyumlama işleminde çeliklerin ve banyo bileşenlerinin kutu içerisindeki yerleşimi Şekil 5.4’de görülmektedir. Kaplama işlemi sonrası potalar oda sıcaklığına soğutularak numune yüzeyleri ultrasonik olarak temizlenmiştir. Nitrürlenmiş çelik malzeme yüzeyinde TiN tabakasının oluşumu sırasında element difüzyonu ve reaksiyonlar şematik olarak Şekil 5.5’de görülmektedir.



Şekil 5.4. Numunelerin Kaplama Ortamına Yerleştirilmesi



Şekil 5.5. Titanyumlama işleminde görülen reaksiyon basamaklarının şematik gösterimi [46]

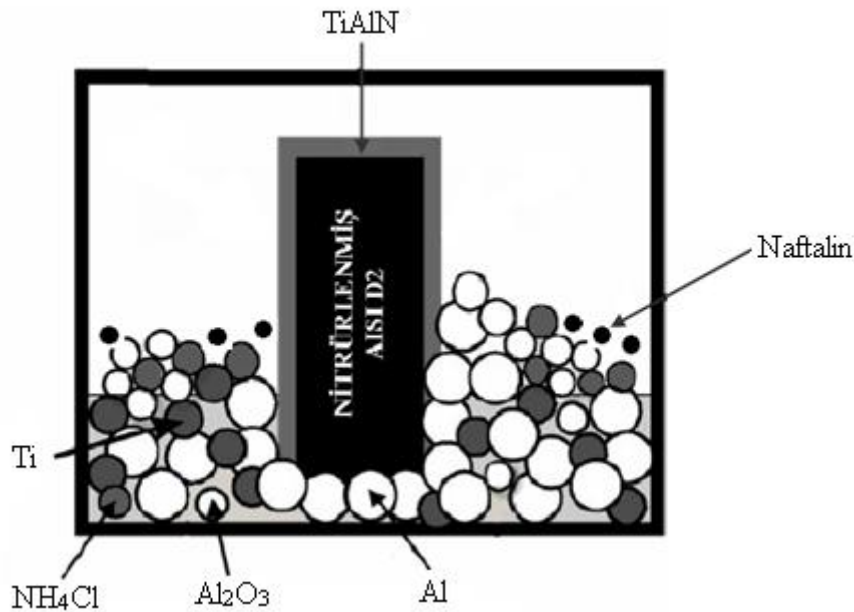
5.3.3.3. TiAlN kaplama işlemi

Nitrürlenmiş olan numunelerin yüzeyinde TiAlN tabakasının oluşturulmasında iki farklı teknik denenmiştir. Bunlar;

1. Kademeli üretim
2. Birlikte çöktürme yöntemleridir.

Kademeli üretim yönteminde nitrürlenmiş çeliklere sırasıyla alüminyumlama işlemi ve titanyumlama işlemi uygulanmıştır. Alüminyumlama işlemi Al, NH₄Cl, Al₂O₃ ve naftalinden oluşan kaplama ortamında 800 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler Şekil 5.4'de verilen kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle ferro titanyum, NH₄Cl, Al₂O₃ ve naftalinden oluşan kaplama ortamında titanyumlama işlemine tabi tutulmuştur.

Birlikte çöktürme olarak ifade edilen TiAlN kaplama işlemleri ise ferro titanyum, alüminyum, NH₄Cl, Al₂O₃ ve naftalinden oluşan ortamda 1000 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler şematik olarak Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. TRD yöntemi ile birlikte çöktürme işleminde kullanılan bileşenler ve malzemeler

AISI D2 çeliğinin yüzeyinde TiAlN tabakası oluşturmak amacıyla yapılan kaplama işlemi ağırlıkça % 1, 3, 5, 7, 10 Al oranlarını ihtiva eden ortamlarda 1000 °C'de 2 saat süreyle (%7 ve %10 Al oranların için 2-5 saat) gerçekleştirilmiştir. Her deney için yeni bir kaplama bileşeni hazırlanmıştır. İşlem sonrası potalar oda sıcaklığına soğutulduktan sonra içerisinden çıkarılan numunelerin yüzeyleri ultrasonik olarak temizlenerek karakterizasyon ve testler için kullanılmışlardır.

Yapılan ön çalışmalardan alınan sonuçların değerlendirilmesi neticesinde kaplama işlemlerine birlikte çöktürme tekniği ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bu teknikte Al ve Titanyumun numune yüzeyine difüzyonu aynı ortam içerisinde yani eş zamanlı olarak gerçekleştirilmektedir. Al ve Titanyumun kaplama ortamı içerisinde optimum yüzde oranlarını tespit edebilmek amacıyla farklı değerler denenmiştir. Kullanılan değerler, oluşan tabaka yapıları ve kullanılan kodlamalar ile ilgili detaylar Tablo 5.3'de verilmektedir.

Tablo 5.3. TiN ve TiAlN tabakalarının oluşturulmasında kullanılan kaplama ortamlarında yer alan elementler

Yüzeyde oluşan kaplama tabakası	Kodlama	Kaplama ortamında bulunan Ti oranı, % ağırlık	Kaplama ortamında bulunan Al oranı, % ağırlık	Ti / Al oranı	
				Ağırlık	Hacim
TiN	TiN	50	-	-	-
TiAlN	TiAlN - 1	49	1	49	29,4
TiAlN	TiAlN - 3	47	3	15,66	9,4
TiAlN	TiAlN - 5	45	5	9	5,4
TiAlN	TiAlN - 7	43	7	6,14	3,68
TiAlN	TiAlN - 10	40	10	4	2,4

Karışım bileşenlerinin önemli bir elemanı da aktivatördür. Aktivatör; izotermal ısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile reaksiyona girer ve uçucu metalik halojenürleri oluşturur. Bu şekilde aktif gaz ortamı üretilmiş olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür tuzları (NaF, -Cl, -Br,-I; MgF, -Cl, -Br, -I; NH₄F, -Cl, -Br, -I)

kullanılabilir. Kullanılan aktivatörün kaplama karşımı içerisindeki oranı kaplama kalınlığının değişimine sebep olmaktadır [10,46].

M. Aghaie-Khafri ve F. Fazlalipour'un [10] yaptıkları çalışmada, TRD kaplama ortamında bulunan amonyum klorür ile ferro vanadyum arasındaki orana bağlı olarak tabaka kalınlığının değiştiği görülmektedir. Tabaka kalınlığında en yüksek değer aktivatör ile ferro element arasındaki oranın yaklaşık 0,3 seviyesinde olduğunda elde edilmektedir. AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyinde TiN ve TiAlN tabakaları oluşturulması amacıyla kullanılan kaplama ortamlarında aktivatör olarak kullanılan amonyum klorür ile diğer alaşım elementlerinin oranları ile ilgili değerler Tablo 5.4'de verilmektedir.

Tablo 5.4. NH_4Cl 'ün ortamda bulunan diğer kaplama elementlerine göre ağırlık ve hacim olarak oranları

Kodlama	NH_4Cl / Ti oranı		NH_4Cl / Al oranı		NH_4Cl / Ti+ Al oranı	
	Ağırlık	Hacim	Ağırlık	Hacim	Ağırlık	Hacim
TiN	0,3	0,88	-	-	-	-
TiAlN - 1	0,306	0,9	15	26,51	0,3	0,87
TiAlN - 3	0,319	0,94	5	8,83	0,3	0,85
TiAlN - 5	0,333	0,98	3	5,3	0,3	0,82
TiAlN - 7	0,348	1,02	2,142	3,78	0,3	0,8
TiAlN - 10	0,375	1,1	1,5	2,65	0,3	0,78

5.4. Mikroyapı İncelemeleri

Mikroyapı incelemeleri öncesinde yüzeyleri nitrülenmiş, TiN kaplanmış ve TiAlN kaplanmış AISI D2 soğuk iş takım çelikleri 60, 80, 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalarla zımparalama, daha sonra 1 μm lik alümina pastayla parlatma ve % 2'lik nitelle dağlama işlemleri ile metalografik olarak hazırlanmıştır. Numunelerin optik mikroyapı incelemeleri NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tabaka kalınlığı ölçümleri için ise aynı cihaz üzerine monte edilmiş mikrometre kullanılmıştır. Tabaka kalınlığı değerleri, tabakaların değişik kısımlarından olmak üzere en az 10 farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir.

5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Nitrürlenmiş, TiN kaplanmış ve TiAlN kaplanmış AISI D2 soğuk iş takım çeliğinin mikroyapılarının incelenmesinde JEOL JSM – 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yüzeyde oluşan kaplama tabakalarının element analizleri SEM cihazına kombine edilmiş EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aşınma ve korozyon testleri uygulanmış yüzeylerin mikroyapı görüntüleri ve element analizleri SEM çalışmalarıyla yapılmıştır.

5.6. AFM İncelemeleri

575°C'de 8 saat süreyle gaz nitrürlenmiş, 1000°C' de 2 saat süreyle TiN kaplanmış ve farklı Al içeren (ağırlıkça % 1, 3, 5, 7, 10) ortamlarında elde edilmiş TiAlN kaplamaların yüzey topografyaları atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) çalışmalarıyla incelenmiştir. Çalışmalar Quesant marka AFM cihazında 1000 piksel çözünürlükte, 3Hz. Hızda ve 40x40µm'lik alan taranarak gerçekleştirilmiştir.

5.7. Faz Analizleri

Yüzeyleri nitrürlenmiş, TiN kaplanmış ve farklı oranlarda Al içeren kaplama ortamlarında elde edilmiş olan TiAlN kaplamaların içerdikleri fazların tespit edilebilmesi amacıyla RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analizlerde 1,5408 Å dalga boyunda 2θ'sı 20° – 90° arasında olan Cu Kα ışın demetleri kullanılmıştır.

5.8. Sertlik Ölçümleri

Vickers sertlik deneyi, tabanı kare ve tepe açısı 136° olan standartlaştırılmış piramit şeklinde bir elmas ucun, değişken yükler altında numune yüzeyine batırılması sonucu bir iz oluşturma esasına dayanır. Deneyden sonra Vickers sertlik değerini (HV) bulmak için kare şeklindeki izin yatay ve dikey köşegenleri hassas cetveller vasıtasıyla mikroskop yardımı ile hassas bir şekilde ölçülür. HV değeri uygulanan

yükün, test sonucu oluşan izin alanına bölünmesi sonucu elde edilir. HV değerinin hesaplanması 5.3'de verilen eşitlik ile yapılmıştır [85-87]. Şekil 5.7'de Vickers sertlik ölçmede kullanılan piramit uç ve oluşan izin şematik gösterimi yer almaktadır.

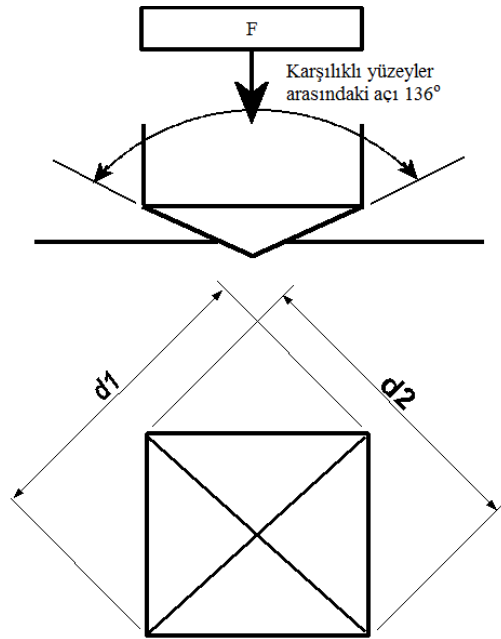
$$HV = [2F \cdot \sin(\alpha/2)] / d^2 = 1,844F / d^2 \quad (5.3)$$

Formülde verilen:

F = uygulanan yük, kgf (N)

α = konik ucun tepe açısı, 136°

d = oluşan izin köşegen uzunluklarının ortalaması, mm değerlerini ifade etmektedir.



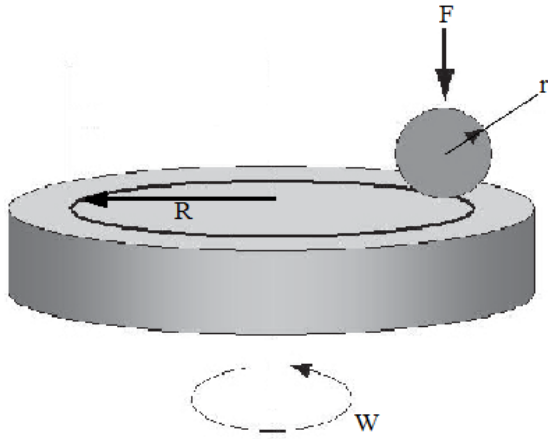
Şekil 5.7. Mikrosertlik ölçmede kullanılan Vickers piramit uç ve oluşan izin şematik gösterimi [87]

Altlık malzemelere ve yüzeyde oluşturulan kaplama tabakalarına ait sertliklerin ölçümünde FUTURE TECH FM 700 marka mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri, Vickers sertlik ucu kullanılarak 5 gr yük altında 5 saniye süre ile yapılmıştır.

Katmanlar şeklinde meydana gelmiş olan TiN ve TiAlN kaplamalarının sertliklerinin ölçülmesinde yüzeye yakın kısımlarda tabaka zarar gördüğünden çalışma yapılamamıştır. Sertlik değerleri çoğunlukla tabakaların orta ve altlık malzemeye yakın kısımlarında farklı bölgelerden ölçülen değerlerin ortalamalarının alınmasıyla elde edilmiştir.

5.9. Aşınma Deneyleri

AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyinde ağırlıkça % 7 Al içeren kaplama ortamında elde edilmiş TiAlN kaplama tabakasının kaplanmamış, nitrülenmiş ve TiN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin aşınma deneyleri ASTM G99 standardına göre geliştirilmiş olan ball-on-disk cihazı ile yapılmıştır. Deneyler sırasında aşındırıcı olarak 10,5 mm çapında Si₃N₄ esaslı bilyeler kullanılmıştır. Aşınma deneyleri her numune grubu için 2,5N, 5N ve 10N yüklerinde 0,1m/s, 0,3m/s ve 0,5m/s hızlarında, 200 m kayma mesafesinde, oda sıcaklığında (21 ± 3°C) ve % 65 ± 5 bağıl nemli ortamda gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyin ardından Si₃N₄ bilyede oluşan aşınma izi optik mikroskop aracılığı ile ölçülerek mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Ayrıca numunelerin yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin çap ve genişlikleri ölçülerek kaydedilmiştir. Bu ölçümlerde elde edilen veriler yardımıyla numunelerin ve aşındırıcı bilyelerin aşınma hızları ve aşınma hacimleri hesaplanmıştır. Aşınma deneyleri sırasında uygulanan yüke ve hıza bağlı olarak numuneler ile aşındırıcı bilyeler arasındaki sürtünme katsayıları ile kayma mesafesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler elde edilmiştir. Deneyler sonrasında aşınmış yüzeylerin optik mikroskop ve SEM-EDS incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8'de aşınma deneylerinde kullanılan bilye ve numunelerle ilgili veriler şematik olarak gösterilmektedir.



- R = Aşınma izi yarı çapı
 d = Aşınma izi genişliği
 r = Aşındırıcı bilye yarı çapı
 W = Diskin dönme hızı

Şekil 5.8. Aşınmaya maruz kalan numune ve aşındırıcı bilyenin şematik görünümü [88]

Aşınma deneyleri sonucunda numunelerde meydana gelen hacim kayıpları Eşitlik 5.4 [88] ve aşındırıcı bilyelerde oluşan aşınma hacimleri ise Eşitlik 5.5 yardımıyla hesaplanmıştır [89].

$$\text{Disk hacim kaybı} = 2\pi R [r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2}] \quad (5.4)$$

$$V_b = \pi d^4 / (64 \times R) \quad (5.5)$$

5.10. Korozyon Deneyleri

Metallerin buldukları ortamda kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyona girerek bozunmasına korozyon denir. Metal ve alaşımlarının gaz ortamlar içinde oksitlenmesi kimyasal reaksiyon olarak ifade edilir. Elektrokimyasal korozyon ise metal ve alaşımlarının sulu ortamlarda elektrokimyasal reaksiyonlar gereği uğradıkları korozyonu ifade eder. Elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katot yüzeyinde elektron alış verişi ile birlikte yürür. Anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Bu iki reaksiyon aynı anda gerçekleşir [90,91]. Tablo 5.5'de metallerin korozyonu sırasında oluşan çeşitli katodik reaksiyonlar verilmektedir.

Korozyon olayının hangi tepkimelerle yürüdüğüünün bilinmesi, korozyon hızının belirlenmesi, izlenmesi ve önlenmesi konusunda büyük bir önem taşımaktadır. Bu bilgiler reaksiyonların kinetik hesaplamalarından faydalanarak belirlenir. Korozyon mekanizmasındaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden yararlanarak, oluşan elektrokimyasal düzeneğin potansiyeli ölçülerek genel ve doğru bilgiler edinilebilir [92].

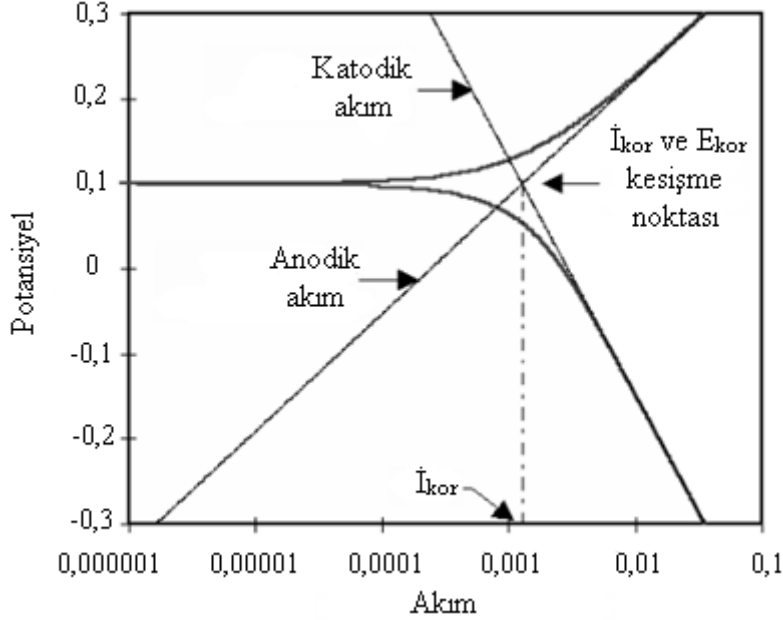
Tablo 5.5. Metallerin korozyonu sırasında oluşan çeşitli katodik reaksiyonlar [92]

Hidrojen çıkışı	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
Oksijen indirgenmesi (Asidik çözeltiler)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$
Oksijen indirgenmesi (Nötr veya bazik çözeltiler)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$
Metal indirgenmesi	$M^{3+} + e^- \longrightarrow M^{2+}$
Metal çökmesi (oluşumu)	$M^{2+} + 2e^- \longrightarrow M$

Bir elektrottan akım geçtiği zaman potansiyelde meydana gelen değişiklik olayına polarizasyon denir. Polarizasyon eğrisinin çıkarılmasıyla korozyona uğrayan metalin bir ortamdaki davranışı bulunabilir. Elektrokimyasal ölçümlerle polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi, korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmanın belirtilmesi için de önemlidir. Pratik korozyon test uygulamalarında bile elektrokimyasal yöntemlerin artan uygulamaları vardır. Yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok değerli bilgilerin elde edilmesine yol açar. Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilişki yoktur. Fakat korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi korozyon hızının artma ve azalması ile ilgili olabilmektedir [90,92].

Metal malzemelerin korozyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci ölçme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri tafel eğrileri olarak bilinir ve tafel eğrilerinin çizgisel kısımları ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın

belirlendiği akım korozyon akımıdır [93]. Şekil 5.9’da tipik bir tafel polarizasyon eğrisi verilmektedir.



Şekil 5.9. Tafel polarizasyon eğrisi [94]

Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E / \Delta \dot{I})$ polarizasyon direnci denir. Polarizasyon direnci 5.6-5.18’deki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilir [95,96].

Tafel yönteminde, korozyon potansiyeli genellikle anodik ve katodik reaksiyonların tafel analizine uygun şartlarda devam ettiği tafel bölgesindedir. Dolayısıyla, hem katodik, hem de anodik reaksiyonların polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinden uzakta potansiyelerde belirlenir. Dış devrede ölçülen akım her zaman $i_{anot} + i_{katot}$ toplamıdır ve korozyon potansiyelinde (E_{kor}) sifıra denk gelir. Bu fikirden yola çıkarak, korozyon potansiyeli ölçümü ile korozyon akımı yaklaşık olarak belirlenebilir. Bunun için i_0 değişim akım yoğunluğu (exchange current), Tafel katsayıları (b_{anot} , b_{katot}), denge potansiyeli (E_e) gibi metal çözünme reaksiyonuna dair veriler, deneyler sonucu bulunmalıdır. Bu yöntemde hesaplamalar için aşağıda da verildiği gibi çeşitli formüller geliştirilmiştir.

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) \quad (5.6)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde:

$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad (5.7)$$

eşitliği ortaya çıkar. Burada b_a Tafel katsayısıdır ve

$$b_a = \frac{2.303RT}{\beta n F} \quad (5.8)$$

şeklinde ifade edilir. Katot söz konusu olduğunda; $b_{\text{anot}} \rightarrow b_{\text{katot}}$ ve $i_{\text{anot}} \rightarrow i_{\text{katot}}$ olacaktır. Yani,

$$i_c = i_0 \cdot \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta_c\right) \quad (5.9)$$

$$\eta_c = b_c \cdot \log \frac{i_c}{i_0} \quad (5.10)$$

$$b_c = \frac{-2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad (5.11)$$

Burada, R; gaz sabiti, T; mutlak sıcaklık, β ; 0,5'e yakın seçilen simetri katsayısı, η ; $E-E_e$ ile açıklanan aşırı potansiyel ve E_e ; denge potansiyeli (denge potansiyelinde ölçülebilen bir akım olmaz), n; valans elektron sayısı ve F; Faraday sabitidir.

Katodik ve anodik reaksiyonlar bir korozyon işlemi olarak birleştirildiğinde, metal çözünümünden kaynaklı anodik akım, redüksiyon nedeniyle oluşan eşit katodik akım ile dengelenmelidir; $|i_a| = |-i_c| = i_{kor}$

Bu durumda i_{kor} korozyon akımıdır ve sadece tek bir potansiyelde gerçekleşebilir, o da E_{kor} , yani korozyon potansiyelidir. E_{kor} 'un değeri temel bir termodinamik anlama sahip değildir.

$$E_{kor} = E_a + b_a \cdot \log \frac{i_{kor}}{i_o} \quad (5.12)$$

$$E_{kor} = E_c + b_c \cdot \log \frac{i_{kor}}{i_o} \quad (5.13)$$

$$i_{kor} = i_o \cdot \exp \left[\frac{2.303(E_{kor} - E_{e,a})}{b_a} \right] \quad (5.14)$$

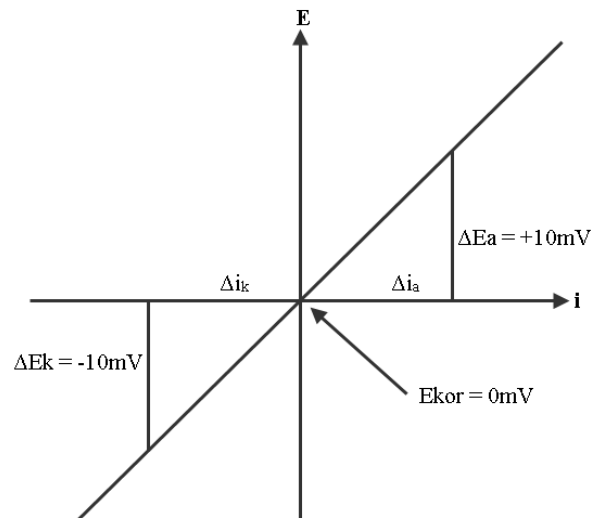
$$i_{kor} = i_o \cdot \exp \left[\frac{-2.303(E_{kor} - E_{e,c})}{b_c} \right] \quad (5.15)$$

$$i_{kor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (5.16)$$

$$R_p = \frac{B}{i_{kor}} = \frac{\Delta E}{i_o} \quad (5.17)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot (b_a + b_c)} \quad (5.18)$$

Burada R_p ; Polarizasyon direncini ifade etmektedir. Şekil 5.10'da polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi verilmektedir [97].



Şekil 5.10. Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi [97]

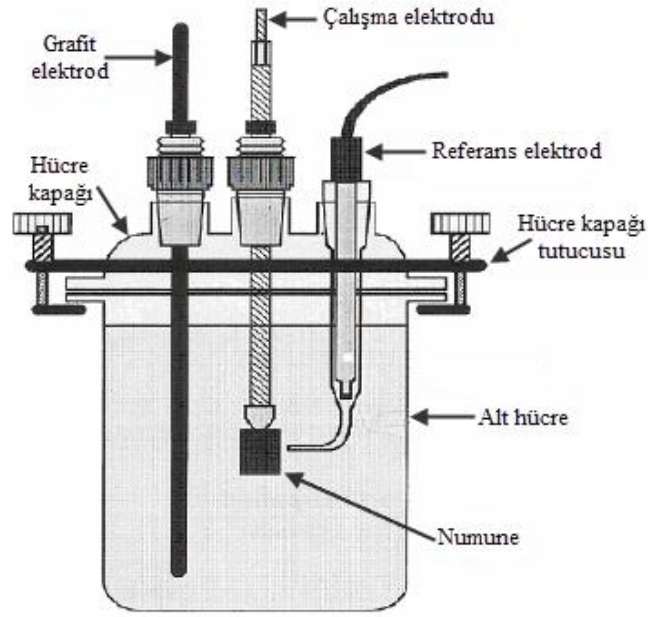
Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN kaplanmış ve ağırlıkça % 7 Al içeren kaplama ortamında TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin korozyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla farklı ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan korozyon ortamları 0.5M NaCl, 0.5M H₂SO₄ ve 0.5M H₃BO₃ sulu çözeltileridir. Deneylerde her defasında destile su ile hazırlanan yeni çözelti kullanılarak pH değerleri Hanna marka bir pH metre ile belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 5.96, 0.23 ve 6,84'dür. Korozyon deneyleri Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazı ile yapılmıştır. Şekil 5.11'de korozyon deneylerinde kullanılan sistem ve hücre gösterilmektedir. Üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrod olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da grafit kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan numunelerin 2,269 cm²'lik alanı korozyona maruz bırakılmış, diğer kısımları ise izole edilmiştir. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve korozyon davranışları belirlenmiştir.

Farklı ortamlarda gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler sonucunda akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çıkarılarak korozyon akımı (I_{kor}), Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve polarizasyon direnci değerleri belirlenmiştir. Akım potansiyel eğrilerini elde etmek için -1;+1 V aralığında 5 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır.

EIS (elektrokimyasal impedans spektrometre) ölçümlerinden elde edilen veriler Nyquist eğrileri şeklinde çizilir. Nyquist eğrileri gerçek impedans ve hayali impedans arasında çizilen grafiklerdir. Nyquist eğrilerinin (eğri lupu: yarım daire veya elips) geniş veya dar çaplı olmaları, kapalı veya açık olmaları malzemelerin korozyon davranışları hakkında fikir verir [98]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden Nyquist eğrileri çıkarılarak malzemelerin korozyon davranışları belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları 10⁵-10⁻² frekans aralığında oluşturulmuştur. Korozyon deneyleri sonrasında yüzeylerin mikroyapı incelemeleri SEM cihazı yardımıyla yapılarak elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

EIS geleneksel doğru akım (DC) metodlarının tüm avantajlarına sahiptir. Hassas bir yöntemdir. Yerinde incelenebilir ve test için sık sık sıcaklık ve konsantrasyonu artırma gibi yapay hızlandırma faktörleri gerekmez. Ancak, test için kullanılan donanım pahalı çalışması ve bakımı zordur. Ayrıca data yorumu şüpheli ve zor

olabilir. Korozyon reaksiyonları yavaşdır, çok daha ucuz donanımla çok basit elde edilen DC ölçümlerine yakın düşük frekans ölçümleri gerektirir. Bununla birlikte, ilave frekans, DC ölçümlerinden elde edilemeyen önemli mekanik bilgi sağlayabilir.



(a)



(b)

Şekil 5.11. (a) Korozyon deneylerinde kullanılan üç elektrod tekniğine göre hazırlanmış hücre ve (b) korozyon deney düzeneği [99]

Çeşitli frekansların küçük genişlikte değişen potansiyel sinyallerine karşı çözünen elektrotların verdiği cevap elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle (EIS) analiz edilir. EIS, prensipte elektrokimyasal kinetiklere ilişkin birçok parametreleri saptayabilmektedir.

Sinüzoidal değişen potansiyel sinyaline $V(t)$ karşı bir elektrot yüzeyinin zamana bağlı olarak verdiği akım cevabı $I(t)$, açısal bir frekansa (ω) bağlı empedans $Z(\omega)$ olarak belirtilir. Burada:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (5.19)$$

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (5.20)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (5.21)$$

$\theta = V(t)$ ve $I(t)$ arasındaki faz açısı,
 $t =$ zamandır.

Zaman gecikmesi ve zamana bağlı uyarma ile cevap sinyaller arasında ölçülebilen faz açısına (θ) sebep olan düşük frekanslarda, yüzeydeki çeşitli prosesler elektrik enerjisi emer. Bu prosesler rezistiv-kapasitiv elektrik ağıyla simule edilir. Empedans $Z(\omega)$ 'nin gerçek $Z'(\omega)$ ve hayali $Z''(\omega)$ olmak üzere iki empedans bileşiminden oluştuğu belirtilebilir.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (5.22)$$

Bir elektrotun empedans davranışı Nyquist diyagramıyla ifade edilebilir. Nyquist diyagramı $Z''(\omega)$ 'nin fonksiyonu olarak $Z'(\omega)$ 'ye göre çizilen bir grafiktir. Nyquist diyagramı saat yönünün tersine artan frekansla çizilen bir yarım daireyi gösterir. Çok yüksek frekansta hayali bileşen Z'' yok olur, sadece çözelti direnci R_Ω kalır. Çok düşük frekansta Z'' tekrar yok olur ve faradik reaksiyon direnci veya polarizasyon direnci R_p ile çözelti direnci R_Ω 'un toplamı kalır. Faradik reaksiyon direnci veya polarizasyon direnci, korozyon hızıyla ters orantılıdır. EIS'i anlamak ve yorumlamak için donanım çözünen elektrotta sinyal uygulayan potansiyostata geniş aralıkta sinüzoidal potansiyel frekansları uygulamak için bir iş jeneratörü kullanılır.

Elektrotun cevabı, her frekansta dijital olarak empedans cevabı ve faz açısını gösteren dijital fonksiyon analiz ediciye geri beslenir. Aynı ayrı, veri biriktirme, işleme ve gösterme bu iş için kullanılan bir mikrobilgisayar içerisinde gerçekleştirilir [100].

5.11. Oksidasyon Deneyleri

Ağırlıkça %7 Al içeren kaplama ortamından elde edilmiş olan TiAlN kaplanmış numunelerin oksidasyon deneyleri, Protherm marka açık atmosferli elektrik direnç fırınında 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda 25 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sürecinde 1, 2, 5, 10, 15 ve 25. saatler sonunda numunelerin ağırlıkları 0.1mg hassasiyette teraziyile tartılmış ve birim alan başına ağırlık değişimi olarak kaydedilmiştir. Daha sonra Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Arrhenius denklemi Eşitlik 5.23'de verilmektedir [101].

$$k_p = A.exp(-Q/RT) \quad (5.23)$$

Eşitlikte verilen:

- k_p : Parabolik hız sabiti
- A : Sabit
- T : Sıcaklık
- R : İdeal gaz sabiti = 8.314 J/mol.K
- Q : Aktivasyon enerjisidir.

Kütle artışı parabolik oran kanununa uyduğu için, eşitlik 5.24 kullanılarak k_p değerleri hesaplanabilir.

Oksidasyon direnci = ağırlık farkı / alan

$$(\Delta w/A)^2 = k_p t \quad (5.24)$$

Δw = Ağırlık değişimi, mg

Eşitlik 5.23'da her iki tarafın logaritması alınır;

$$\ln k_p = \ln A - Q/RT \quad (5.25)$$

eşitliği elde edilir. Bu durumda $\ln k_p$ 'nin $1/T$ 'ye göre grafiği çizilirse bu grafiğin negatif eğimi $-Q/R$ 'ye eşittir. Dolayısıyla çizilen grafiğin negatif eğimi alınarak aktivasyon enerjisi hesaplanmış olur [102,103].

Oksidasyon deneyleri sonrası numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır (Eşitlik 5.26) [102]

$$M^2 = K_p t \quad (5.26)$$

Numunelerde oksit oluşumun incelenmesi amacıyla 2 ve 25 saat süreyle oksidasyona tabi tutulan numunelerin mikro yapı (SEM-EDS) ve faz analizleri yapılmıştır.

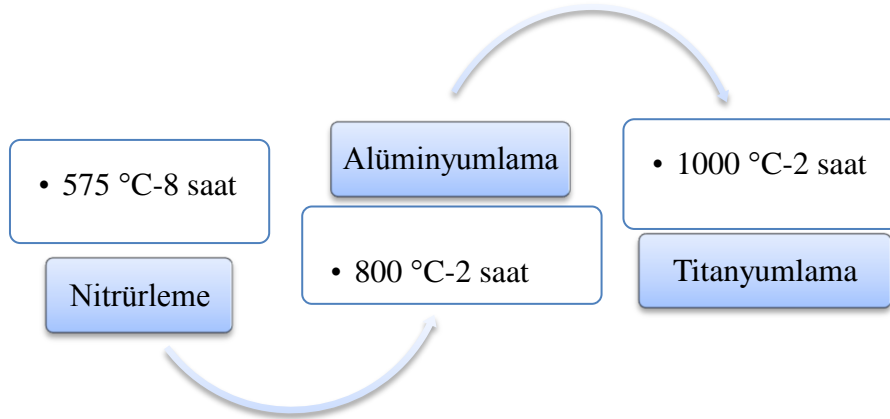
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1. Giriş

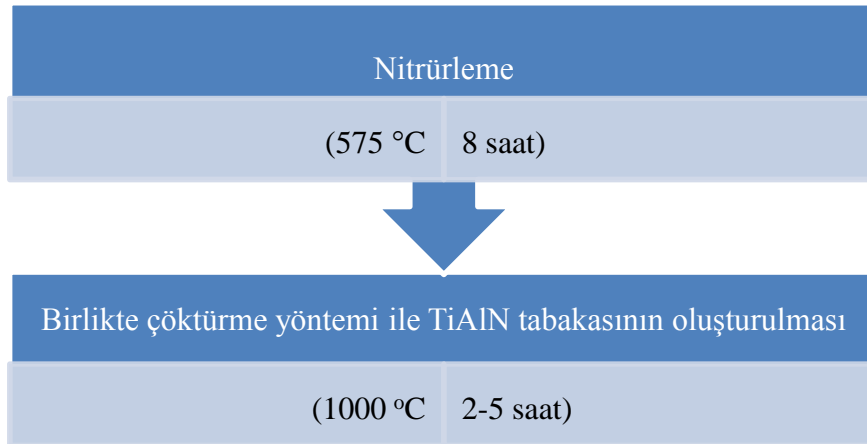
Bu çalışmada nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin yüzeyinde TiAlN tabakasının oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Çeliğin yüzeyinde kaplama tabakasının oluşturulması amacıyla birlikte çöktürme ve kademeli üretim şeklinde iki farklı termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemi denenmiştir. Kaplama işlemleri ferro-titanyum, farklı oranlarda alüminyum, amonyum klorür, alümina ve naftalinden oluşan ortamda 1000 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşturulan TiAlN tabakasının özellikleri incelenerek uygun kaplama bileşimi ve üretim yöntemi belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle kaplanan AISI D2 çeliğinin yüzeylerinin mikroyapı incelemeleri, faz analizleri ve sertlik ölçümleri gerçekleştirilerek % 7 Al içeren kaplama ortamında elde edilen tabakaların korozyon, aşınma ve oksidasyon özellikleri incelenmiştir.

6.2. Ön Çalışmalar

Deneysel çalışma programının çıkarılması aşamasında TRD yöntemiyle kaplama metodunun belirlenebilmesi için iki ayrı teknik düşünülmüştür. Elde edilecek kaplama özelliklerine bağlı olarak uygun tekniğin belirlenmesi ve bunu takiben numunelerin karakterizasyonu tasarlanmıştır. Bu amaçla Şekil 6.1 ve 6.2'de şematik olarak gösterilen TRD kaplama teknikleri uygulanmıştır. Ön çalışmalarda farklı teknikler için çeliklerin yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakalarının mikroyapı incelemeleri, tabaka kalınlıkları ve sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulguların ışığında uygun kaplama tekniği ve ortam bileşimi belirlenerek sonraki adımlarda kaplama işlemleri ve yüzeylerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1. Kademeli TRD üretim tekniğinin şematik gösterimi

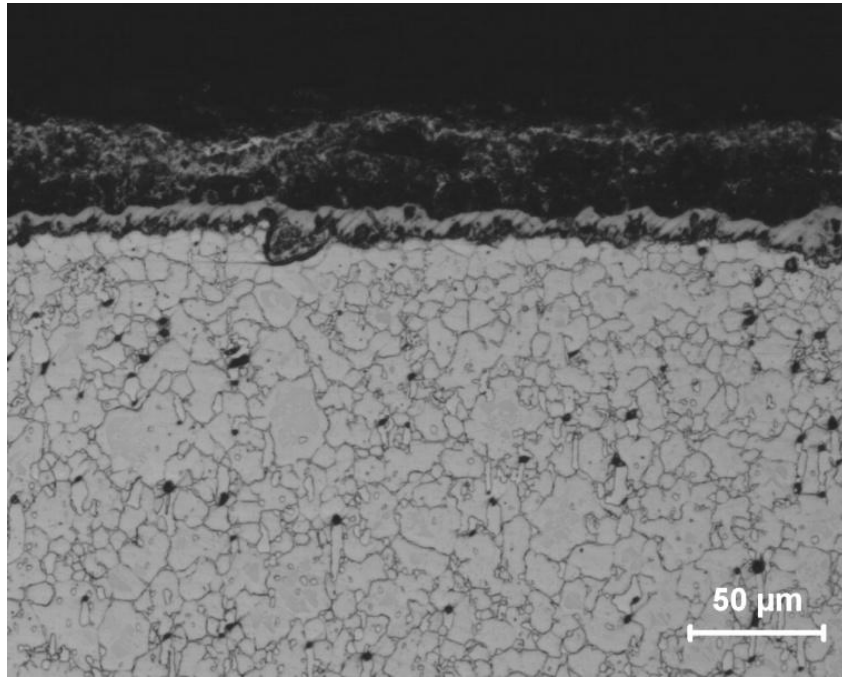
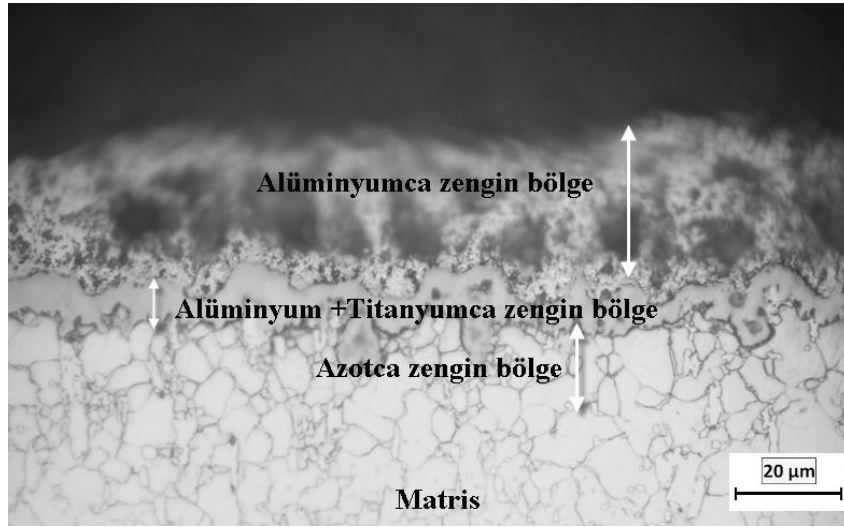


Şekil 6.2. Birlikte çöktürme TRD üretim tekniğinin şematik gösterimi

6.2.1. Mikroyapı ve tabaka kalınlığı

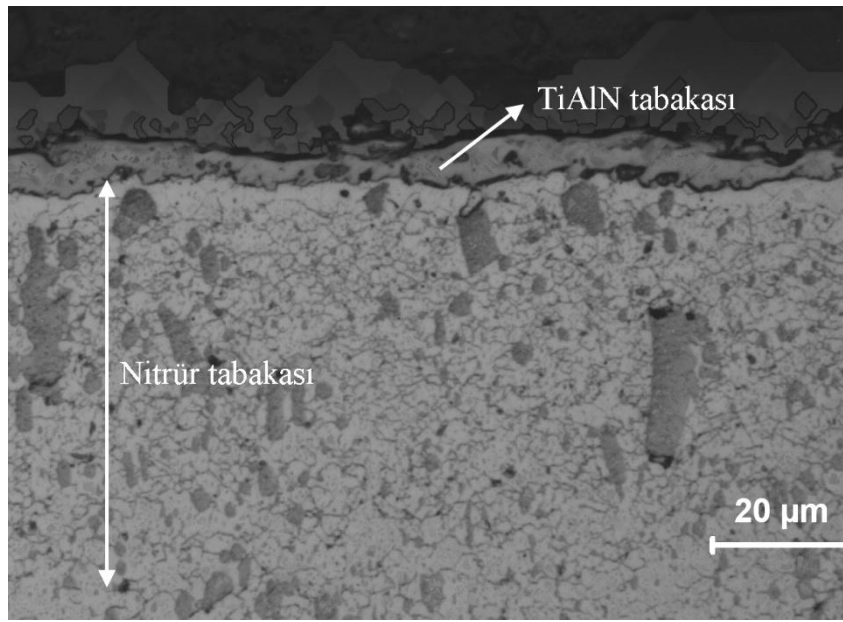
Çalışmaların ilk aşamasında nitrürlenmiş malzemelere sırasıyla 800°C 'de 2 saat süreyle alüminyumlama ve 1000°C'de 2 saat süreyle titanyumlama şeklindeki kademeli üretimle yüzeyde oluşturulan tabakaların mikroyapılarında birbiri ile kompakt olmayan oluşumlar gözlemlenmiştir (Şekil 6.3). Yüzeyde oluşan tabaka iki ayrı bölgeden meydana gelmekte olup kontrast ve yapı bakımından farklılık göstermektedir. Oluşan tabaka 50±10µm kalınlıkta olup tabaka-matris ara yüzeyi girintili çıkıntılı bir yapı sergilemektedir. Mikroyapı incelemelerinden yüzeyde

alüminyumca zengin, hemen altında titanyum ve alüminyumca zengin ayrıca kaplama tabakasının altında nitrür ağırlıklı bir bölgenin olduğu görülmektedir. Bu durum sertlik ölçümleri ile teyit edilmiş olup yüzeyde 700 HV_{0.005} 'den daha düşük sertlikte oldukça yumuşak alüminyumca zengin bir katman yer aldığı belirlenmiştir. Yüzeyden itibaren yapılan sertlik ölçümlerinde matris tabaka ara yüzeyinde yaklaşık 20-25µm kalınlığında bir geçiş bölgesinin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.3. Kademeli kaplama yöntemi ile (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı

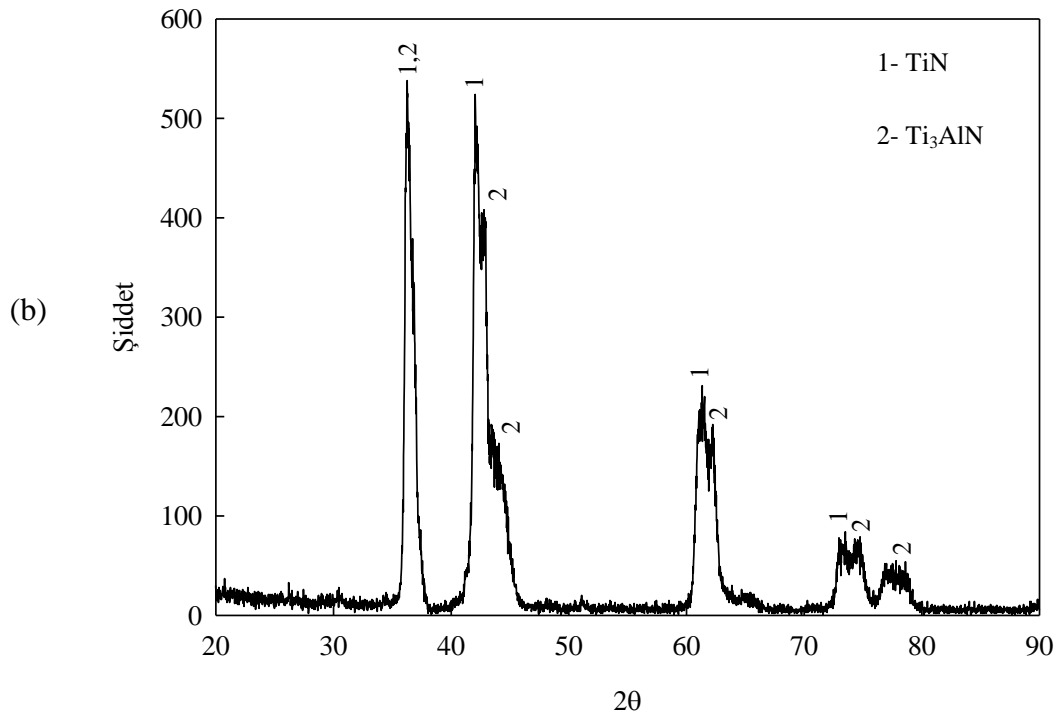
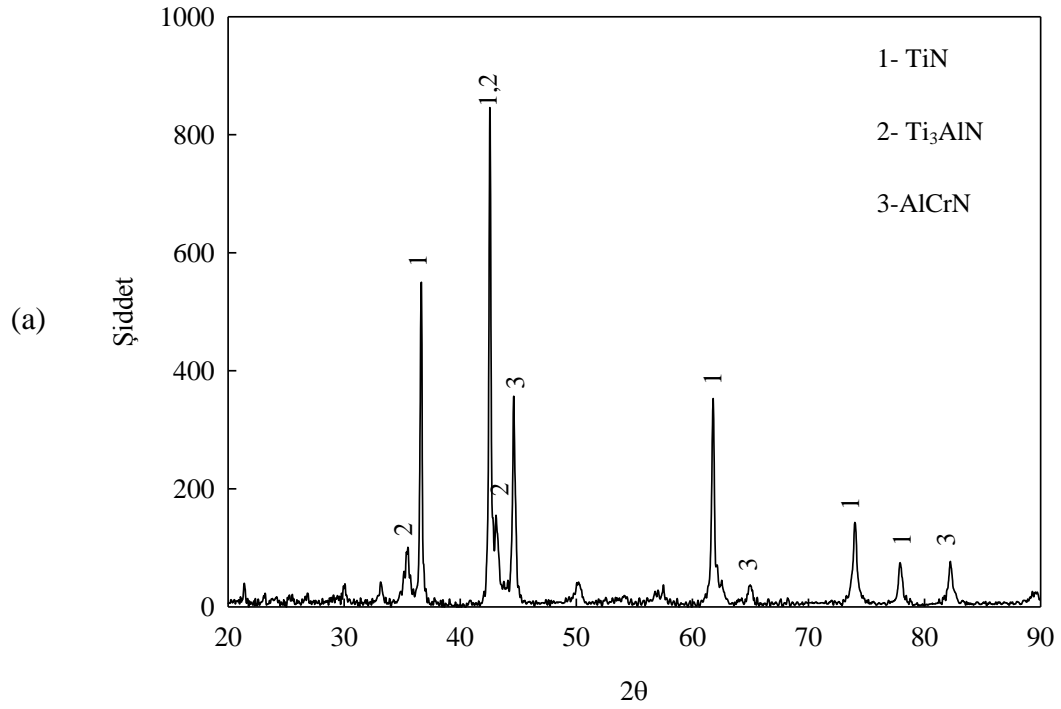
Mikroyapı incelemelerinde birlikte çöktürme tekniği ile oluşturulan kaplama tabakasının üç farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Sırasıyla i) üst kısımda TiAlN tabakası, ii) TiAlN tabakasının hemen altında nitrür tabakası ve iii) alt kısımda matris yer almaktadır (Şekil 6.4). Kademeli üretim metoduna göre hem mikroyapı hem de sertlik bakımından daha homojen bir tabakanın oluştuğu belirlenmiştir. Tabaka kalınlığı ölçümlerinde 1000°C’de 2 saat süreyle % 3 Al içerikli kaplama banyosunda birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen tabakanın $6,63 \pm 0,32 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.4. 1000 °C’de 2 saat süreyle birlikte çöktürme yöntemiyle (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı

6.2.2. Faz analizi

Kademeli çöktürme yöntemi ile elde edilen tabakanın x-ışını difraksiyon analizlerinde TiN, Ti_3AlN ve AlCrN fazları tespit edilmiştir. Fazlarda yer alan Cr altlık malzemedeki kaplama işlemi sırasında yüzeye doğru difüze olmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen tabaka ise TiN ve Ti_3AlN fazlarından oluşmaktadır. Şekil 6.5’de kademeli üretim (a) ve birlikte çöktürme (b) yöntemleriyle elde edilmiş (Ti,Al)N tabakalarına ait x-ışını difraksiyon paternleri verilmektedir.



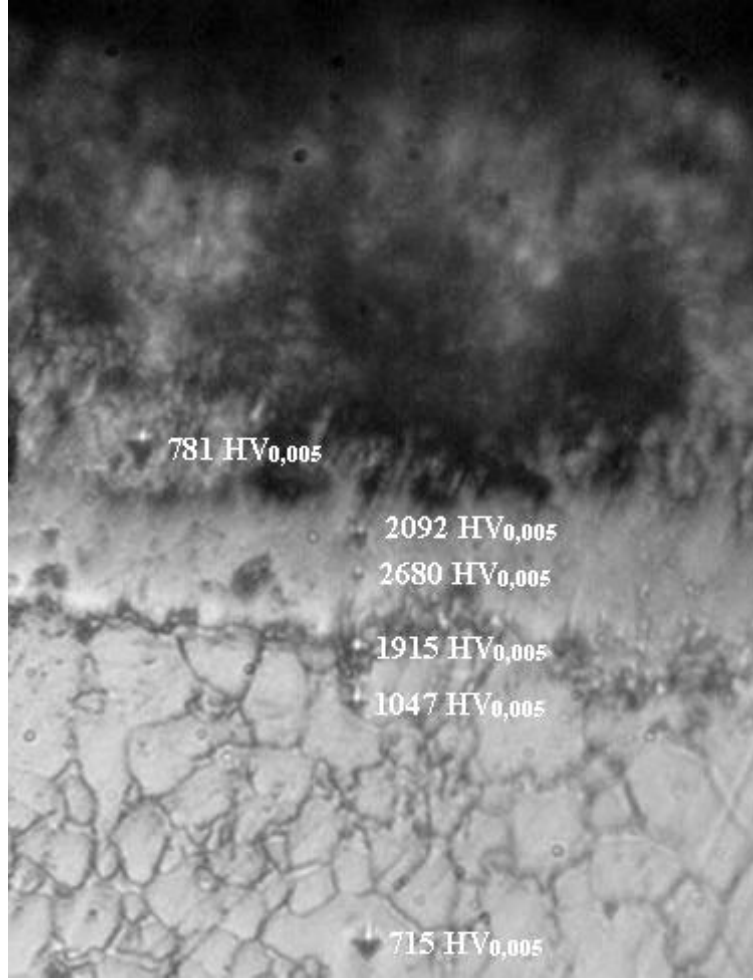
Şekil 6.5. Farklı yöntemlerle elde edilmiş (Ti,Al)N tabakalarına ait x-ışını difraksiyon paternleri, a) kademeli üretim, b) birlikte çöktürme

6.2.3. Sertlik ölçümleri

Vickers indentasyon tekniği ile kademeli ve birlikte çöktürme yöntemlerine göre yüzeyde oluşturulan tabakaların sertlik ölçümlerinde 700 ± 80 HV_{0.005} ile 2400 ± 280 HV_{0.005} arasında değişmektedir. Ancak bu değerler uygulanan yönteme göre farklılık arz etmektedir. Kademeli üretim yönteminde iki farklı bölgeden oluşan tabakada yüzeyde yaklaşık 700 HV_{0.005}'in altında oldukça yumuşak bir katman yer almakta olup sertlik ölçümü yapılamamıştır. Nispeten yüksek miktarda alüminyum içeren bu tabakanın hemen altında 1915-2680 HV_{0.005} sertlikte bir katman yer almakta olup bu bölge alüminyum ve titanyumca (özellikle titanyum) zengindir. Yapılan sertlik ölçümlerinde matris kaplama ara yüzeyinde ise nitrürlerden (özellikle demir nitrür) kaynaklanan 715-1915 HV_{0.005} sertliğe sahip bir geçiş bölgesinin yer almaktadır. Yapılan ölçümlerde en yüksek sertlik değerine kademeli üretim yöntemiyle oluşturulan tabakada rastlanmasına rağmen yüzey özelliklerinin önem arz ettiği çalışmada yüzey sertliğinin düşük olması bu yöntemin dezavantajıdır. Bu sebeple daha düşük sertlik değerinde olmasına rağmen sertlik dağılımının homojenliği çalışmaları birlikte çöktürme yöntemine kaydırmaktadır. Kademeli üretim ve birlikte çöktürme yöntemleriyle oluşturulan tabakaların sertlik değerleri Tablo 6.1'de ve kademeli kaplama yöntemi ile kaplanmış çeliğin sertlik değişimi Şekil 6.6'da görülmektedir.

Tablo 6.1. Kademeli üretim ve birlikte çöktürme yöntemleriyle elde edilmiş (Ti,Al)N tabakalarının sertlik değerleri

İşlem		Süre, Saat	Sıcaklık, °C	Sertlik değeri(HV _{0.005})
Birlikte çöktürme (% 3 Al)		2	1000	1777 ± 71
Kademeli üretim	Alüminyumlama (% 15 Al)	2	800	Yüzey tabakası: 781
	Titanyumlama (% 50 Fe-Ti)	2	1000	Alt tabaka: 2386 ± 294

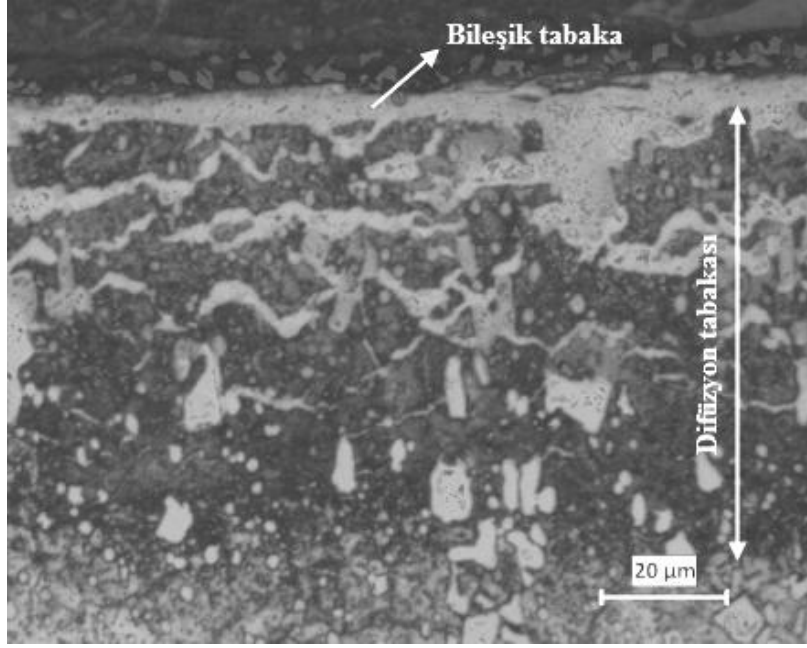


Şekil 6.6. Kademeli kaplama yöntemi ile (Ti,Al)N kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüzeyden itibaren sertlik değişimi

Yüzeyde düzgün olmayan yumuşak bir tabakanın varlığı ve sertlik bakımında birlikte çöktürmeye nazaran daha kalın ve daha düşük sertlik değerlerinin elde edilmiş olması çalışmaların devamını birlikte çöktürme metoduna yönlendirmiştir.

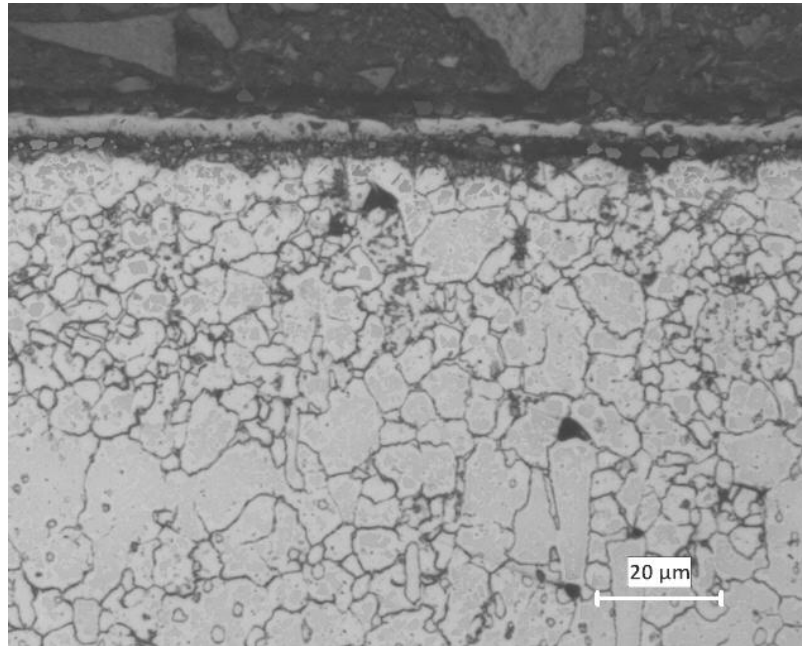
6.3. Mikroyapı İncelemeleri

575 °C'de 8 saat süreyle nitürlenmiş AISI D2 takım çeliğinin mikroyapı görüntüsü Şekil 6.7'de görülmektedir. Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan ve çalışmaların ilk aşamasını oluşturan nitürlenmiş çelik yüzeylerinin mikroyapıları incelendiğinde yüzeyde yaklaşık $79.92 \pm 2,12 \mu\text{m}$ kalınlıkta nitür tabakasının olduğu tabaka matris ayırımından açıkça görülmektedir. Nitür tabakasının yaklaşık $8,09 \pm 1,8 \mu\text{m}$ kalınlığındaki kısmını bileşik tabaka oluşturmaktadır.



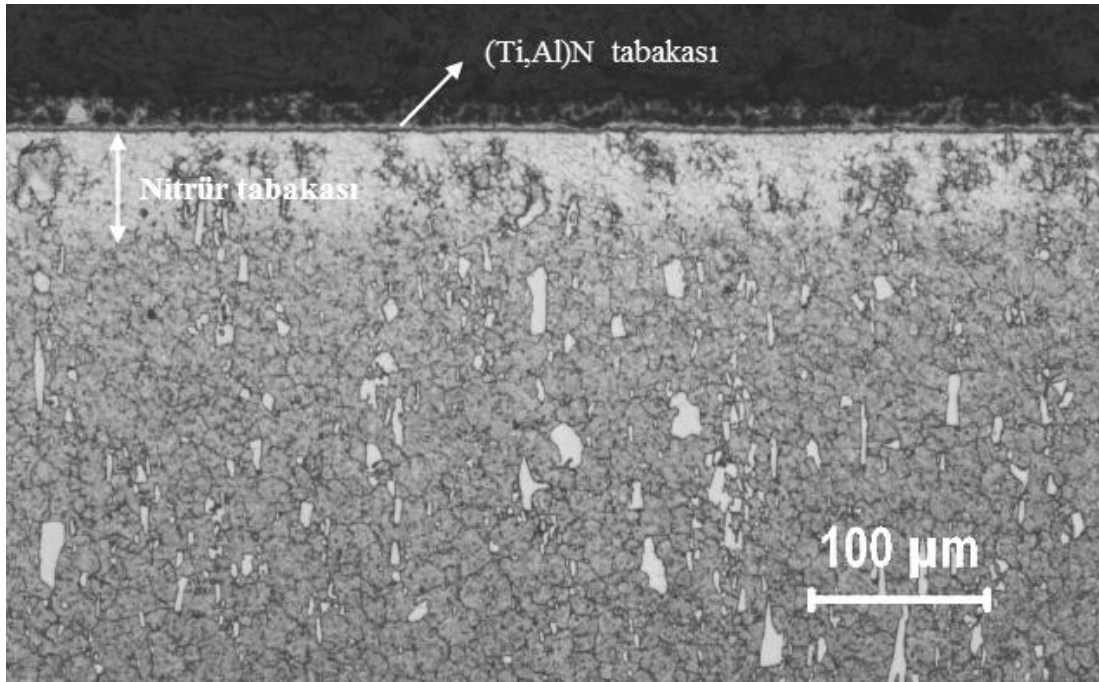
Şekil 6.7. 575 °C’de 8 saat süreyle nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapısı

Ferro-titanyum, amonyum klorür, alümina ve naftalinden oluşan ortamda 1000 °C’de 2 saat süreyle titanyumlanan çeliğin yüzeyinde oluşan TiN tabakasının mikroyapı incelemelerinde düz, yoğun ve homojen bir tabakanın elde edildiği görülmektedir (Şekil 6.8).

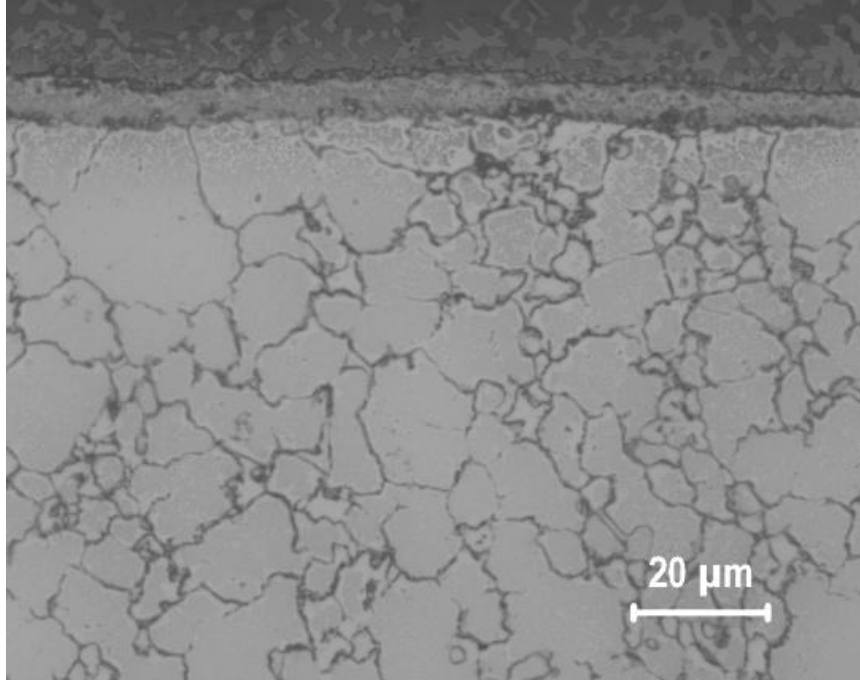


Şekil 6.8. 1000 °C’de 2 saat süreyle TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı

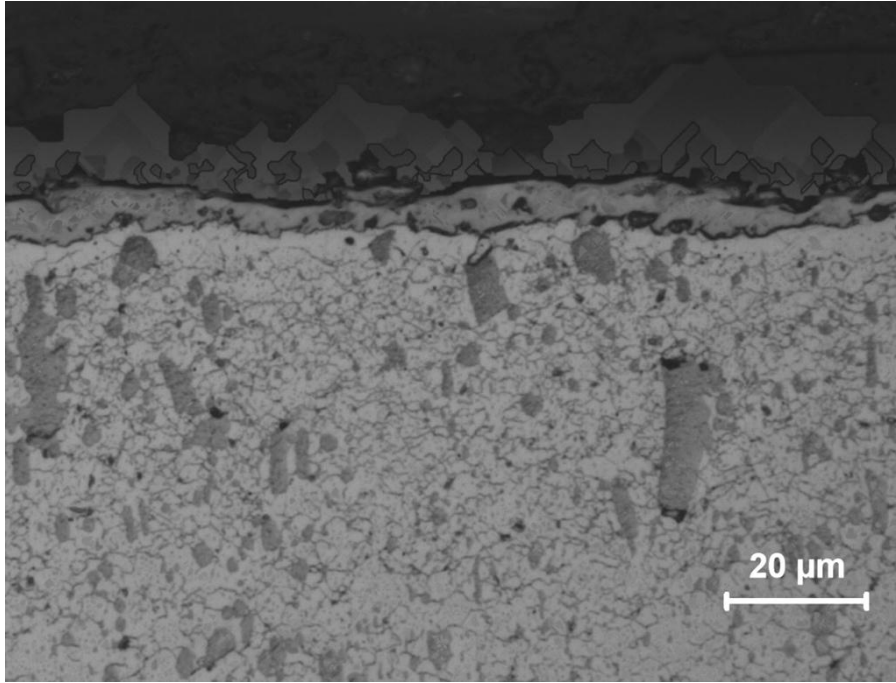
TRD yöntemiyle birlikte çöktürme metodu olarak ifade edilen nitrürlenmiş çelik yüzeylerine hem Ti hem de Al metalinin birlikte difüze edilerek TiAlN tabakasının oluşturulması işlemi ağırlıkça %1, %3, %5, %7 ve %10 Al oranlarında ve 1000 °C'de 2 saat (%7 ve %10 Al oranların için 2-5 saat) süreyle gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaplama işlemleri sonrasında ağırlıkça % Al oranına bağlı olarak seramik esaslı bir kaplama tabakası ve matris fazından oluşan iki farklı bölge ortaya çıkmıştır. Kaplama tabakası homojen olarak malzeme yüzeyinde süreklilik arz etmektedir. Mikroyapı incelemelerinde yüzeyde oluşan kaplama tabakasının üç farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Bunlar; üst kısımda oluşan TiAlN tabakası, TiAlN tabakasının hemen altında bulunan nitrür tabakası ve alt kısımda yer alan matristir (Şekil 6.9). %1, %3, %5, %7 ve %10 Al oranlarında 1000 °C'de farklı sürelerde yüzeyde oluşturulan TiAlN tabakalarının mikroyapıları Şekil 6.10-6.20 da görülmektedir.



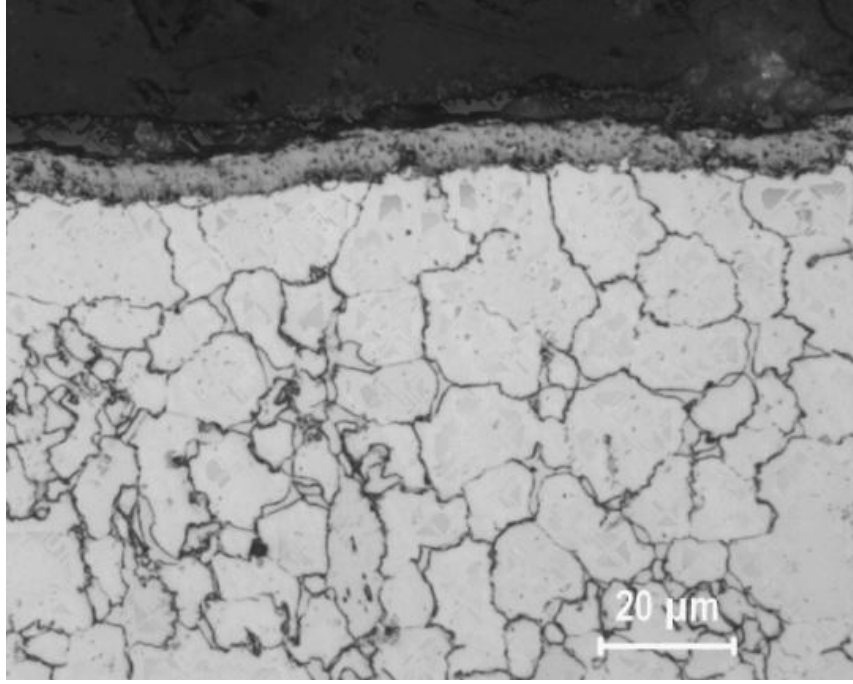
Şekil 6.9. 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



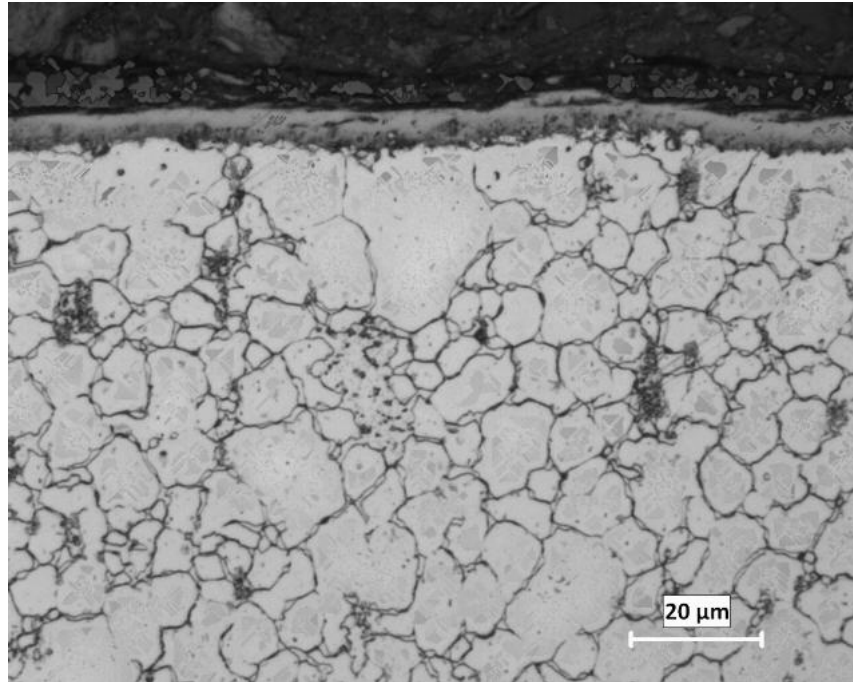
Şekil 6.10. %1 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



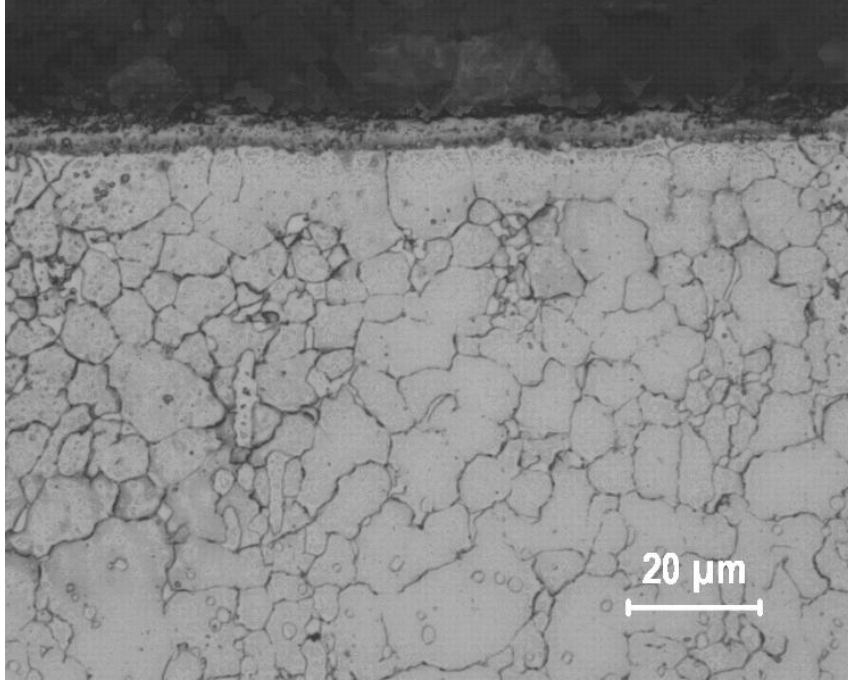
Şekil 6.11. %3 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



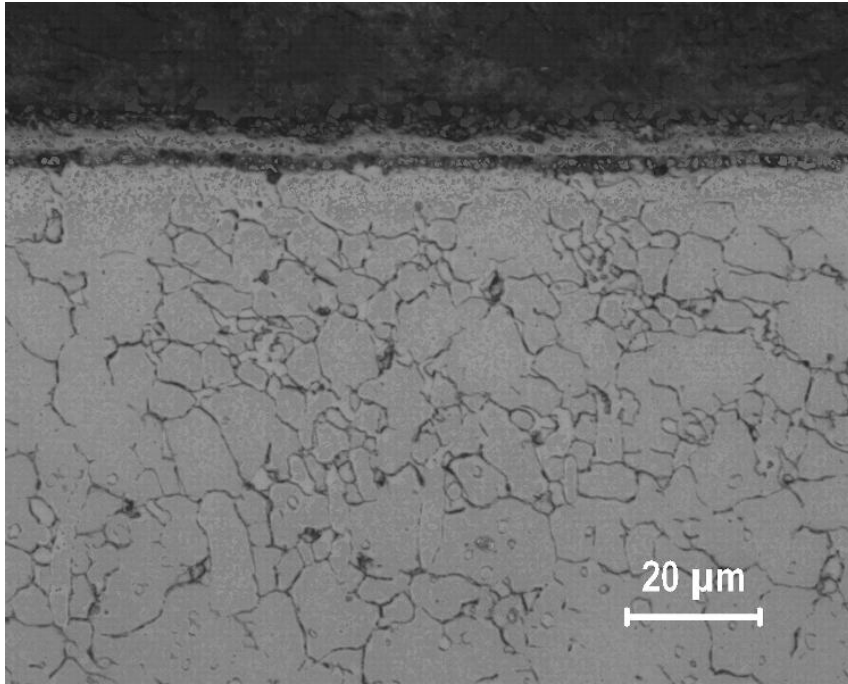
Şekil 6.12. %5 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



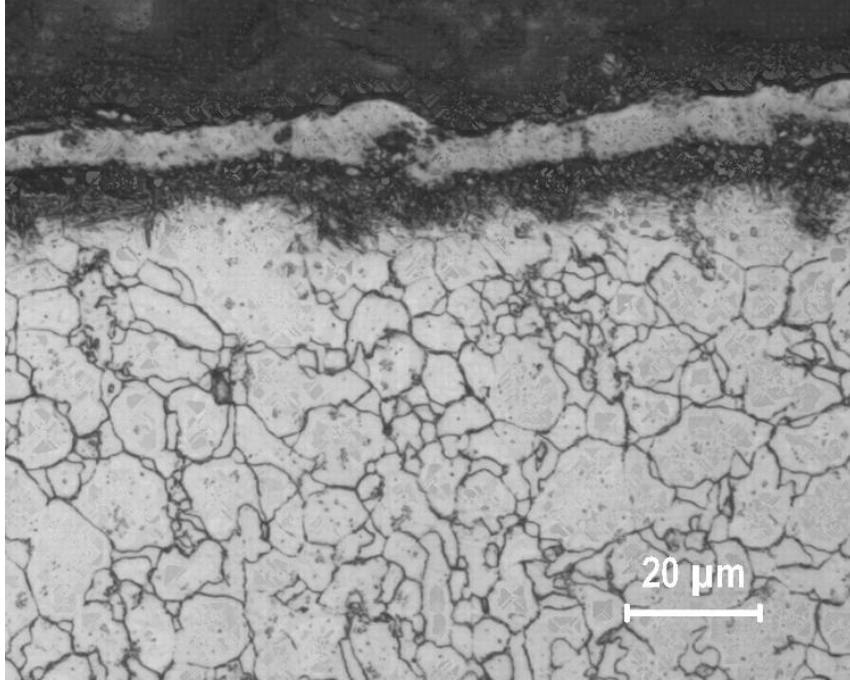
Şekil 6.13. %7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



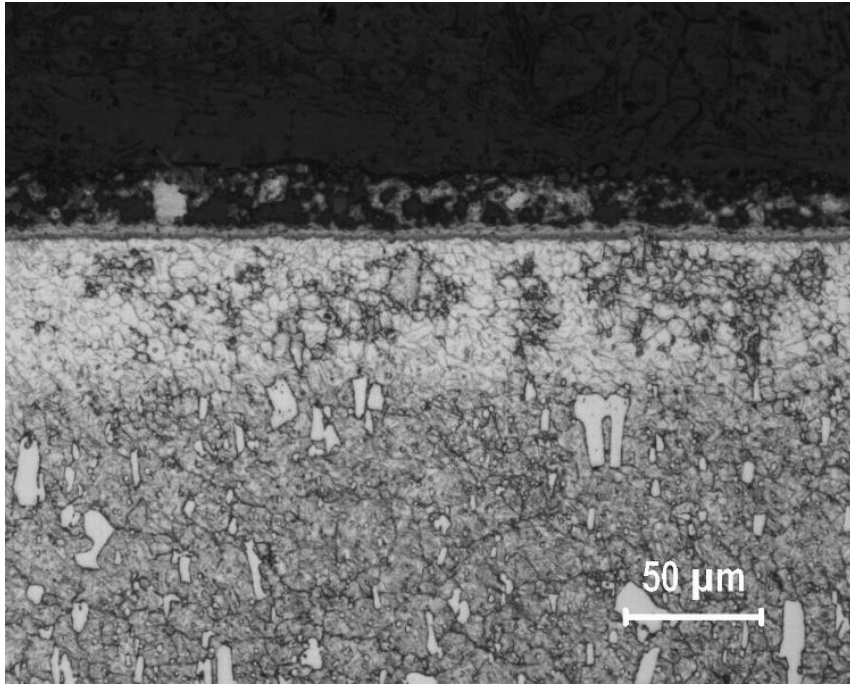
Şekil 6.14. %7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



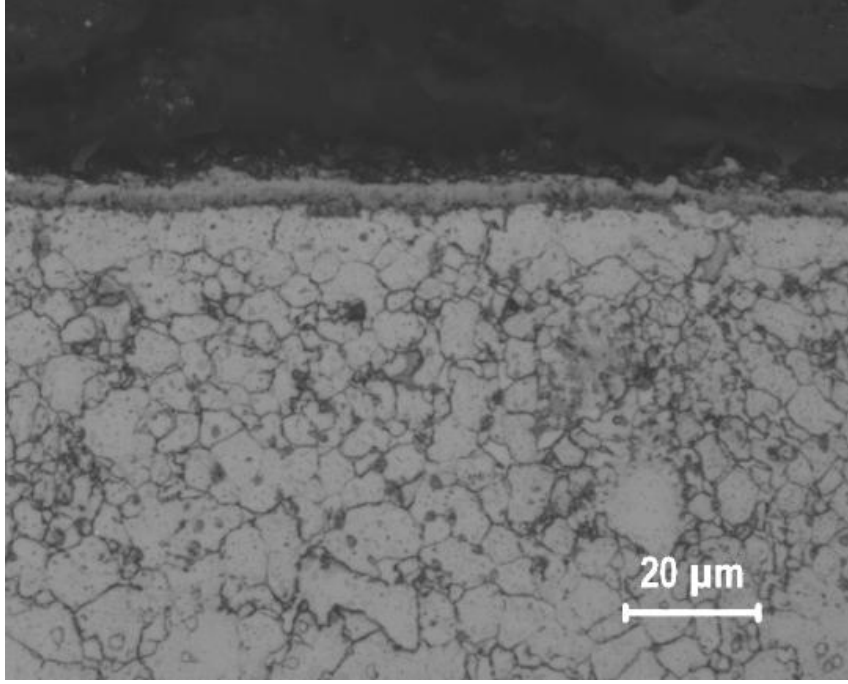
Şekil 6.15. %7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



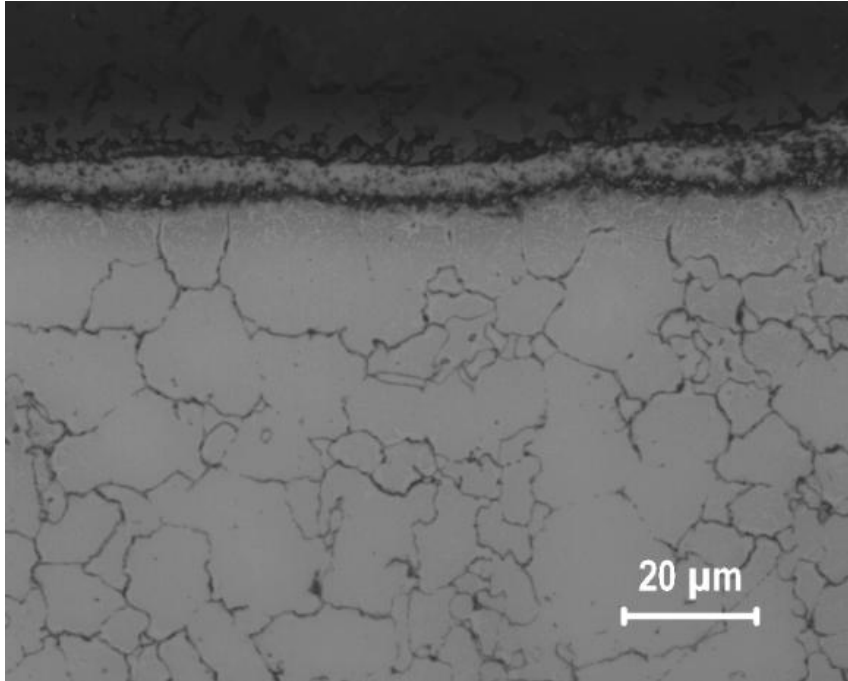
Şekil 6.16. %7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



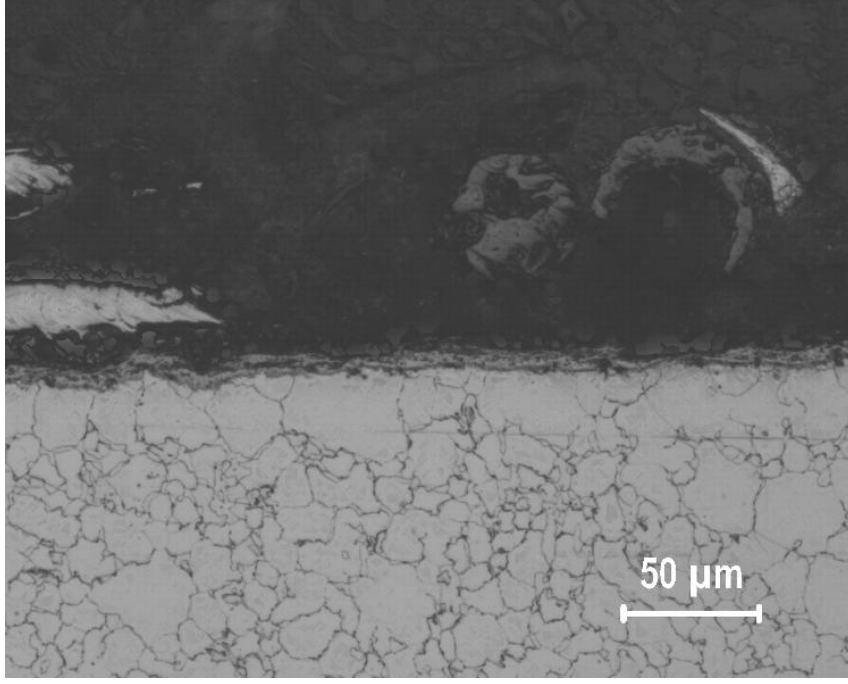
Şekil 6.17. %10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



Şekil 6.18. %10 Al Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



Şekil 6.19. %10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C’de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı



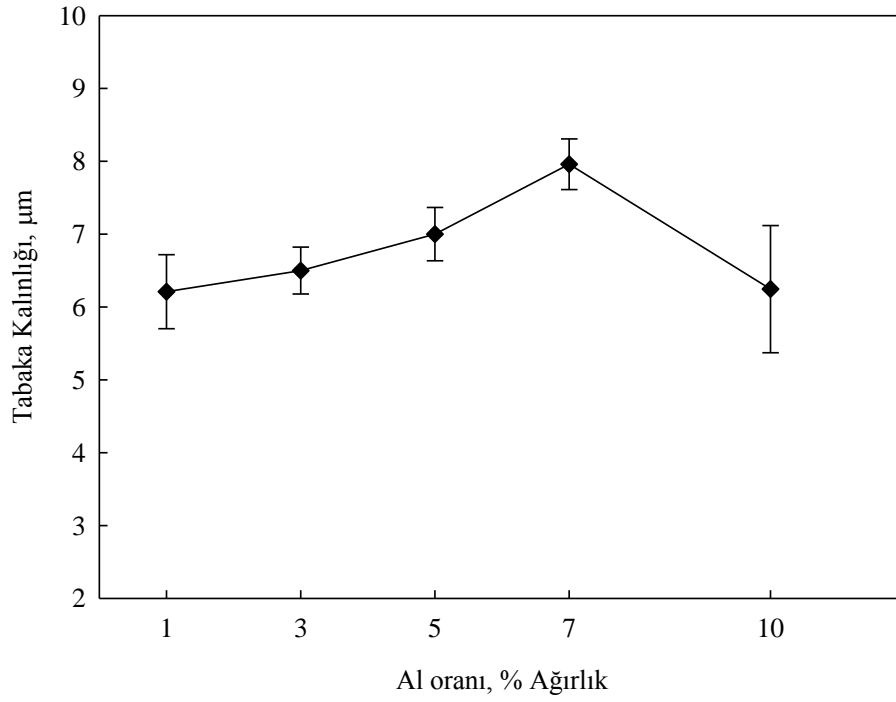
Şekil 6.20. %10 Al içeren kaplama ortamında 1000°C'de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı

TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin tüm yüzeylerinde yapılan incelemeler ve ölçümlerde, tabaka kalınlıklarının % Al oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca matris içerisinde bulunan alaşım elementleri de tabaka kalınlığını etkilemektedir. Değişen alüminyum oranlarına göre tabaka kalınlıklarında çok büyük değerlerde olmamasına rağmen değişimler görülmektedir. %1-5 arasında Al içeren kaplamalarda tabaka kalınlığının pek bir değişiklik görülmemektedir. Ancak %5 Al oranından sonra tabaka kalınlığında bir artış görülürken %10 oranında bazı bölgelerde gerçekleşen kalkmalar sebebiyle kalınlıklar düşmektedir. Ayrıca %10 Al içeren kaplama ortamında oluşturulan kaplamalarda ve altlık ara yüzeyinde tabakada bozulmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple aşınma ve korozyon deneylerinde kullanılmak üzere AISI D2 çeliğinin yüzeyinde %7 Al içeren ortamda kaplamalar üretilmiştir. Bu aşamada %7 Al oranı için kaplama kalınlığının artırılması amacıyla farklı sürelerde (3, 4 ve 5 saat) kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde %10 Al oranı için kaplama kalınlığının ve sertliğin düşmesine bağlı olarak bu dezavantajın kaldırılması amacıyla farklı sürelerde (3, 4 ve 5 saat) kaplamalar denenmiştir.

Literatürde artan Al oranının Ti-Al-N esaslı kaplama oluşumlarını hatta sertlik artışını teşvik ettiği belirtilmektedir [71,72,101,104-108]. %Al oranına bağlı olarak oluşan tabaka kalınlıkları $6,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ile $7,89 \pm 0,34 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Al oranının artışıyla tabaka kalınlığı artmakta ancak % 10 Al içeren kaplama ortamından elde edilen numunenin yüzeyindeki kaplama tabakasındaki ayrılmadan dolayı bu numunede kalınlık düşmektedir. En yüksek kalınlık değeri $7,89 \pm 0,34 \mu\text{m}$ ile %7 Al içeren ortamdan elde edilen numunede tespit edilmiştir. Tablo 6.2’de farklı işlemler sonucunda çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların kalınlıkları, Şekil 6.21’de ise kaplama banyo bileşimine katılan Al oranına bağlı olarak $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de 2 saat süreyle kaplanmış çeliğin tabaka kalınlığı değişimi görülmektedir. % 7 ve % 10 Al içeren ortamda kaplanan çeliklerin kaplama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığı değişimi Tablo 6.3’de ve Şekil 6.22’de görülmektedir.

Tablo 6.2. Farklı işlemler sonucunda çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların kalınlıkları

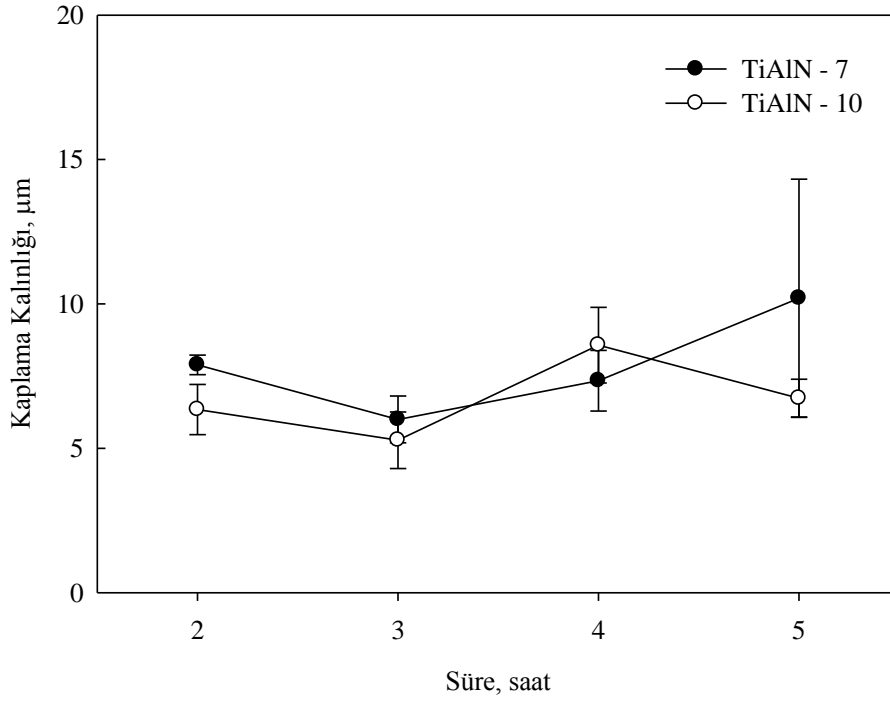
İşlem	Al oranı, % ağırlık	Kaplama tabakası kalınlığı, μm
Nitrürlenmiş çelik	-	$79,92 \pm 2,12$
TiN Kaplanmış çelik	-	$6,71 \pm 0,9$
TiAlN Kaplanmış çelik	1	$6,3 \pm 0,5$
	3	$6,63 \pm 0,32$
	5	$7,13 \pm 0,36$
	7	$7,89 \pm 0,34$
	10	$6,34 \pm 0,87$



Şekil 6.21. 1000°C'de 2 saat süreyle çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabaka kalınlığının Al oranına bağlı olarak değişimi

Tablo 6.3. TiAlN-7 ve TiAlN-10 numunelerinin kaplama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığı değerleri

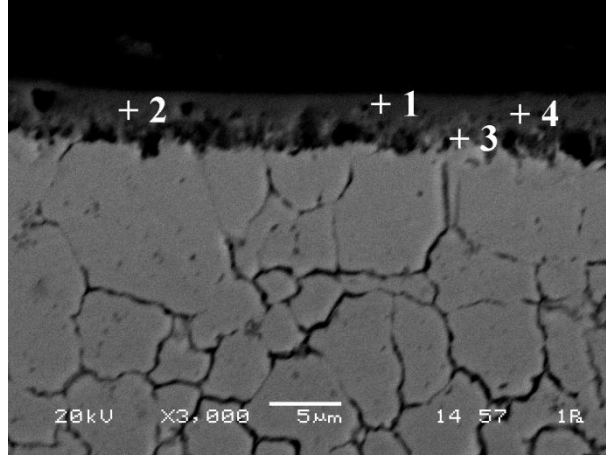
Numune	Kaplama süresi, saat	Tabaka kalınlığı, μm
TiAlN-7	2	$7,89 \pm 0,34$
	3	$6 \pm 0,81$
	4	$7,34 \pm 1,05$
	5	$10,2 \pm 4,12$
TiAlN-10	2	$6,34 \pm 0,87$
	3	$5,28 \pm 0,98$
	4	$8,57 \pm 1,31$
	5	$6,73 \pm 0,66$



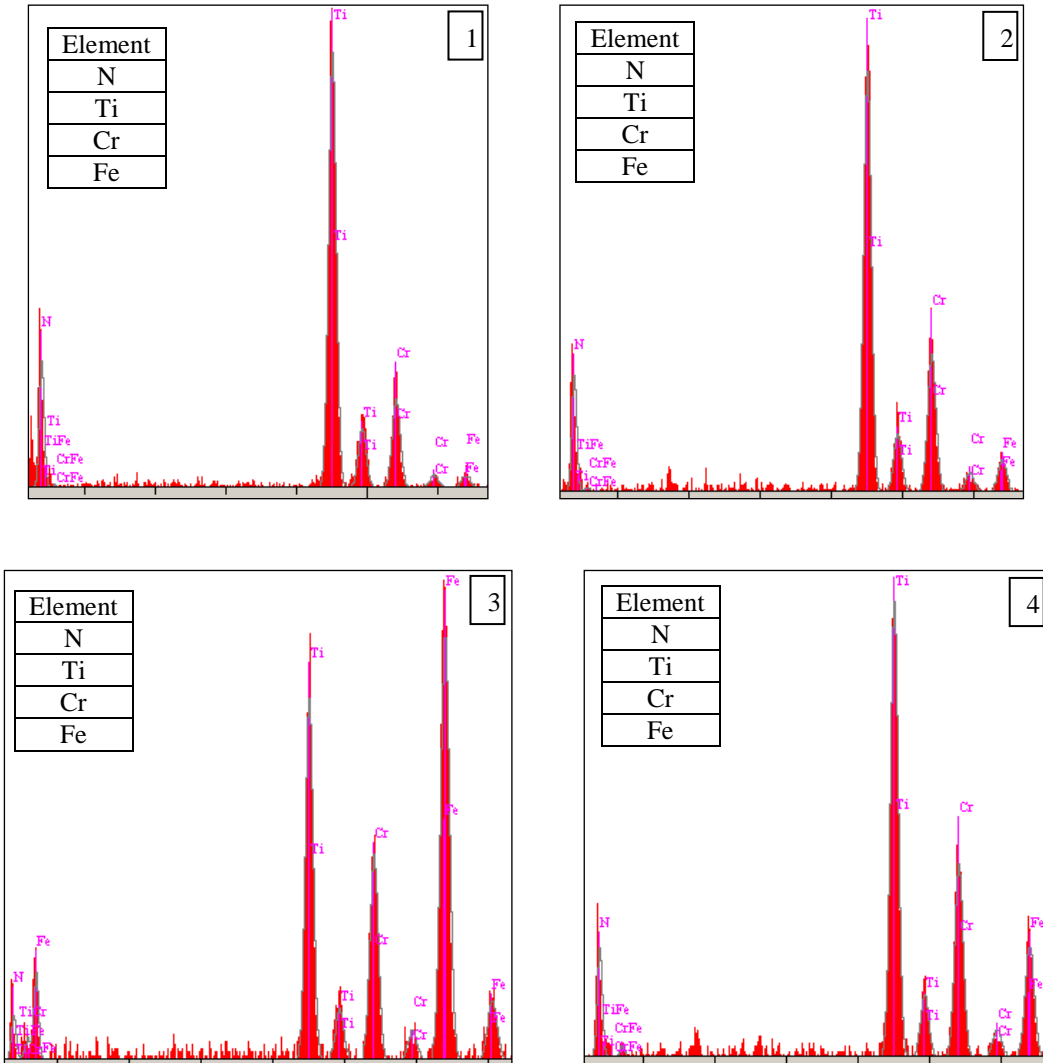
Şekil 6.22. TiAlN-7 ve TiAlN-10 tabakalarının süreye bağlı olarak kalınlık değerlerindeki değişim

6.4. SEM İncelemeleri

SEM incelemelerinde TiN kaplama tabakasında yüksek oranda Ti ve N elementleriyle birlikte altlık malzemeden yüzeye difüze olan krom da yer almaktadır. Ayrıca kaplamadaki Ti ve N miktarları yüzeyden matrise doğru düşüş göstermektedir. Şekil 6.23'de TiN kaplama tabakasına ait SEM mikroyapı görüntüleri ve farklı noktalara ait EDS analizleri yer almaktadır.



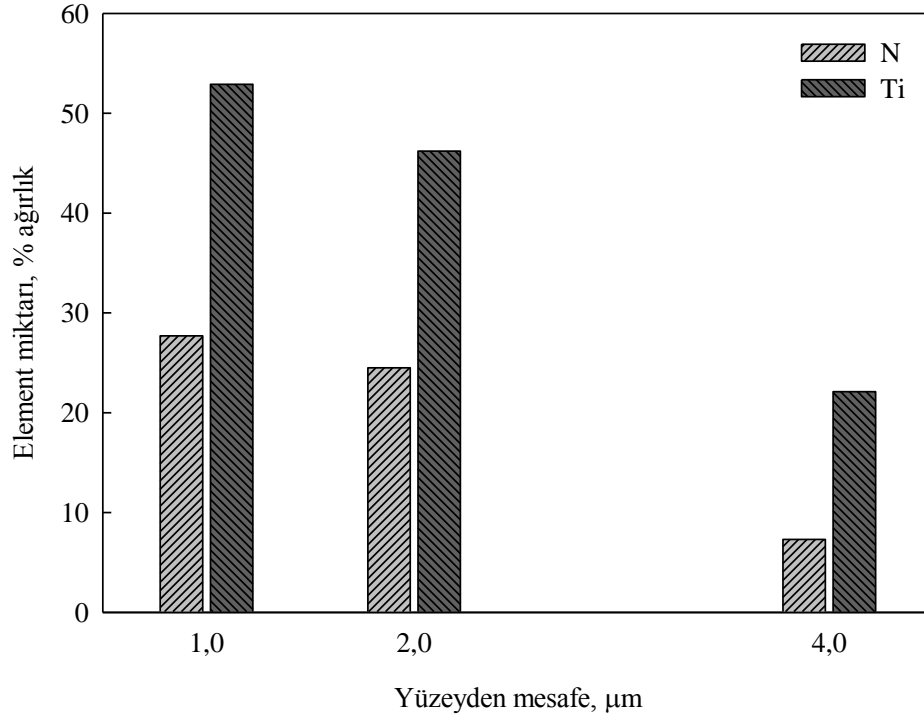
(a)



(b)

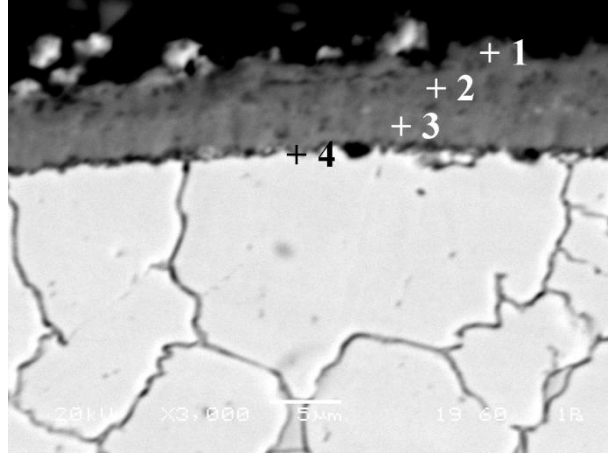
Şekil 6.23. 1000 °C'de 2 saat süreyle TiN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

Şekil 6.24'de TiN kaplama tabakası içerisinde yer alan elementlerin yüzeyden matrise doğru mesafeye bağlı olarak değişim oranları yer almaktadır.

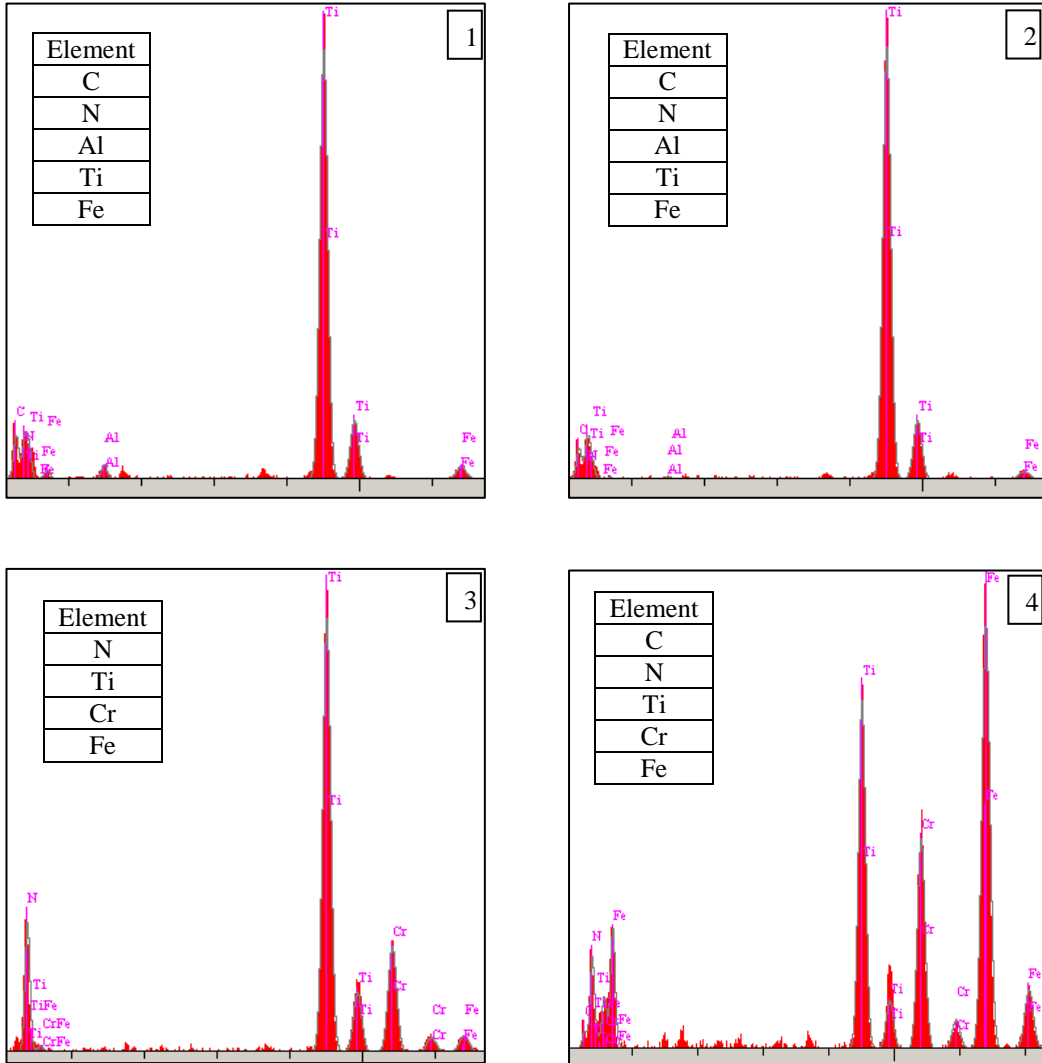


Şekil 6.24. TiN numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

TiAlN tabakasını oluşturmak için yapılan çalışmalarda Al oranının değişimine bağlı olarak yüzeyde oluşan tabakaların farklı katmanlardan oluştuğu görülmektedir. % 1 Al içeren ortamda oluşturulan kaplamalarda (Şekil 6.25) çok belirgin olmasa da kaplamanın üst kısmında homojen olmayan bölgesel farklılıklar görülmektedir. Yapılan EDS çalışmalarında en dış kısımda Al tespit edilmesiyle birlikte ancak TiN esaslı bir tabakanın varlığından söz edilebilir.



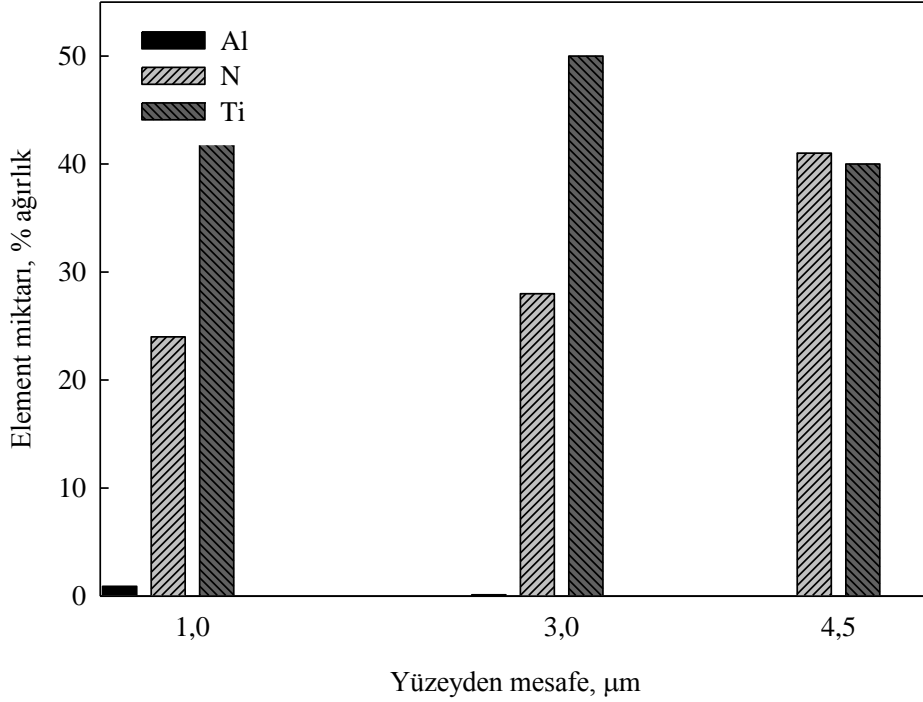
(a)



(b)

Şekil 6.25. % 1 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

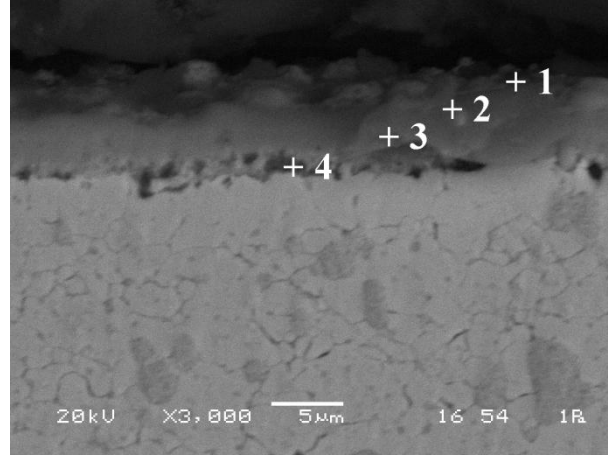
Özetle ağırlıkça % 1 Al ihtiva eden kaplama ortamından elde edilen TiAlN -1 tabakasının sadece yüzeye yakın bölgesinde (yaklaşık 2 μ m) Al difüzyonu gerçekleştiği görülmektedir. Tabaka çoğunlukla TiN esasludur. TiAlN-1 numunesinde oluşan tabakanın EDS analizi sonucunda görülen elementlerin yüzeyden mesafeye bağlı olarak dağılımları Şekil 6.26’da görülmektedir.



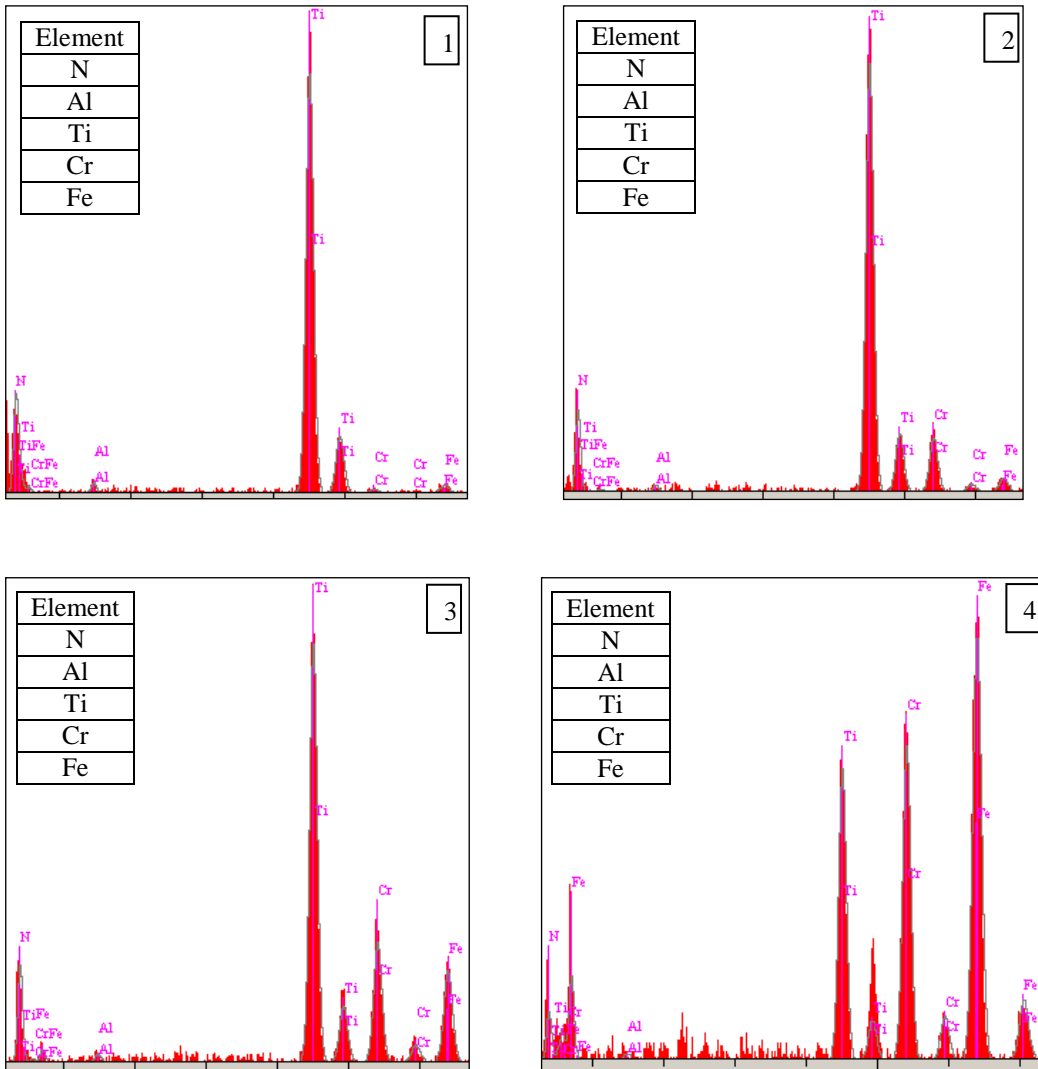
Şekil 6.26. TiAlN-1 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

Birinci nokta EDS analizinde % ağırlıkça 0,9 seviyelerinde olan Al oranı ikinci nokta EDS analizinde 0,12 gibi düşük bir orana gerilemekle birlikte tabaka-altlık sınırına yakın kısımda bulunan üçüncü noktada Al’a ait bir değer okunamamaktadır. Tabaka-altlık sınırında Ti ve N elementleri yer almasına rağmen Al bu bölgede de bulunmamaktadır.

Ağırlıkça % 3 Al içeren ortamdan elde edilen TiAlN tabakasının iki farklı katmandan oluştuğu, %1 alüminyumlu ortamdan elde edilen tabakaya göre daha belirgin olarak Şekil 6.27’deki SEM mikroyapı görüntüsünden anlaşılmaktadır.

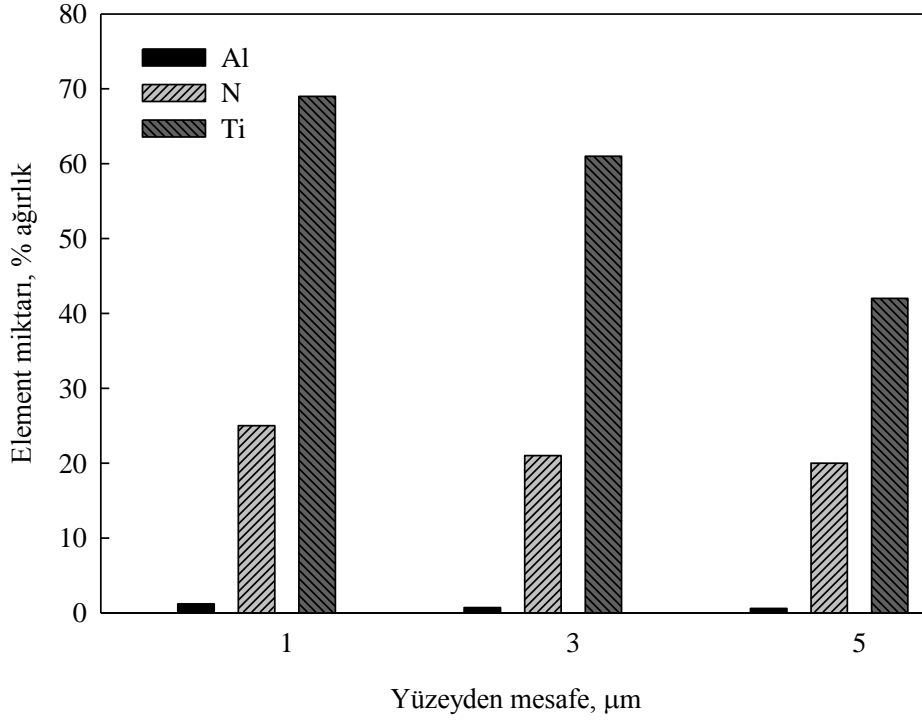


(a)



(b)

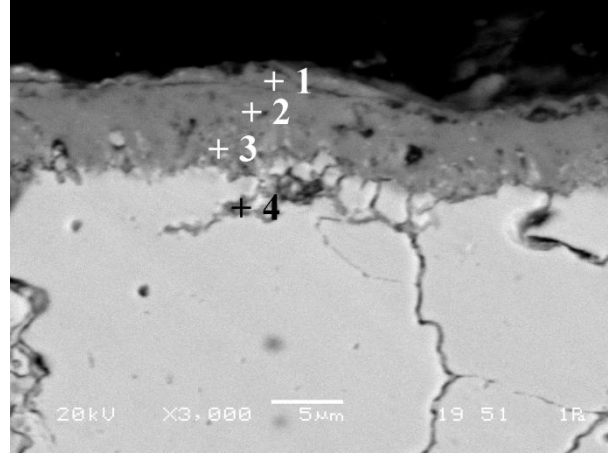
Şekil 6.27. % 3 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



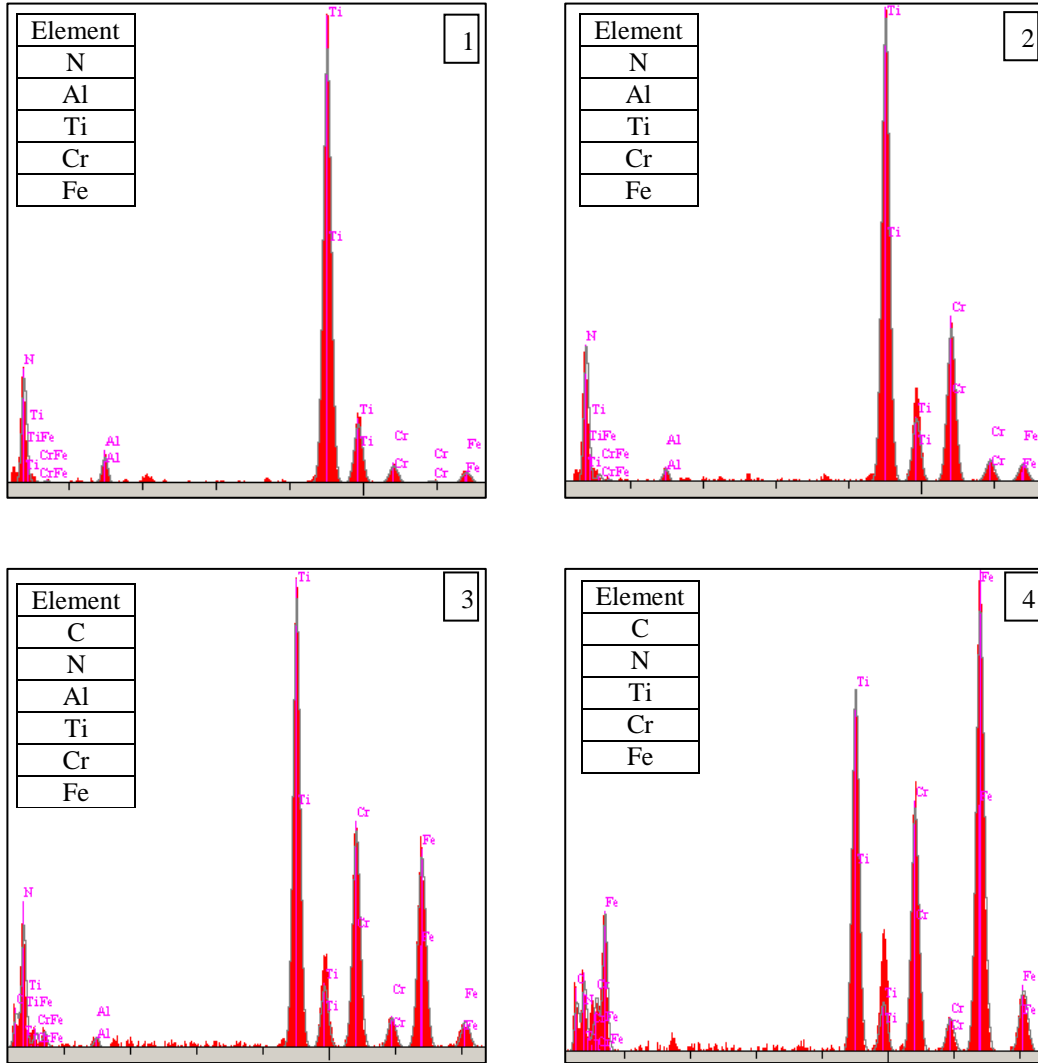
Şekil 6.28. TiAlN-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

TiAlN-3 numunesinde Al oranı yüzeyde daha fazla olmakla beraber tabakanın iç kısımlarına difüze olduğu SEM-EDS analizlerinden görülebilmektedir. Ancak tabaka iç kısımlarındaki Al oranı yüzeye oranla daha düşük değerlerde kalmaktadır.

1000°C'de 2 saat süreyle % 5 Al içeren ortamda oluşturulan kaplamalarda SEM incelemelerinde (Şekil 6.29) kaplamanın yüzeye yakın kısımlarında yer alan farklı tabakanın daha homojen ve daha kalın olduğu belirlenmiş olup aynı şekilde alüminyumca zengin TiN tabakası gibi gözükmetedir (Şekil 6.29-1). Bu tabakanın hemen altındaki bölgede EDS analizlerinde Al miktarının azaldığı görülmektedir.



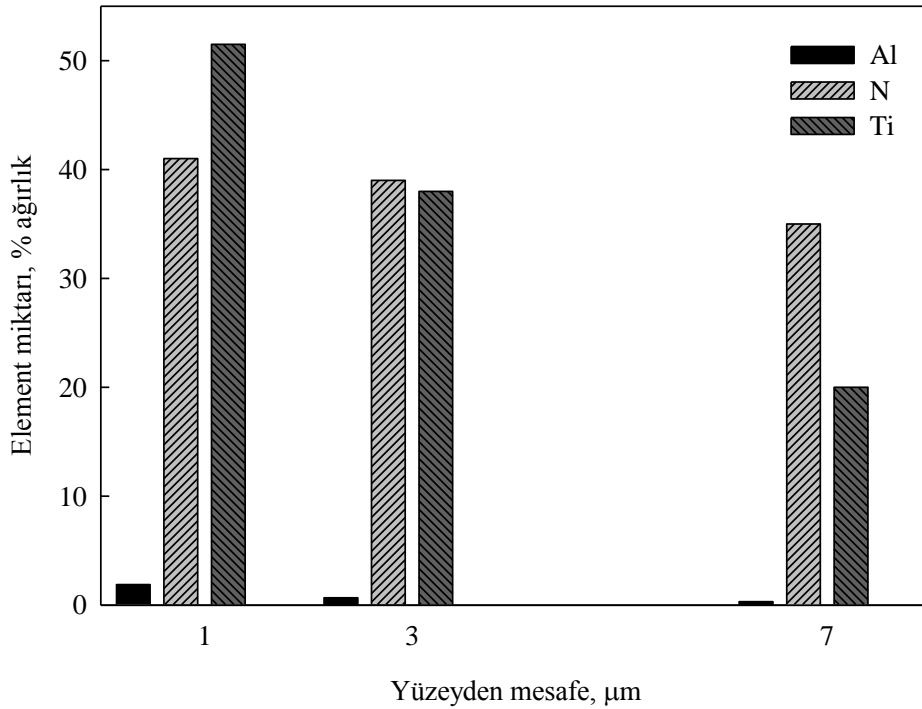
(a)



(b)

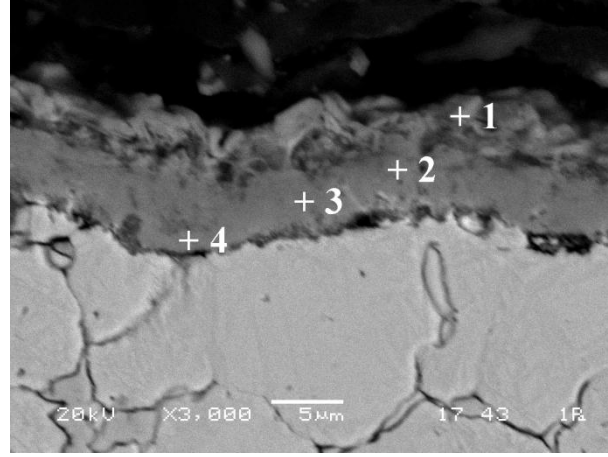
Şekil 6.29. % 5 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

TiAlN-5 numunesinde Al miktarı kaplama yüzeyinden altlık malzemeye doğru gidildikçe azalmaktadır. Ancak Al azalma göstermesine rağmen, farklı oranlarda da olsa tabakanın bütününde yer aldığı görülmektedir. Yüzeğe yakın bölgede % ağırlık olarak % 1,88 değerine sahip olan Al, tabakanın alt kısmında % 0,32 değerine kadar düşmektedir. Tabakada N miktarındaki değişim düşük seviyelerde kalmaktadır. Ti değeri ise yüzeyden altlık malzemeye doğru yüksek miktarda azalma göstermektedir ki bu da beklenen bir sonuçtur. Al difüzyonunun artmaya başlaması ve tabakanın tamamına dağılması titanyumun difüzyonunu engellemektedir. Şekil 6.30.'da yüzeyden altlık malzeme yönüne doğru mesafeye bağlı olarak elementlerin % ağırlık oranları verilmektedir.

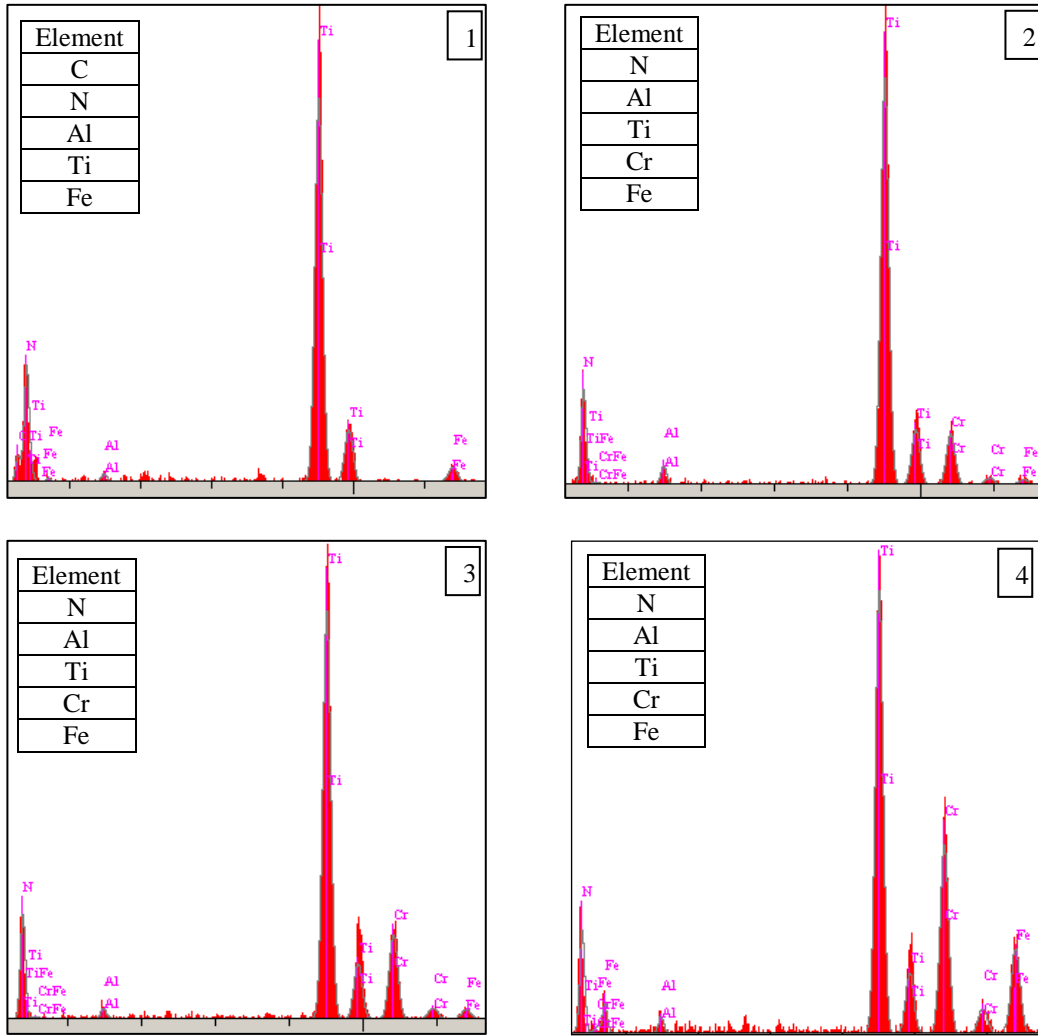


Şekil 6.30. TiAlN-5 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

TiAlN-7 numunesinin SEM incelemelerinde çelik yüzeyinde oluşan tabakanın iki farklı yapıya sahip olduğu renk ayrımından görülmektedir. Üst kısımda Al içeren bir TiN tabakası bulunurken matrise doğru alüminyumun difüze olduğu görülmektedir (Şekil 6.31-3, 4). EDS analizlerinden matrise yakın katmanda Ti, Al ve N elementlerinin varlığından yola çıkılarak bu tabakanın (Ti,Al)N esaslı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.31-4).



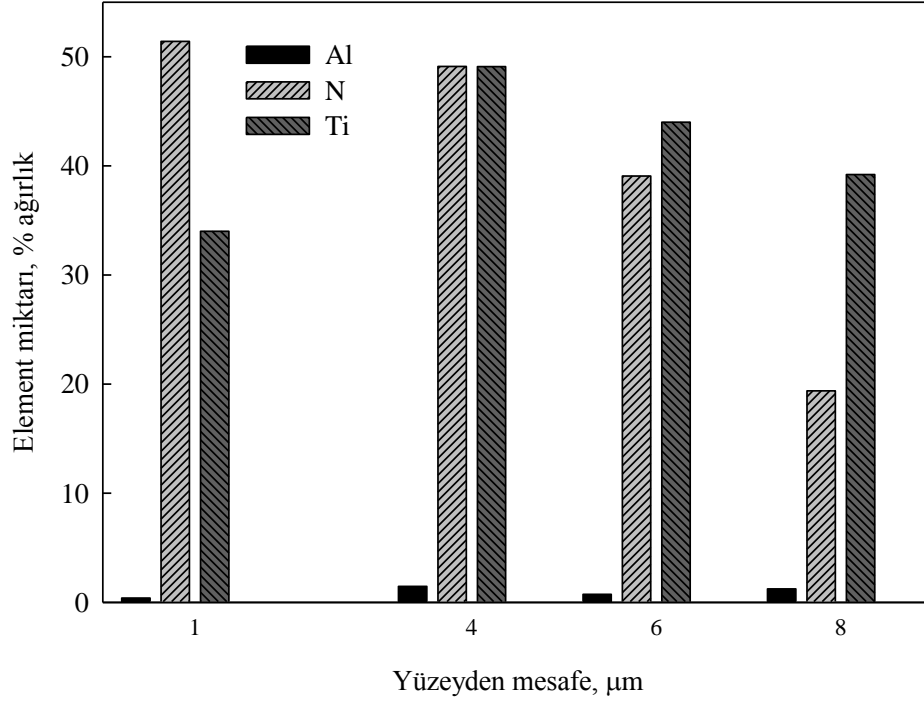
(a)



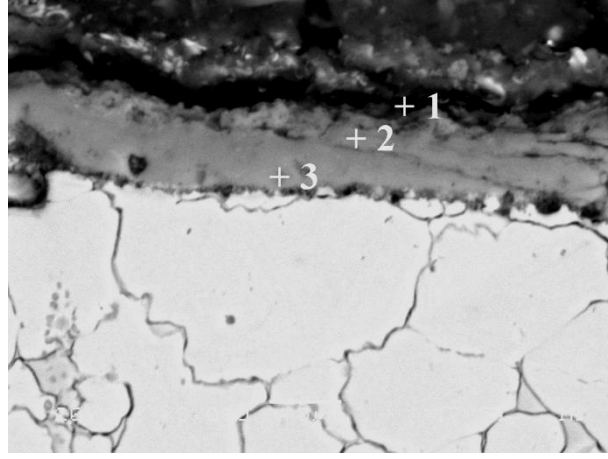
(b)

Şekil 6.31. % 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

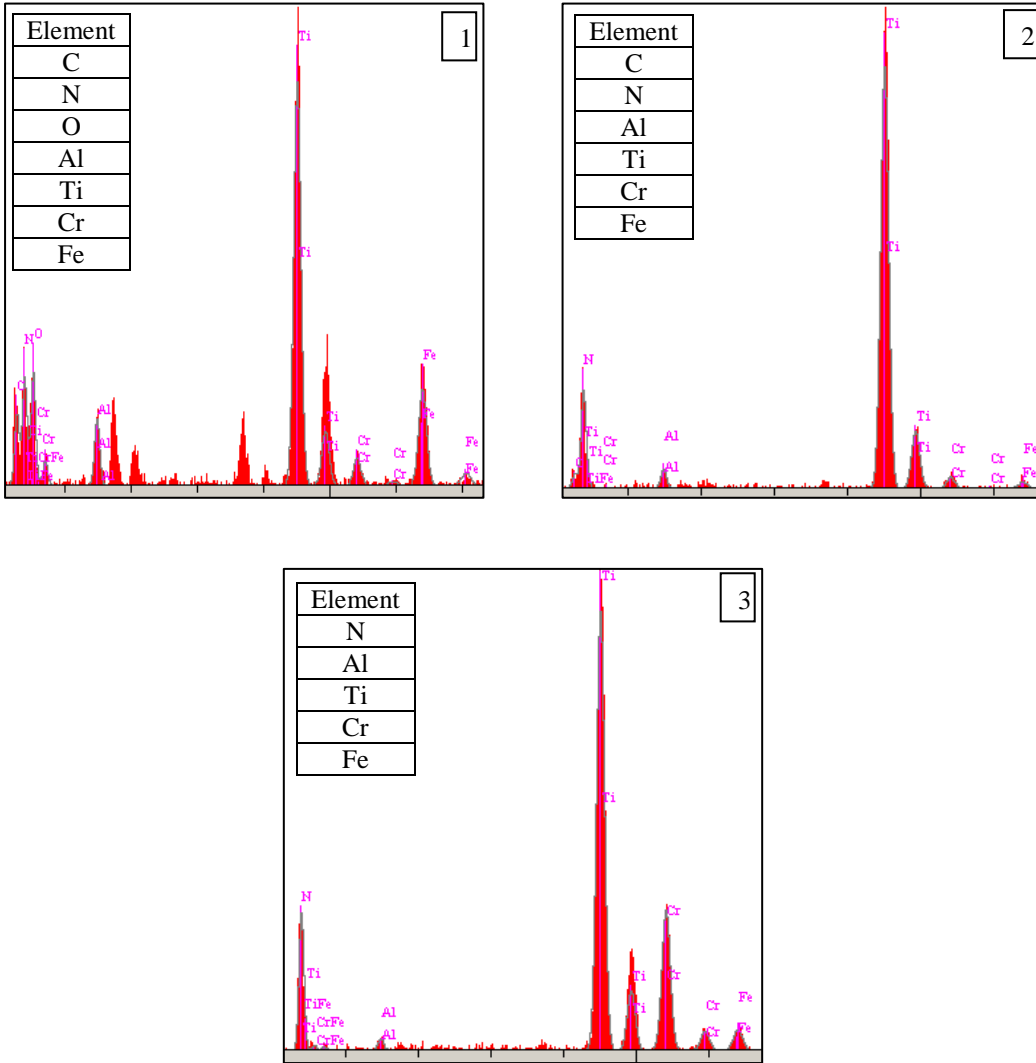
Üst katman alt katmana göre daha düşük Al yoğunluğuna sahip olmakla beraber tabakanın tamamında Al difüzyonu gerçekleşmiş durumdadır. Kaplama ortamında artan Al miktarıyla birlikte Al'un tabaka içlerine doğru difüzyon miktarının da arttığı EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.32.'de TiAlN-7 numunesinde yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak elementlerin % ağırlık oranları verilmektedir.



Şekil 6.32. TiAlN-7 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı



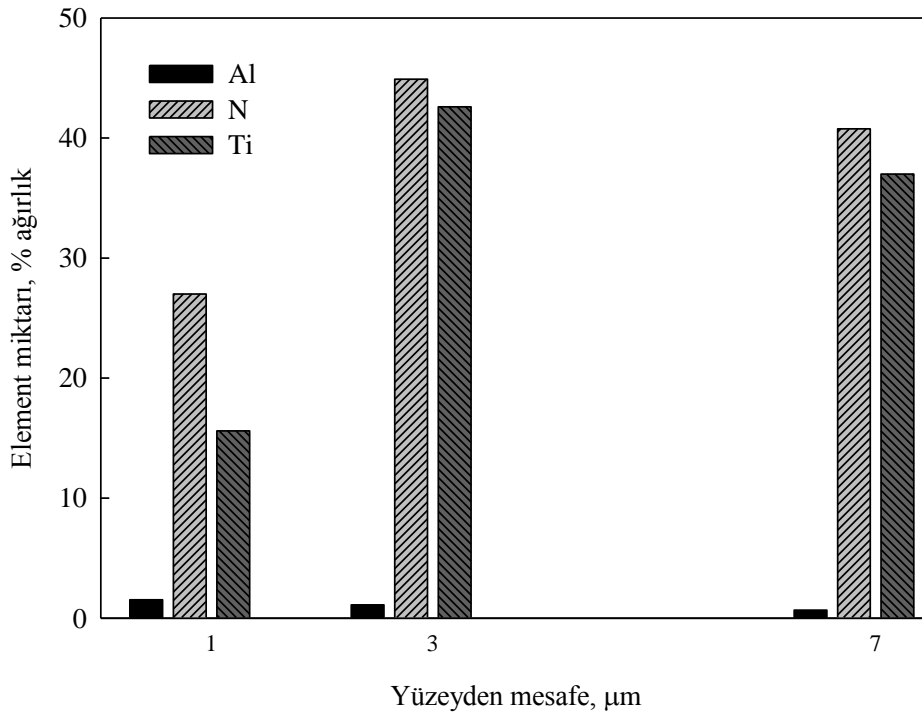
(a)



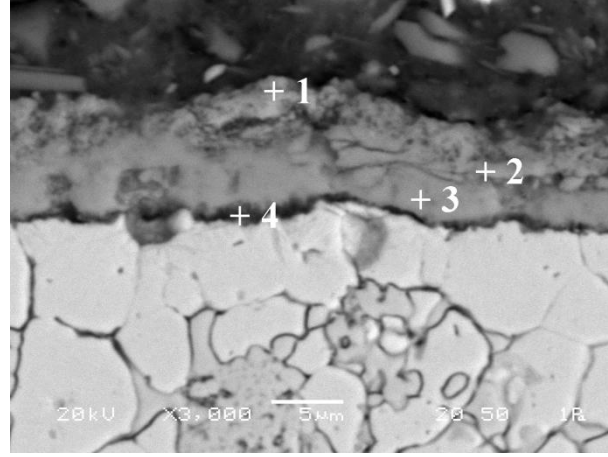
(b)

Şekil 6.33. % 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

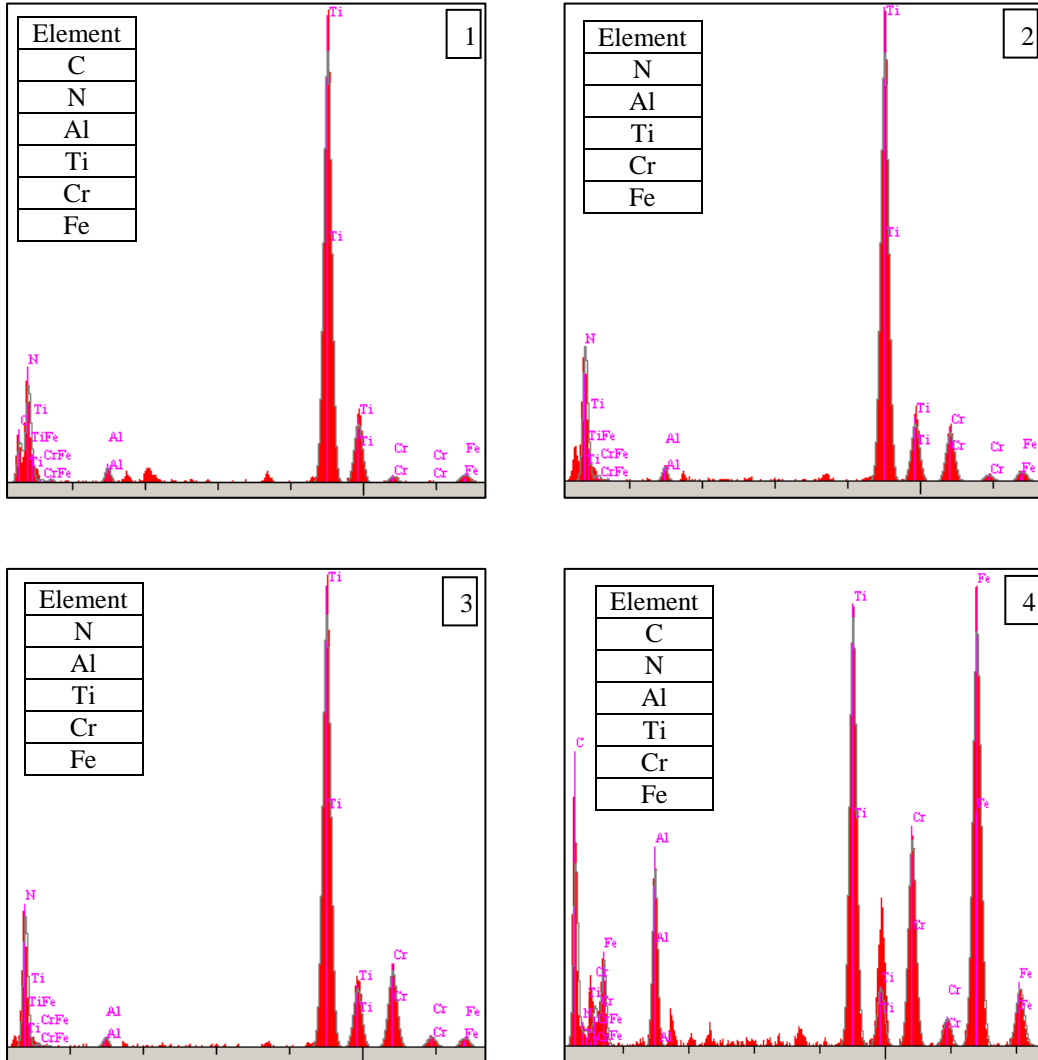
Ağırlıkça % 7 Al ihtiva eden kaplama ortamında 3 saat süreyle kaplama işlemi uygulanmış olan TiAlN-7-3 numunesinin yüzeyinde katmanlı bir tabaka oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.33). Ancak artan kaplama süresine bağlı olarak kaplama tabakası üst yüzeyinde bulunan katmanın tabakadan ayrılmaya başladığı ve çizgisel bir çatlak oluştuğu SEM görüntülerinden açık bir şekilde görülmektedir. Üst kısımda Al oranının alttaki tabakaya oranla daha yüksek olduğu ve matrise doğru azaldığı EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.34’de TiAlN-7-3 numunesinin yüzeyinde oluşan tabakanın mesafeye bağlı olarak element dağılımı verilmektedir.



Şekil 6.34. TiAlN-7-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı



(a)

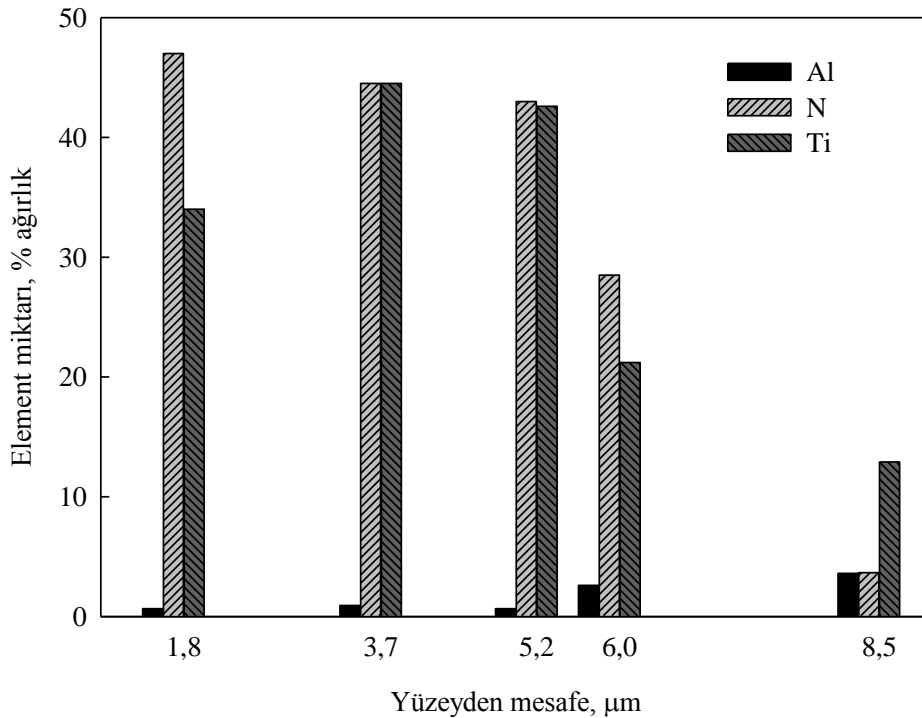


(b)

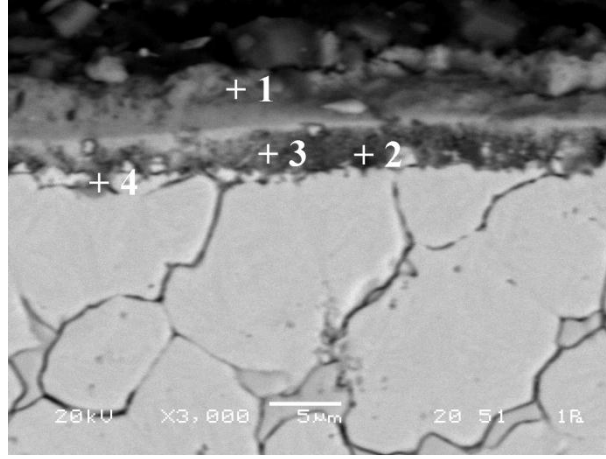
Şekil 6.35. % 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 4 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

Aynı bileşime sahip ortamda yapılan kaplama için bekletme süresi daha da uzatıldığında (4 saat) alüminyumun yüzeyden içeriye difüzyon mesafesinin arttığı hatta matris kaplama ara yüzeyinde biriktiği görülmektedir (Şekil 6.35-4). Matrisin hemen üzerindeki tabaka (Ti,Al)N esaslı bir bileşime sahiptir (Şekil 6.35-2,3). Benzer durum kaplama süresinin 5 saate çıkarılması sonucunda da görülmüştür. Ancak ara yüzeyde biriken alüminyumca zengin bölge daha kalın hale gelmiştir (Şekil 6.37- 4).

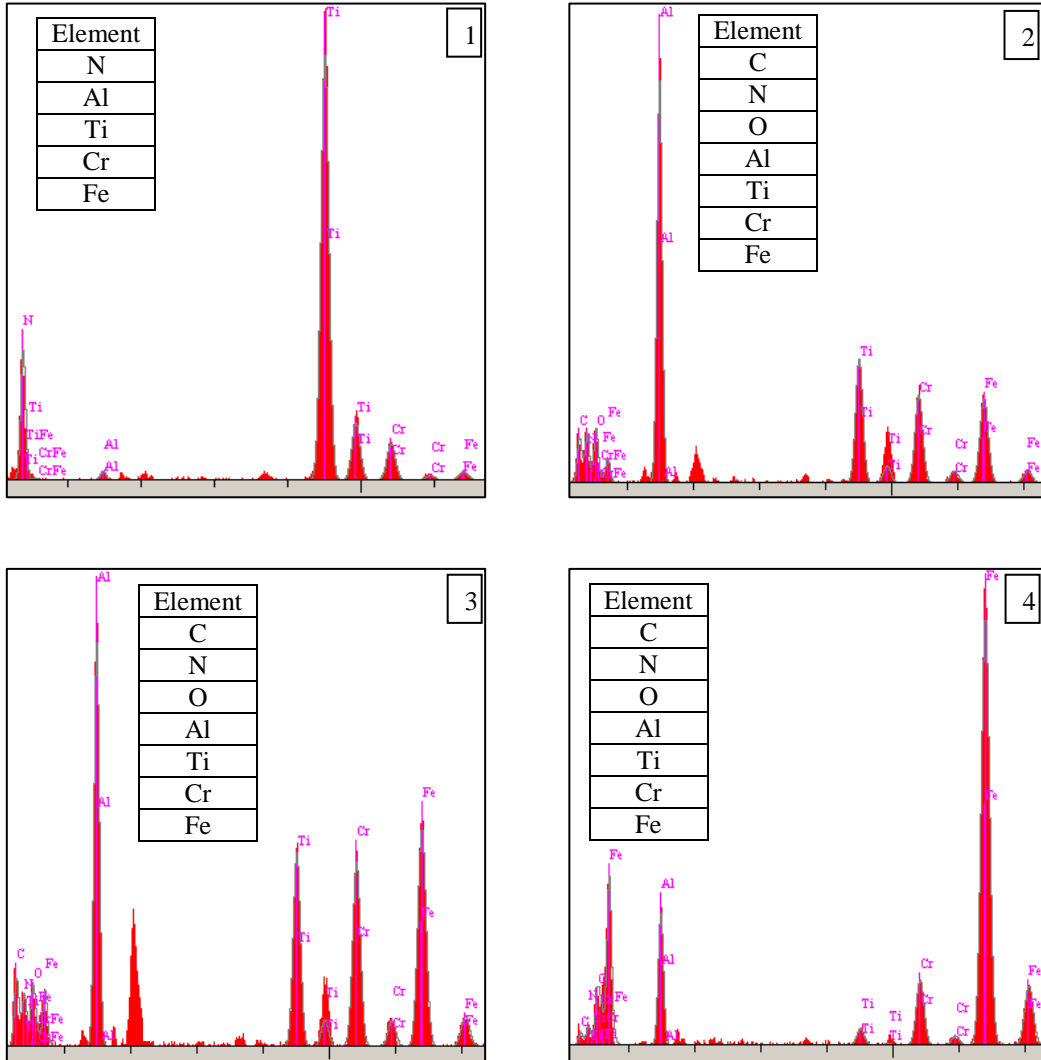
Ağırlıkça % 7 Al içeren kaplama ortamında 4 saat süreyle kaplama işlemine tabi tutulmuş olan numune yüzeyinde katmanlı tabaka oluşumu devam etmektedir. Ancak kaplama süresinin artışına bağlı olarak üst katmanın bozularak tabakadan yer yer ayrıldığı optik mikroskop ve SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Al difüzyonu tabaka-altılık sınırına yakın kısımlarda artış göstermektedir. Yüzeğe yakın kısımlarda Al yoğunluğunun düşmekte olduğu ve altlık malzemenin kaplama tabakasına yakın mesafedeki bölgesinde N ve Ti elementlerinin düşük seviyelerde de olsa varlığı EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.36'da TiAlN-7-4 numunesinin yüzeyinde oluşan tabakanın mesafeye bağlı olarak element dağılımı verilmektedir.



Şekil 6.36. TiAlN-7-4 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı



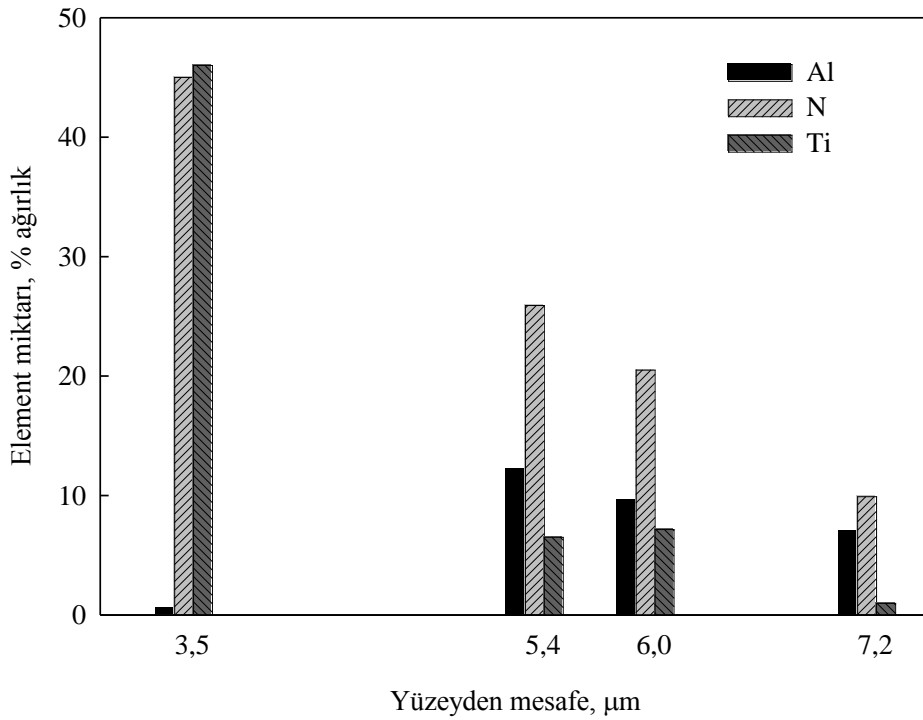
(a)



(b)

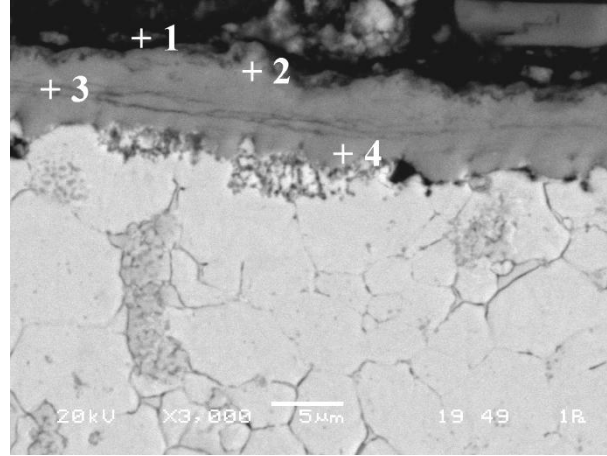
Şekil 6.37. % 7 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 5 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

TiAlN-7 ortamında beş saat süreyle kaplama işlemine tabi tutulan numune yüzeyinde oluşan kaplama tabakasındaki katmanların çoğunlukla birbirlerinden ayrılmalar gösterdiği tespit edilmiştir. Tabaka içindeki Al yoğunluğu düşmekle birlikte tabaka – altlık sınırında Al miktarının çok yüksek değerlere ulaştığı EDS analizlerinden görülmektedir. Şekil 6.38’de TiAlN-7-5 numunesinde yüzeyden mesafeye bağlı olarak elementlerin dağılımı grafik olarak verilmektedir.

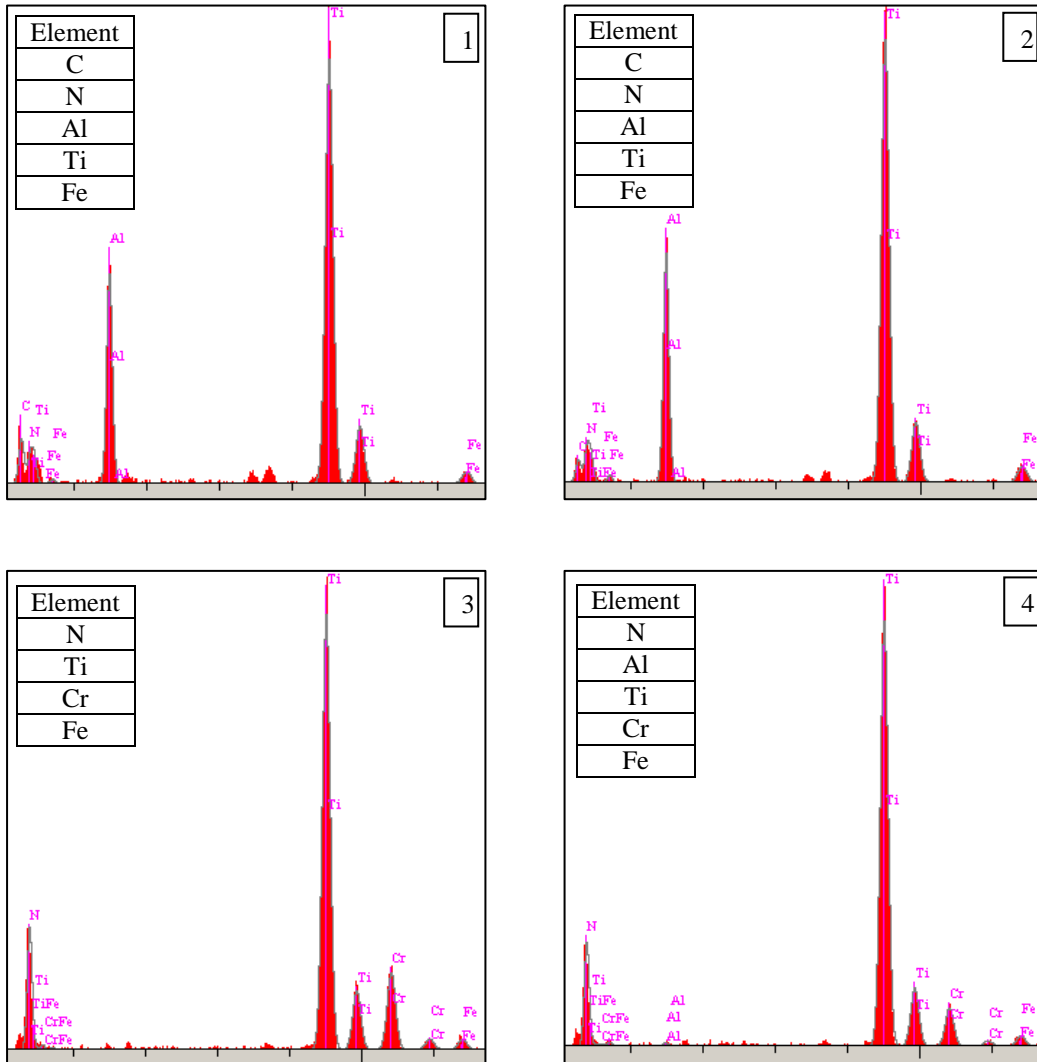


Şekil 6.38. TiAlN-7-5 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

Tabaka içerisinde Al yoğunluğunun artışı ile birlikte, yüzeyden uzaklaştıkça Ti ve N yoğunluklarında yüksek değerlerde düşüşler gerçekleşmiştir.



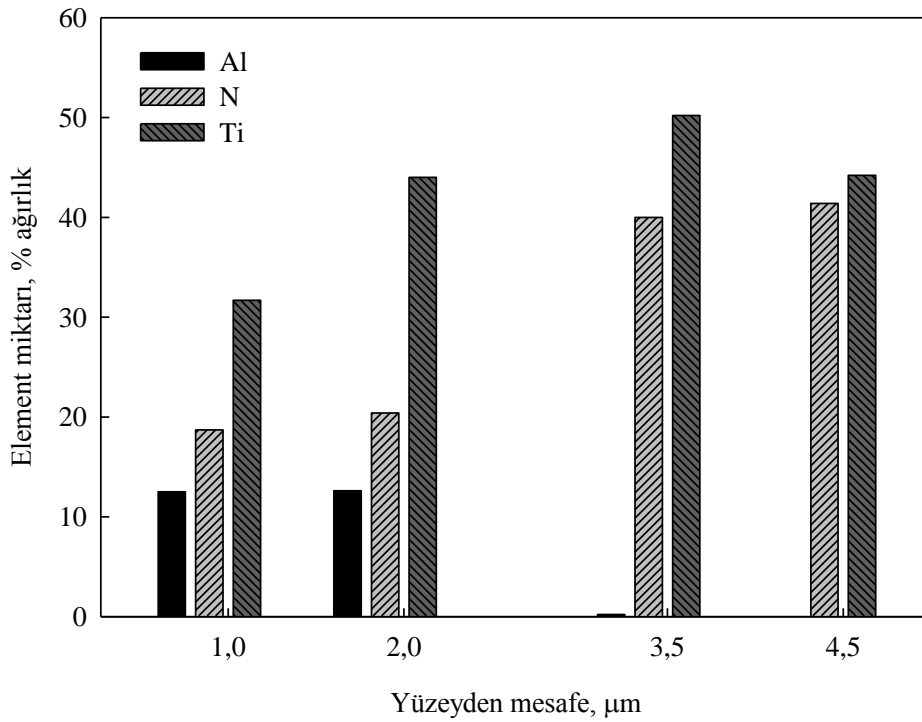
(a)



(b)

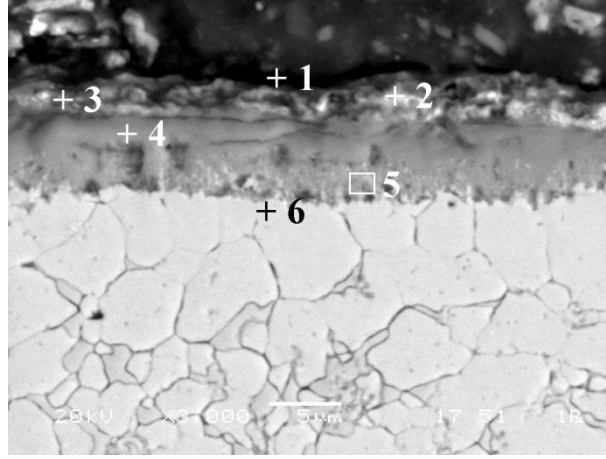
Şekil 6.39. % 10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 2 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

Şekil 6.39’da verilen SEM analizlerinden, ağırlıkça % 10 Al içeren kaplama ortamında elde edilen TiAlN-10 numunesinin kaplama tabakasında, yüzeyde Al yoğunluğunun yüksek olduğu ve alüminyumun difüzyonunun tabakanın iç kısımlarına doğru mesafe ve miktar olarak düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Şekil 6.40’da TiAlN-10 numunesinde yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak elementlerin % ağırlık oranları grafik olarak verilmektedir.

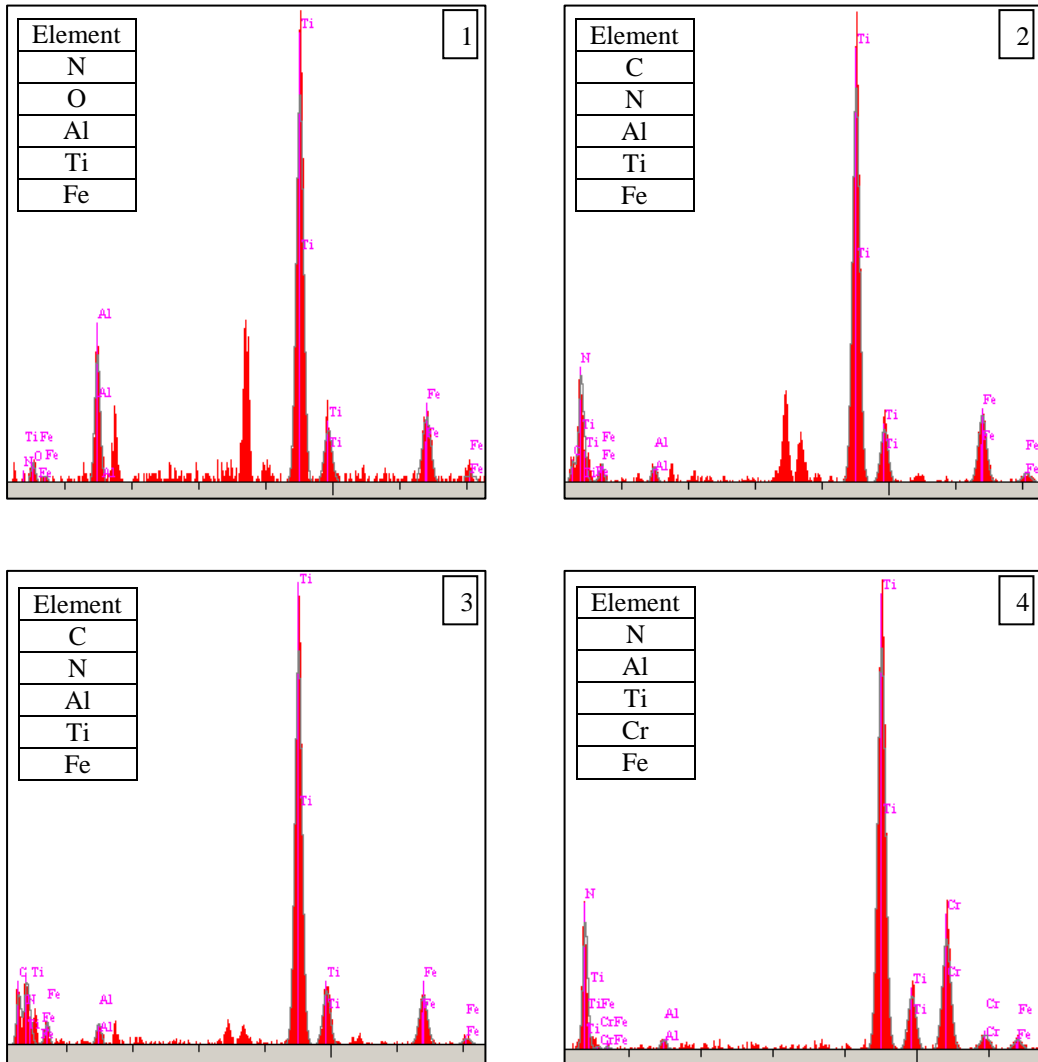


Şekil 6.40. TiAlN-10 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

Ağırlıkça % 10 Al içeren kaplama ortamında 3 saat süreyle kaplama işlemi uygulanan numunede element içeriği ve görüntü olarak üç farklı katmanın olduğu görülmektedir (Şekil 6.41). Al yoğunluğu tabakanın üst yüzeyinden altlık malzemeye doğru artmaktadır. TiAlN-10-2 numunesinde yüzeyde görülen yüksek Al yoğunluğuna sahip katman TiAlN-10-3’te tespit edilememiştir. Sürenin artışıyla bu katman tabakadan ayrılmıştır.

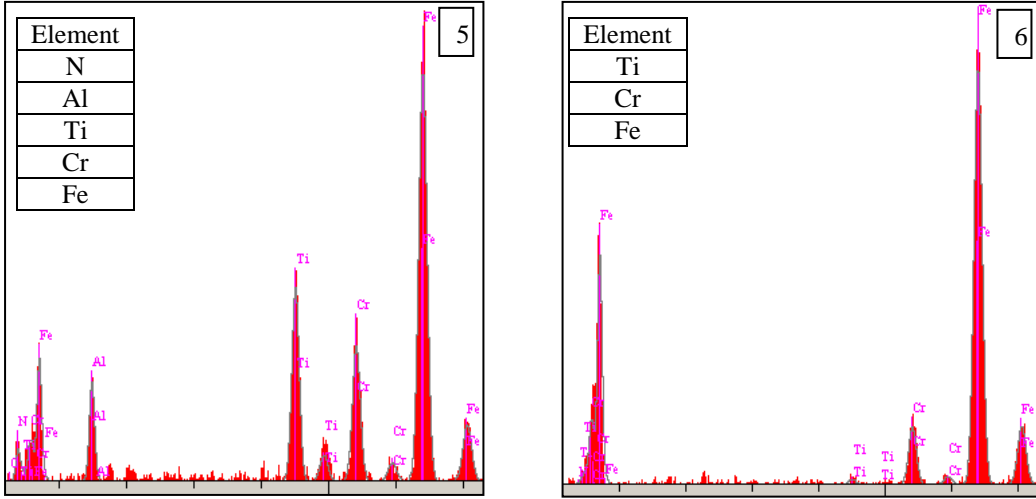


(a)



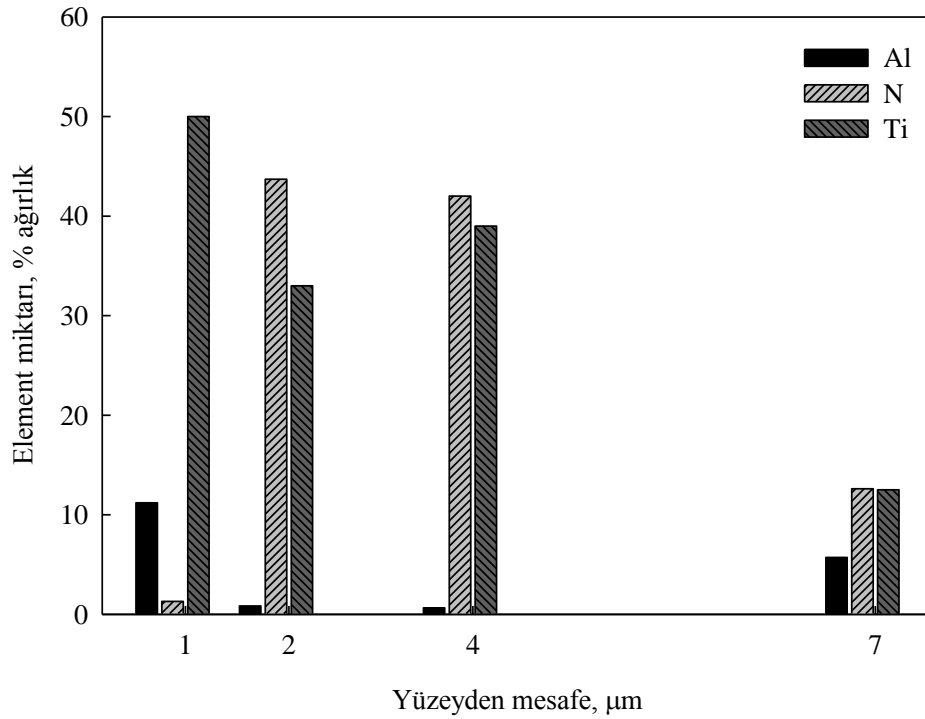
(b)

Şekil 6.41. % 10 Al içeren kaplama ortamında 1000 °C'de 3 saat süreyle TiAlN kaplanmış numunenin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.41. Devam

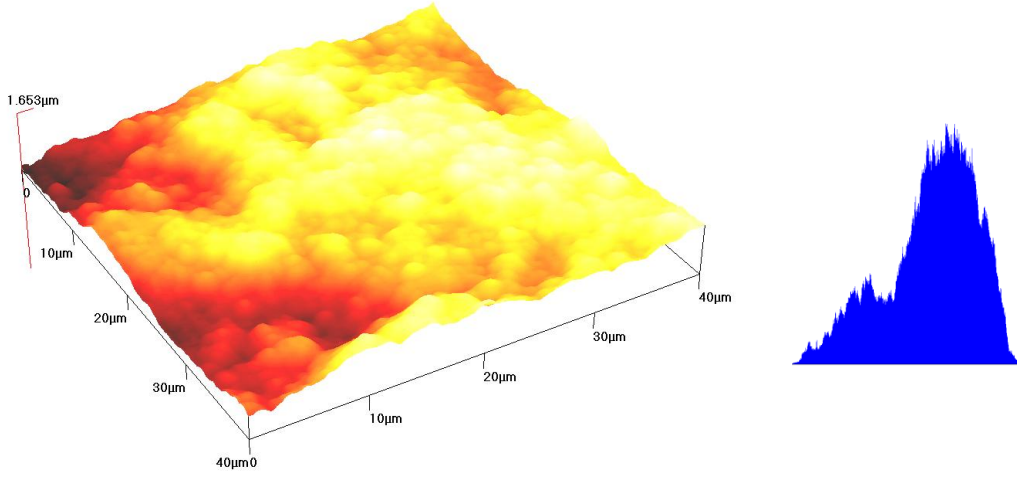
Şekil 6.42’de yüzeyden mesafeye bağlı olarak TiAlN-10-3 numunesinde elementlerin dağılımı verilmektedir.



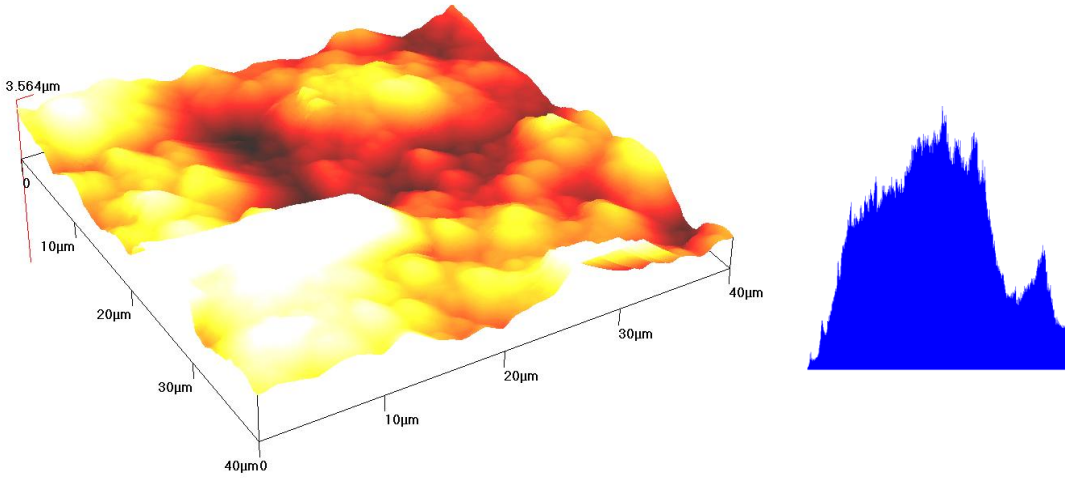
Şekil 6.42. TiAlN-10-3 numunesinde yüzeyden uzaklığa bağlı olarak elementlerin dağılımı

6.5. AFM İncelemeleri

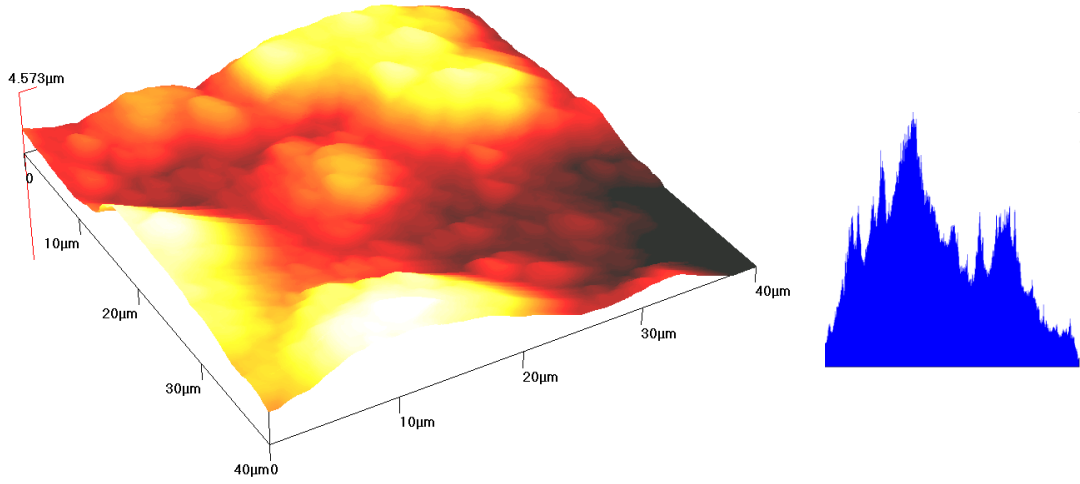
Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüzey topoğrafyaları ile ilgili veriler elde edebilmek amacıyla yapılan AFM çalışmalarında, ortalama yüzey pürüzlülüğü değerinin (R_a) en düşük seviyede nitrürlenmiş çelik malzeme yüzeyinde olduğu gözlenmiştir. TiAlN tabakasında en yüksek R_a değeri %10 Al içeren ortamdan elde edilen yüzeyde tespit edilmiştir. TiN kaplı yüzeyin R_a değeri nitrürlenmiş yüzeyden yüksek olmakla beraber TiAlN kaplanmış yüzeylerle yakın değere sahiptir. Şekil 6.43-6.49’da farklı yüzey özelliklerine sahip çeliklerin AFM görüntüleri ve yüzey yükseklik histogramları verilmektedir.



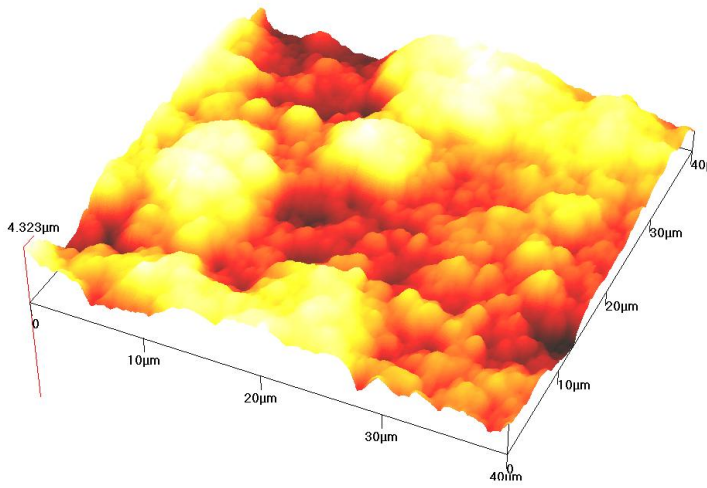
Şekil 6.43. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı



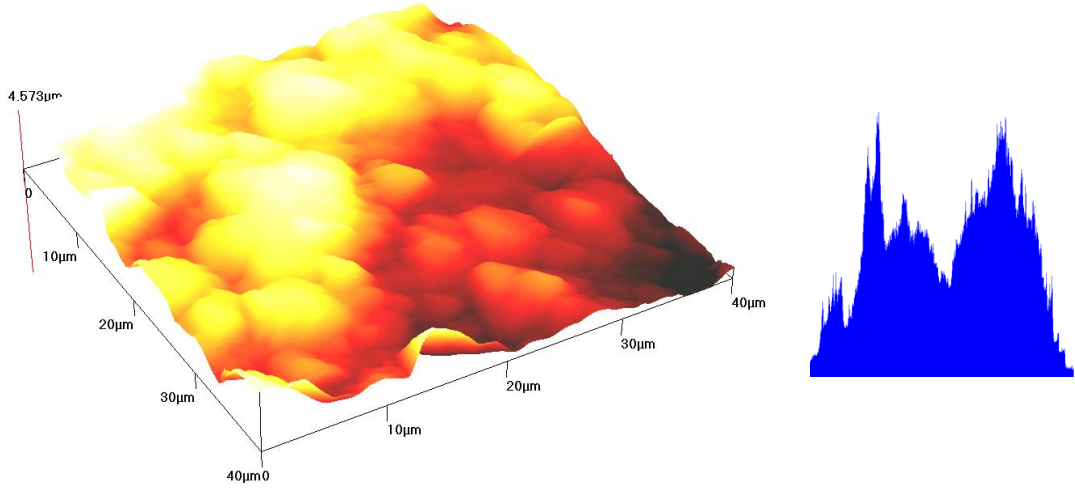
Şekil 6.44. TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı



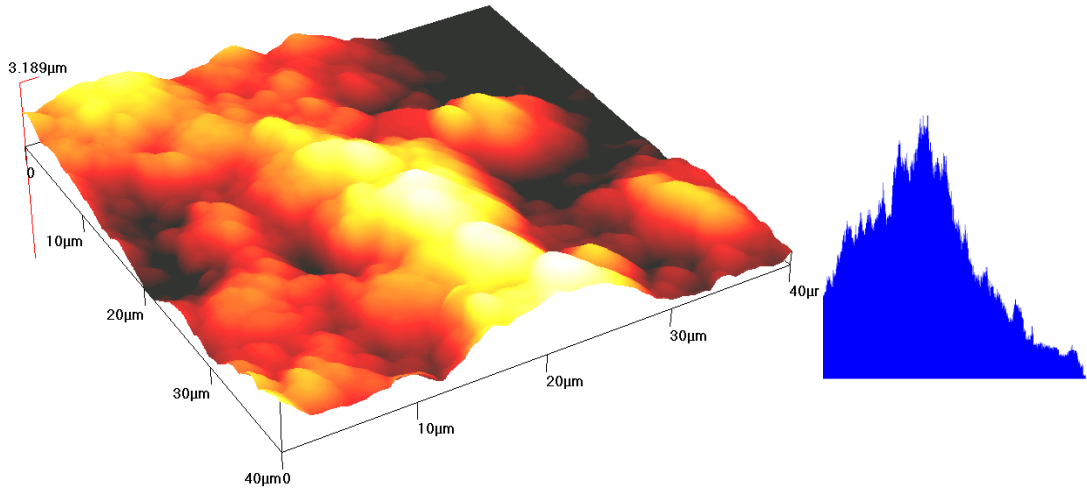
Şekil 6.45. % 1Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı



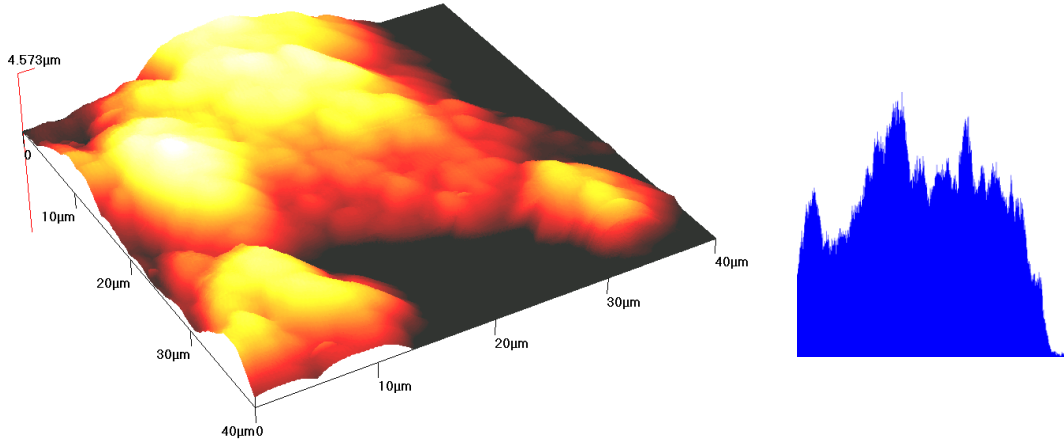
Şekil 6.46. % 3Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı



Şekil 6.47. % 5Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı



Şekil 6.48. % 7Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı

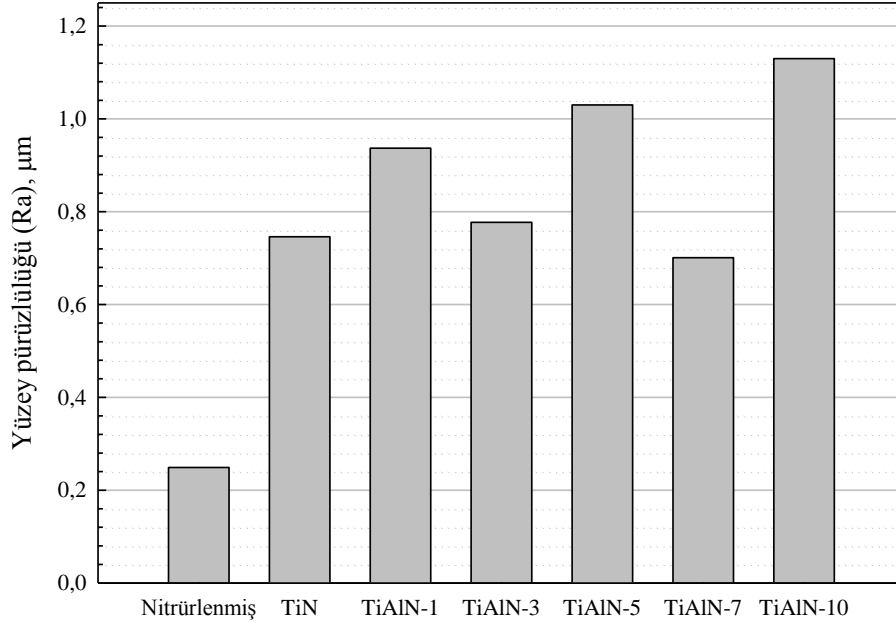


Şekil 6.49. % 10Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin AFM görüntüsü ve yükseklik histogramı

Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve farklı Al oranları içeren ortamlardan elde edilmiş TiAlN kaplama tabakalarının $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 'lik alanlarının taranması sonucu elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri Tablo 6.4 ve Şekil 6.50'de verilmektedir.

Tablo 6.4. Nitrürlenmiş, TiN ve farklı Al oranlarında TiAlN kaplanmış çelik yüzeylerinin yüzey pürüzlülüğü değerleri

Yüzey özelliği	Kaplama ortamı Al miktarı, % ağırlık	Ra, μm
Nitrürlenmiş	-	0,249
TiN kaplanmış	-	0,746
TiAlN kaplanmış	1	0,937
	3	0,777
	5	0,83
	7	0,701
	10	1,13



Şekil 6.50. Nitrürlenmiş, TiN ve farklı Al oranlarında TiAlN kaplanmış çelik yüzeylerinin yüzey pürüzlülükleri

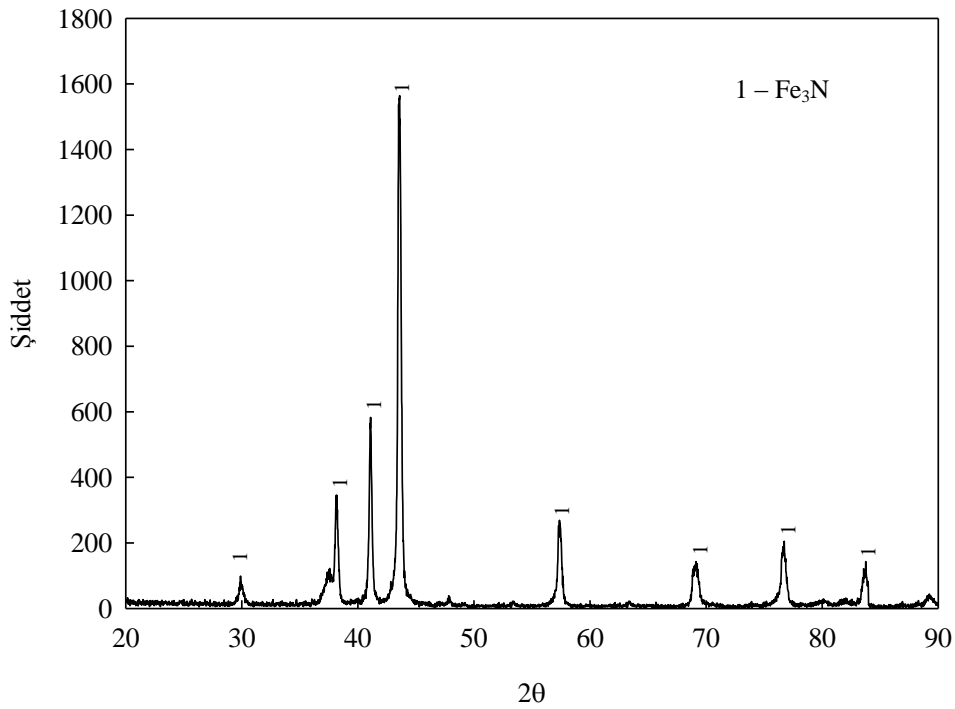
6.6. Faz Analizi

Nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin x-ışını difraksiyon patternleri incelenerek yüzeylerde oluşan fazlar belirlenmiştir. Şekil 6.51-6.57'de farklı yüzey özelliklerine ait çelik malzemenin x-ışını difraksiyon patternleri ve tespit edilmiş olan fazlar verilmektedir.

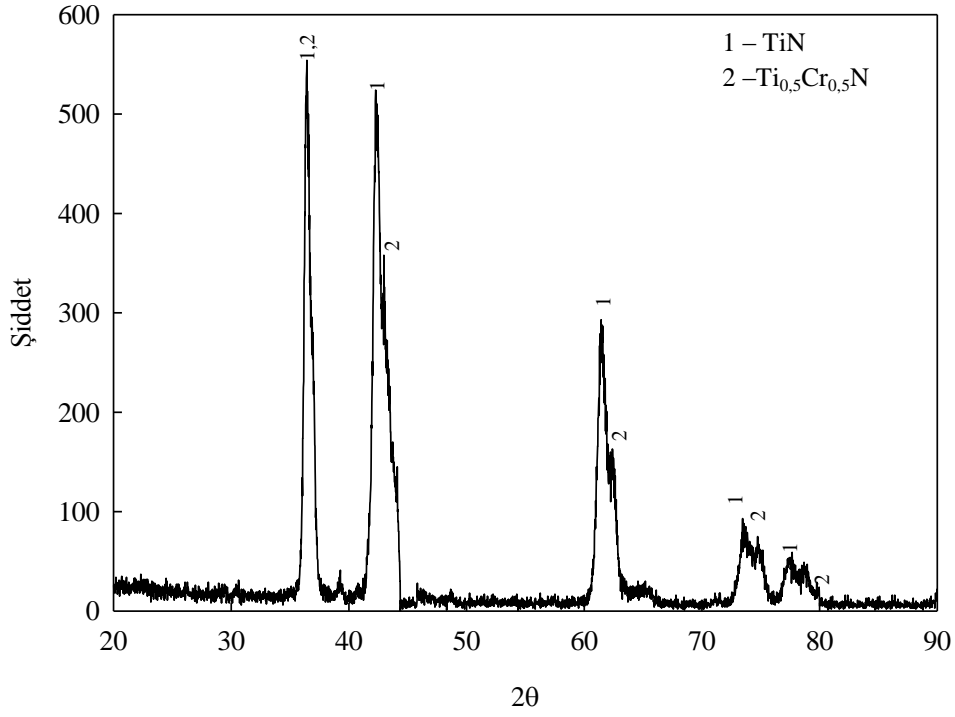
575°C'de 8 saat süre ile gaz nitrüleme yapılmış AISI D2 çeliğinin yüzeyinde Fe_3N fazındaki nitrür tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş çeliğin yüzeyine ağırlıkça % 50 Ti içeren ortamda TRD yöntemiyle titanyumun difüze edilmesi sonucunda TiN fazının oluştuğu görülmektedir. Çelik içerisinde yer alan Cr elementinin yüzeye doğru difüze olması sonucunda TiN ile birlikte $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{N}$ fazının da oluştuğu tespit edilmiştir.

Kaplama ortamına ağırlıkça % 1 Al ilave edilmesi sonucunda kaplama tabakasının TiN ve AlCr_2 fazlarını içeren bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. İlave edilen alüminyum Cr ile bileşik oluşturduğundan $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{N}$ fazının oluşumunu engelleyici

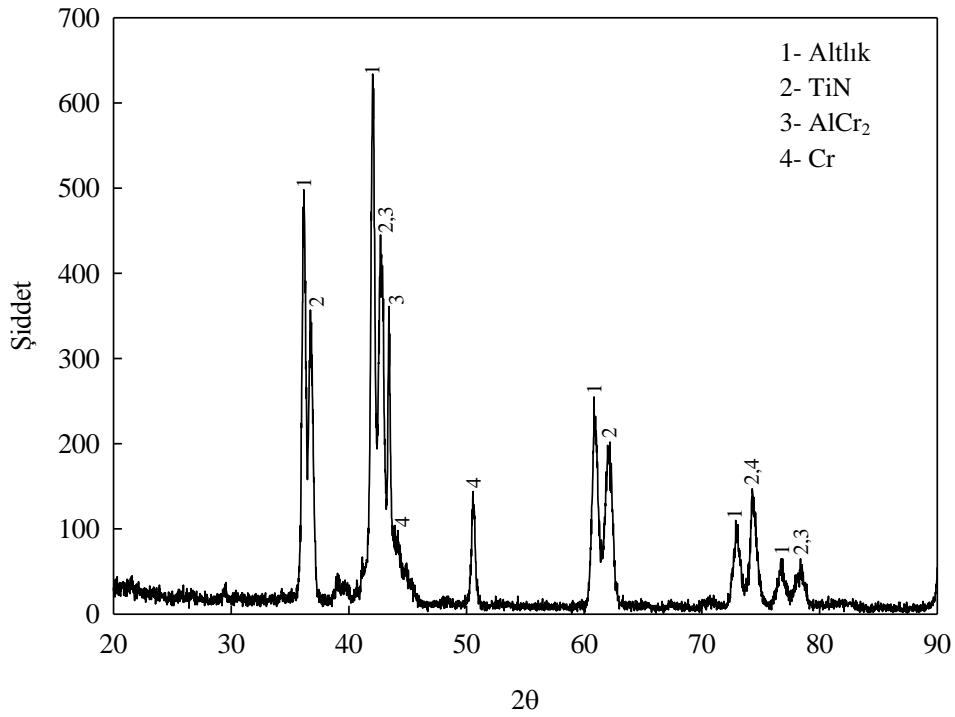
etki göstermiştir. Kaplama ortamındaki Al oranının ağırlıkça % 3'e çıkarılmasıyla TiN ile birlikte Ti_3AlN üçlü fazı da tespit edilmiştir. Kaplama ortamındaki alüminyum oranının ağırlıkça % 5'e çıkarılmasıyla Ti_3AlN fazına ait pikler daha belirginleşmektedir. Al oranının artışına bağlı olarak TiAlN üçlü faz oluşumu artmaktadır. Al oranının ağırlıkça % 7'ye yükseltilmesiyle TiN ve Ti_3AlN fazlarına ilave olarak $Ti_3Al_2N_2$ fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça % 10 Al içeren kaplama ortamından elde edilmiş TiAlN tabakasında TiN, Ti_3AlN ve AlN fazlarına ait piklerin bulunduğu görülmektedir. % 10 Al içeren ortamdan elde edilmiş olan kaplama tabakasında sertlik değerinde düşme meydana gelmesinin, literatürde de ifade edildiği gibi [68], TiAlN üçlü fazlarına oranla düşük sertliğe sahip olan AlN fazının bulunmasından kaynaklanmaktadır.



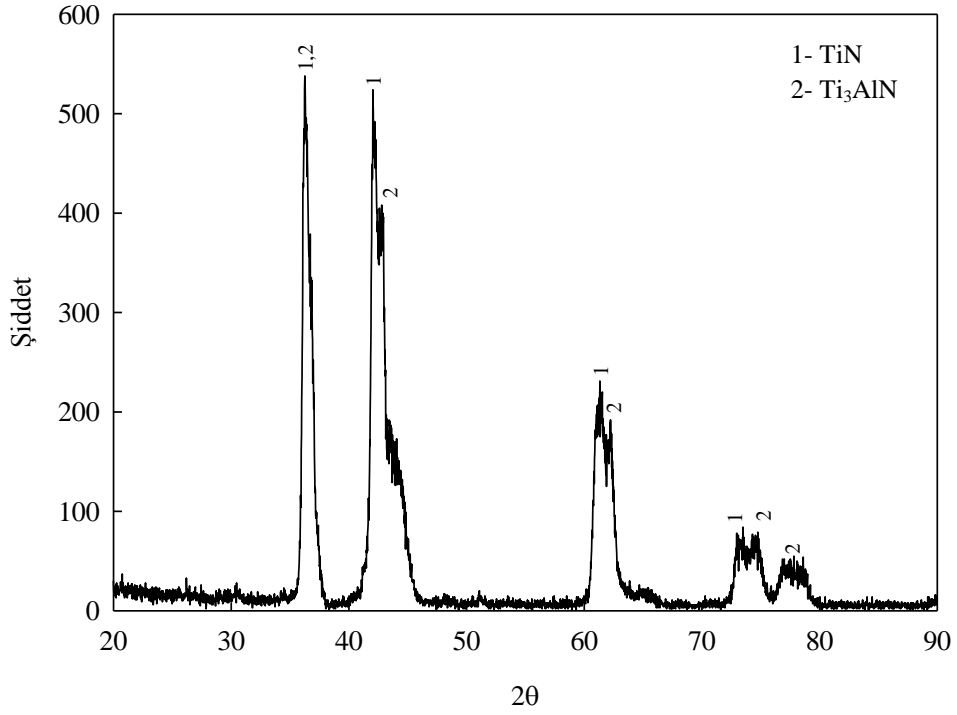
Şekil 6.51. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patternini ve tespit edilen fazlar



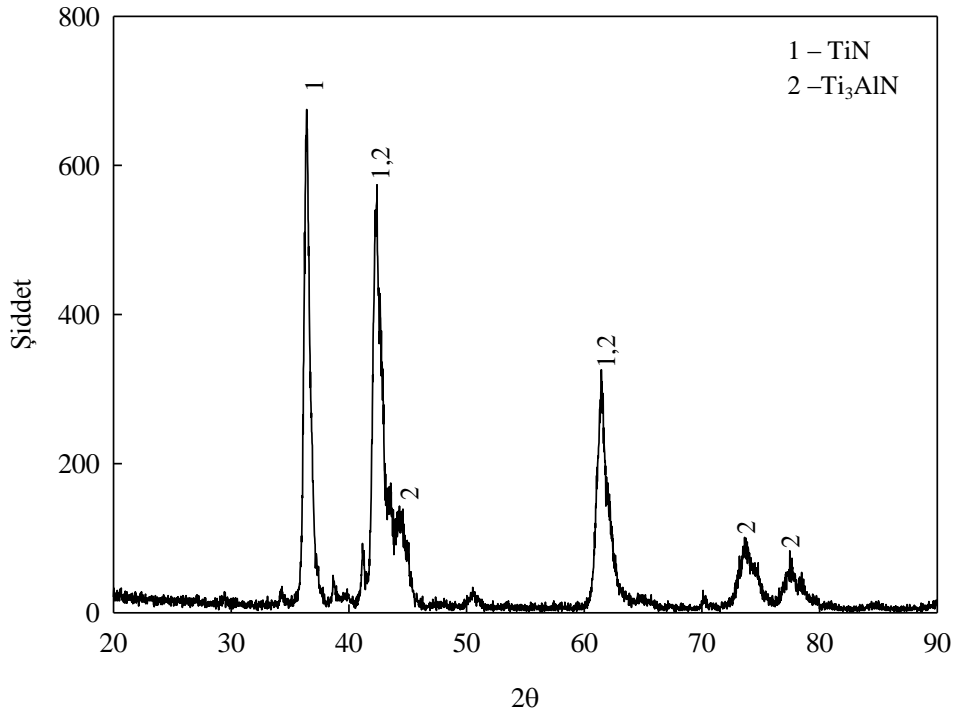
Şekil 6.52. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar



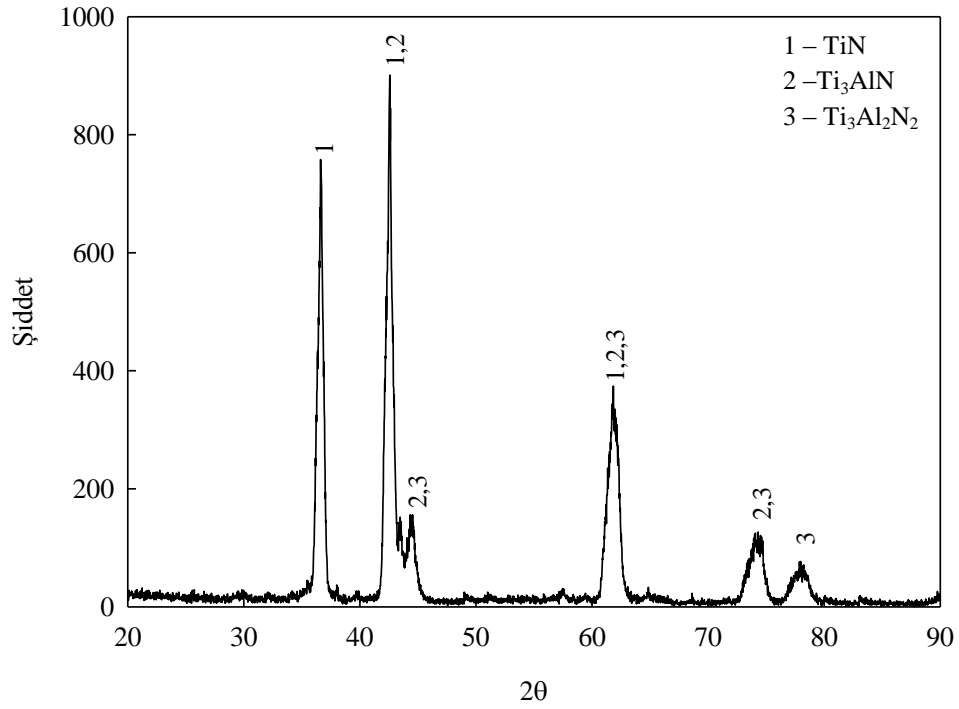
Şekil 6.53. % 1 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar



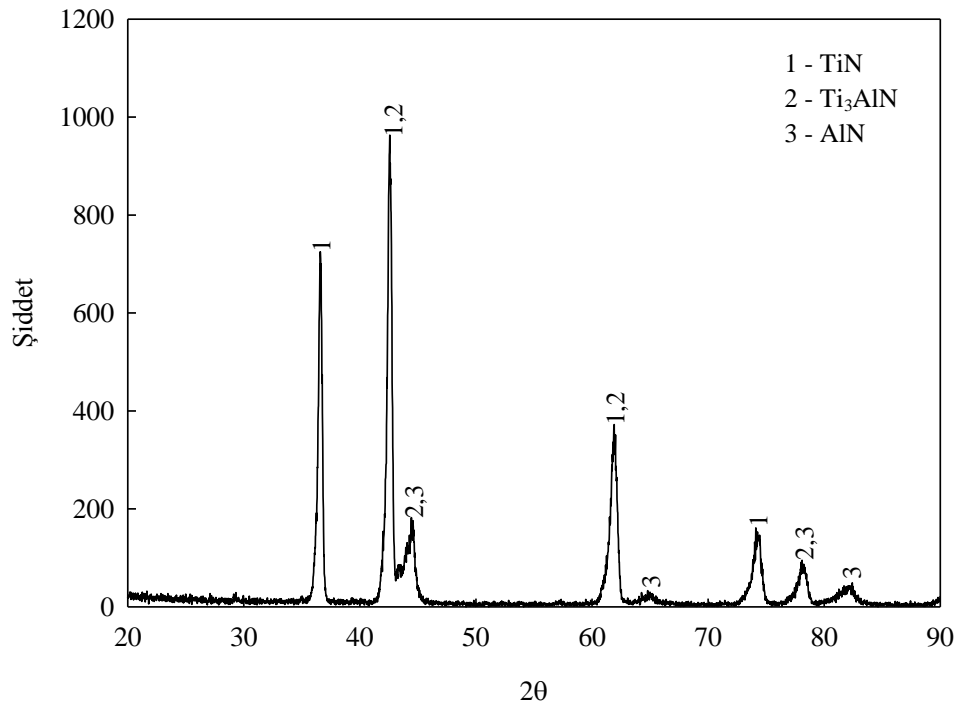
Şekil 6.54. % 3 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar



Şekil 6.55. % 5 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar



Şekil 6.56. % 7 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar



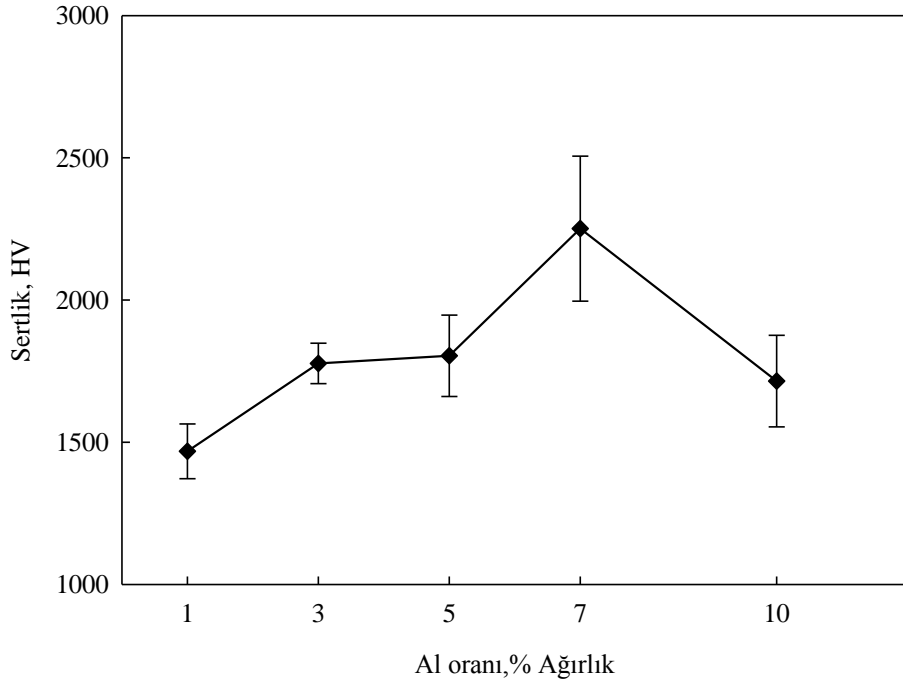
Şekil 6.57. % 10 Al içeren ortamda TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışını difraksiyon patterni ve tespit edilen fazlar

6.7. Sertlik Ölçümleri

Nitrülenmiş, TiN kaplanmış ve farklı oranlarda Al ilavesi yapılan kaplama ortamlarında TiAlN kaplanmış çeliklerin sertlik ölçümleri Vickers indentasyon tekniği ile yapılmış olup sertlik değerleri Tablo 6.5’de verilmektedir. TiAlN kaplamaların sertlik değerleri kaplama bileşiminde yer alan Al oranına göre değişmektedir. En düşük sertlik 1468 ± 96 HV değeri ile % 1 Al içeren ortamda kaplanan numuneden elde edilirken, en yüksek sertlik değeri 2251 ± 255 HV değeri % 7 Al içeren ortamda kaplanan numunede tespit edilmiştir. Artan Al miktarı ile sertlik artışı literatürde benzer çalışmalarla [71,72,101,104-108] paralellik göstermektedir. % 10 Al ilave edilen ortamda yapılan kaplamanın sertliğindeki düşüşün mikroyapı incelemelerinde de belirtildiği üzere kaplama tabakasının dış kısmında oluşan yüksek Al içerikli tabakadan kaynaklanmaktadır. Şekil 6.58’de 1000°C ’de 2 saat süreyle çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabakalarının Al oranlarına bağlı olarak sertlik değerlerinin değişimi verilmektedir.

Tablo 6.5. Farklı işlemler sonucunda çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların kalınlık değerleri

İşlem	Al oranı, % ağırlık	Sertlik, $\text{HV}_{0,005}$
Nitrülenmiş AISI D2	-	920 ± 20
TiN Kaplanmış AISI D2	-	1450 ± 30
TiAlN Kaplanmış AISI D2	1	1468 ± 96
	3	1777 ± 71
	5	1804 ± 143
	7	2251 ± 255
	10	1715 ± 161

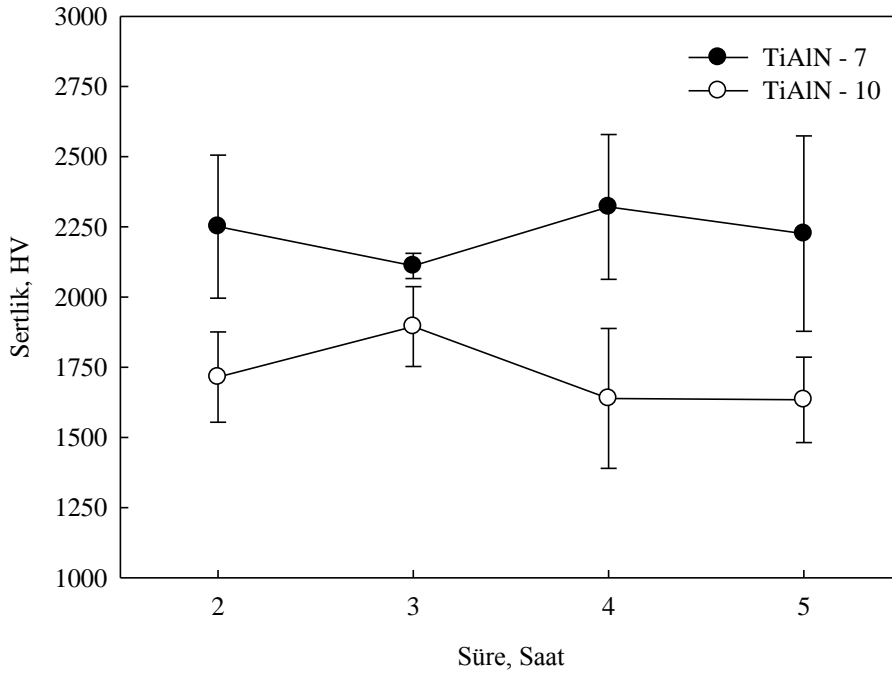


Şekil 6.58. 1000°C'de 2 saat süreyle çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabaka sertliğinin Al oranına bağlı olarak değişimi

Tablo 6.6'daki %7 ve %10 Al içeren kaplama ortamlarında farklı sürelerde oluşturulmuş TiAlN tabakalarının sertlik değerleri incelendiğinde süre uzamasının sertlik değerleri üzerinde fazla bir etki oluşturmadığı görülmektedir. Şekil 6.59'da TiAlN-7 ve TiAlN-10 tabakalarının süreye bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişimi gösterilmektedir.

Tablo 6.6. TiAlN-7 ve TiAlN-10 numunelerinin değişen kaplama sürelerine göre tabakaların mikro sertlik değerleri

Numune	Kaplama süresi, saat	Sertlik Değeri, HV
TiAlN-7	2	2251 ± 255
	3	2111 ± 45
	4	2321 ± 258
	5	2226 ± 348
TiAlN-10	2	1715 ± 161
	3	1895 ± 142
	4	1639 ± 249
	5	1634 ± 152



Şekil 6.59. TiAlN-7 ve TiAlN-10 tabakalarının süreye bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişim

6.8. Aşınma Özellikleri

Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olan tribometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneyler Ball-on-Disk metoduyla 10.5mm çapında Si_3N_4 bilyeler kullanılarak 0,1 m/s, 0,3 m/s ve 0,5m/s hızlarda, 2,5N, 5N ve 10N yük altında 200m mesafede gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyindeki sürtünme katsayıları tribometre cihazına bağlı yük sensörleri ile bilgisayar ortamında elde edilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda oluşan aşınma izlerinin mikro yapıları incelenerek aşınma izlerinin ölçümleri optik mikroskopun bünyesinde bulunan optik mikrometre ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aşınan numunelerin SEM ve elementel analiz incelemeleri yapılmıştır. Aşınma parametreleri Tablo 6.7’de verilmektedir. Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin aşınma deneyi sonuçları Tablo 6.8-6.11’de verilmektedir.

Tablo 6.7. Aşınma test parametreleri

Parametreler	Seçilen değerler
Uygulanan yük (N)	2,5; 5; 10
Hız (m/s)	0,1; 0,3; 0,5
Ortam	Açık atmosfer
Sıcaklık (°C)	21 ± 3°C
Rutubet (%)	% 65 ± 5
Kayma mesafesi (m)	200
Aşındırıcı bilye	Si ₃ N ₄
Aşındırıcı bilye çapı (mm)	10,5

Tablo 6.8. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları

Numune	Hız (m/s)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı	Aşınma hızı x10 ⁻⁵ (mm ³ /m)	Spesifik aşınma hızı x10 ⁻⁵ (mm ³ /Nm)
Kapanmamış çelik	0,1	2,5	0,845	12,844	7,709
		5	0,942	14,274	
		10	0,6	67,098	
	0,3	2,5	0,862	21,318	30,533
		5	0,92	47,179	
		10	0,867	240,224	
	0,5	2,5	0,84	43,263	43,140
		5	0,784	105,161	
		10	0,83	357,624	

Tablo 6.9. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları

Numune	Hız (m/s)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı	Aşınma hızı x10 ⁻⁵ (mm ³ /m)	Spesifik aşınma hızı x10 ⁻⁵ (mm ³ /Nm)
Nitrürlenmiş çelik	0,1	2,5	0,848	13,193	6,001
		5	0,780	35,388	
		10	0,795	59,644	
	0,3	2,5	0,939	29,408	5,503
		5	0,916	62,452	
		10	0,732	74,543	
	0,5	2,5	0,664	40,529	8,188
		5	0,749	103,854	
		10	0,760	110,515	

Tablo 6.10. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları

Numune	Hız (m/s)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı	Aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /m)	Spesifik aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /Nm)
TiN Kaplanmış çelik	0,1	2,5	0,110	1,955	2,148
		5	0,141	7,235	
		10	0,116	18,047	
	0,3	2,5	0,203	8,451	0,982
		5	0,132	13,724	
		10	0,136	16,386	
	0,5	2,5	0,117	21,477	0,932
		5	0,291	24,387	
		10	0,390	28,589	

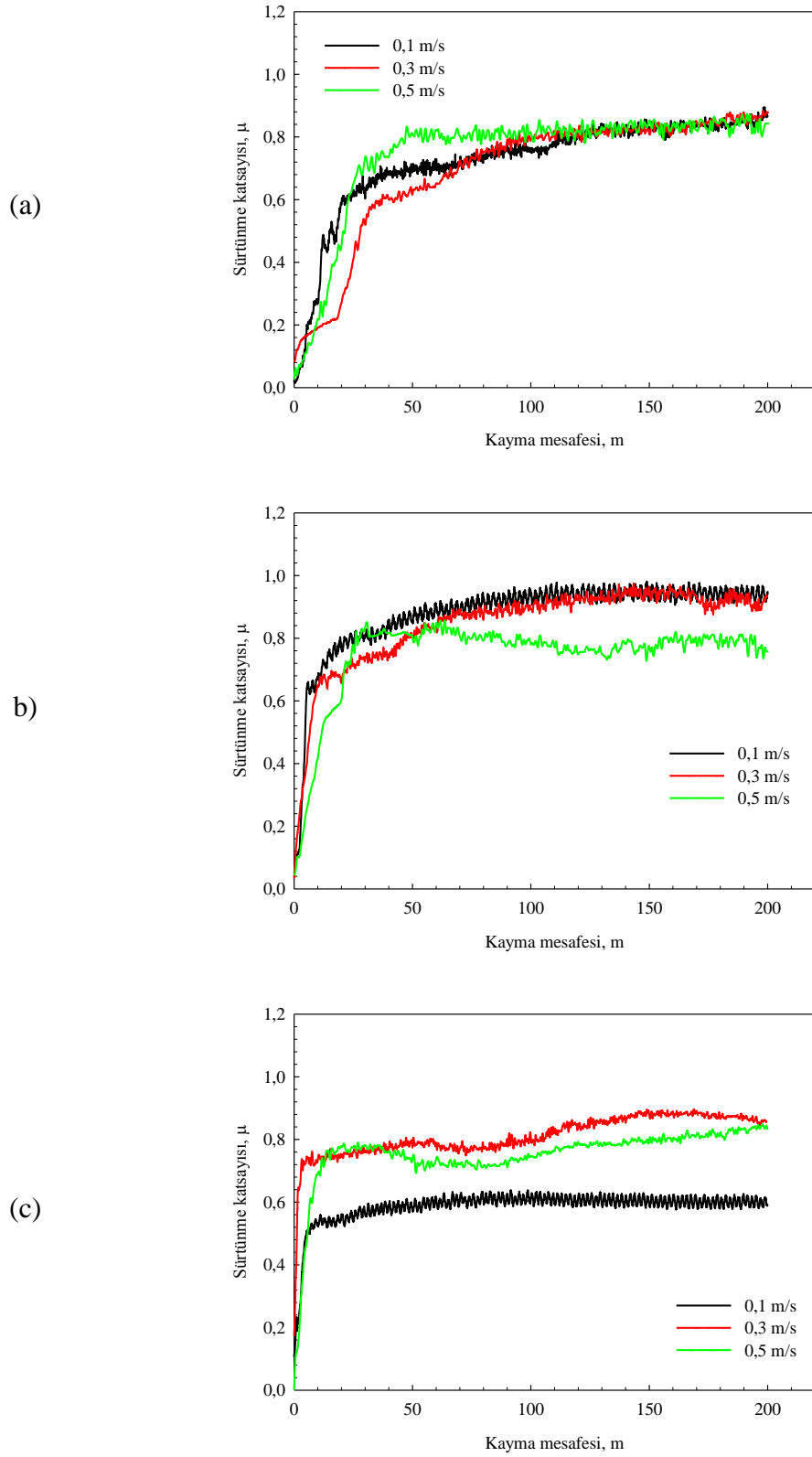
Tablo 6.11. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı hız ve yüklerdeki aşınma deneyi sonuçları

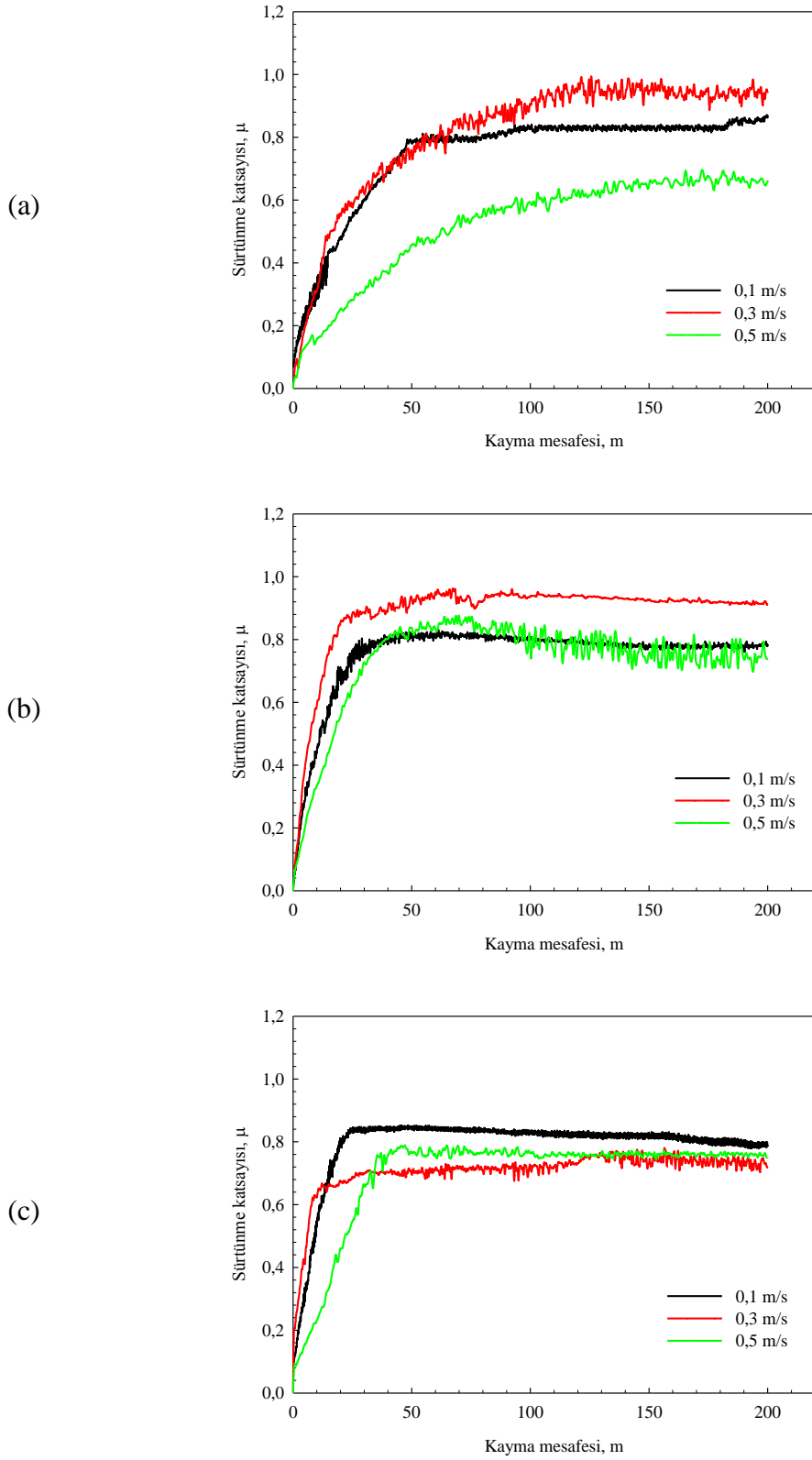
Numune	Hız (m/s)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı	Aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /m)	Spesifik aşınma hızı $\times 10^{-5}$ (mm ³ /Nm)
TiAlN Kaplanmış çelik	0,1	2,5	0,1	6,23	3,796
		5	0,149	10,2	
		10	0,136	33,6	
	0,3	2,5	0,135	13,1	2,028
		5	0,175	24,1	
		10	0,163	29,5	
	0,5	2,5	0,155	20,9	1,717
		5	0,301	26,3	
		10	0,461	34	

Şekil 6.60-6.63'de aşınma deneylerinde kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayılarının değişimi görülmektedir. TiN ve TiAlN kaplanmış çelik yüzeylerin aşınma ile ilgili değerleri kaplanmamış ve nitrülenmiş numunelere oranla dikkate değer farklılıklar içerdiği görülmektedir. TiN ve TiAlN kaplanmış yüzeylerin sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerleri her yük ve hızda kaplanmamış ve nitrülenmiş çelik yüzeylerden düşük seviyelerde yer almaktadır.

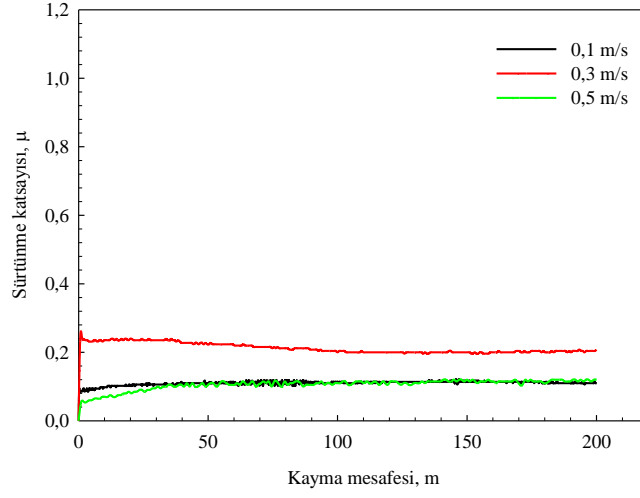
Aşınma deneyleri sonucunda uygulanan yük ve hız değerlerine bağlı olarak elde edilen sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış çelikte 0,6 ile 0,942 arasında

değişirken nitrülenmiş çelikte 0,664 ile 0,939 aralığındadır. Kaplanmamış ve nitrülenmiş çeliklerin aşındırılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri büyük oranda benzerlik göstermektedir. TiN kaplanmış çeliğe ait sürtünme katsayısı değerleri 0,11 ile 0,39 arasında yer alırken TiAlN kaplanmış çeliğin aşındırılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 0,1 ile 0,461 arasında değişmektedir. TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin sürtünme katsayısı değerleri birbirlerine yakın olmakla birlikte kaplanmamış ve nitrülenmiş çelik malzemelere oranlar çok düşük seviyelerde kalmaktadır. TiN kaplanmış numunelerden elde edilen sürtünme katsayısı değerleri TiAlN kaplanmış numunelerden elde edilen değerlerden az miktarda da olsa düşük değerlere sahip olması literatürde belirtilen TiAlN içerisinde bulunan alüminyum oranı yükseldikçe kaplamanın sertliğinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır [64,71,109] ifadesiyle paralel olarak bu farkın TiAlN kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün sürtünme katsayısına yansımalarının bir sonucudur.

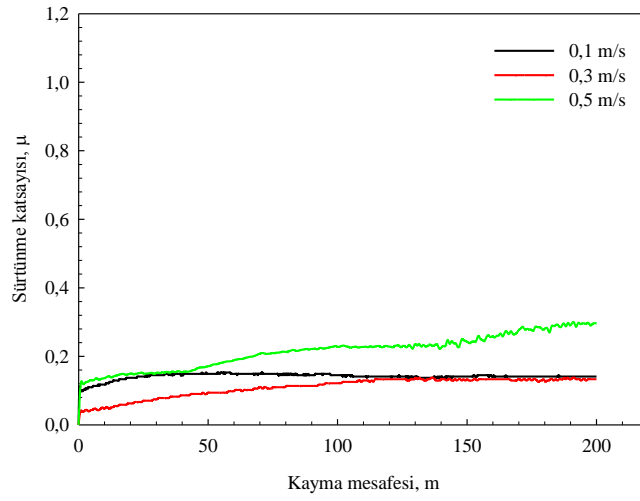




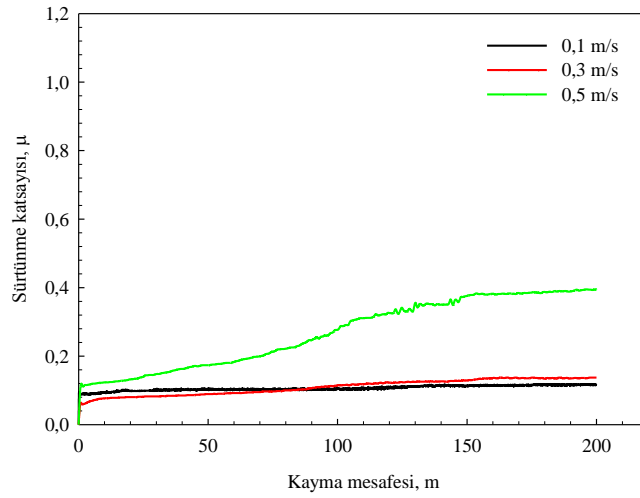
(a)



(b)

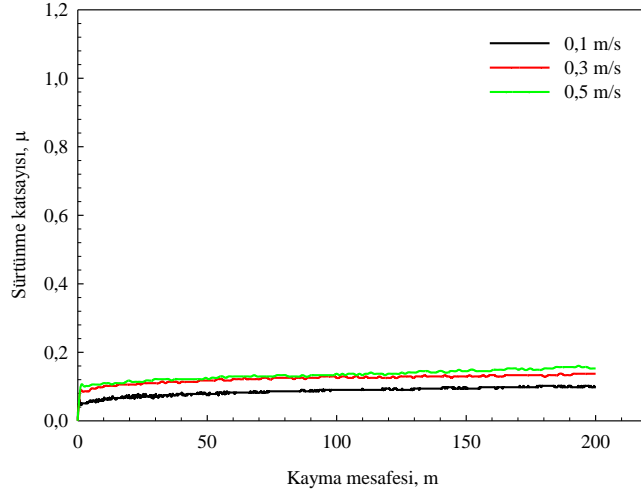


(c)

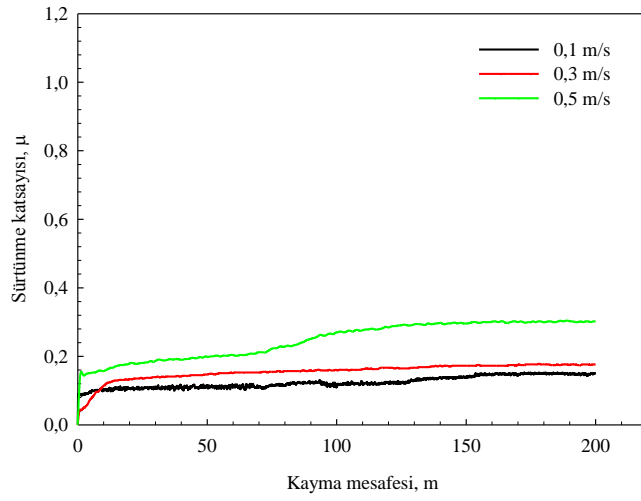


Şekil 6.62. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Si_3N_4 bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi

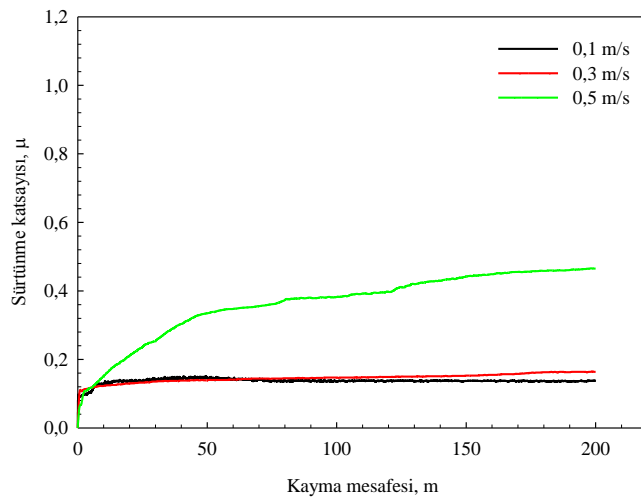
(a)



(b)

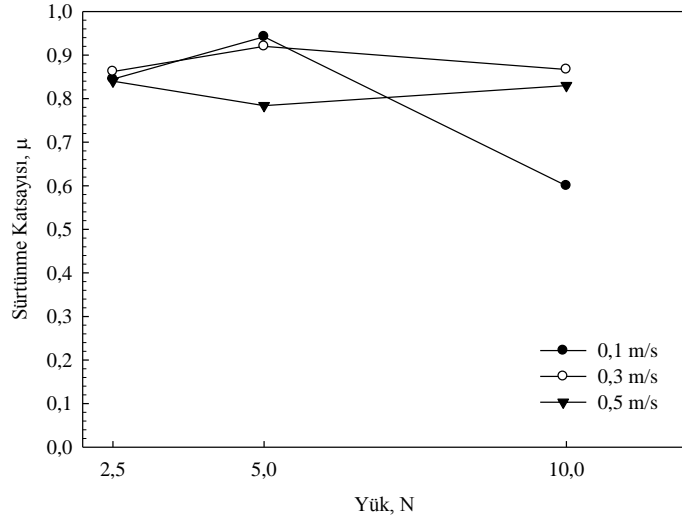


(c)

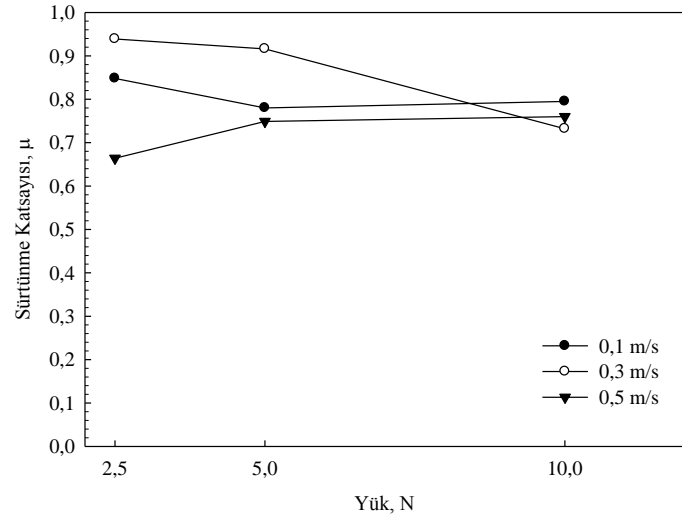


Şekil 6.63. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Si_3N_4 bilye ile a) 2.5N, b) 5N ve c) 10N yük altında farklı hızlarda aşındırılması sonucunda sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi

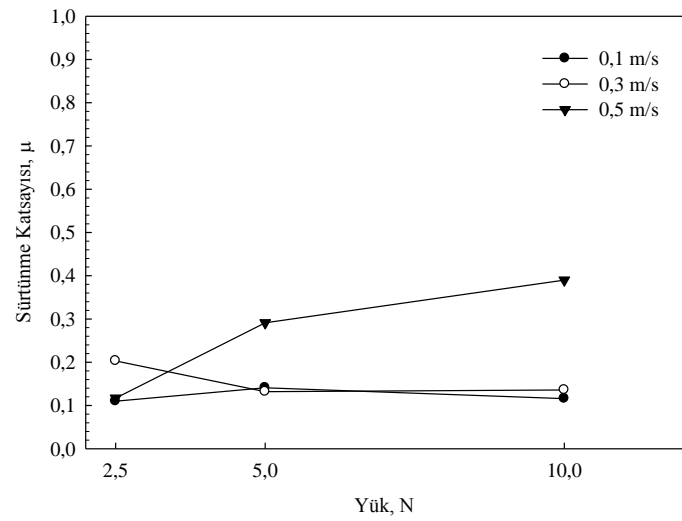
(a)



(b)

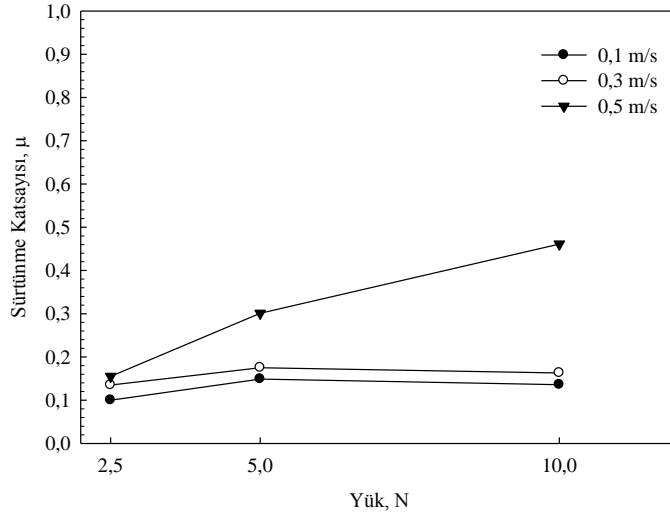


(c)



Şekil 6.64. Si_3N_4 bilye ile farklı hızlarda aşındırılmış a) kaplanmamış, b) nitrülenmiş, c) TiN kaplanmış ve d) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüklere bağlı olarak sürtünme katsayıları

(d)



Şekil 6.64. Devam

Şekil 6.64'de farklı yüzey özelliklerine sahip ve Si_3N_4 bilye ile farklı hızlarda aşındırılmış numunelerin sürtünme katsayılarının değişimleri aşınma yüklerine bağlı olarak verilmektedir.

Kaplanmamış çelik yüzeyinde 0,1m/s hız da 2,5N yük ile yapılan aşındırma işleminden elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,845 iken aynı hızda yükün 2 kat artırılarak 5N'a çıkarılmasıyla % 11,5'lik artışla 0,942 olmaktadır. Yükün artırılmasına bağlı olarak beklenen bir artış görülmüştür. Ancak yük 4 kat artırılarak 10N'a çıkarıldığında sürtünme katsayısı % 29'luk düşüşle 0,6'ya gerilemektedir. Buradaki düşüşün sebebinin yüksek aşınmaya bağlı olarak oluşan aşınma ürünlerinin yağlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s'de 10 N yük altında aşındırılmasında elde edilen aşınma hızı değerinin aynı hızdaki 2,5N ve 5N'a göre yüksek olması bu düşüncüyü desteklemektedir. Hızın 3 kat artırılarak 0,3 m/s'ye yükseltilmesiyle 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,862 dir. Aynı hızda yükün değeri 2 kat artışıyla 5N yapılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değeri % 6,7'lik bir artışla 0,92 olmuştur. Yükün artırılmasına bağlı olarak sürtünme katsayısındaki artış 0,1m/s'deki değere oranla daha düşük seviyede kalmıştır. Yük değerinin 4 katlık artışla 10N yapılmasıyla % 0,5 artışla sürtünme katsayısı değeri 0,867 olmuştur. Bu yük ve hızda oluşan aşınma hızı değeri aynı hızdaki 2,5N yük altında elde edilen aşınma hızına

oranla çok yüksek seviyededir. Bu nedenle 10N yük altında aşınma ürünlerinin yağlayıcı etkisinin bu hız içinde geçerli olduğu söylenebilir. 0,5m/s hızda 2,5 N yük altında oluşan sürtünme katsayısı değeri 0,84 iken 5 ve 10N'luk yükler altında elde edilen değerler sırasıyla %6,7 ve % 1,2 oranlarındaki düşüşle 0,784 ve 0,83 olmuştur. Yükün artışına bağlı olarak sürtünme katsayılarının artışları düşük seviyelerde olmasına rağmen aşınma hızlarındaki büyük farklılıklar aşınma ürünlerinin bu deney şartlarında çok daha fazla etkili olduğunu göstermektedir.

Yüzeyleri nitrürlenmiş çelik numunenin 0,1m/s'de 2,5N yük altında aşındırılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,848'dir. Aşınma yükünün 2 ve 4 kat artırılarak 5 ve 10N'a çıkarılmasıyla elde edilen sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla % 8 ve % 6,2'lik düşüşlerle 0,78 ve 0,795'dir. Aynı hızda yük artışına bağlı olarak aşınma hızları da artış göstermektedir. Bu nedenle artan yüke rağmen sürtünme katsayılarının düşmesinin aşınma ürünlerinin etkisiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Hız değerinin 3 kat artırılarak 0,3m/s'ye yükseltilmesiyle 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,939'dur. Yükün 2 ve 4 kat artırılarak 5 ve 10N'a çıkarılmasıyla elde edilen sürtünme katsayısı değerleri aynı hız değerine göre sırasıyla % 7,5 ve % 22'lik düşüşlerle 0,916 ve 0,795 değerlerine ulaşmıştır. İlk hız değerine göre aşınma hızının 5 kat artırılarak 0,5m/s çıkartılmasıyla 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,664 olarak elde edilmiştir. Aynı hız değerinde 5 ve 10N yük değerlerinde sırasıyla % 12,8 ve 14,5 lik artışlarla sürtünme katsayıları 0,749 ve 0,76 olarak belirlenmiştir.

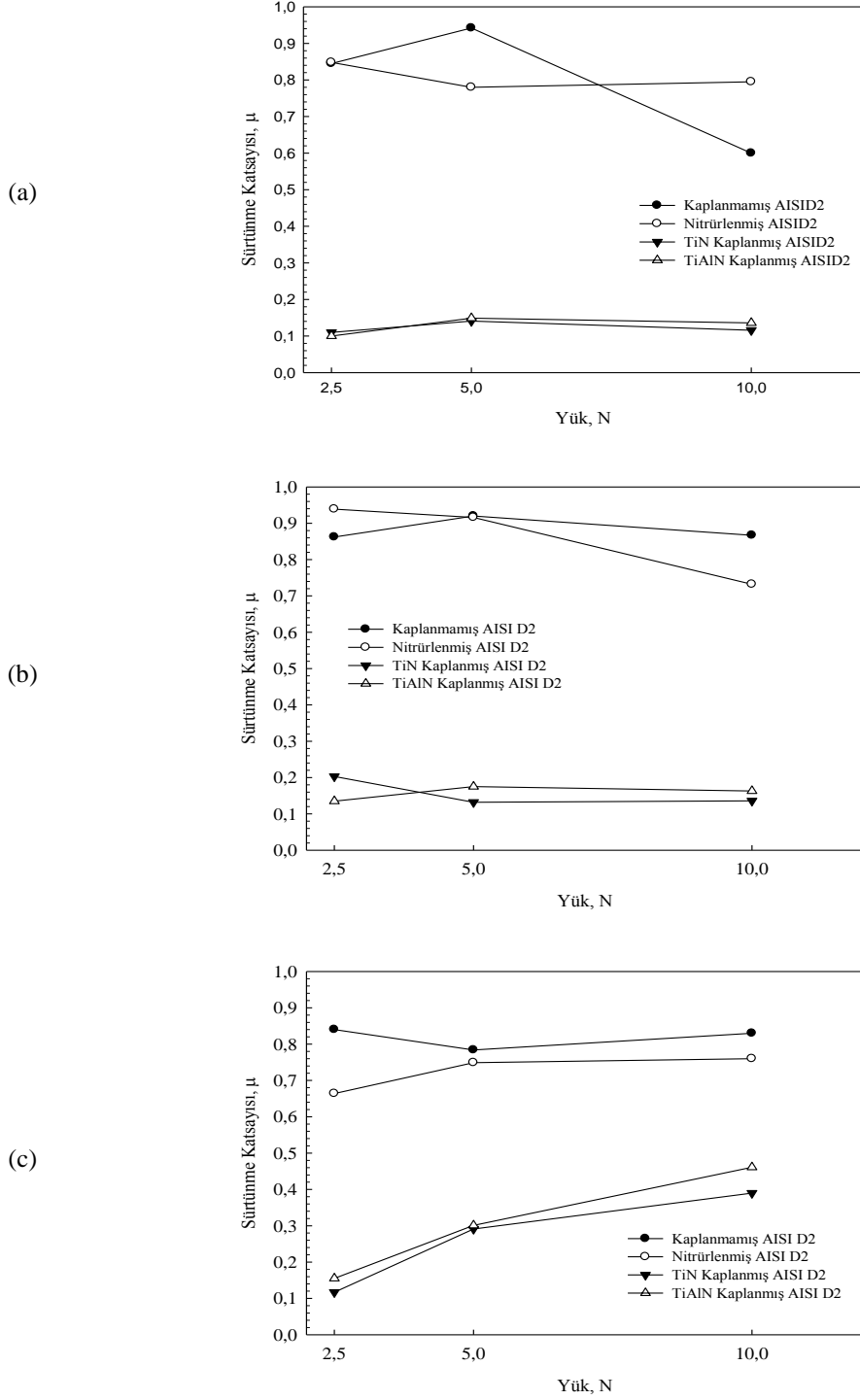
TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda ve 2,5N yük altındaki sürtünme katsayısı değeri 0,11dir. Aynı hız değerinde yükün 5 ve 10N'a yükseltilmesi sonucunda ilk değere göre sırasıyla % 28,18 ve % 5,45'lik artışlarla sürtünme katsayıları 0,141 ve 0,116 olmuştur. 10N yük altındaki sürtünme katsayısı değeri 2,5N ile yaklaşık seviyede iken 5N'da elde edilen değerden düşüktür. Ancak aşınma hızlarında yük artışına bağlı olarak lineer şekilde artış görüldüğünden buradaki durumun aşınma ürünlerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Hız değerinin 0,3m/s'ye yükseltilmesiyle 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,203'tür. Yükün 5 ve 10N'a yükseltilmesiyle sırasıyla, % 35 ve % 33'lük düşüşlerle 0,132 ve 0,136 değerleri oluşmuştur. Hızın yükseltilmeye devam edilerek 0,5m/s'ye

yükseltilmesi sonucunda 2,5N'da elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,117'dir. Aynı aşınma hızında yük değerinin 2 ve 4 kat arttırılarak 5 ve 10N da elde edilen değerler % 148 ve % 233 lük artışlarla 0,291 ve 0,39'dur. TiN kaplanmış çelik için yükün değiştirilmesinin sürtünme katsayısına en fazla etki sağladığı hız değeri 0,5m/s'dir. Ancak bu değişim aşınma hızına aynı şekilde yansımamıştır. Literatürde [47] TiN için 0,2-0,4 arasında verilen sürtünme katsayısı değerleri 0,5m/s hızda ve 10 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneylerinde elde edilmiştir.

TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda ve 2,5N yük altındaki sürtünme katsayısı değeri 0,1'dir. Aynı hız değerinde yükün 5 ve 10N'a yükseltilmesi sonucunda ilk değere göre sırasıyla % 49 ve % 36'lık artışlarla sürtünme katsayıları 0,149 ve 0,136 olmuştur. Hız değerinin 3 kat arttırılarak 0,3m/s'ye yükseltilmesiyle 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,135'dir. Aynı hızda yükün 5 ve 10N olarak uygulanması sonucunda sırasıyla % 29,6 ve % 20,7'lik artışlarla sürtünme katsayısı değerleri 0,175 ve 0,163 olmuştur. İlk hız değerine göre 5 kat yüksek olan 0,5m/s'de 2,5N yük altında elde edilen sürtünme katsayısı değeri 0,155'dir. Aynı hız değeri için yükün 2 ve 4 kat arttırılarak 5 ve 10N yük altında elde edilen değerler % 94,2 ve % 197'lik artışlarla 0,01 ve 0,461'dir. TiN kaplanmış çeliklerde olduğu gibi TiAlN kaplı çeliklerde de aynı hız değerinde yük değişiminin sürtünme katsayısı artışına en fazla etkisi bu hız değerinde görülmektedir. TiAlN ile ilgili literatürde yer alan aşınma çalışmalarında [64,110] sürtünme katsayısı değerleri 0,3-0,6 arasında olup 0,5m/s aşınma hızında 5 ve 10N yük altında yapılan aşınma sonuçları ile uyum göstermektedir.

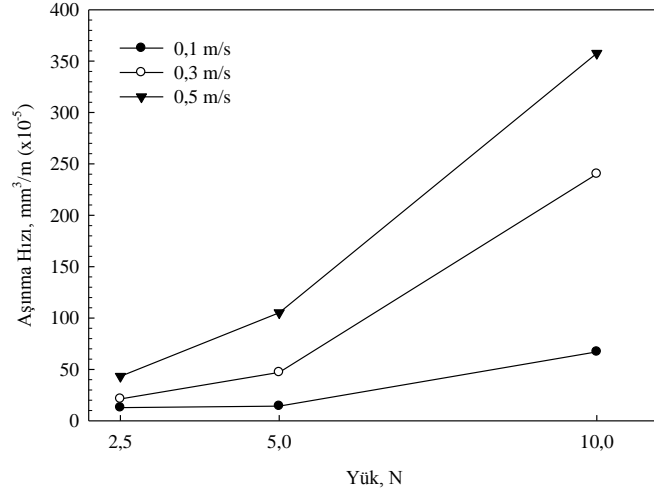
Kaplanmamış çeliğinin farklı hız ve yüklerde elde edilen sürtünme katsayısı değerleri TiAlN kaplanmış çeliğe oranla yüksek seviyelerdedir. 0,1m/s'de 2,5, 5 ve 10N yüklerde kaplanmamış çeliğin sürtünme katsayısı değerleri TiAlN kaplanmış çeliğe oranla sırasıyla % 845, % 632 ve % 441 daha yüksektir. 0,3m/s'de aynı yüklere bağlı olarak kaplanmamış çelikte sürtünme katsayısı değerleri % 638, % 525 ve % 531 oranlarında daha yüksektir. Aşınma hızı değerinin 0,5m/s'ye çıkarılmasıyla 2,5, 5 ve 10N değerlerinde kaplanmamış çelik TiAlN kaplanmış çelikten sırasıyla % 541, % 260 ve % 180 oranlarında yüksek sürtünme katsayısı değerlerine sahiptir. Kaplanmamış ve TiAlN kaplanmış çelik arasındaki sürtünme katsayısı değerleri

arasındaki fark aşınma hızının ve yükünün artışına bağlı olarak azalmakla birlikte önemli seviyelerde kalmaya devam etmektedir. Şekil 6.65’de farklı yüzey özelliklerine sahip numunelerin sabit aşınma hızında aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayılarındaki değişim karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

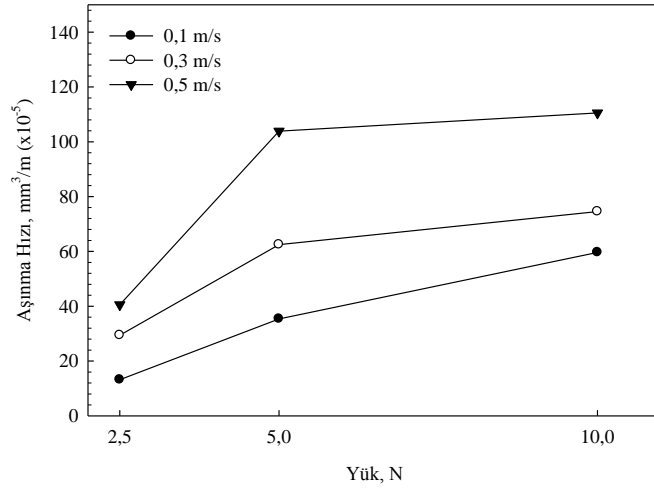


Şekil 6.65. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s hızda farklı yüklerde aşındırılması sonucu oluşan sürtünme katsayıları

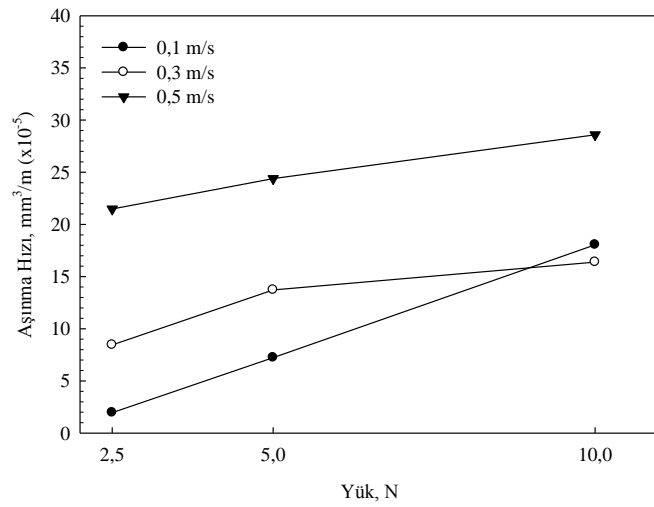
(a)



(b)

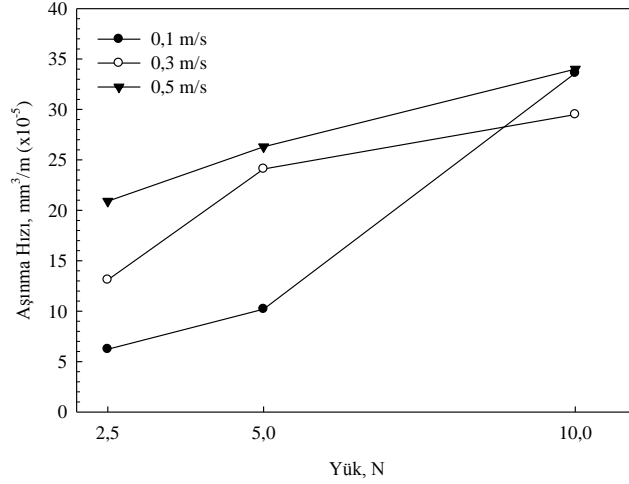


(c)



Şekil 6.66. Si_3N_4 bilye ile farklı hızlarda aşındırılmış a) kaplanmamış, b) nitrürlenmiş, c) TiN kaplanmış ve d) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin yüklerle bağlı olarak aşınma hızları

(d)



Şekil 6.66. Devam

Farklı yüzey özelliklerine sahip çeliklerin aşındırılması sonucu aşınma izi boyunca meydana gelen hacim kaybının kayma mesafesine bölünmesiyle aşınma hızı değeri elde edilmektedir. Şekil 6.66'da farklı hızlarda aşındırılmış kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin yüke bağlı olarak aşınma hızı değerleri verilmektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen aşınma hızı değerlerinin aşındırılan yüzeyin özelliklerine, aşınma hız ve yüküne bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

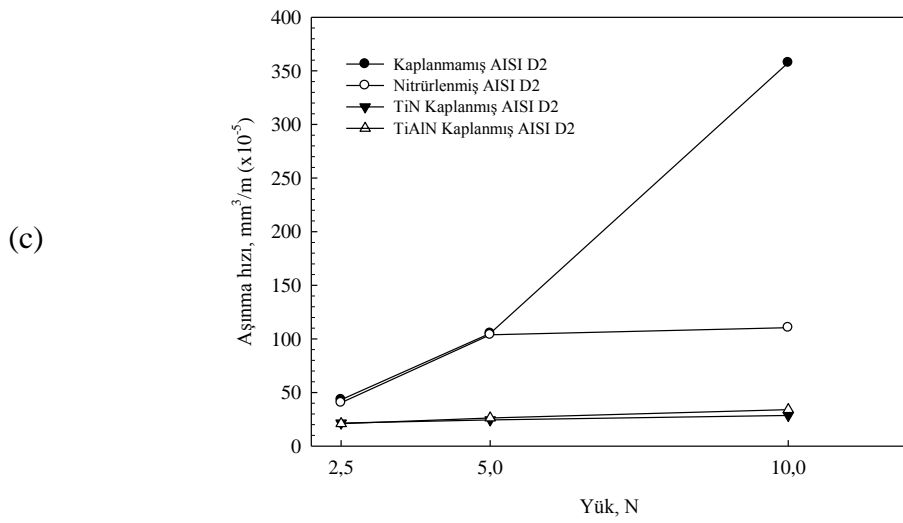
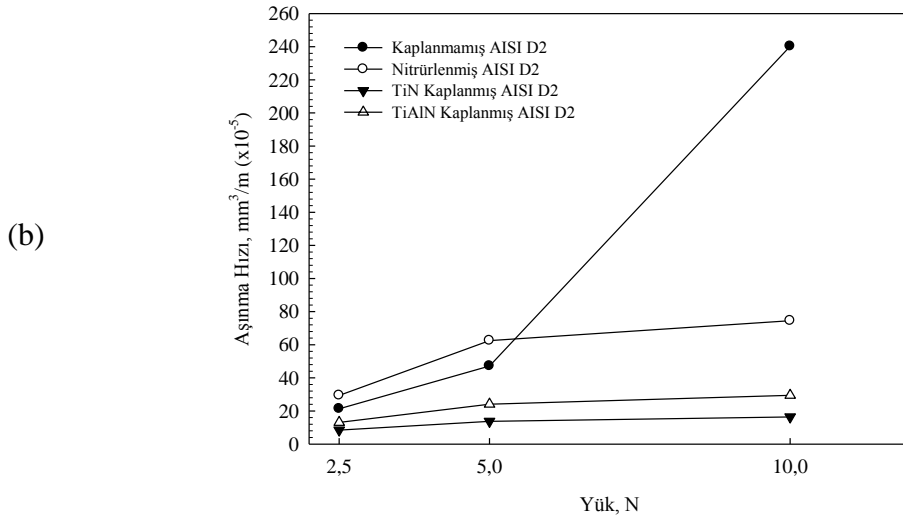
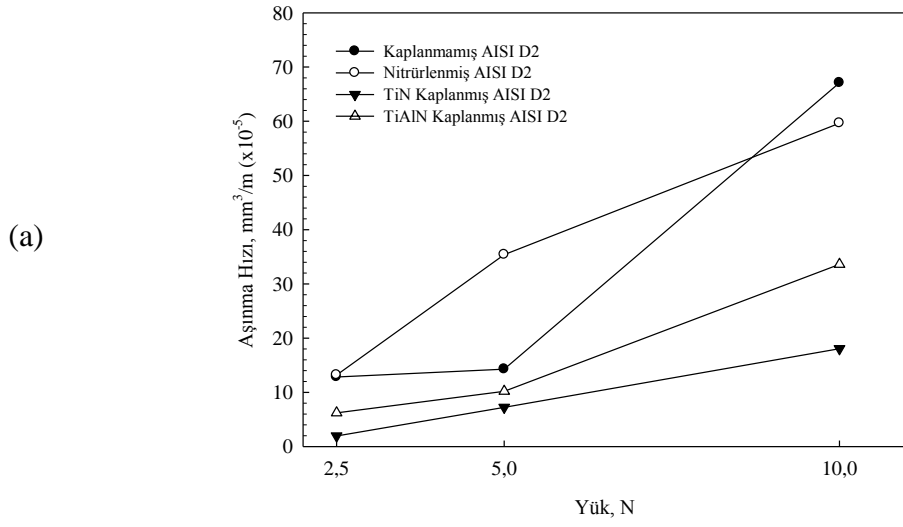
Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda 5 ve 10N yüklerdeki aşınma hızı değerleri 2,5N yük altındaki aşınma hızına oranla sırasıyla % 11,13 ve % 422'lik artış gösterirken bu artış değerleri 0,3m/s için % 121 ve % 1026 olup 0,5m/s için % 143 ve % 726'dır. Kaplanmamış çelik için aşınma hızı değeri yük ve hızın artışıyla yükselmektedir. 0,1m/s hızda 2,5N yük altında gerçekleşen aşınma hızı değeri $12,844 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ iken 10N yükteki değer $67,098 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ 'dir. Bu değerler 0,5m/s hız için sırasıyla $43,23 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ ve $357,624 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ 'dir. Değerler karşılaştırıldığında kaplanmamış çelikte hız ve yükün aşınma hızı üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda 5 ve 10N yüklerdeki aşınma hızı değerleri 2,5N yük altındaki aşınma hızına oranla sırasıyla % 168 ve % 352'lik artış gösterirken bu artış değerleri 0,3m/s için % 112 ve % 153 olup 0,5m/s için % 156 ve

% 172'dir. Kaplanmamış çelik ile karşılaştırıldığında nitrülenmiş yüzeyin aşınma hızı değerinin yük ve hıza göre değişimi daha düşük değerlerdedir. Kaplanmamış ve nitrülenmiş yüzeylerin sürtünme katsayılarındaki benzerlik aşınma hızı için özellikle yüksek hız ve yüklerde devam etmemektedir.

TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda 5 ve 10N yüklerdeki aşınma hızı değerleri 2,5N yük altındaki aşınma hızına oranla sırasıyla % 270 ve % 823'lük artış gösterirken bu artış değerleri 0,3m/s için % 62 ve % 93 olup 0,5m/s için % 13 ve % 33 değerine gerilemektedir. TiN kaplanmış çeliğin aşınma hızı davranışı kaplanmış çeliğinkinden farklı olarak yüksek yük ve hızlarda aşınma hızı değişim oranı düşük seviyelerde kalmaktadır. Kaplanmamış çelikte 0,5m/s hızda 2,5N yük altındaki aşınma hızı $43,263 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ 'den 10N'da % 726'lık artışla $357,624 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ olurken bu değişim TiN için $21,477 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ 'lik değer için % 33'lük artmasıyla $28,589 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{m}$ olması şeklindedir. Aradaki fark çok belirgin ve dikkate değerdir.

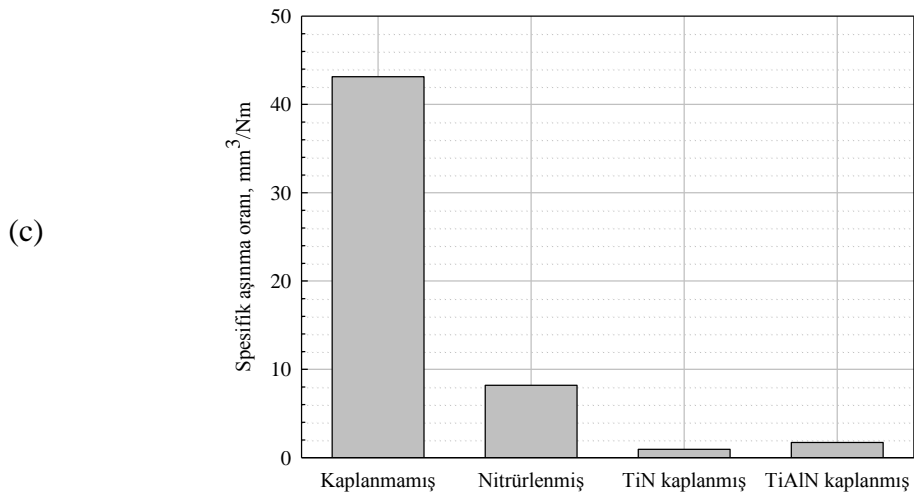
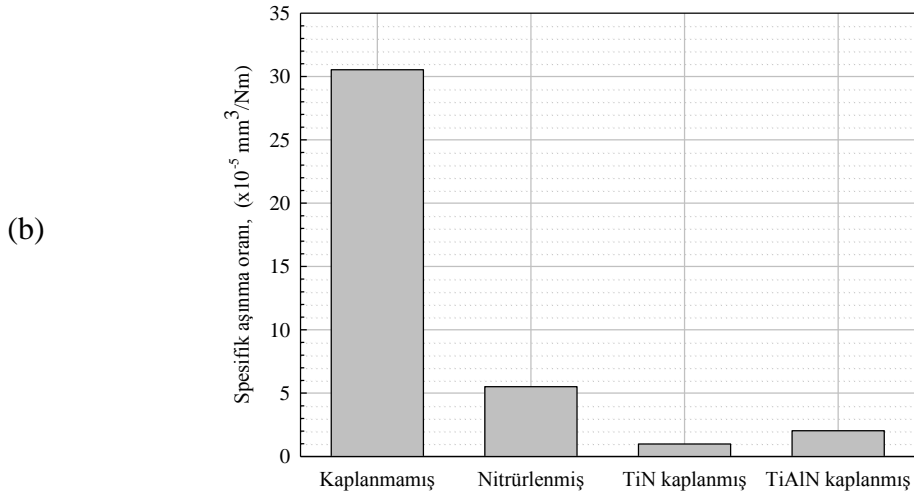
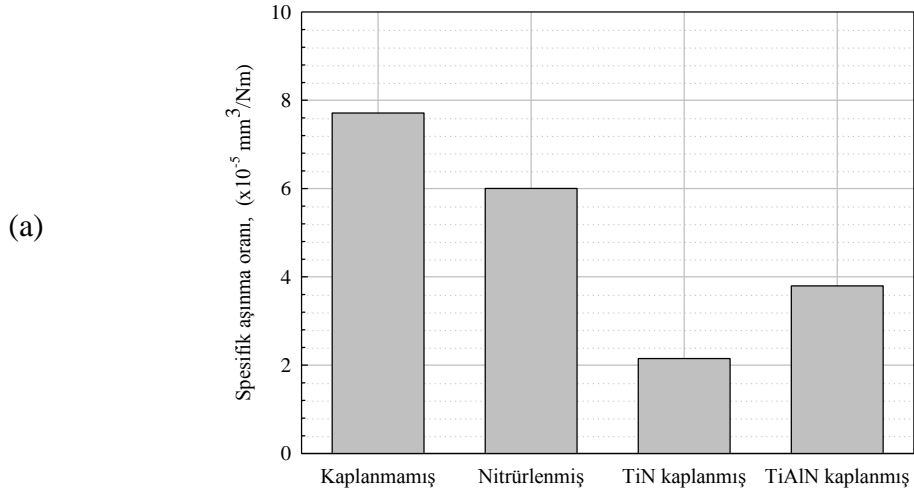
TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,1m/s hızda 5 ve 10N yüklerdeki aşınma hızı değerleri 2,5N yük altındaki aşınma hızına oranla sırasıyla % 63 ve % 439 oranlarında artarken bu artış değerleri 0,3m/s için % 83 ve % 125 olup 0,5m/s için % 25 ve % 62 değerlerinde gerçekleşmektedir. TiAlN kaplamanın aşınma hızı değeri sürtünme katsayılarında olduğu gibi TiN kaplama ile benzerlik göstermektedir. Ancak kaplanmamış çeliğin aşınma hızına oranla çok düşük aşınma hızına sahip olduğu söylenebilir. Kaplanmamış çeliğin 0,1 m/s'de 2,5, 5 ve 10N yükler altında gerçekleşen aşınma hızı değerleri TiAlN kaplanmış çeliğin aynı hız ve yüklerdeki aşınma hızı değerlerine göre sırasıyla % 106, % 39 ve % 99 oranlarında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu değişim 0,3m/s için sırasıyla % 62, % 94 ve % 714 olduğu görülmektedir. Hız 0,5m/s'ye çıkarıldığında yukarıda belirtilen yüklerle göre kaplanmamış çeliğin aşınma hızında sırasıyla % 107, % 299 ve % 951 oranlarında artışlar olduğu görülmektedir. 0,3 ve 0,5m/s hızlarında özellikle yükün 5N değerinden 10N'a çıkarılmasıyla kaplanmamış çelikte oluşan aşınma hızının TiAlN kaplanmış çeliğin aşınma hızı oranına oranla çok yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir. Aşınma hızlarındaki büyük farklılıklar TiAlN kaplamanın cazip olmasını sağlamaktadır. Şekil 6.67'de farklı yüzey özelliklerine sahip numunelerin aşınma yüküne bağlı olarak aşınma hızı değerleri verilmektedir.



Şekil 6.67. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s hızda farklı yüklerde aşındırılması sonucu oluşan aşınma hızı değerleri

Spesifik aşınma oranı değeri malzemelerin aşınma hızı değerlerine hız ve yük artışının etkisini ifade etmektedir. Şekil 6.68’de farklı yüzey özelliklerine sahip numunelerin spesifik aşınma oranları verilmektedir.

TiAlN kaplanmış çelikte 0,1m/s, 0,3m/s ve 0,5m/s aşınma hızlarında oluşan spesifik aşınma oranı değerlerine göre kaplanmamış çelikte sırasıyla % 103, % 1404 ve % 2410 oranlarında artış göstermektedir. Aşınma hızının artışına bağlı olarak TiAlN kaplanmış ve kaplanmamış çelik numunelerin spesifik aşınma oranı değerleri arasındaki fark büyük oranlara yükselmektedir. Ayrıca aşınma hızının artışıyla kaplanmamış çelikteki spesifik aşınma oranı değerleri artış gösterirken TiAlN kaplanmış çelikte değerlerin küçüldüğü görülmektedir. Bu durum TiAlN kaplanmış yüzeylerin aşınma hızı ve yükünün değişiminden kaplanmamış olanlara göre çok düşük seviyelerde etkilendiğini göstermektedir. TiN kaplanmış çelikten elde edilen spesifik aşınma oranı değerleri TiAlN kaplanmış yüzeyler ile yaklaşık değerlere sahip olmakla beraber TiAlN’de olduğu gibi aşınma hızının artışına bağlı olarak spesifik aşınma oranında düşüş görülmektedir. Nitrürlenmiş çelikte 0,1m/s’deki spesifik aşınma oranı değeri kaplanmamış çelik ile benzerlik göstermesine rağmen aşınma hızının arttırılmasıyla kaplanmamış çeliğe oranla çok daha düşük değerlerde kaldığı görülmektedir.



Şekil 6.68. Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) 0.1, b) 0.3 ve c) 0.5 m/s'de spesifik aşınma oranları

Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış numunelerin silisyum nitrür bilye karşısında 200 m mesafede, 2,5, 5 ve 10N yükler altında, 0,1m/sn, 0,3 m/sn ve 0,5m/sn hızlarında, gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda çeliklerde ve bilyelerde oluşan aşınma izleri mikroyapı incelemeleri ile ortaya çıkarılmıştır (Tablo 6.12). Yapılan incelemelerde farklı hız ve yüklerde yapılan aşınma deneylerinde hem bilye hem de kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerde oluşan aşınma izi genişliklerinin artan yük ve hızla birlikte arttığı görülmektedir. Özellikle kaplanmamış çeliklerde ve aşındırıcı bilyede oluşan izlerin abrazif karakterde olduğu belirlenmiştir. Bu izlerin derinlikleri yük ve hızın artışı ile artmaktadır. Buna karşılık nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerde oluşan izler bilyeden kopan partiküllerin kaplanmış çelik üzerine yapışmasından dolayı adhezif karakterde olup yük ve hız artışı ile yapışma artmaktadır. Aşınma deneylerinin açık atmosferde yapılmasından dolayı aşınma ürünlerinin ve aşınan yüzeylerin oksitlenmesinden kaynaklanan oksidatif aşınmanın varlığı da EDS analizlerinde oksijenin tespit edilmesinden anlaşılmaktadır. Geniş izlerde özellikle yapışmanın olduğu EDS analizlerinde silisyum elementine rastlanmasıyla teyit edilmiştir. Aşınma sırasında bilyede ise daha çok aşınma gözlenmiş ve abrazif karakterde olduğu belirlenmiştir.

TiN ve TiAlN kaplı numunelerin kaplanmamış AISI D2 ve Nitrürlenmiş numunelere göre daha sert yüzeylere sahip olmalarına rağmen aşındırıcı bilyelerde oluşturdukları izlerin daha düşük olması bu numunelerin sürtünme katsayılarının düşük olmasının bir sonucudur. Aşındırıcı bilyelerde oluşan iz genişlikleri ile sürtünme katsayıları arasında ters orantı olduğu anlaşılmaktadır. Aşındırıcı olarak kullanılan Si_3N_4 bilyelerde meydana gelen aşınma hızları Tablo 6. 13’de verilmektedir. TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 numunelerde kullanılan bilyelerin aşınma hacimleri ve hızları benzerlik göstermektedir.

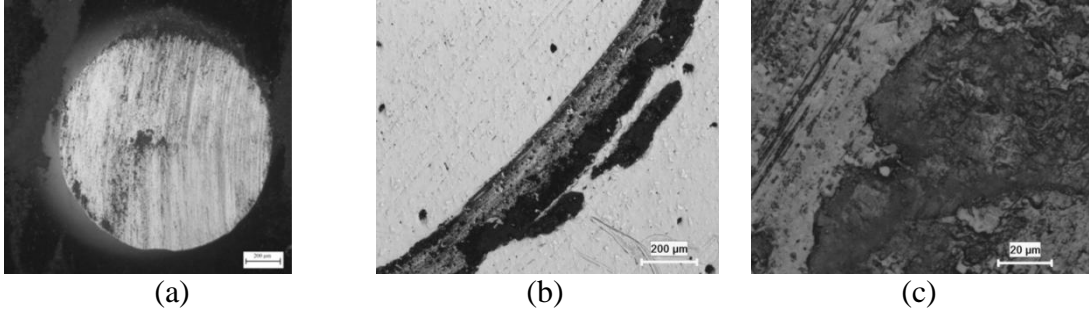
Farklı yüzey özelliklerine sahip çeliklerin silisyum nitrür bilye karşısında farklı aşınma yükü ve hızlarında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda çeliklerde ve bilyelerde oluşan aşınma izleri Şekil 6.69-6.104’de görülmektedir.

Tablo 6.12. Aşınma deneyinde Si_3N_4 bilyelerde ve numune yüzeylerinde oluşan iz genişliklerinin ortalama değerleri

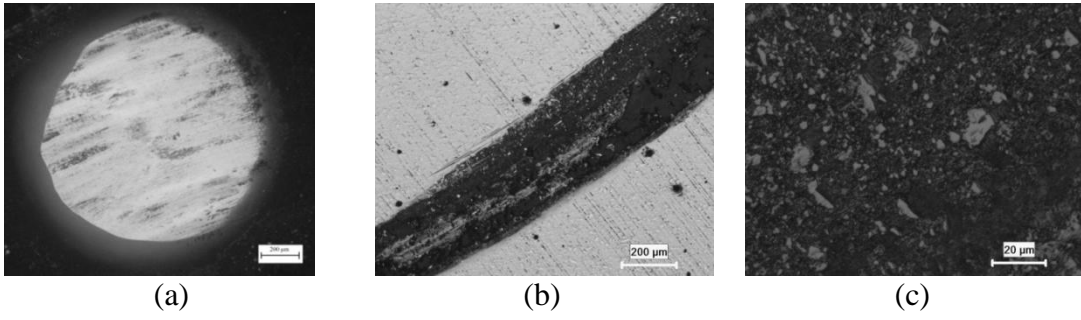
Hız (m/s)	Yüzey özelliği	Aşınma iz genişlikleri, μm					
		Si_3N_4 Bilye			Numune Yüzeyi		
		2,5N	5N	10N	2,5N	5N	10N
0,1	Kaplanmamış AISI D2	954	1110	1145	419	434	720
	Nitrülenmiş AISI D2	858	1183	1292	415	593	677
	TiN Kaplanmış AISI D2	603	798	850	214	331	447
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	589	689	1100	270	311	465
0,3	Kaplanmamış AISI D2	884	1148	1192	428	556	956
	Nitrülenmiş AISI D2	1030	1230	1132	468	605	638
	TiN Kaplanmış AISI D2	674	825	909	295	345	366
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	647	735	884	343	417	445
0,5	Kaplanmamış AISI D2	840	947	1123	485	652	980
	Nitrülenmiş AISI D2	884	1006	1011	459	628	645
	TiN Kaplanmış AISI D2	868	926	1004	386	370	407
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	618	973	1000	404	435	467

Tablo 6.13. Numunelerin aşındırılmasında kullanılan Si_3N_4 bilyelerde farklı hızlarda oluşan aşınma hızlarının yüzey özelliğine ve yüklere bağlı olarak değişimi

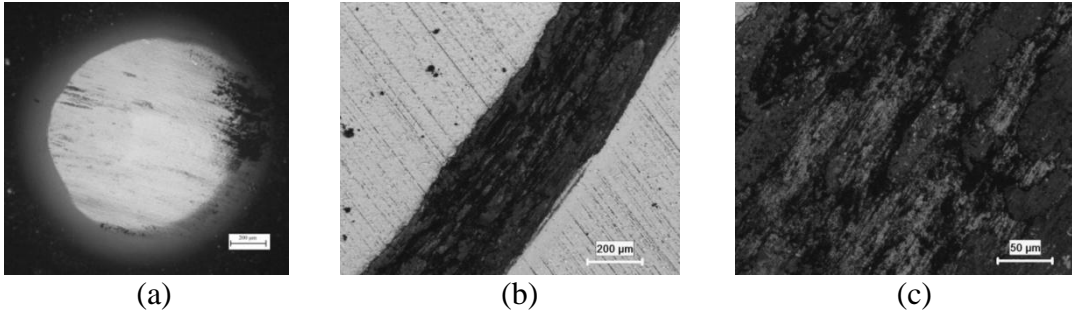
Hız (m/sn)	Yük (N)	Si_3N_4 bilyede aşınma hızı, $\text{mm}^3 \times 10^{-5}$			
		AISI D2	NİTRÜR	TiN	TiAlN
0,1 m/sn	2,5N	3,8722	2,5335	0,61807	0,563
	5N	7,0968	9,156	1,8957	1,05
	10N	8,0351	13,026	2,4403	6,84
0,3 m/sn	2,5N	2,8548	5,2616	0,9647	0,819
	5N	8,1196	7,6763	2,1656	1,36
	10N	9,4378	10,7	3,1917	2,85
0,5 m/sn	2,5N	2,3275	2,8548	2,6537	0,682
	5N	3,7598	4,7881	3,4373	4,19
	10N	7,4351	4,884	4,7501	4,67



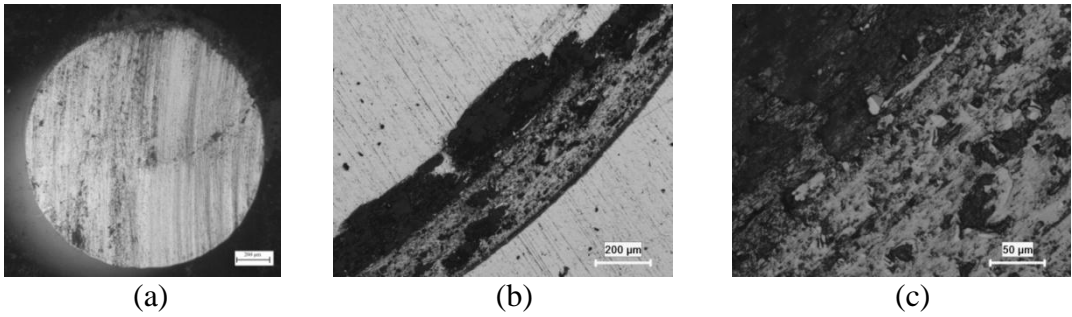
Şekil 6.69. 2,5 N yük ve 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



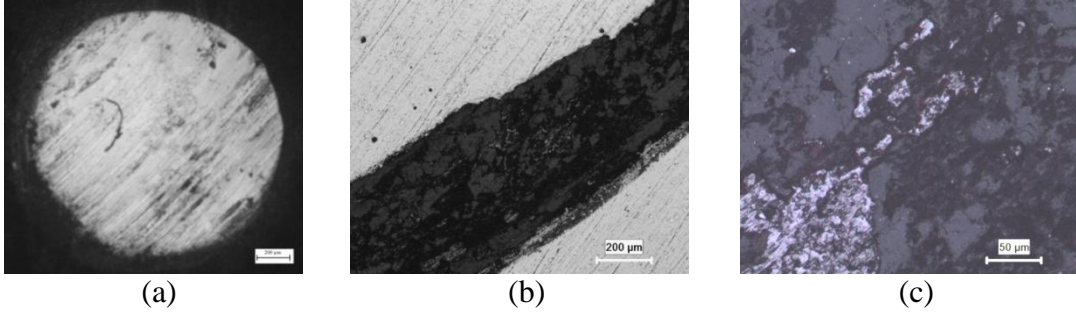
Şekil 6.70. 2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



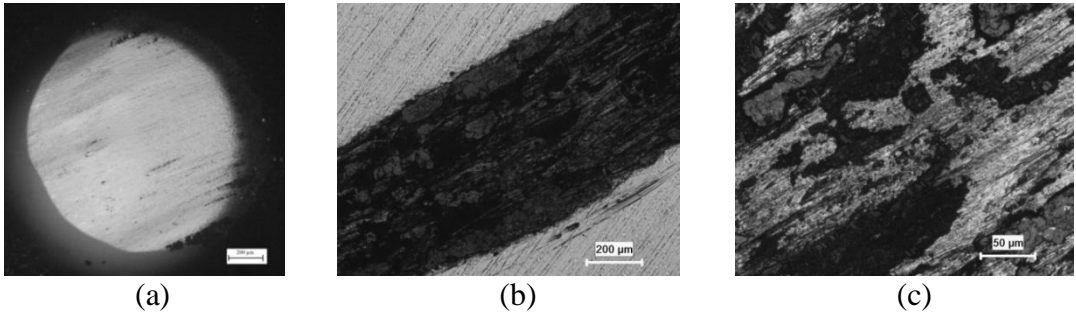
Şekil 6.71. 2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



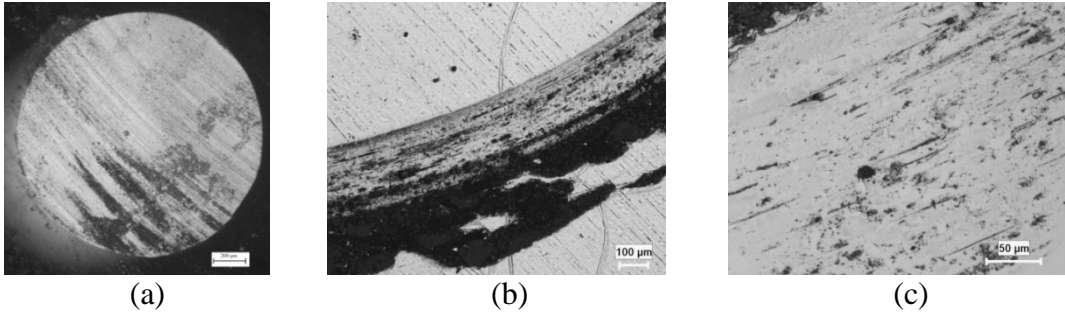
Şekil 6.72. 5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



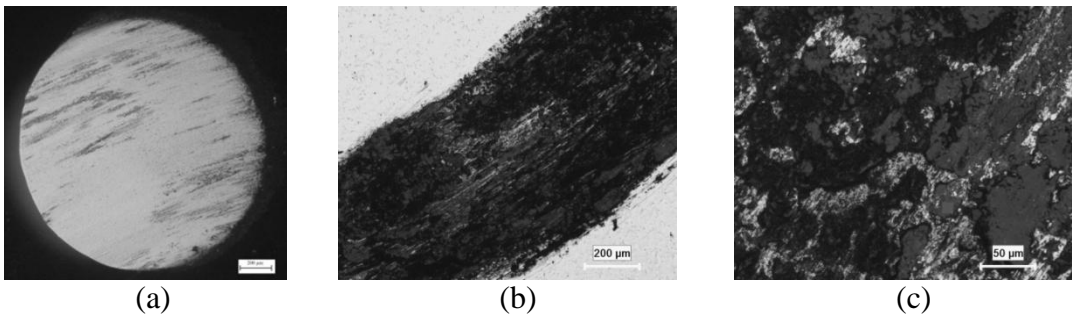
Şekil 6.73. 5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



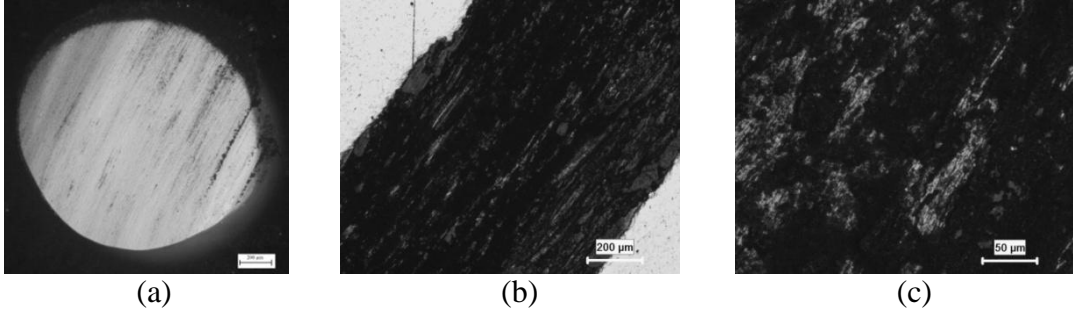
Şekil 6.74. 5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



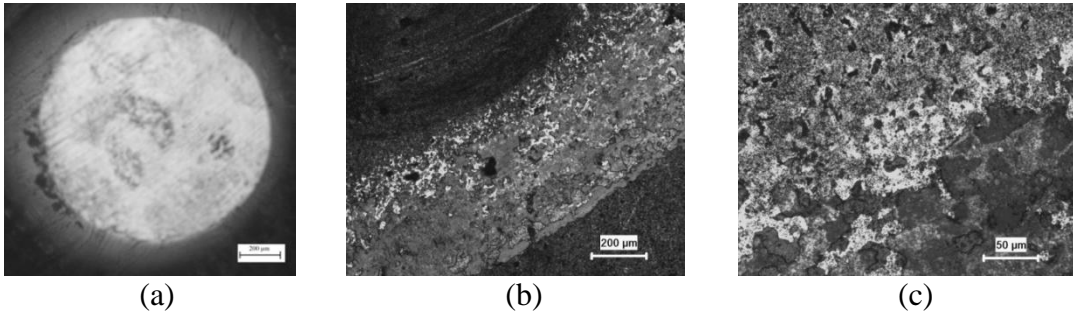
Şekil 6.75. 10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



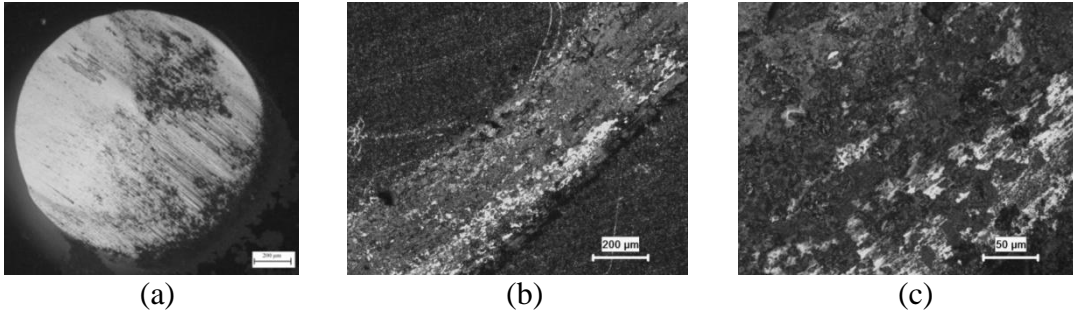
Şekil 6.76. 10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



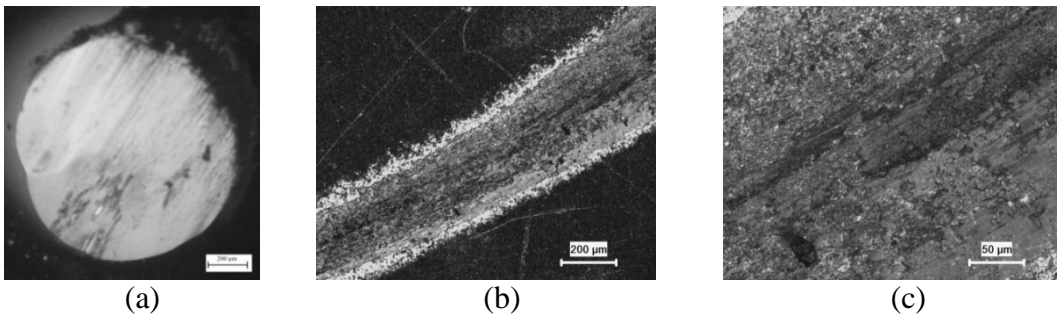
Şekil 6.77. 10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



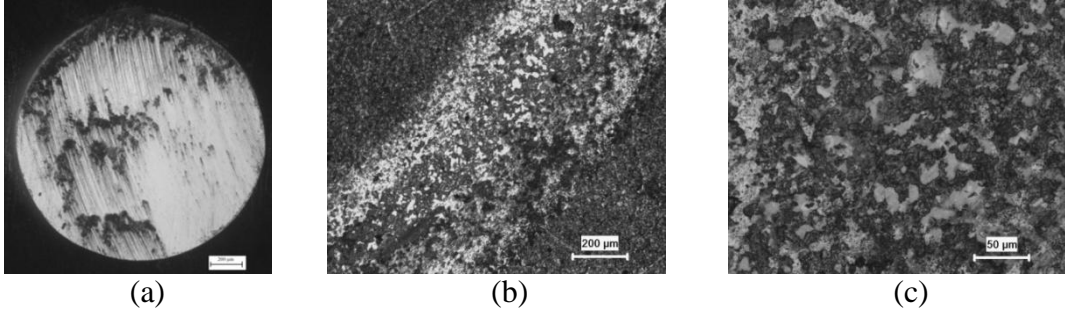
Şekil 6.78. 2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



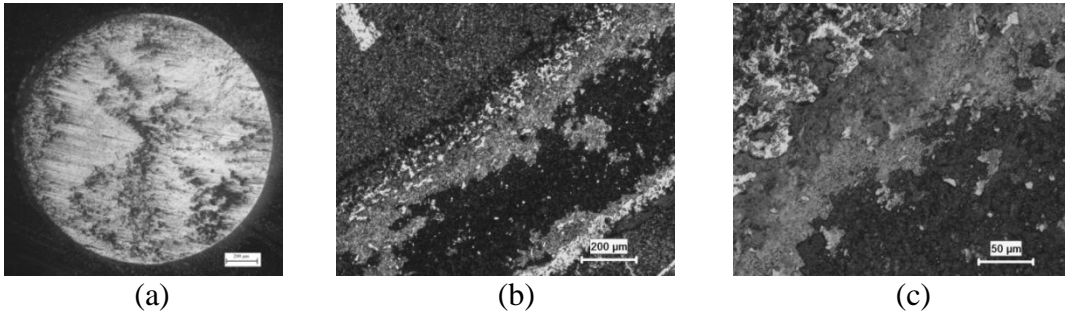
Şekil 6.79. 2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



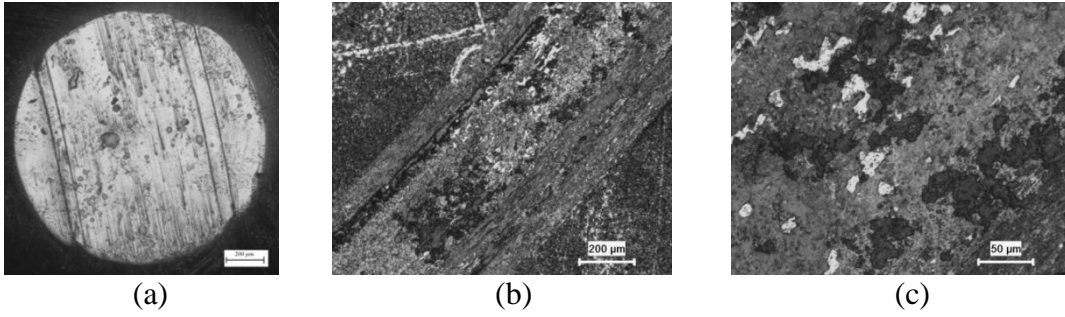
Şekil 6.80. 2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



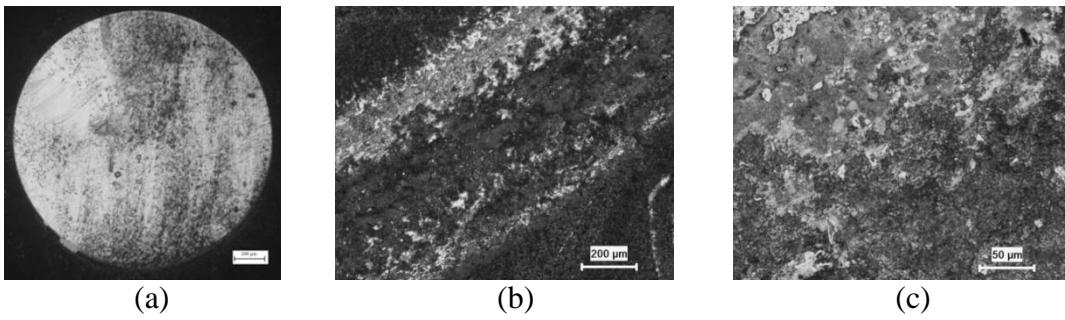
Şekil 6.81. 5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



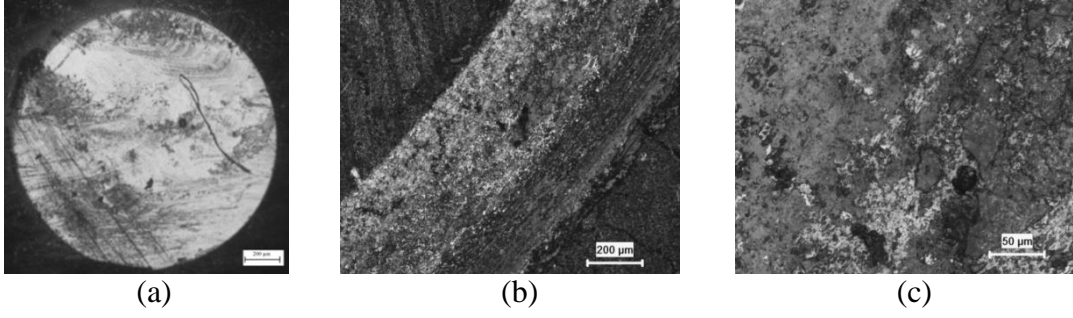
Şekil 6.82. 5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



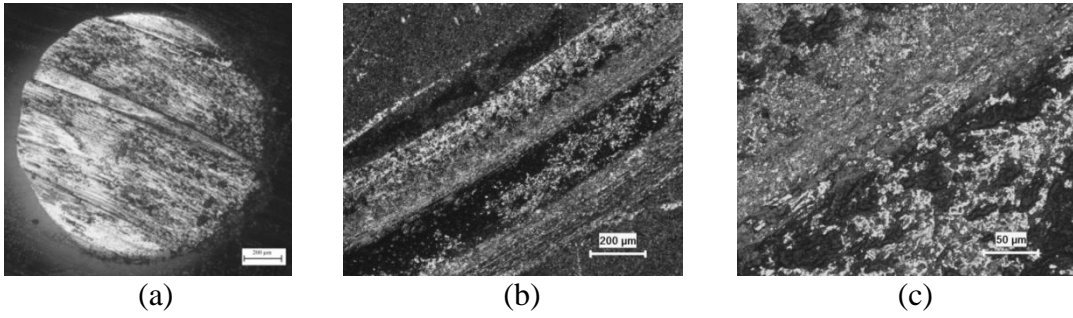
Şekil 6.83. 5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



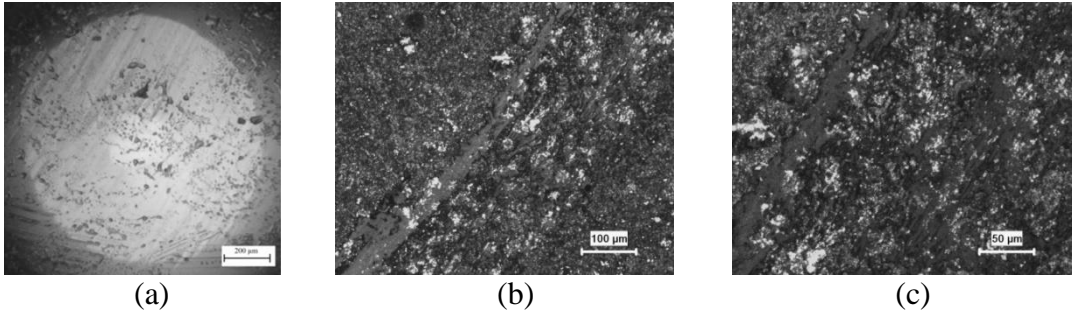
Şekil 6.84. 10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



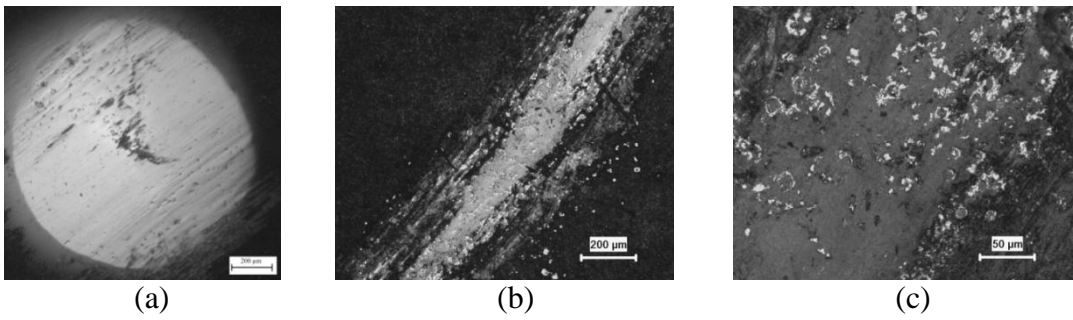
Şekil 6.85. 10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



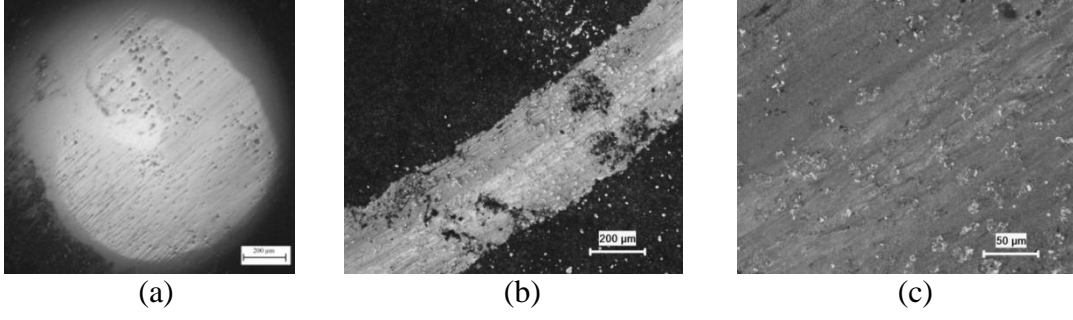
Şekil 6.86. 10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



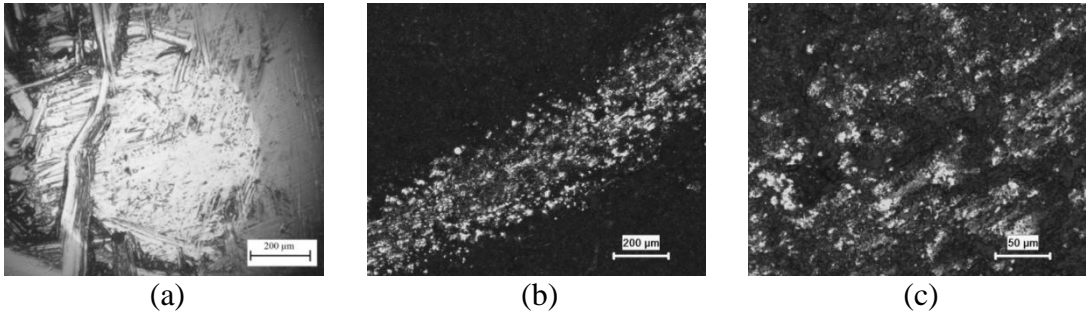
Şekil 6.87. 2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



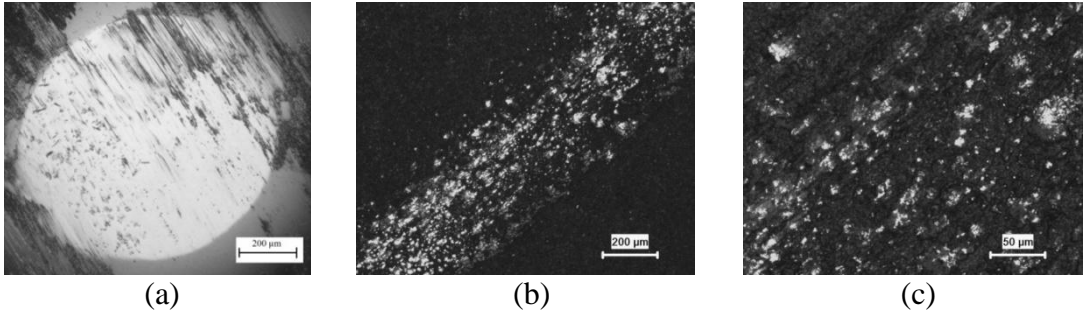
Şekil 6.88. 2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



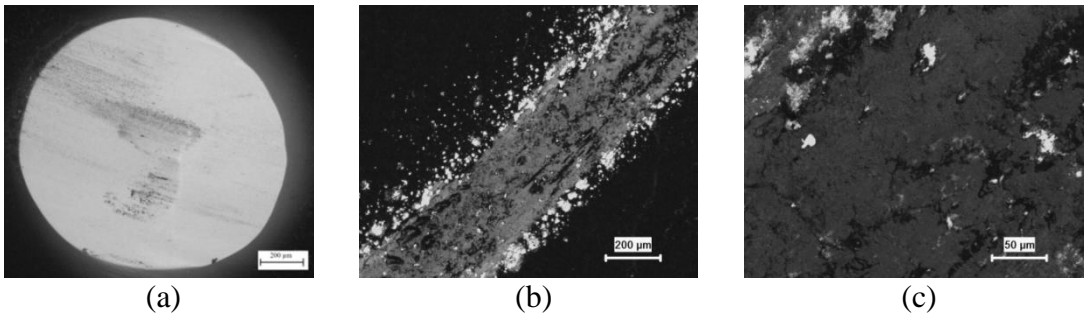
Şekil 6.89. 2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



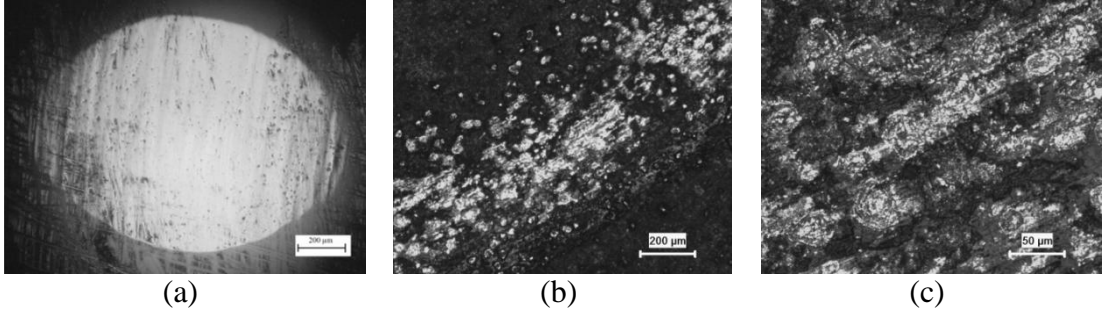
Şekil 6.90. 5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



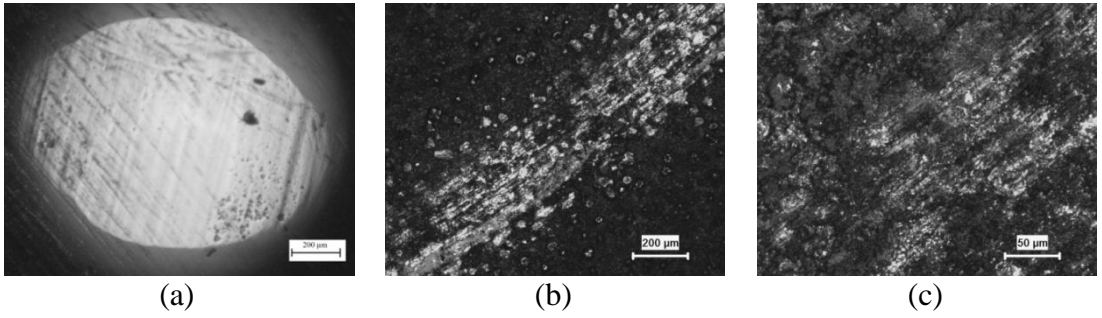
Şekil 6.91. 5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



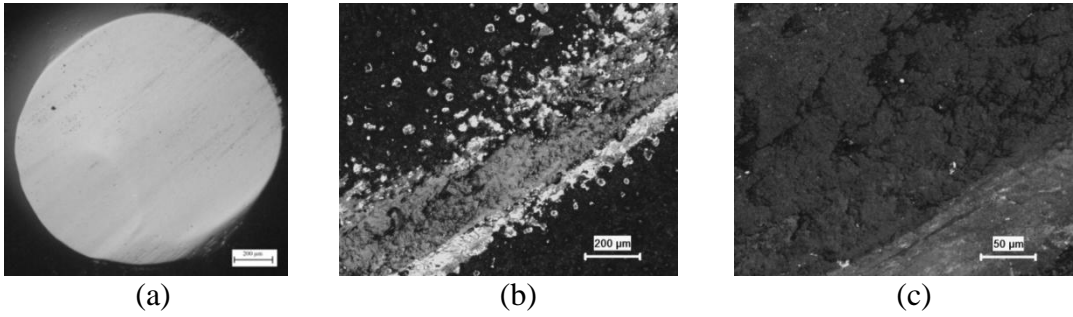
Şekil 6.92. 5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



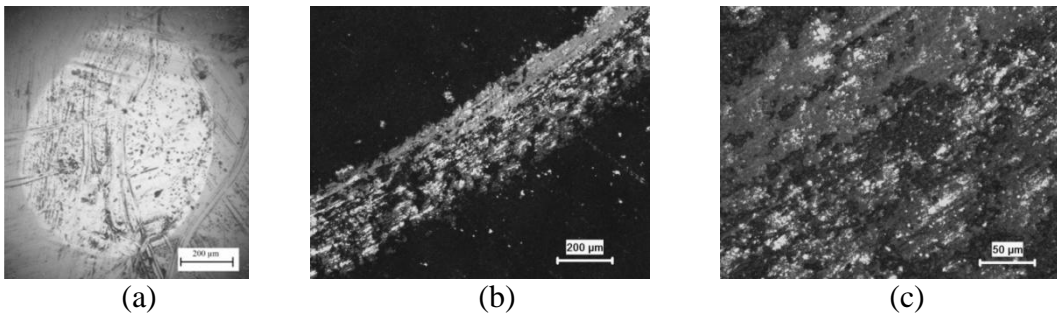
Şekil 6.93. 10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



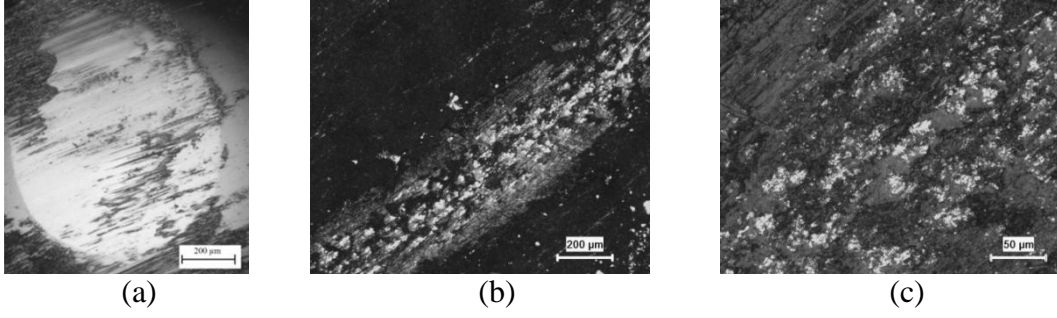
Şekil 6.94. 10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



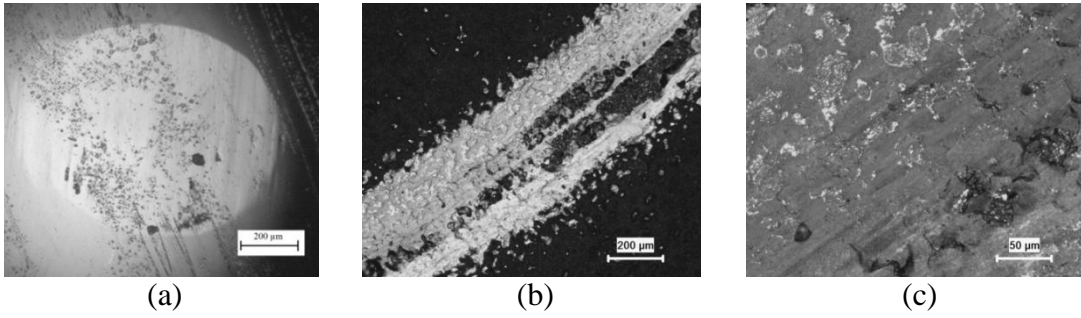
Şekil 6.95. 10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



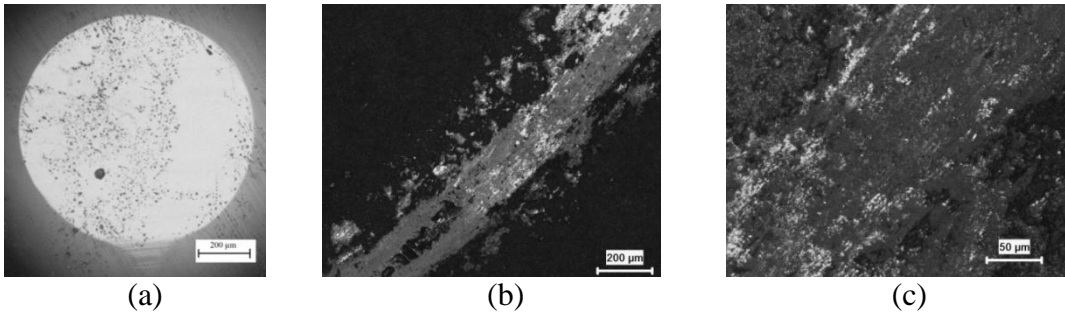
Şekil 6.96. 2,5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



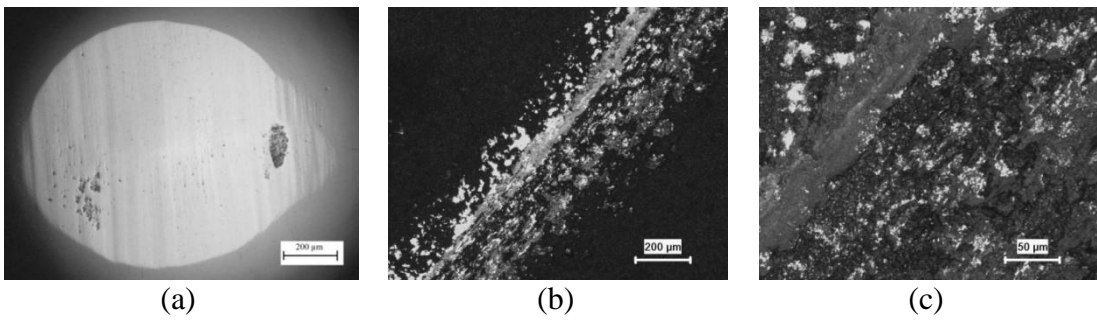
Şekil 6.97. 2,5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



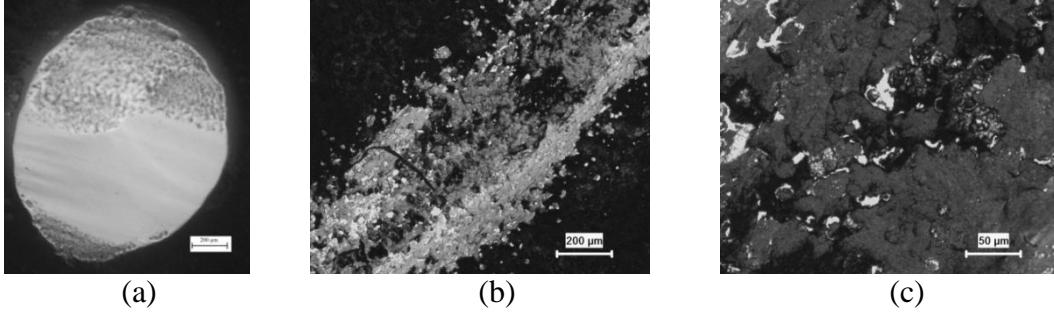
Şekil 6.98. 2,5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



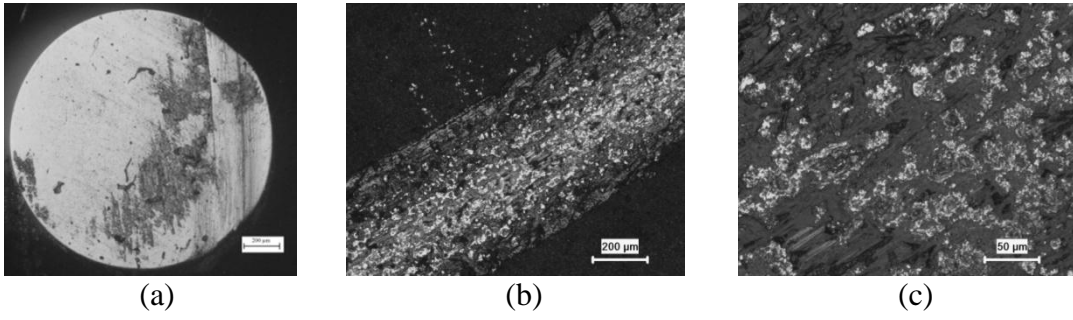
Şekil 6.99. 5 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



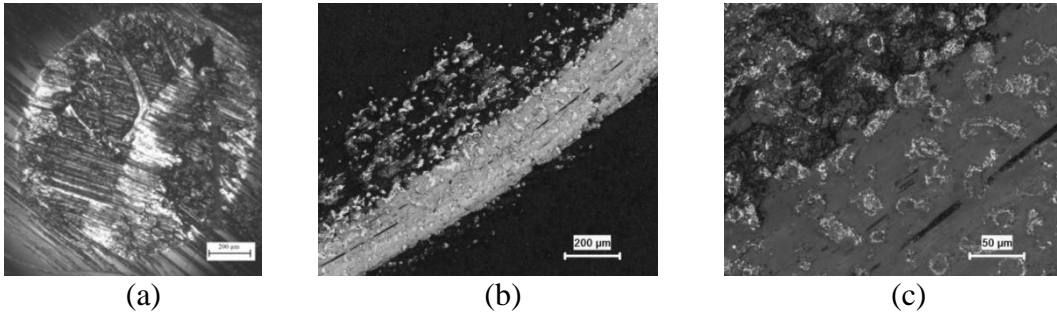
Şekil 6.100. 5 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



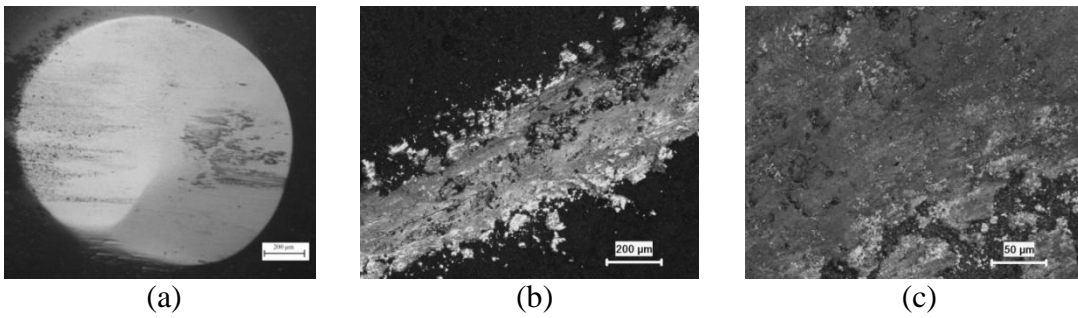
Şekil 6.101. 5 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.102. 10 N yük 0,1 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri

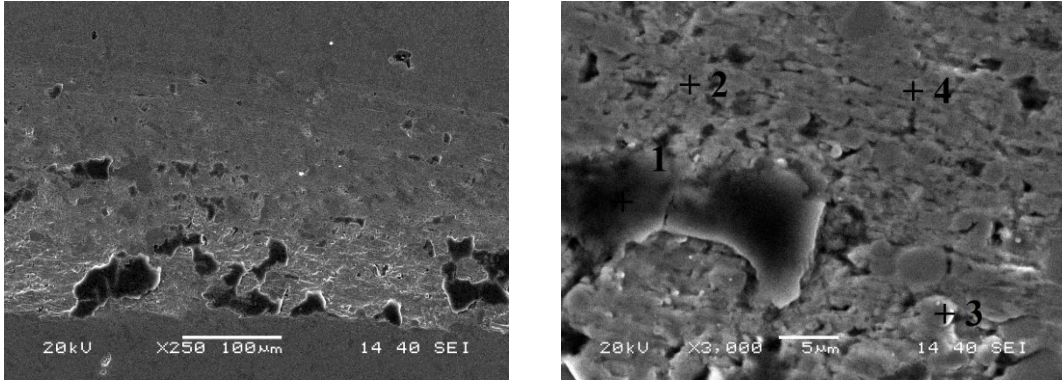


Şekil 6.103. 10 N yük 0,3 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri

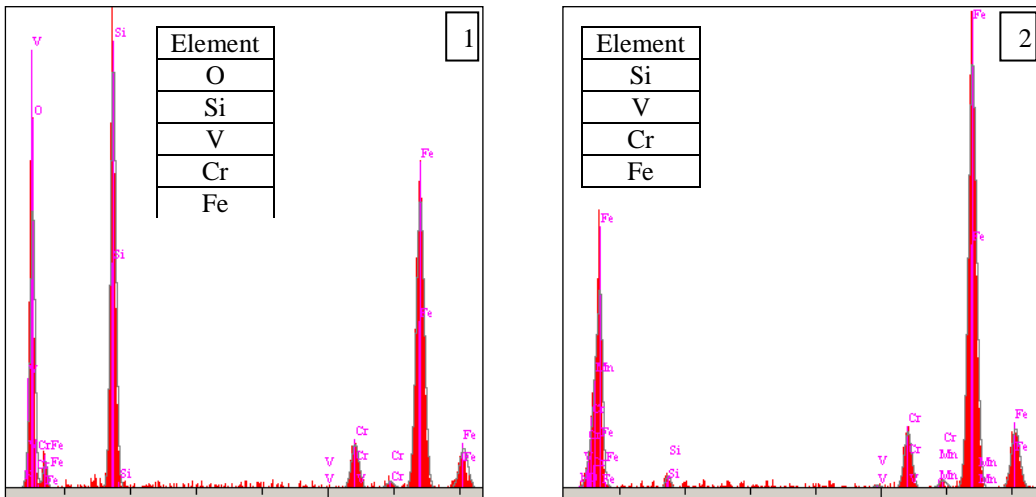


Şekil 6.104. 10 N yük 0,5 m/s hızda aşınma sonrası a) bilyenin ve b, c) TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri

Yapılan incelemelerde kaplanmamış AISI D2 numunelerin aşınma yüzeylerinin EDS analizlerinde altılık malzemeyi oluşturan elementlerle birlikte aşındırıcı olarak kullanılan Si_3N_4 bilyenin sıvanmasından dolayı Si ve N elementleri de tespit edilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde aşınma sonrası çizikler görülmekte ve malzemeden kopmaların olduğu kontrast ve yükselti farklarından anlaşılmaktadır. Ayrıca bu durum artan yük ve hıza bağlı olarak artmaktadır. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış numunelerin 2,5N, 5N ve 10N yüklerde ve 0,3 m/s hızda yapılan aşınma deneyleri sonucu numunelerde oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri ve aşınmış yüzeylerin farklı noktalarından alınmış EDS analizleri Şekil 6.105-6.116'da yer almaktadır.

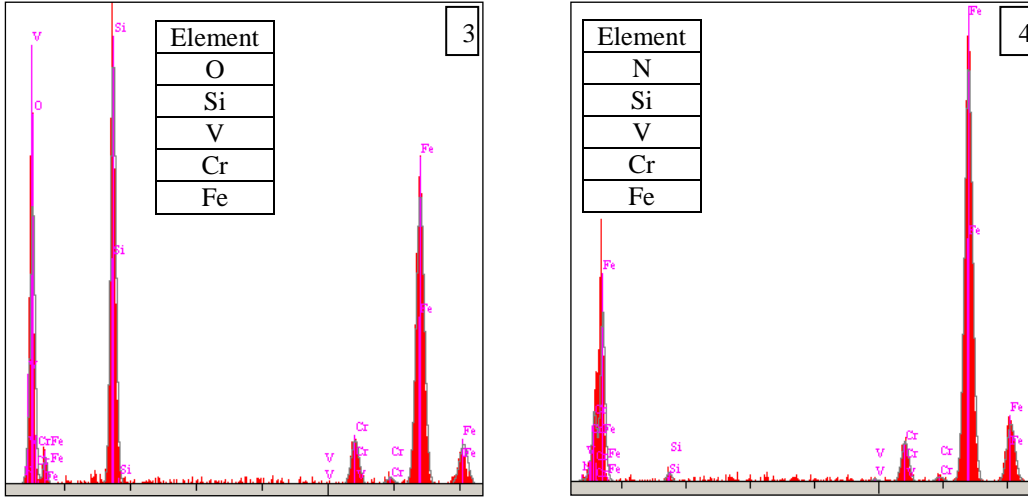


(a)

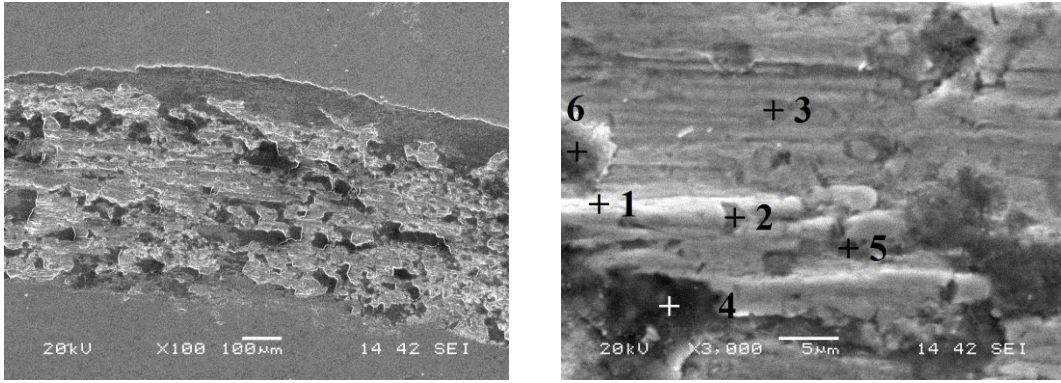


(b)

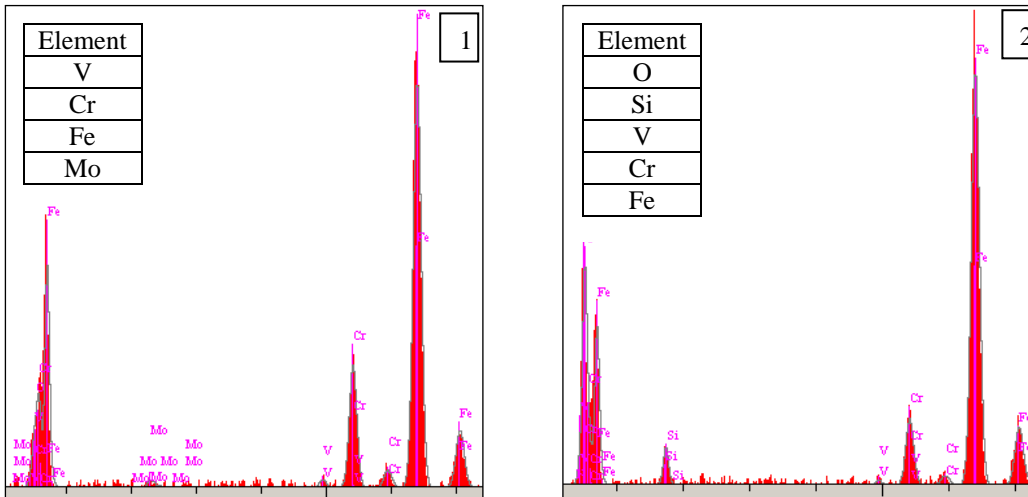
Şekil 6.105. 2,5N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri.



Şekil 6.105. Devam

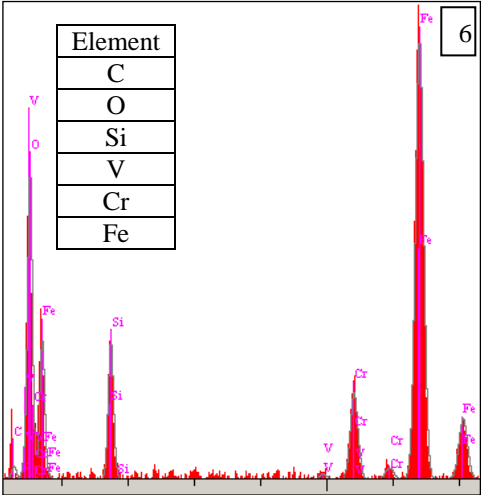
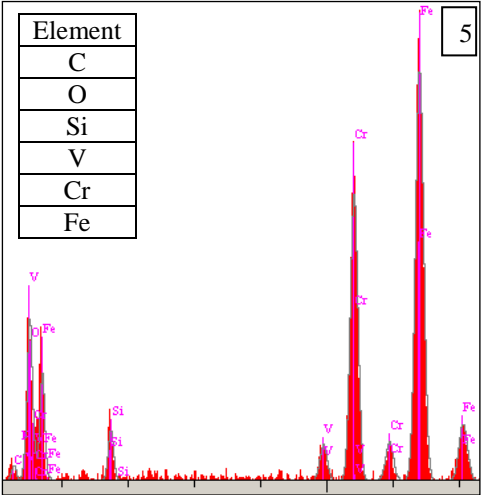
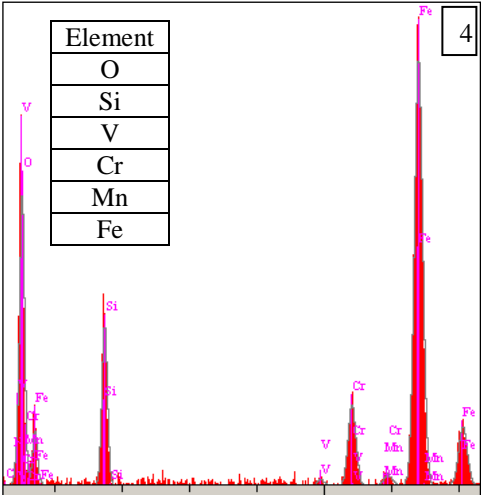
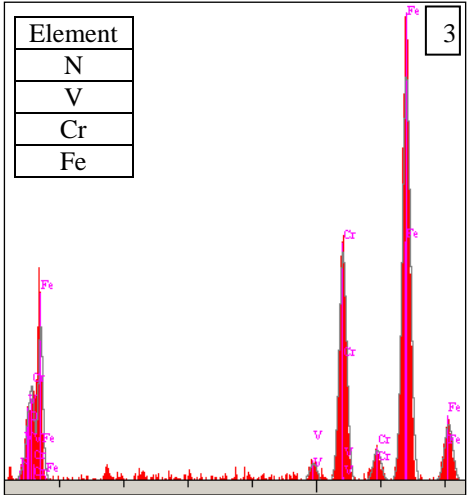


(a)

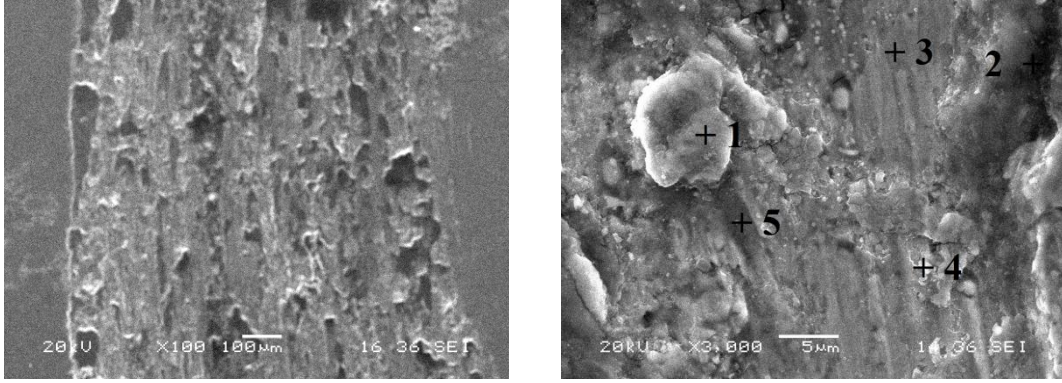


(b)

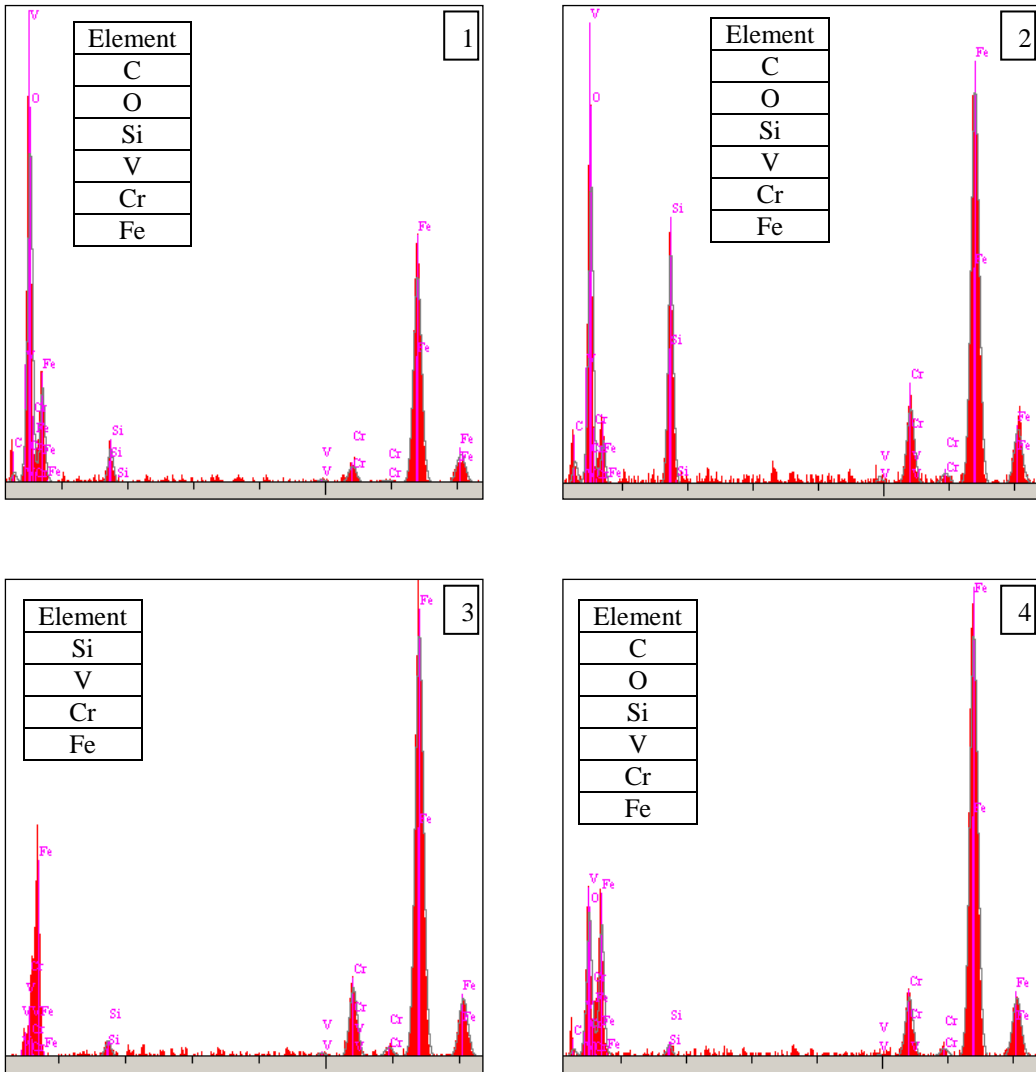
Şekil 6.106. 5N yük ve 0,3 m/s hızda, Si₃N₄ bilçe ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.106. Devam

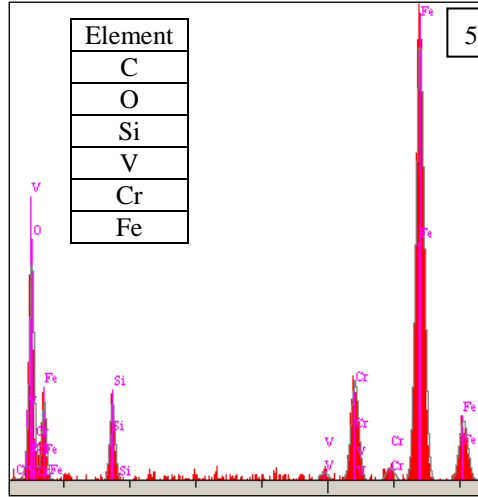


(a)



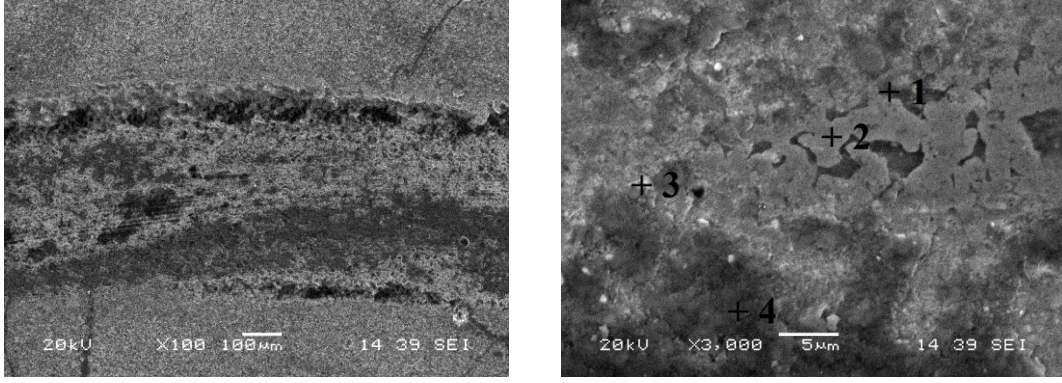
(b)

Şekil 6.107. 10N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

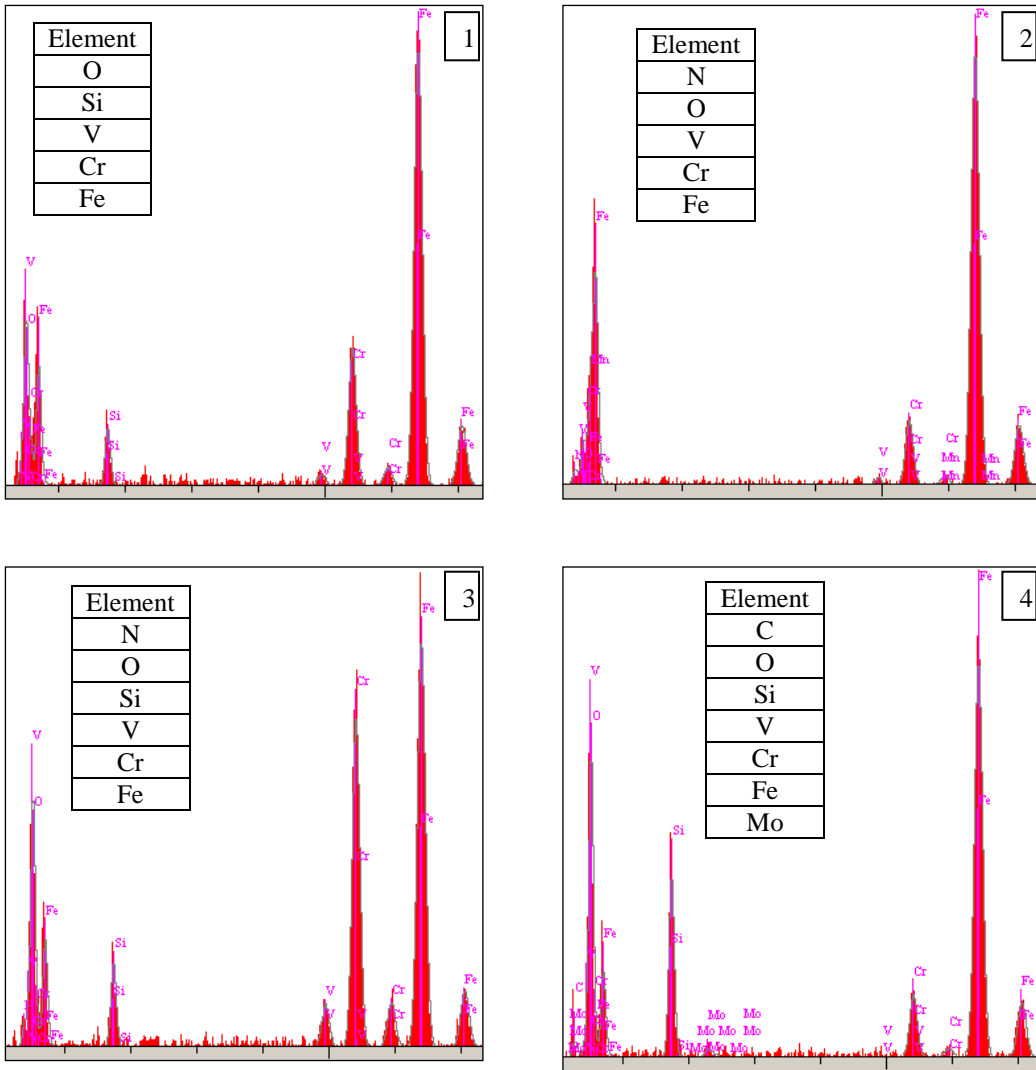


Şekil 6.107. Devam

Nitrürlenmiş numunelerin aşınma deneyi sonrasında yapılan SEM-EDS incelemelerinde (Şekil 6.108-6.110) düşük miktarlarda N'la birlikte altlık malzemeyi oluşturan Fe, Cr ve V elementlerinin yer aldığı görülmüştür. Bu elementler ait piklerin şiddetleri ve elementlerin ağırlıkça % oranları kaplanmamış çeliklerin EDS analizleriyle büyük oranda benzeşmektedir. EDS analizlerindeki bu değerler nitrür tabakasının aşınma sırasında bozulduğunu ve aşındırıcı bilyenin altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir. Nitrürlenmiş numunelerde de Si_3N_4 aşındırıcı bilye kalıntıları yer almaktadır. Ayrıca mikroyapı görüntülerinde çok derin ve belirgin olmamakla birlikte aşınma deformasyonları ve malzeme kalkmaları (ayrılmalar) görülmektedir.

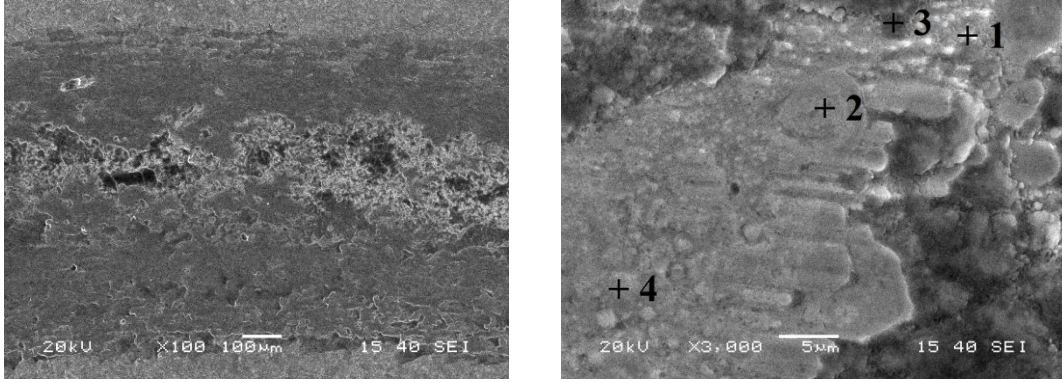


(a)

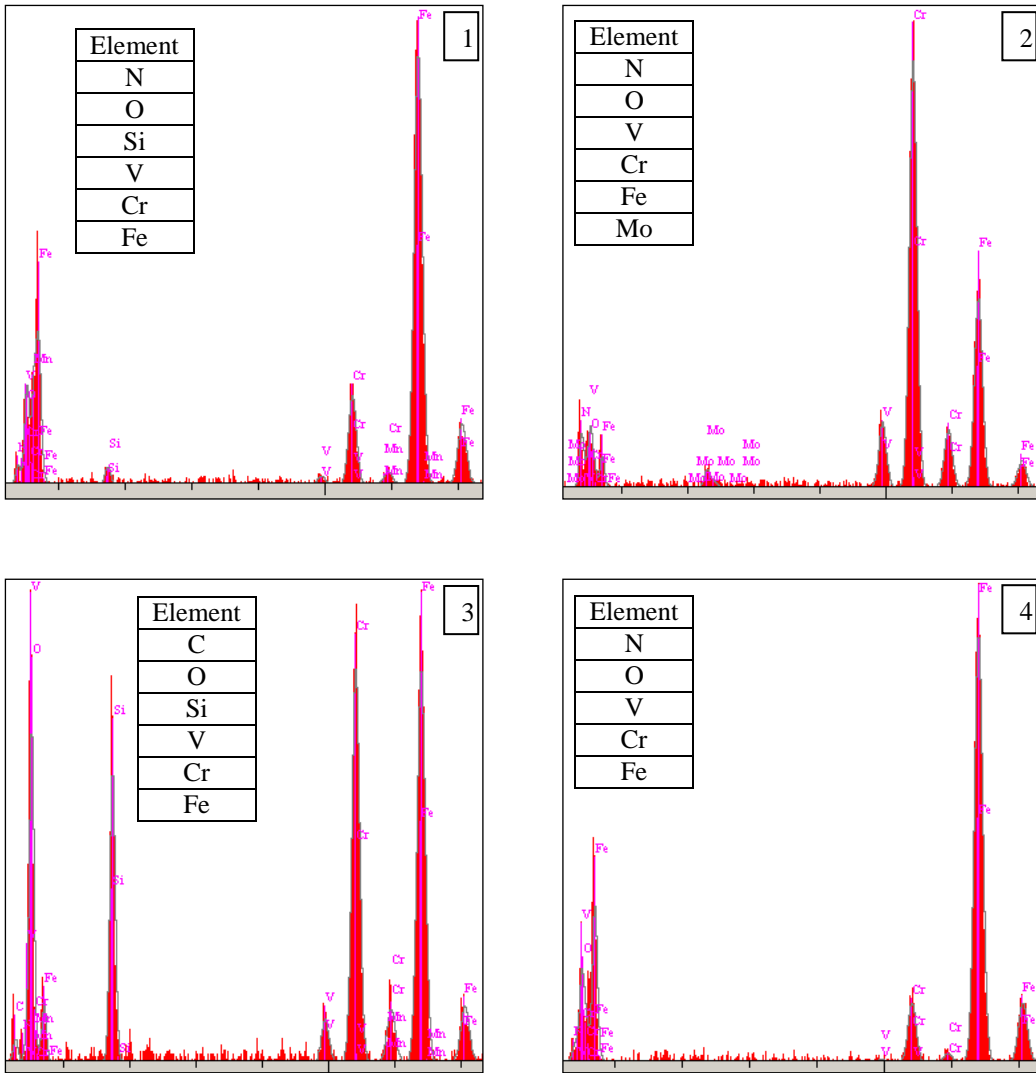


(b)

Şekil 6.108. 2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

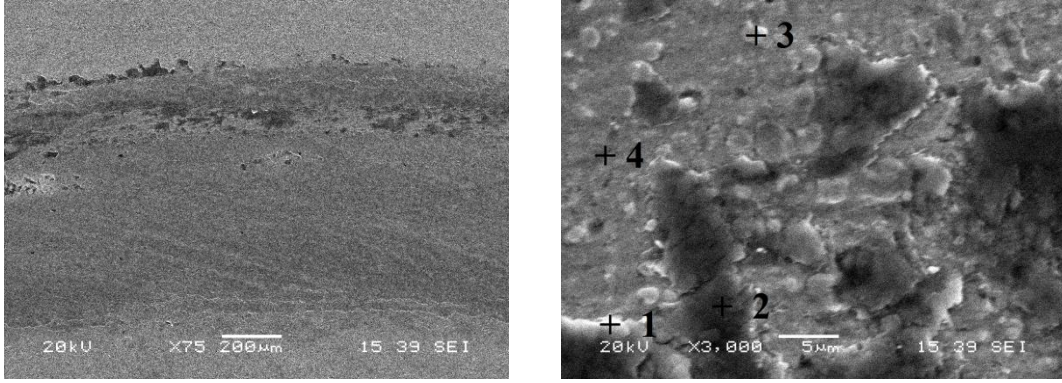


(a)

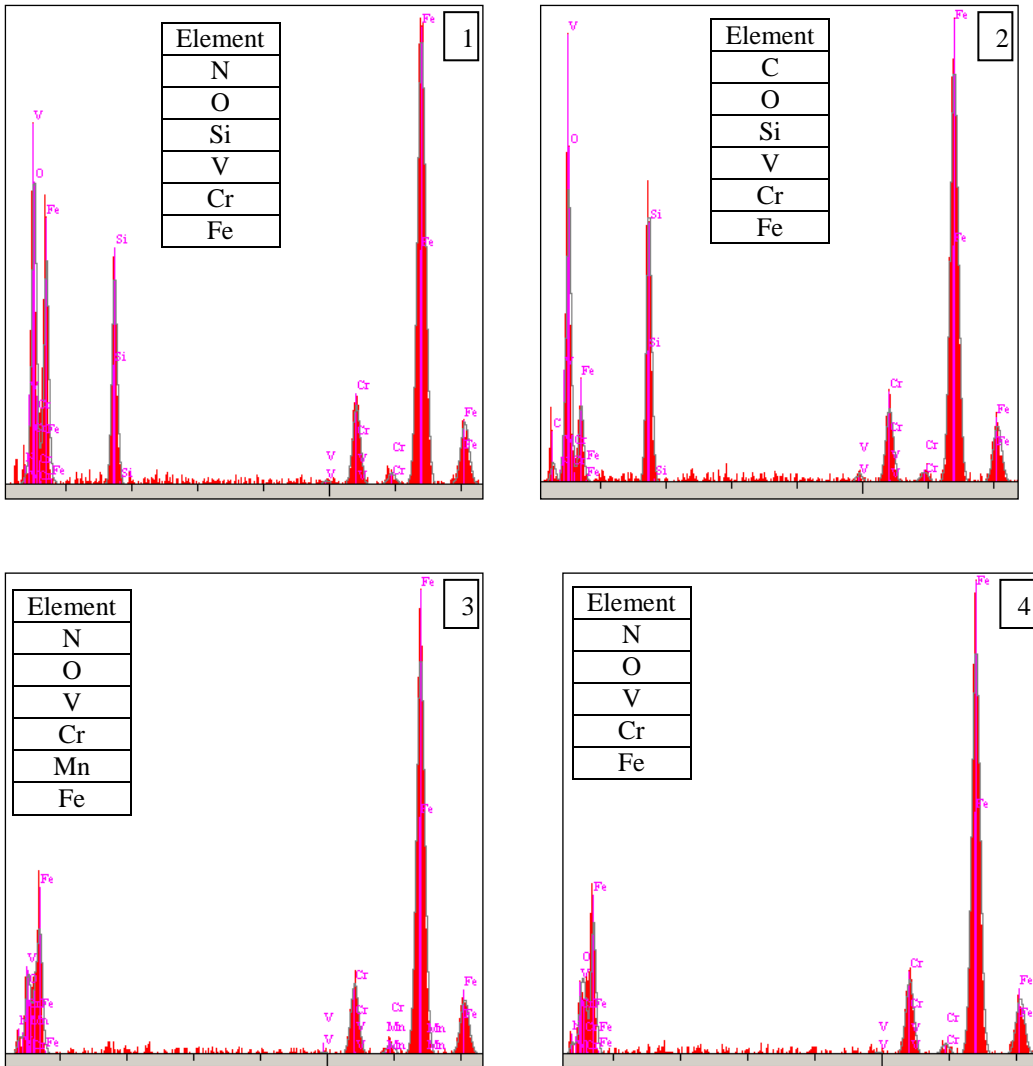


(b)

Şekil 6.109. 5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri



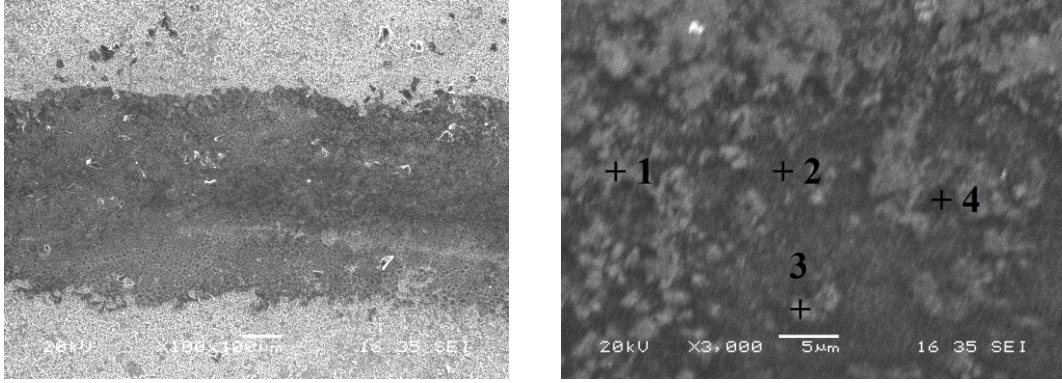
(a)



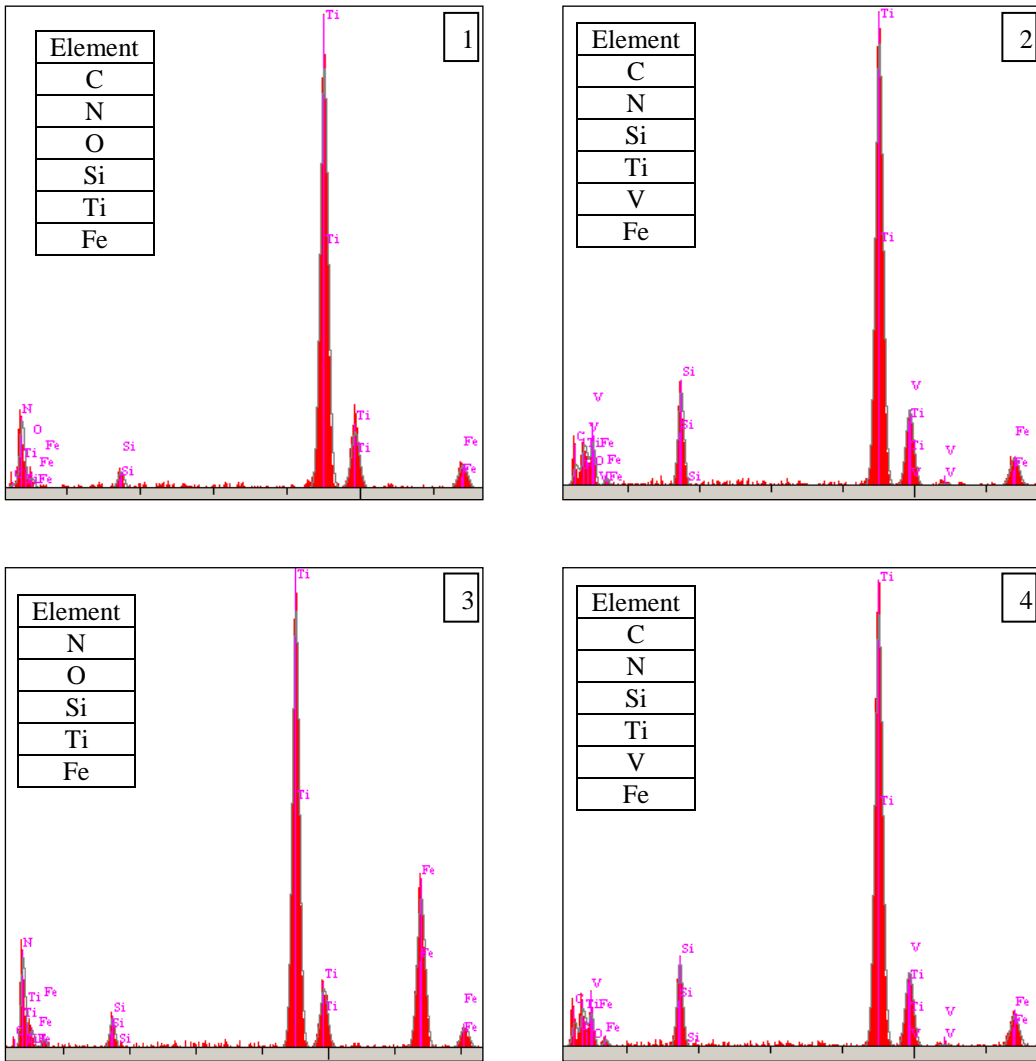
(b)

Şekil 6.110. 10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemelerinde bariz aşınma çizgileri görülmemekte ve aşınma izi sadece renk değişimi şeklinde fark edilmektedir. Zaten EDS analizlerinde Ti ve N varlığı TiN tabakasının ciddi bir hasara uğramadığının göstergesidir. Aşınma izinden alınan EDS analizlerinde Ti ve N elementlerinin oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Altlık malzemeye ait Fe, Cr ve C elementlerinin pikleri düşük olmakla birlikte bu elementlerin varlığının tabakada yer alan karbür ve nitrürlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ti ve N oranlarının yüksek olması Fe ve Cr gibi altlık malzemeye ait element oranlarının düşük olması TiN kaplanmış numunenin Si_3N_4 bilye ile aşındırılmasında altlık yüzeyi koruduğu ve aşınmanın düşük değerlerde kaldığını göstermektedir (Şekil 6.111 – 6.113).

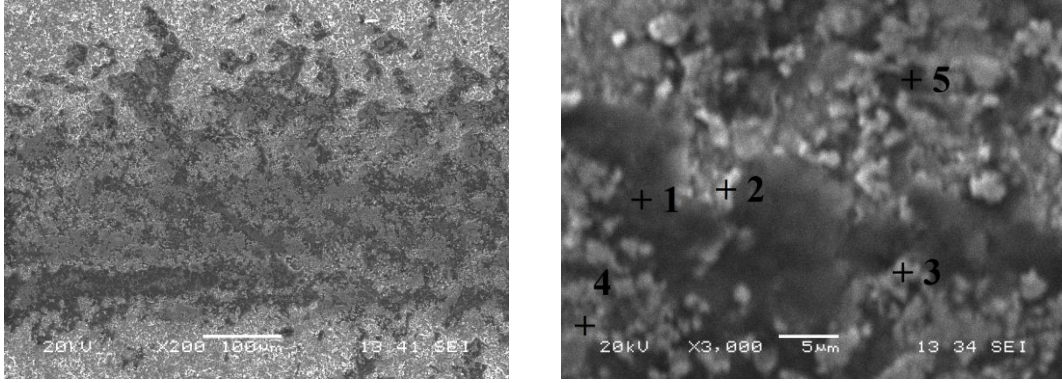


(a)

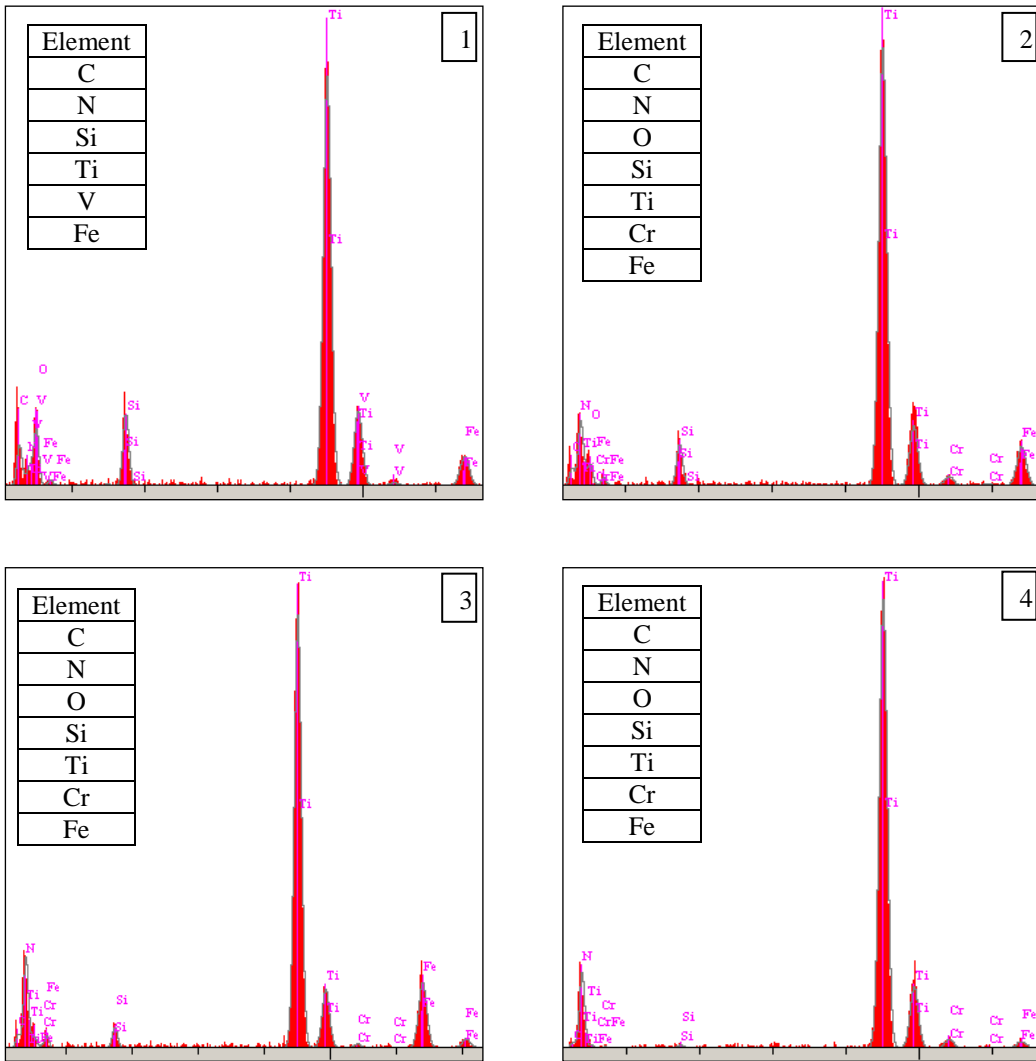


(b)

Şekil 6.111. 2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

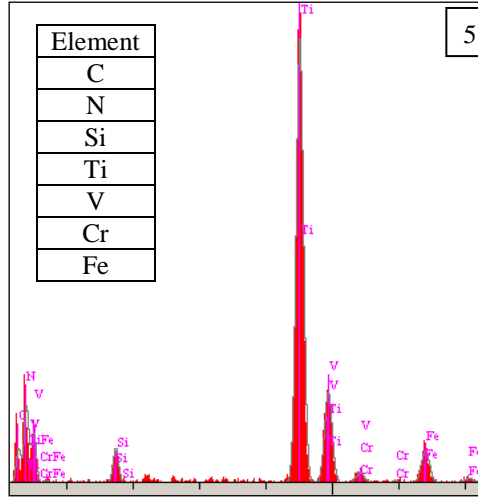


(a)

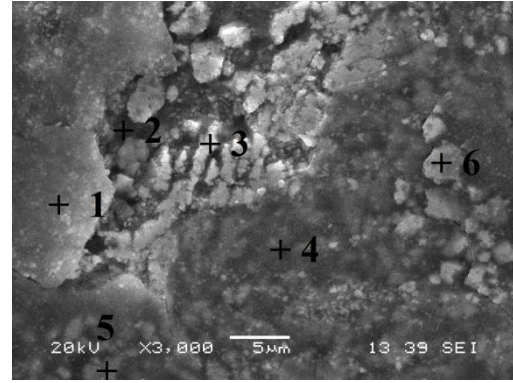
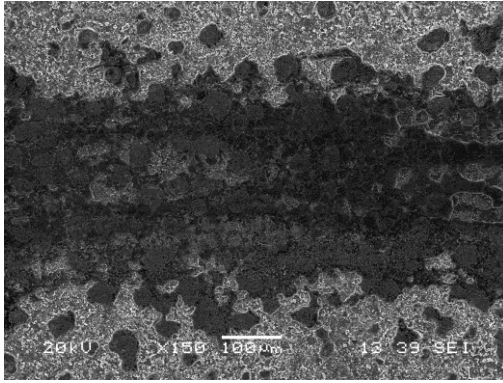


(b)

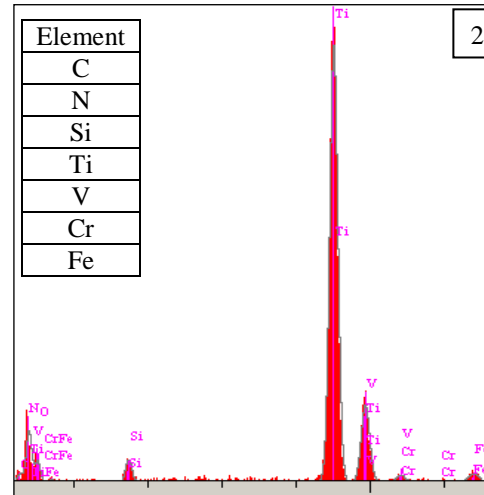
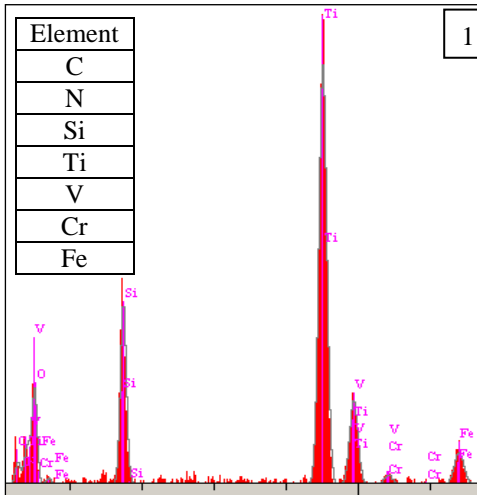
Şekil 6.112. 5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.112. Devam

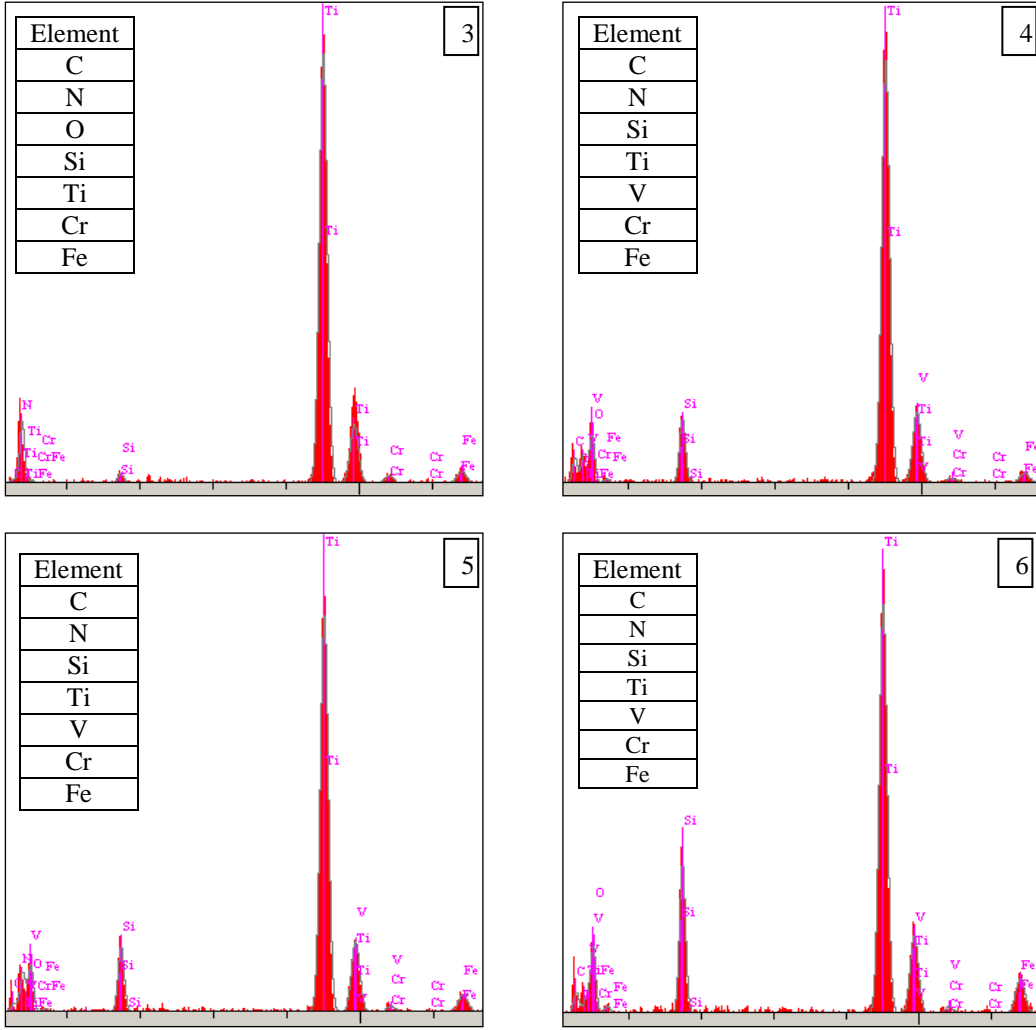


(a)



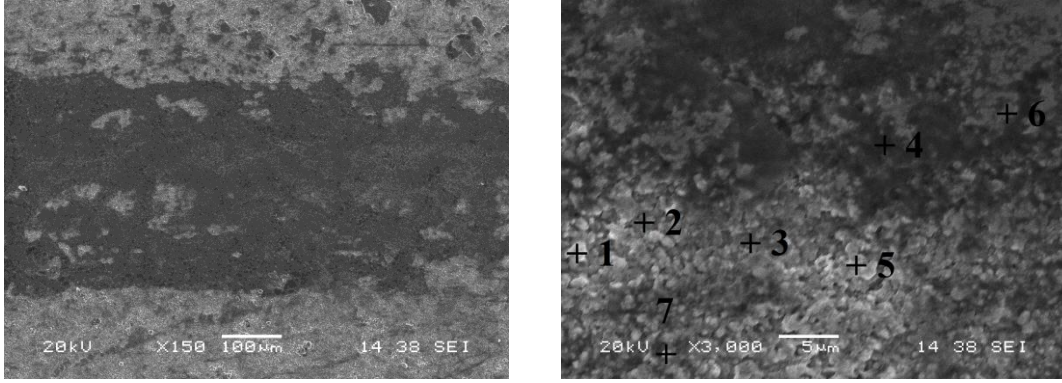
(b)

Şekil 6.113. 10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

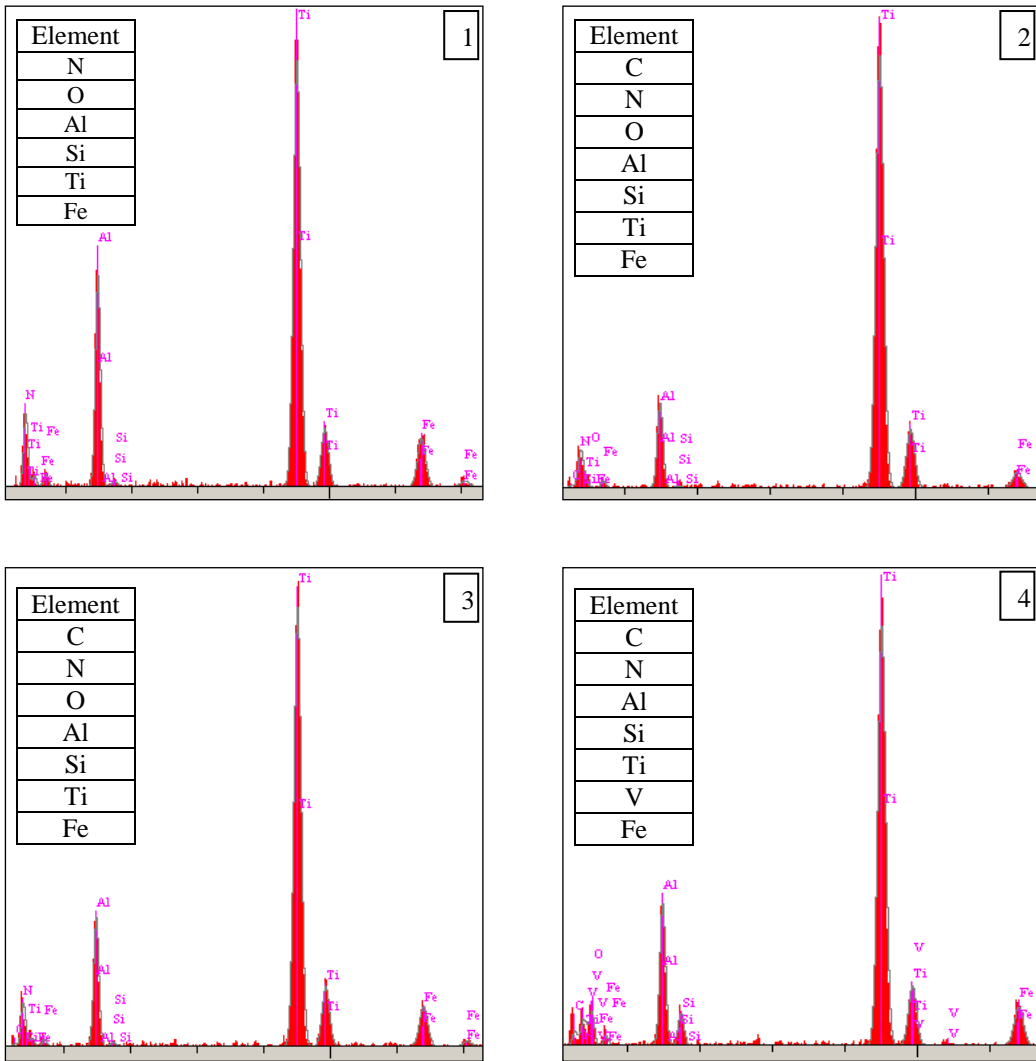


Şekil 6.113. Devam

TiAlN kaplı numunelerin mikroyapı incelemelerinde aşınma sonrası yüzeyde çizik, kopmalar, çatlaklar hatta kalkmalar gibi hiç bir deformasyonun olmadığı görülmektedir. Mikroyapılarda sadece bilye kaynaklı yapışmadan dolayı bir iz oluşumu görülmektedir. Ayrıca yapılan EDS analizlerinde Ti, Al ve N elementlerinin yüksek oranlarda görülmesi TiAlN fazının oluştuğunu ifade eden bir bulgu olmakla birlikte, bütün yük değerlerinde bu konsantrasyonların korunmuş olması tabakanın Si_3N_4 aşındırıcı bilyeye karşı altlık malzemeyi koruduğunu göstermektedir. TiAlN kaplı numunelerin EDS analizlerinde Ti, Al ve N elementlerinin yüksek oranlarda görülmesi TiAlN fazının oluştuğunu ifade eden bir bulgu olmakla birlikte, bütün yük değerlerinde bu konsantrasyonların korunmuş olması tabakanın Si_3N_4 aşındırıcı bilyeye karşı altlık malzemeyi koruduğunu göstermektedir (Şekil 6.114 – 6.116).

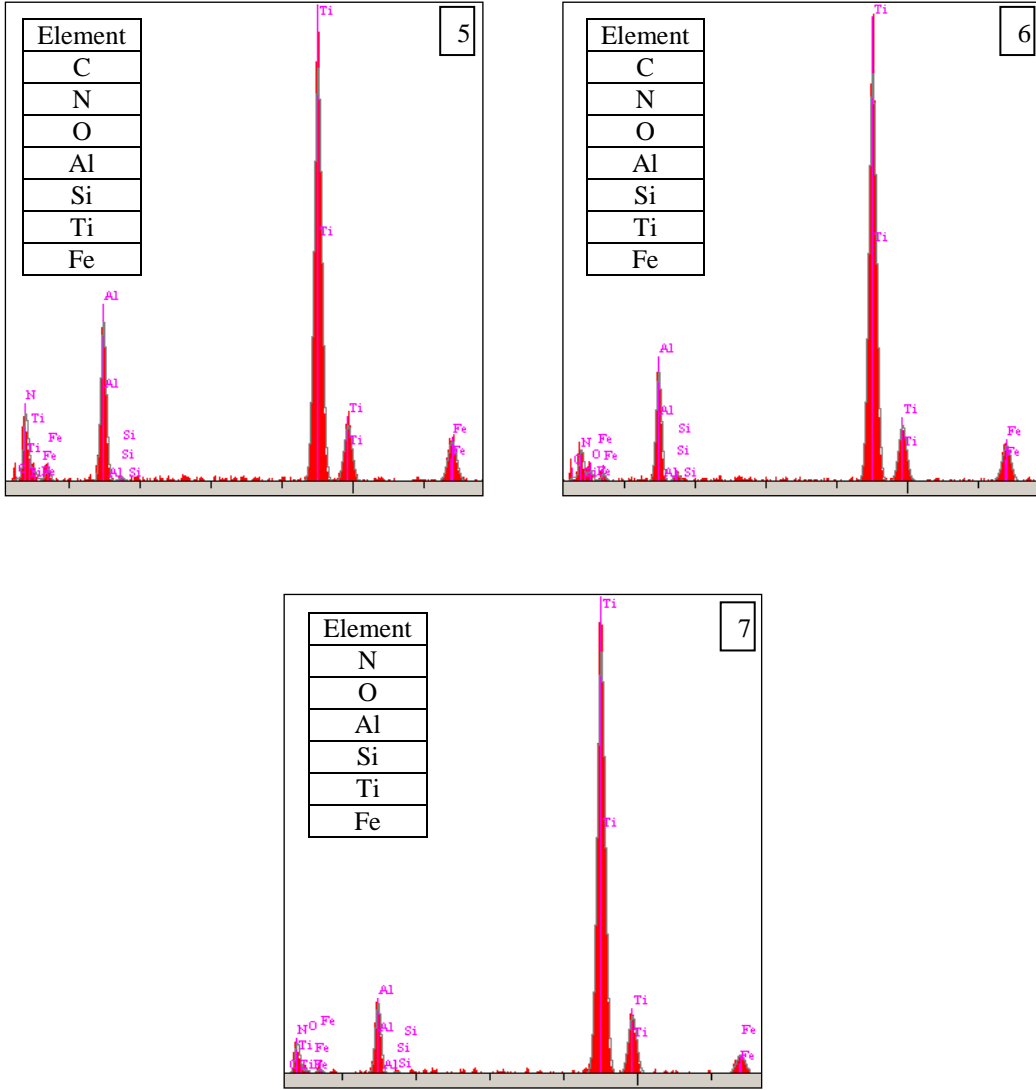


(a)



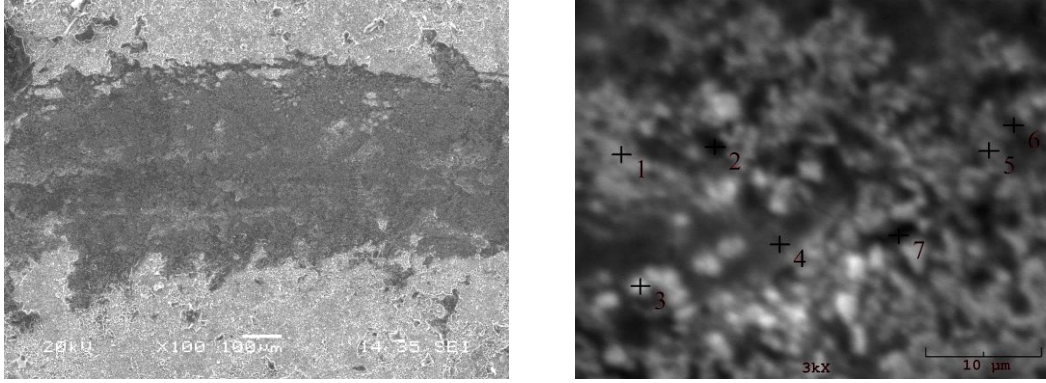
(b)

Şekil 6.114. 2,5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri

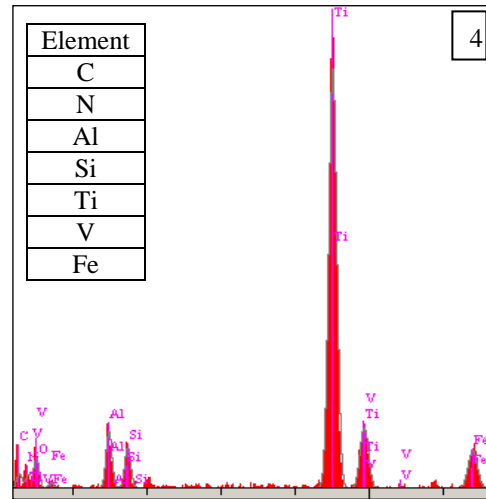
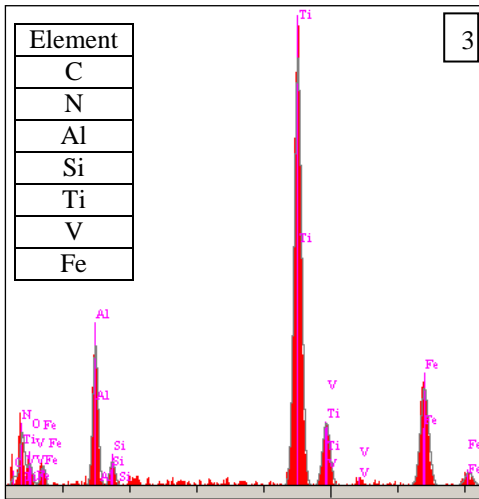
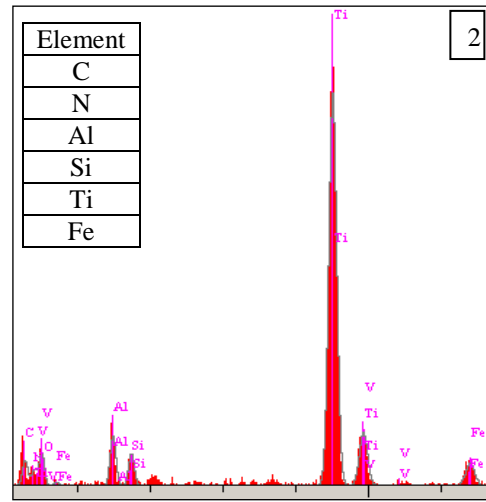
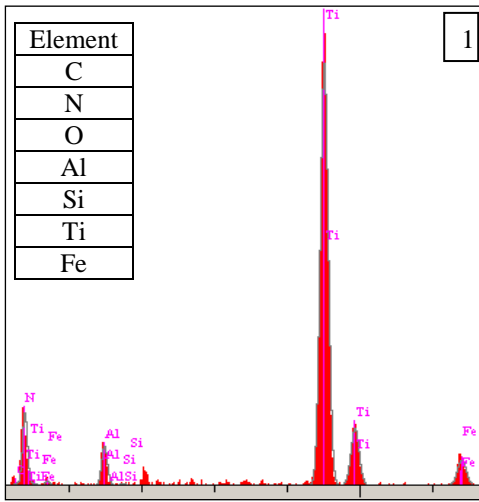


Şekil 6.114. Devam

TiAlN kaplı numunenin 10 N yük altında aşındırılmasından elde edilen EDS analizlerinde Al oranının 2,5 N ve 5 N yük değerlerine kıyasla düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Buradan TiAlN kaplamalarda alüminyumun malzeme yüzeyinde ve yüzeye yakın kısımlarda yoğunlaştığı ve bu tabakanın pürüzlü olmasından dolayı daha kolay uzaklaştığı sonucu çıkarılabilir. Ayrıca analizlerde bilyenin malzeme yüzeyine yoğun bir şekilde yapıştığı görülmektedir.

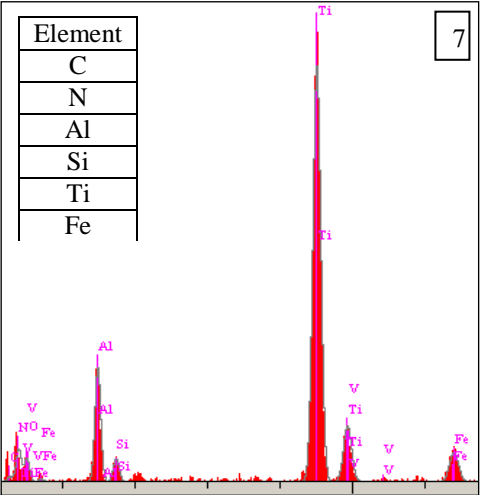
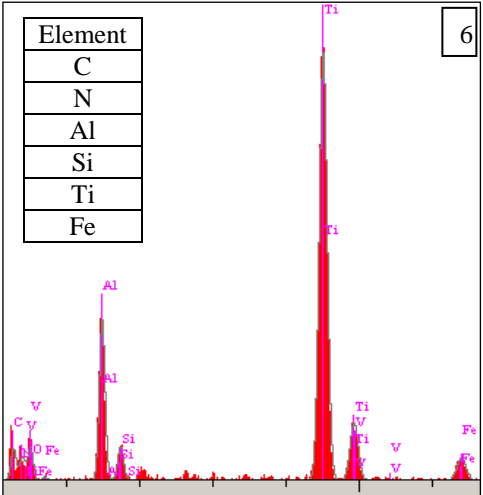
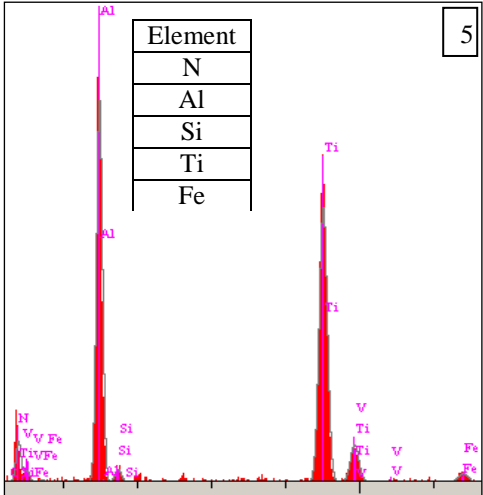


(a)

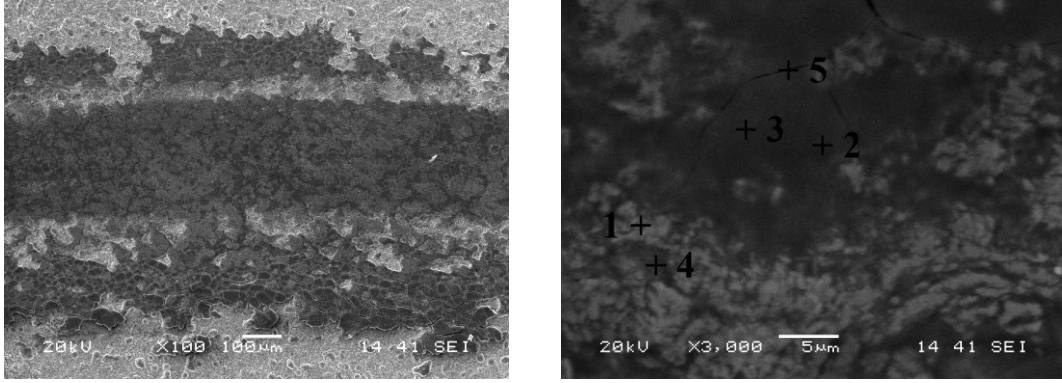


(b)

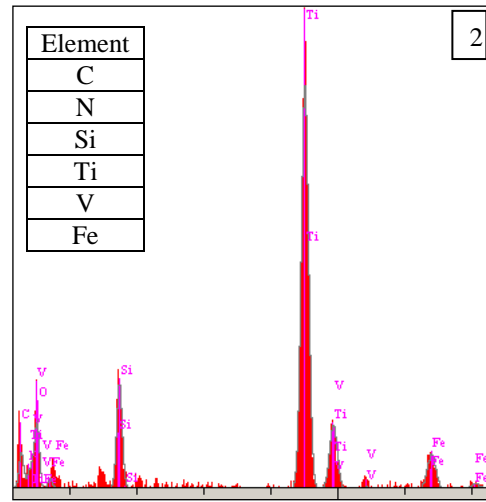
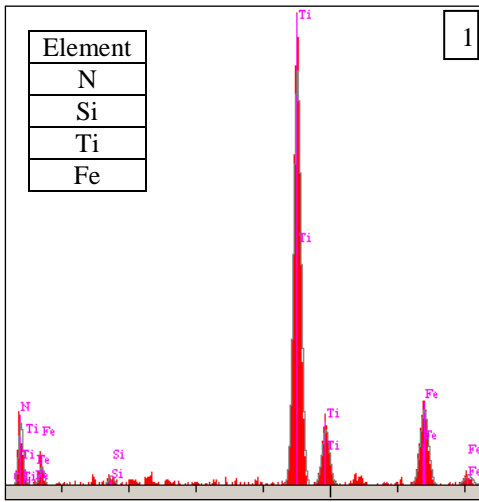
Şekil 6.115. 5 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizler



Şekil 6.115. Devam

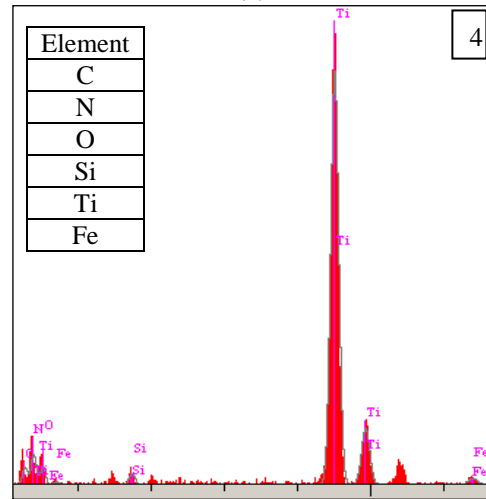
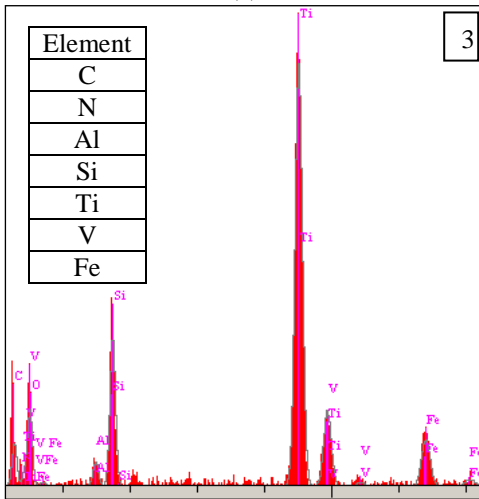


(a)



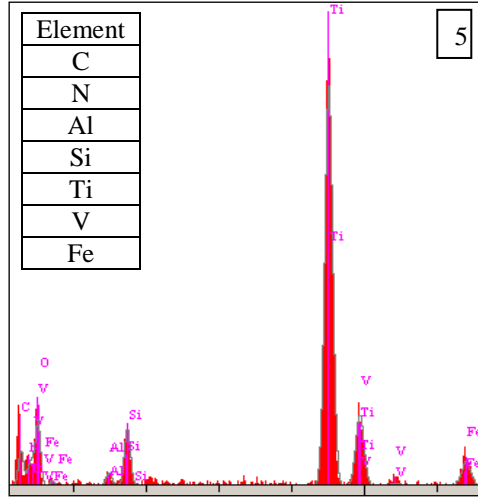
(c)

(d)



(b)

Şekil 6.116. 10 N yük ve 0,3 m/s hızda, Si_3N_4 bilye ile aşındırılmış TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 6.116. Devam

6.9. Korozyon Özellikleri

Korozyon deneyleri oda sıcaklığında Gamry marka potansiyostat / galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılmıştır. Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin sadece 2,269 cm²'lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0.5M NaCl, 0.5M H₂SO₄ ve 0.5M H₃BO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 5,96 ve 0,23 ve 6,84'tür. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri elde edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden Nyquist eğrileri çıkarılarak kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir.

6.9.1. Akım-Potansiyel eğrileri (Tafel)

Potansiyel ile akım yoğunluğunun logaritması arasındaki bağıntının gösterildiği Tafel eğrilerinden korozyon deneyi sırasında oluşan katodik ve anodik reaksiyonlar hakkında bilgi edinmenin yanı sıra korozyon hızının hesaplanmasında gerekli olan Tafel sabiti, korozyon akımı, korozyon potansiyeli değerleri elde edilir. Bu eğrilerden anodik ve katodik reaksiyon eğrilerini çizilen lineer teğetlerin kesiştiği noktadaki akım ve potansiyel değerleri sırasıyla korozyon akımını (I_{kor}) ve korozyon potansiyelini (E_{kor}) verir. Bu eğrilerden elde edilen E_{kor} değerinin sıfıra yakınlığı malzemenin korozyona direncinin yüksek olduğunu göstergesidir. Aynı şekilde korozyon akımı değerinin düşmesi korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir [111]. Yapılan deneyler sonucunda çıkarılan akım-potansiyel eğrilerinden korozyon direnci değerlerinin kaplama malzemesinin türüne ve korozyon ortamına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. TiAlN kaplanmış çeliğin korozyon direnci her üç ortamda da özellikle kaplanmamış ve nitrülenmiş çeliklere göre çok daha yüksek değerlere sahiptir. TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin polarizasyon dirençleri H_2SO_4 ve H_3BO_3 ortamlarında yaklaşık değerlerdedir. Ancak NaCl ortamında TiAlN kaplanmış çeliğin polarizasyon direnci TiN kaplanmışa göre yüksek oranda farklılık göstermektedir. Literatürde [75] TiAlN kaplamanın TiN kaplamaya göre özellikle tuz çözeltilerinde daha iyi korozyon direnci gösterdiği ifade edilmektedir. Elde edilen sonuç literatürle de paralellik göstermektedir. Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akımı (I_{kor}) ve potansiyeli (E_{kor}) değerleri de TiN ve TiAlN kaplamalarda kaplanmamış ve nitrülenmiş çeliklere göre daha düşük seviyededir. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) elde edilen ve potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon direnci (R_p) değerleri Tablo 6.14'de verilmiştir.

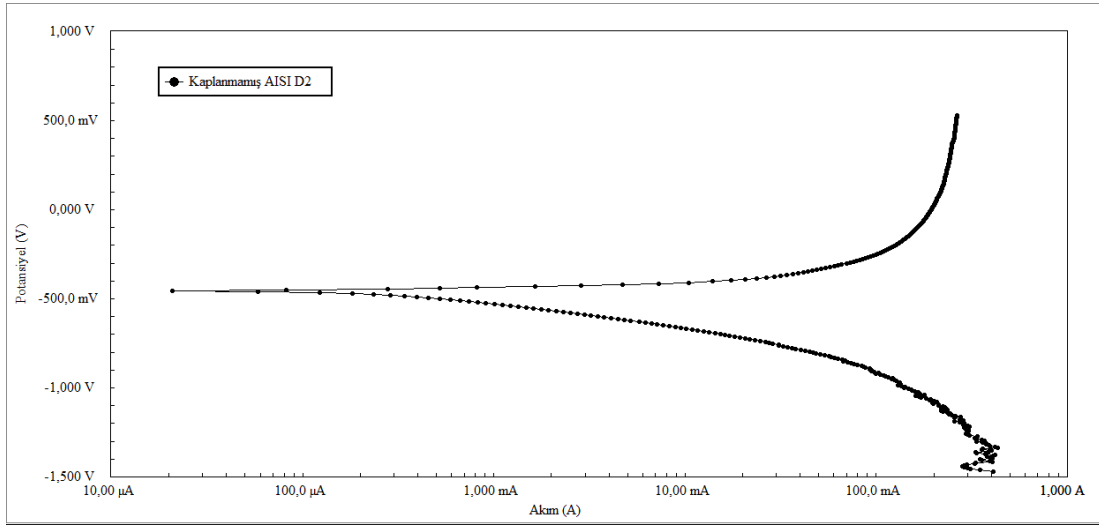
Tablo 6.14. Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin farklı ortamlarda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Korozyon Ortamı	Numuneler	Potansiyodinamik polarizasyon parametreleri				
		I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)	β_a , ($\times 10^{-3}$ mV)	β_c , ($\times 10^{-3}$ mV)	R_p , ($\times 10^{-3}$ Ω)
H_2SO_4	Kaplanmamış AISI D2	134	-454	24	75	0,133682042
	Nitrülenmiş AISI D2	115	-462	60	31	0,175111339
	TiN Kaplanmış AISI D2	45,90	-462	45	46	0,488899
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	49,40	-403	26	56	0,354128705
H_3BO_3	Kaplanmamış AISI D2	83,60	-711	226	377	1,665201363
	Nitrülenmiş AISI D2	59,80	-608	161	345	1,808563777
	TiN Kaplanmış AISI D2	14,10	-659	176	175	6,131476178
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	11,50	-527	119	111	4,920223396
NaCl	Kaplanmamış AISI D2	775	-857	693	418	0,331462432
	Nitrülenmiş AISI D2	143	-955	172	176	0,599330516
	TiN Kaplanmış AISI D2	66,40	-825	555	307	2,932895379
	TiAlN Kaplanmış AISI D2	13,90	-516	478	623	19,17142443

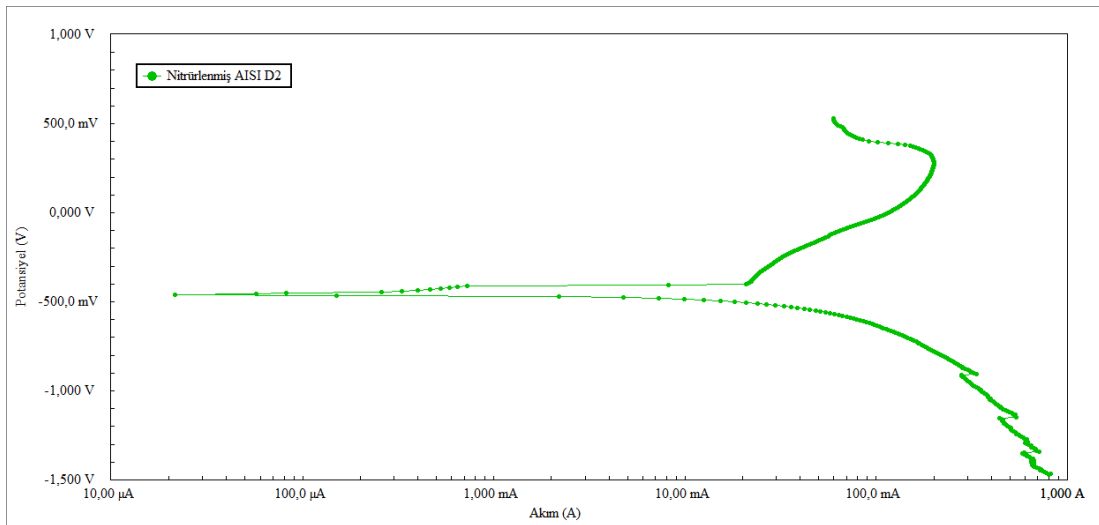
TiAlN kaplama tabakasının korozyon direncinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan korozif ortam NaCl sulu çözeltisidir. 0,5M NaCl sulu çözeltisinde yapılan korozyon deneylerinde, tabakayı oluşturan Ti, Al ve N elementlerinin oranlarına, altlık malzeme özelliklerine ve kaplama yöntemine bağlı olarak, tespit edilmiş olan E_{kor} değerleri -203mV ile -441mV arasında, I_{kor} değerleri ise 0,17 μA ile 20,01 μA arasında değişmektedir [74,76,112-114].

Polarizasyon-akım eğrilerinde gerek E_{kor} gerekse I_{kor} değerleri malzemenin korozyon direncinin hesaplanmasında büyük önem arz etmektedir. Kaplanmamış AISI D2, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin 0,5 mol H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları sırasıyla Şekil 6.117- 6.120'de görülmektedir. Bu ortamda TiN ve TiAlN tabakalarının korozyon davranışları incelendiğinde anodik polarizasyon eğrilerinde pasif bölgeler oluşmaktadır. TiN tabakasının korozyonu bir süre devam ettikten sonra korozyonda yavaşlamanın ve ardından da kısa bir pasifleşme bölgesinin oluştuğu görülmektedir. 20 mV değerinde bozulan ilk pasif bölgeyi kısa

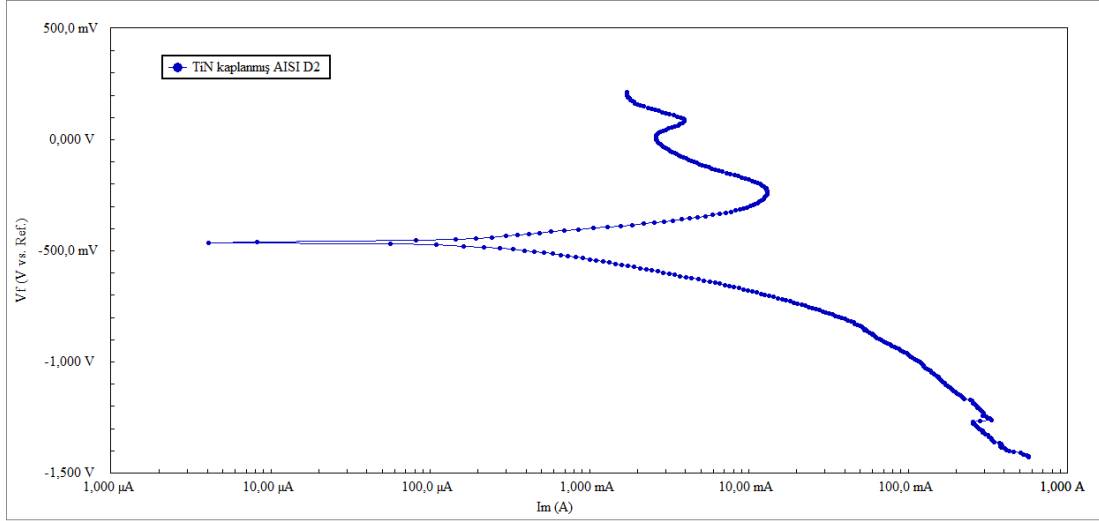
bir transpasif bölge ve ikinci bir pasifleşme takip etmektedir. İkinci pasifleşmenin bozulma potansiyeli ise yaklaşık olarak 360 mV olduğu görülmektedir. TiAlN tabakada da bir süre devam eden korozyonu takiben korozyon akımında hızlı bir şekilde yavaşlama olmakta ve ardından da anodik polarizasyon eğrisinde pasif bölgenin oluşumu meydana gelmektedir. Pasifleşmenin bozularak korozyonun yeniden hızlandığı potansiyel değeri yaklaşık olarak 350 mV'dur.



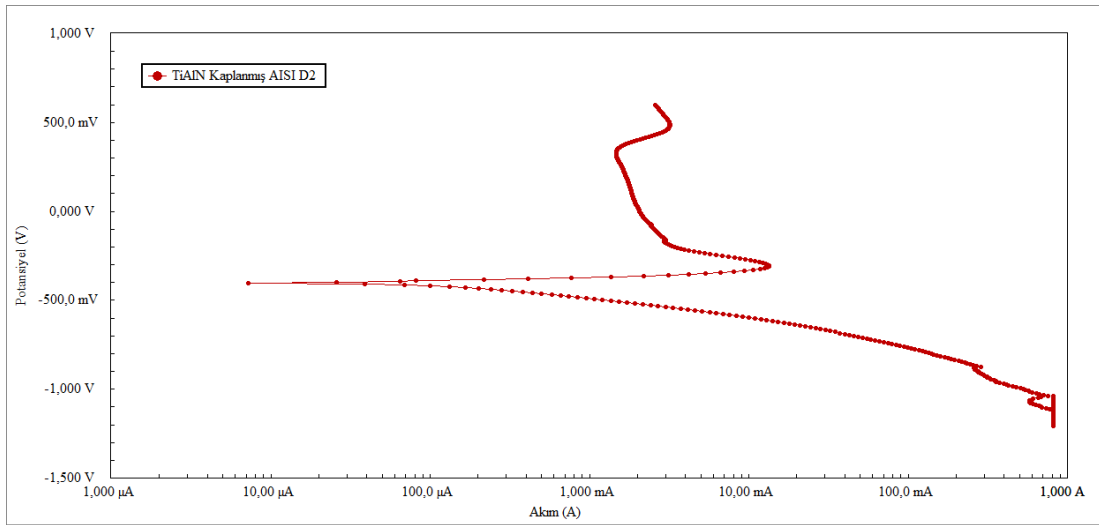
Şekil 6.117. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı



Şekil 6.118. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı



Şekil 6.119. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı

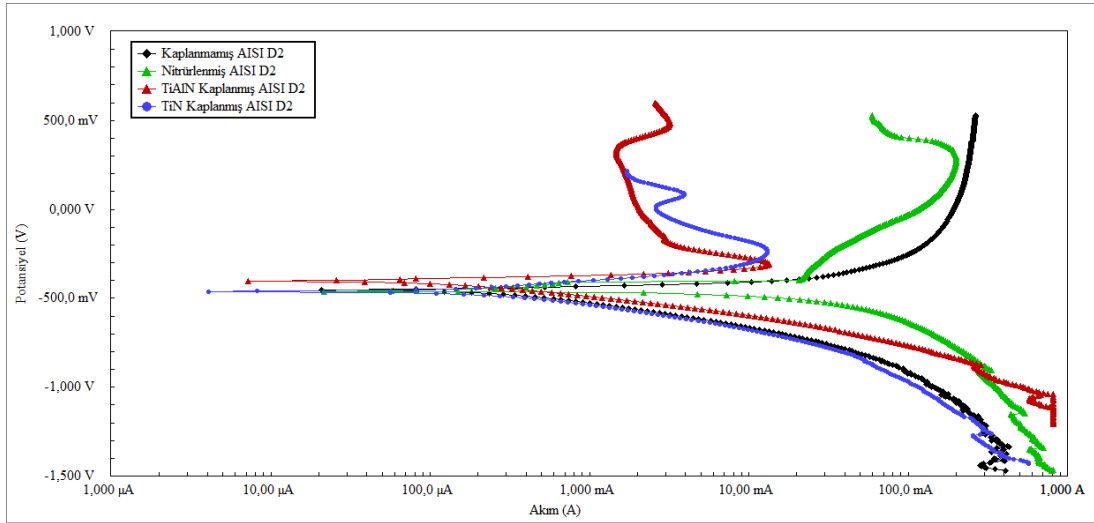


Şekil 6.120. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı

Bu ortamda malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sifıra daha yakın, korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebi ile korozyon direnci yüksektir (Şekil 6.120). Tablo 6.14’de de görüldüğü gibi kaplanmamış, nitrürlenmiş TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin bu ortam içersinde korozyon değerleri (E_{Kor}) sırasıyla -454mV, -462mV, -462mV ve -403mV’dur. Kritik akım değerini ifade eden, I_{Kor} ise sırasıyla 134µA,

115 μ A, 45,90 μ A ve 49,40 μ A'dir. Bunun anlamı; bu potansiyel değerlerinden daha pozitif ve bu akım değerlerinden daha büyük akım değerlerinde bu malzemeler korozyona uğrayacaktır.

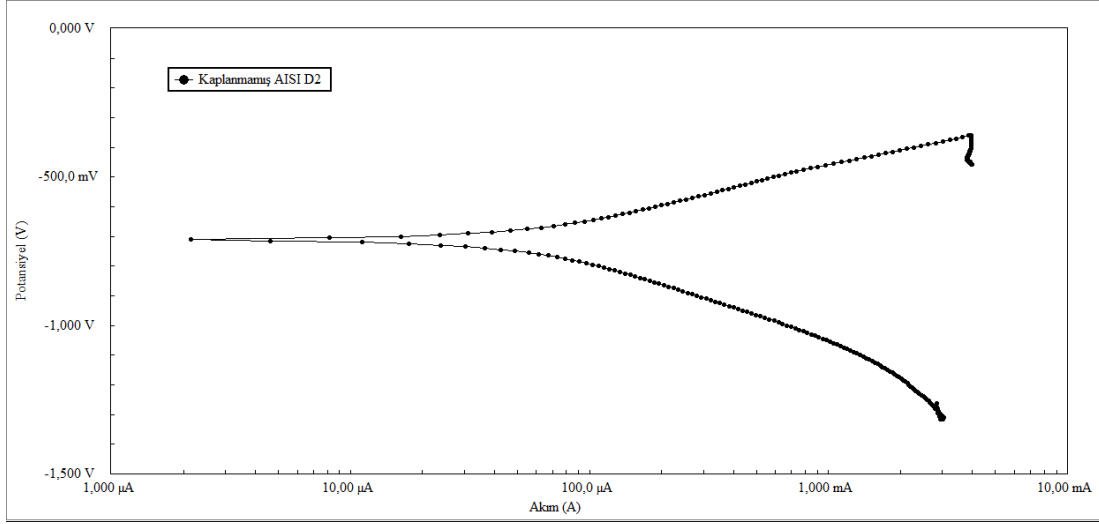
H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde, TiN ve TiAlN kaplama tabakalarında pasifliğin bozulduğu ilk potansiyel değerleri karşılaştırıldığında, TiAlN tabakada pasifliğin bozulmasının daha pozitif değerde gerçekleştiği görülmektedir. Bu sebeple çukur tipi (oyuklu) korozyona karşı TiAlN tabakanın daha yüksek dirence sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6.121'de I_{kor} değerleri esas alındığında bu ortama TiN esaslı kaplamanın daha dayanıklı olduğu ancak E_{kor} değerleri esas alındığında TiAlN esaslı kaplamanın daha dayanıklı olduğu ve aynı zamanda daha geniş bir aralıkta pasiflik bölgesine sahip olduğunu ve pasifliğin bozulduğu E_{kor} değerinin daha pozitif olduğu görülmektedir. Aslında bu iki kaplama için korozyon dirençleri arasındaki farklılığın çok yüksek bir değerde olmadığı da söylenebilir.



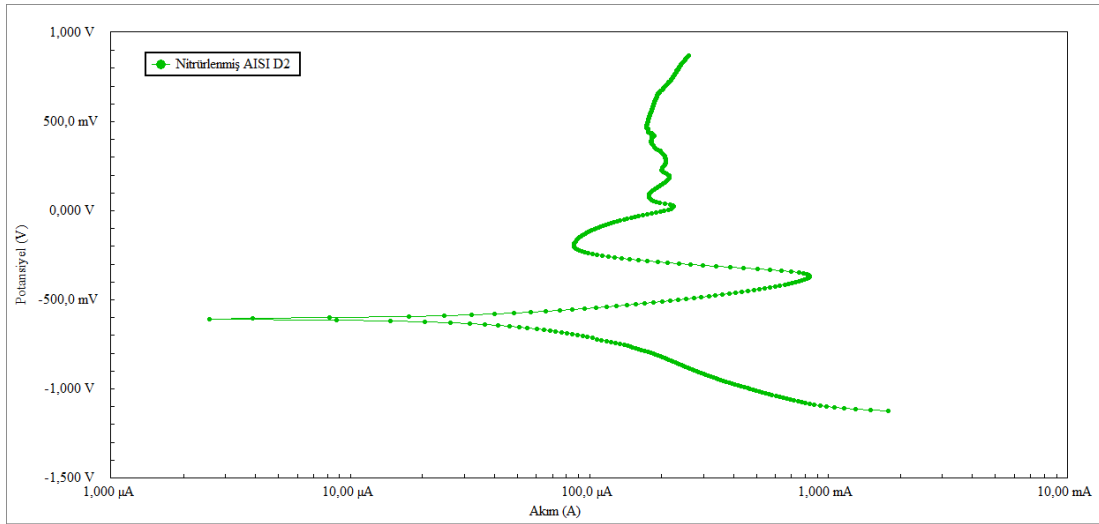
Şekil 6.121. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları.

Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin 0,5 mol H₃BO₃ çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları sırasıyla Şekil Şekil 6.122-6.125'de görülmektedir. H₃BO₃ ortamında korozyona uğrayan nitrür tabakasında bir süre sonra korozyon hızı azalarak pasifleşme gerçekleşmektedir. Ancak, pasif yapı yaklaşık -150 mV potansiyel değerinde bozulması sonucu korozyon yeniden

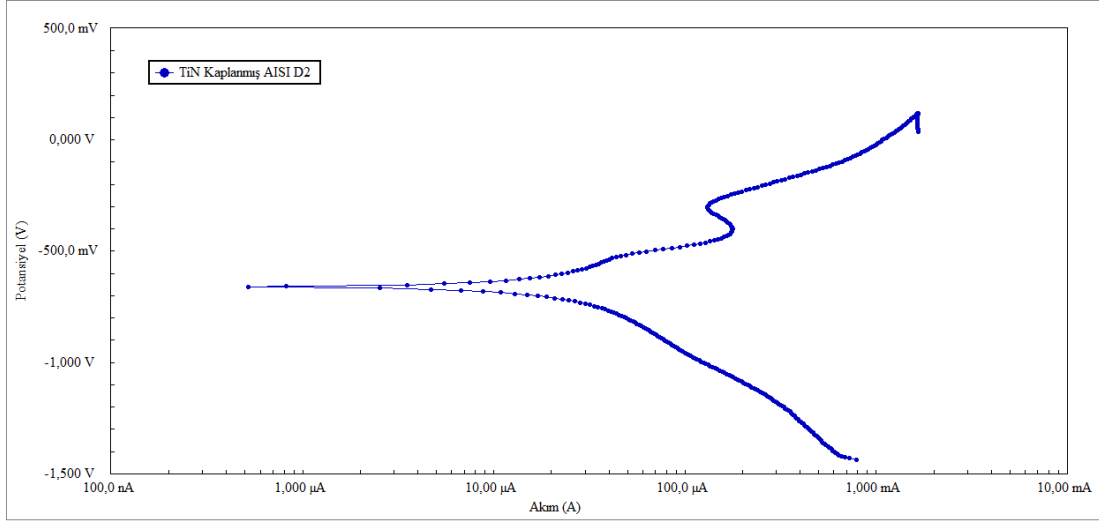
hızlanmaktadır. H_3BO_3 sulu çözelti korozyon ortamında TiN tabakasında -420 mV değerinde başlayan pasifleşme -300 mV değerinde bozularak korozyon hızı artmaya başlamaktadır. TiAlN tabakasında ise, -85 mV değerinde başlayan pasif bölgenin 230 mV değerindeki küçük bozulmayla birlikte devam ettiği görülmektedir.



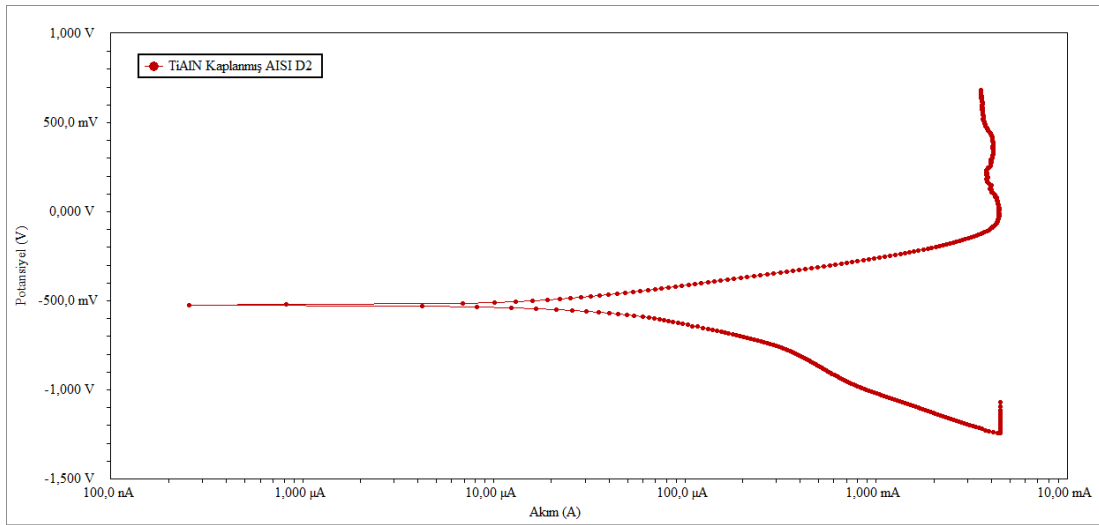
Şekil 6.122. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.



Şekil 6.123. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.



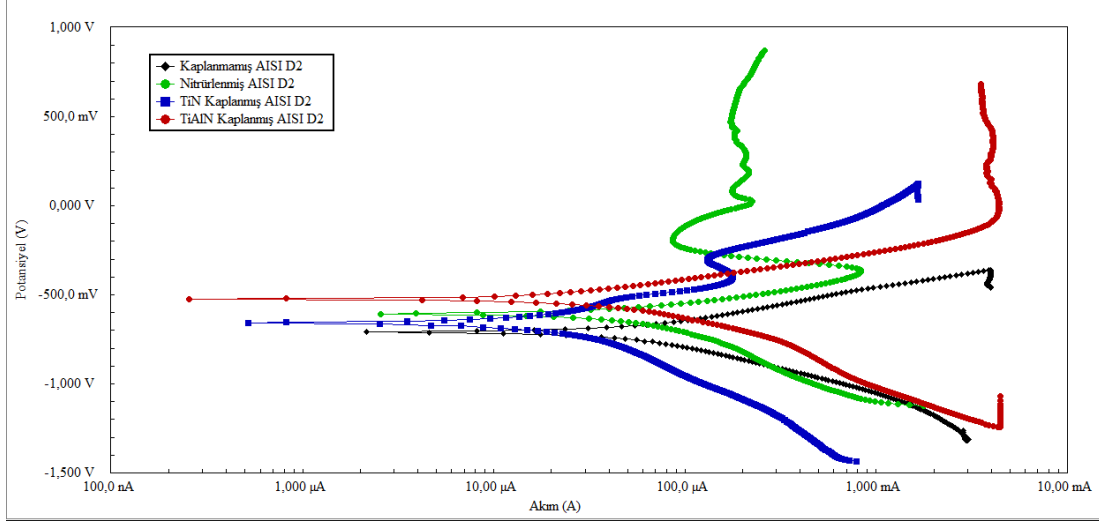
Şekil 6.124. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı



Şekil 6.125. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı

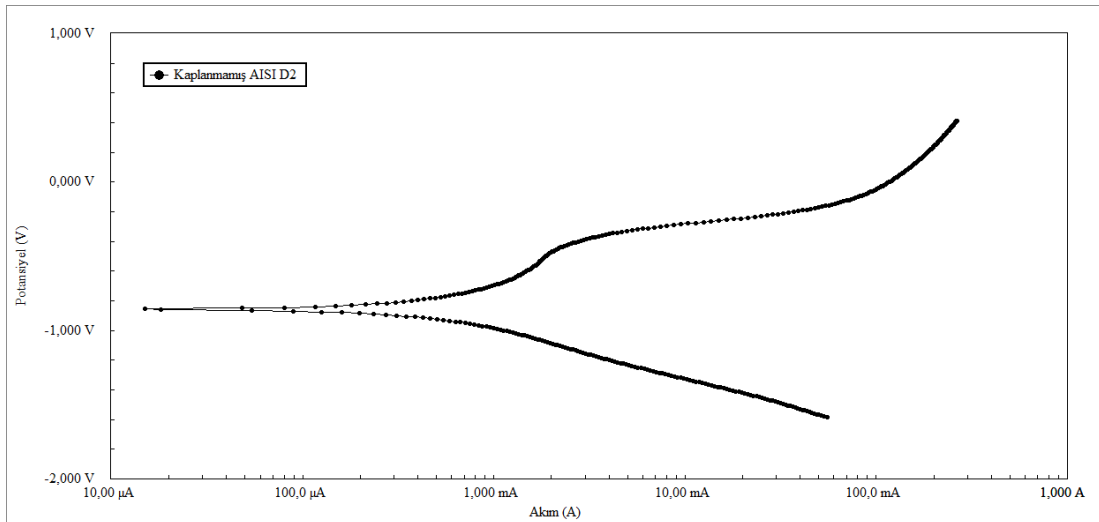
Bu ortamda malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sıfıra daha yakın, korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebi ile korozyon direnci yüksektir (Şekil 6.126). Kaplanmamış, nitrürlenmiş TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin bu ortam içersinde korozyon değerleri (E_{Kor}) sırasıyla -711mV, -608mV, -659mV ve -527mV'dur. Kritik akım değerini ifade eden, I_{Kor} ise sırasıyla 83,60 μ A, 59,80 μ A, 14,10 μ A ve

11,50 μ A'dir. TiN ve TiAlN kaplamaların özellikle I_{Kor} değerleri kaplanmamış ve nitrürlenmiş yüzeylere oranla çok düşük değerlere sahiptir.

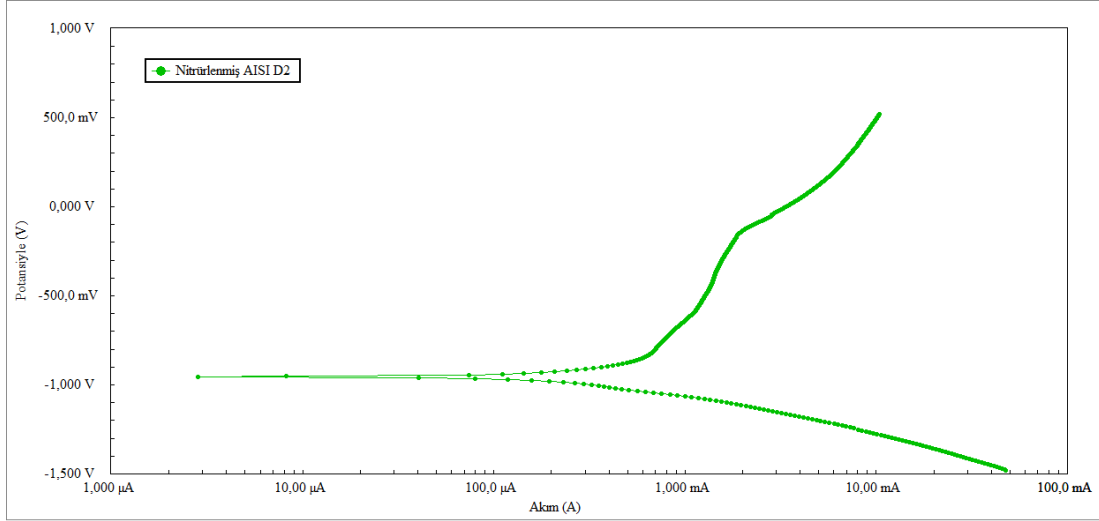


Şekil 6.126. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları.

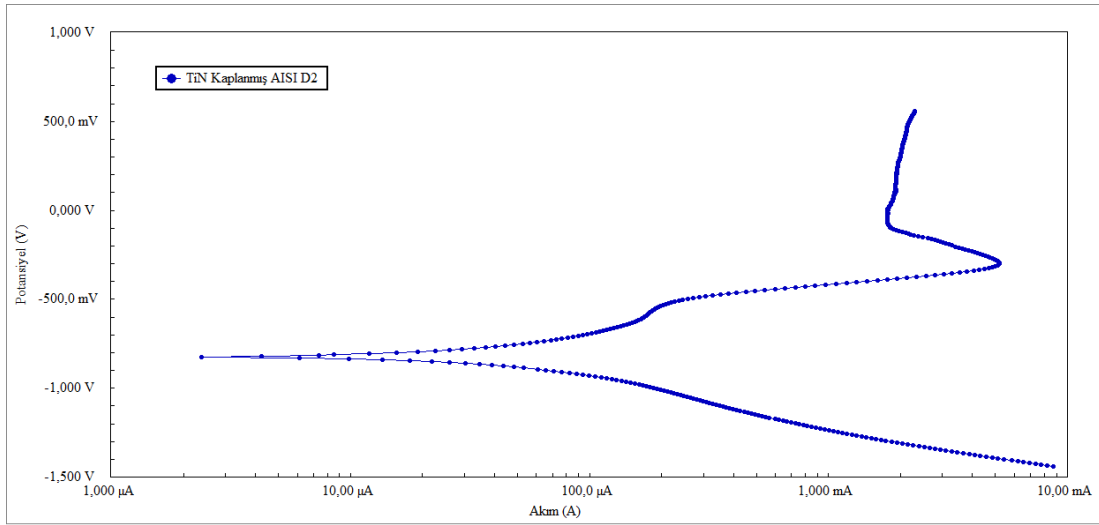
Şekil 6.127-6.130'da 0,5 mol NaCl sulu çözeltisi içerisinde korozyona maruz bırakılmış olan numunelere ait potansiyel-akım diyagramları verilmektedir.



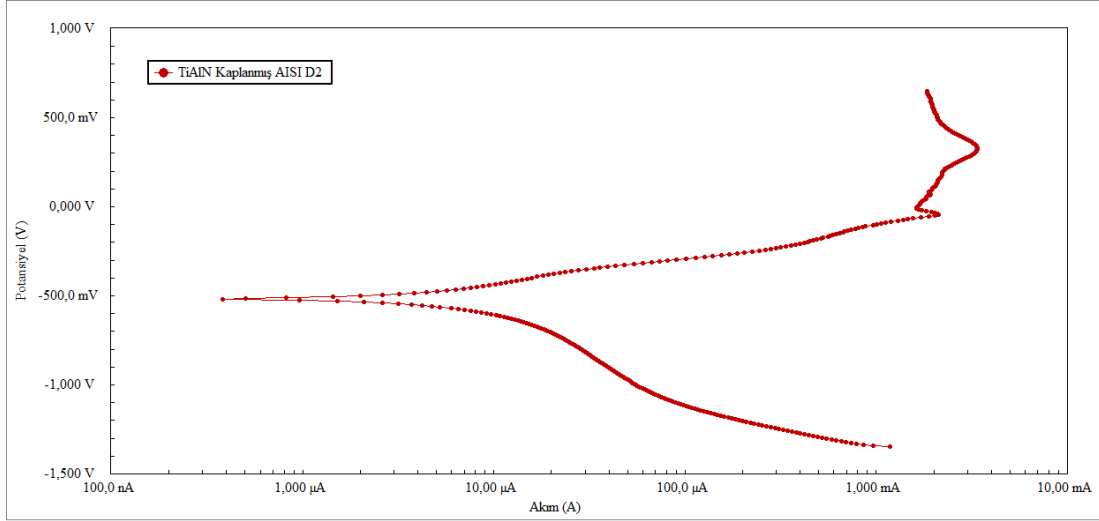
Şekil 6.127. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı



Şekil 6.128. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Nitridlenmiş AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.

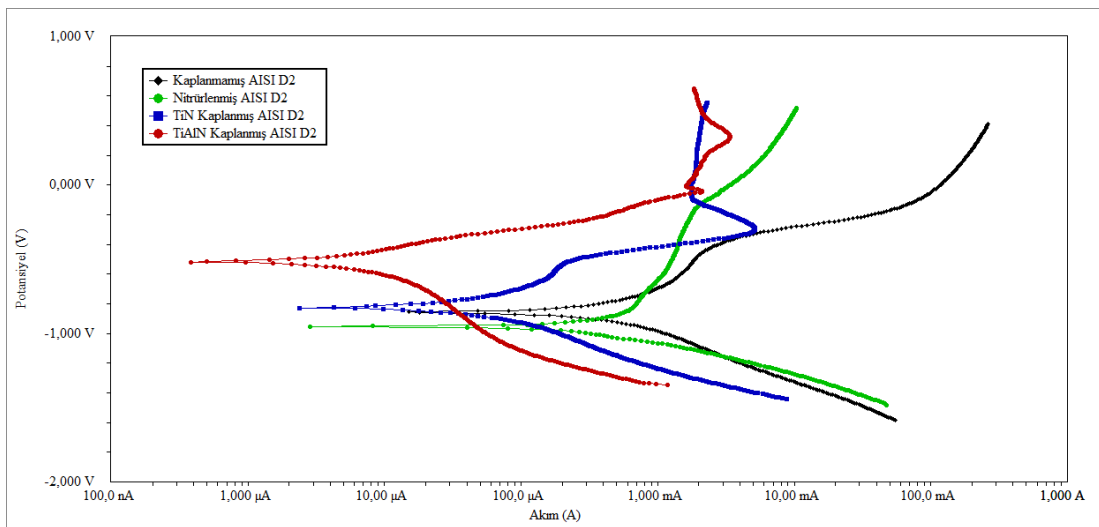


Şekil 6.129. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel-Akım (Tafel) diyagramı.



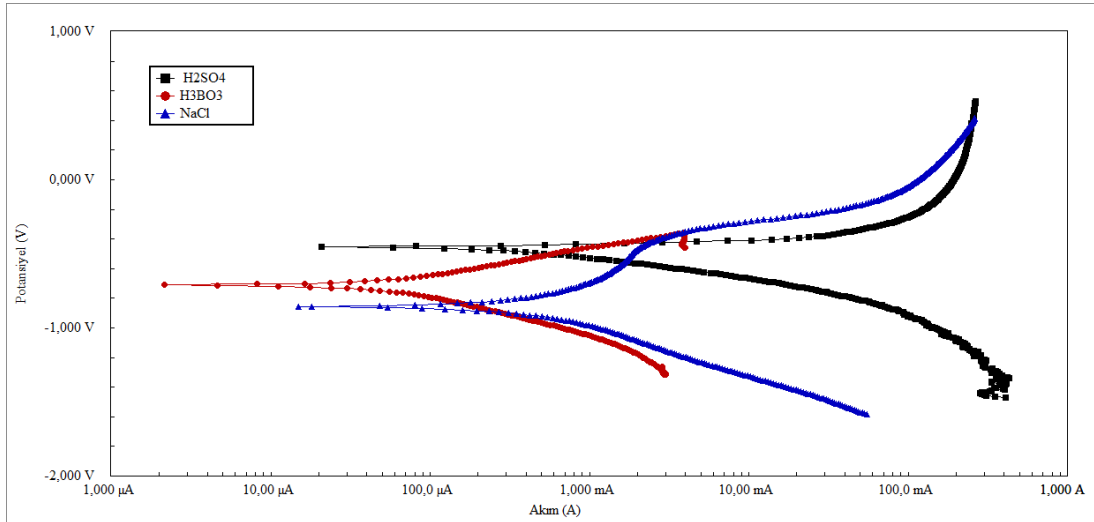
Şekil 6.130. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramı.

Bu ortamda malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sifıra daha yakın, korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebi ile korozyon direnci yüksektir (Şekil 6.131). Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin bu ortam içerisinde korozyon değerleri (E_{Kor}) sırasıyla -857mV, -955mV, -825mV ve -516mV'dur. Kritik akım değerini ifade eden, I_{Kor} ise sırasıyla 775 μ A, 143 μ A, 66,40 μ A ve 13,90 μ A'dır.



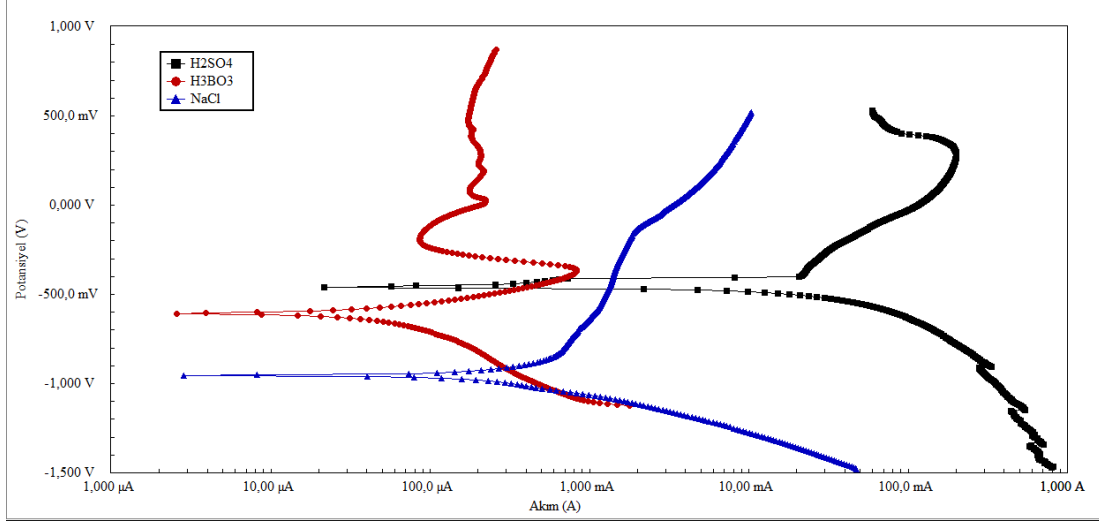
Şekil 6.131. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları

AISI D2, nitrülenmiş ve TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin her biri için en korozif ortamı belirlemek amacıyla 0,5 mol H_2SO_4 , H_3BO_3 ve NaCl çözeltileri içerisindeki korozyon davranışları sırasıyla Şekil 6.132-6.135’de görüldüğü üzere kıyaslanmıştır. Şekil 6.132 ve 6.133 incelendiğinde kaplanmamış D2 çeliğinin ve nitrülenmiş çeliğin H_3BO_3 ortamında korozyona daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Eğrilerden kaplanmamış AISI D2 için en etkili korozif ortamın H_2SO_4 çözeltisi olduğu ve NaCl içerisinde H_2SO_4 çözeltisine göre daha çok direnç gösterdiği belirlenmiştir. Benzer şekilde Şekil 6.133’de nitrülenmiş çeliğin polarizasyon eğrileri incelendiğinde H_3BO_3 ve NaCl ortamlarında yaklaşık aynı dirence sahip olduğu ancak H_2SO_4 ortamında diğer ortamlara nazaran daha az direnç gösterdiği görülmektedir.

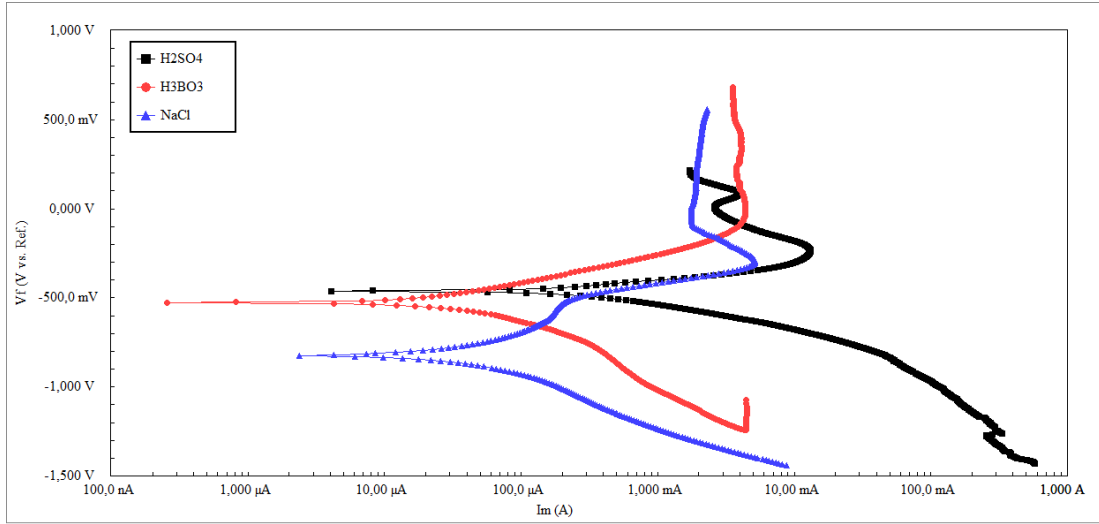


Şekil 6.132. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri

Şekil 6.134’de TiN kaplanmış çeliğin farklı ortamlardaki polarizasyon eğrileri incelendiğinde, H_2SO_4 korozif ortamının TiN kaplamaya diğer ortamlara göre daha fazla etki yaptığı E_{Kor} ve I_{Kor} değerlerinden anlaşılmaktadır. TiN kaplı çeliğin polarizasyon direnci değeri de bu sonucu destekler niteliktedir. TiN kaplama tabakası en yüksek korozyon direncini H_3BO_3 ’e karşı göstermektedir.

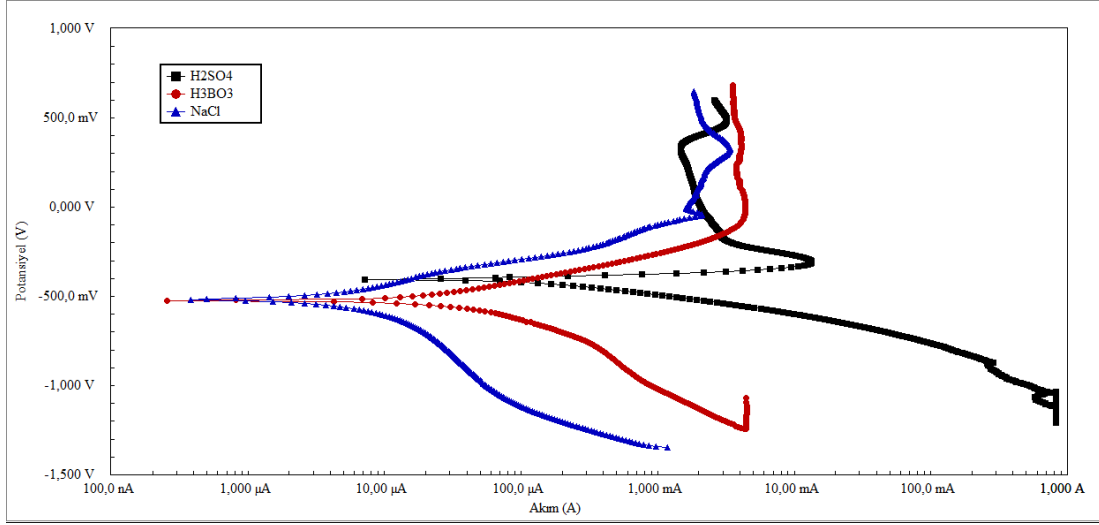


Şekil 6.133. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri



Şekil6.134. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri

TiAlN kaplı çeliğin farklı korozyon ortamlarından elde edilen polarizasyon eğrileri (Şekil 6.135) ve bu eğrilerden tespit edilen E_{Kor} , I_{Kor} ve R_p değerleri incelendiğinde, TiAlN tabakasının en yüksek korozyon direncini NaCl'e karşı gösterdiği anlaşılmaktadır. TiAlN tabakasının da, TiN tabakasında olduğu gibi en fazla H₂SO₄ korozyon ortamından etkilendiği görülmektedir.



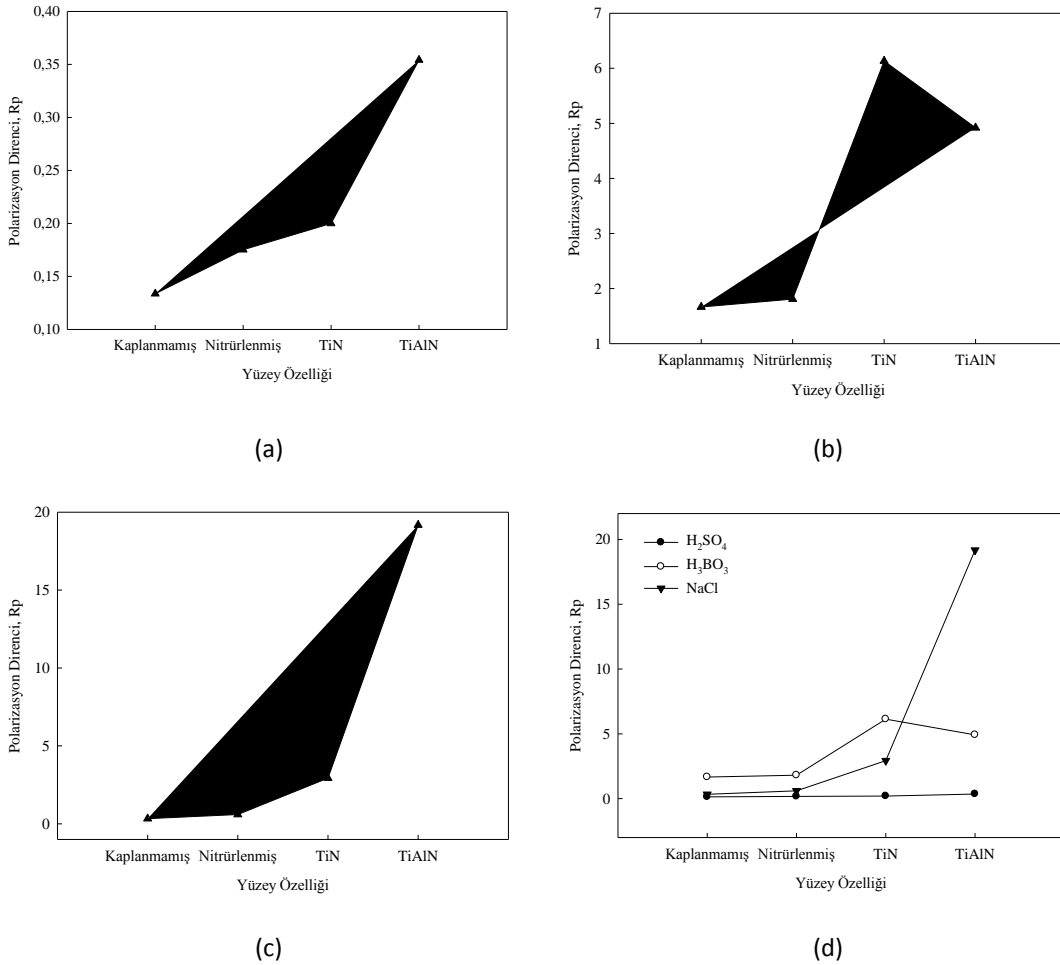
Şekil 6.135. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki polarizasyon eğrileri

6.9.2. Polarizasyon direnci

Literatürlerde yer alan çalışmalarda polarizasyon direnci (R_p) ile korozyon hızı arasında ters orantı bulunmaktadır. R_p değerinin artışına bağlı olarak malzemenin korozyon direncinin yüksek kabul edildiği birçok çalışmada görülmektedir [115-117]. TiN ve TiAlN gibi çoklu elementlerden oluşan yüzey kaplamalarının korozyon hızının tespitinde eşdeğer ağırlık (equivalentweight, EW) içeren formüllerle yapılan korozyon hızı hesaplamalarından güvenilir sonuçlar almak mümkün değildir. Özellikle TRD gibi difüzyona dayalı yüzey kaplama tekniklerinden elde edilen çok elementli kaplamalarda oluşan kaplama tabakaları birden çok faz içerebilmektedir. Bu sebeple sadece bir fazın EW değerini esas alarak yapılacak korozyon hızı hesaplamaları yanıltıcı olmaktadır. Bu tür kaplamalarda R_p daha güvenilir sonuçlar vermektedir. İşlem görmemiş veya farklı ortamlarda kaplama işlemine tabi tutulmuş olan yüzeylerin korozyon hızlarının karşılaştırılmasında R_p değerlerine bakılarak yorumların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Korozyon deneyleri sonucunda tüm ortamlar için TiN ve TiAlN kaplanmış numunelerin R_p değerlerinin kaplanmamış ve nitrürlenmiş numunelere oranla yüksek olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle 0,5M H₂SO₄, 0,5M H₃BO₃ ve 0,5M NaCl çözeltileri içerisinde TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin kaplanmamış ve nitrürlenmiş numunelere göre korozyon dirençlerinin yüksek yani korozyon

hızlarının çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan Rp değerleri Tablo 6.14 'de verilmişti. Kaplanmamış ve nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin farklı ortamlarda korozyon deneyleri sonucunda tespit edilen polarizasyon dirençleri Şekil 6.136'da görülmektedir. Kaplanmamış ve nitrürlenmiş numunelerin I_{kor} , E_{kor} ve Rp değerlerinin birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle kullanılan korozyon ortamlarına karşı dirençlerinin ve korozyon hızlarının da benzer seviyelerde olduğu söylenebilir. TiN ve TiAlN kaplı numunelerin H_2SO_4 ve H_3BO_3 ortamlarında Rp değerleri birbirlerine yakın değerler olmakla birlikte NaCl ortamında TiAlN kaplama tabakasının çok daha yüksek bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bu farklılık E_{kor} ve I_{kor} değerlerinde de aynı şekildedir. Bu nedenle özellikle NaCl çözeltisi ortamında TiAlN kaplamaların TiN kaplamalara oranla daha yüksek korozyon direncine yani düşük korozyon hızına sahip oldukları görülmektedir.

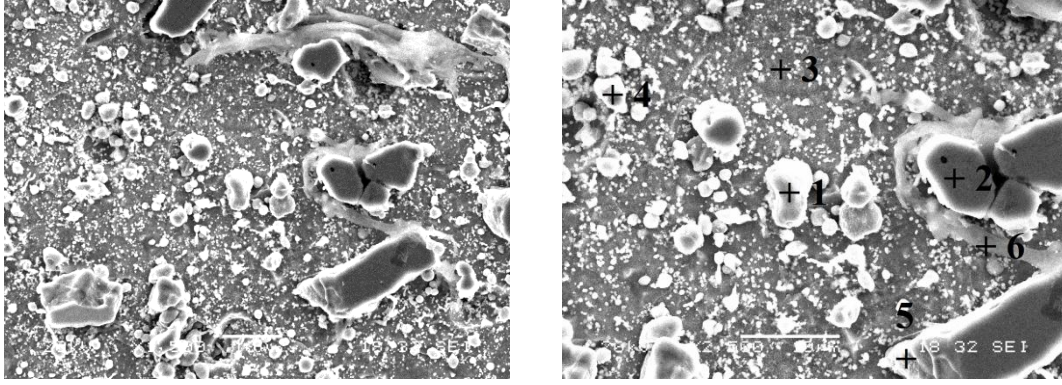


Şekil 6.136. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin a) H_2SO_4 , b) H_3BO_3 ve c) NaCl ortamlarındaki polarizasyon direnci (Rp) değerlerinin değişimi

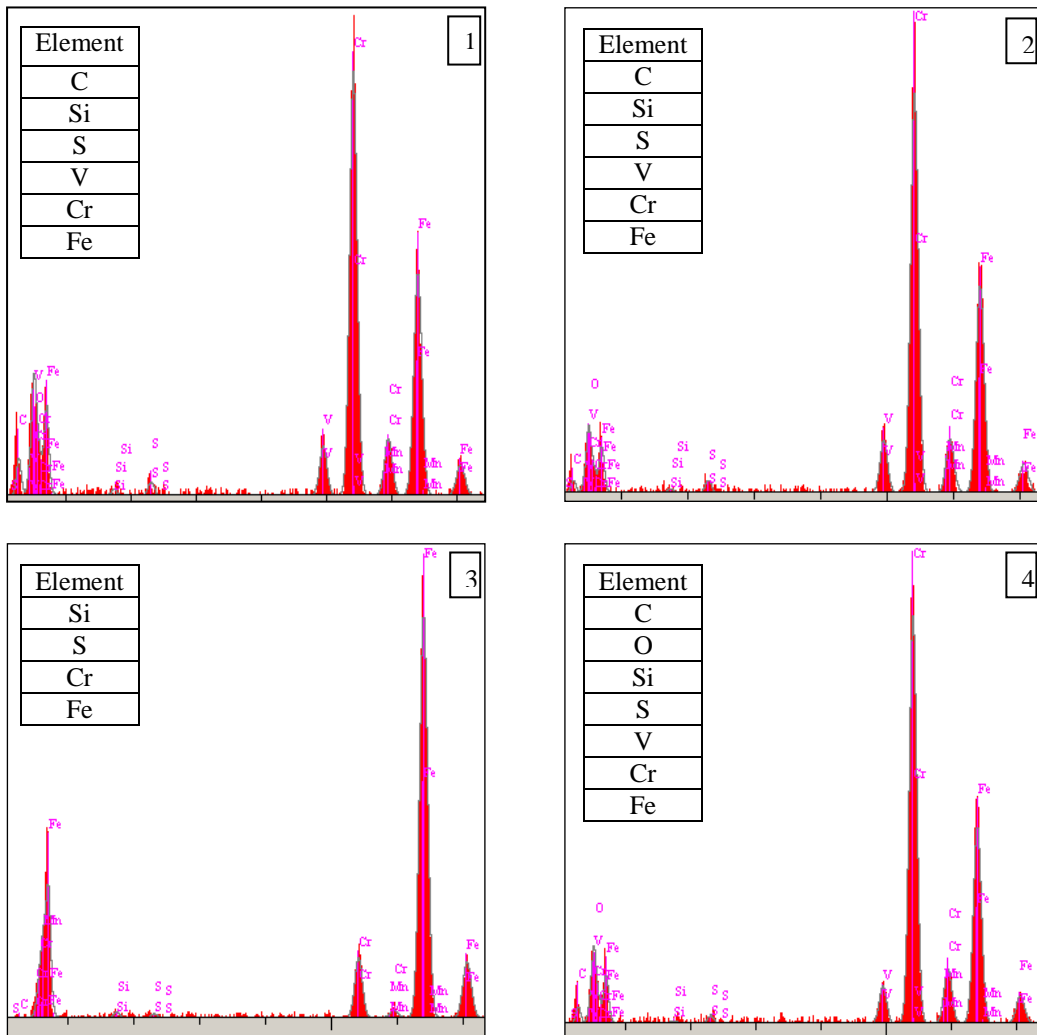
6.9.3. Korozyon yüzeylerinin mikroyapı incelemeleri

0,5 mol H_2SO_4 , H_3BO_3 ve NaCl çözeltileri içerisinde kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin korozyon deneyleri sonrasında yüzeylerinde oluşan mikroyapı değişimleri ve element analizleri SEM-EDS incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir. Kapanmamış çeliklerde tüm ortamlarda nitrülenmiş ve kaplanmış çeliklere oranla çok daha fazla korozyon meydana gelmiştir (Şekil 6.137-6.139). SEM görüntülerine ve EDS analizlerindeki elementlerin ağırlıkça yüzde oranlarına bakıldığında tüm ortamlarda krom karbürlerin olduğu bölgelerin ya çok az ya da hiç etkilenmediği görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinde irili ufaklı kalıntılar şeklinde kalan kısımlar Cr içeriğinin yüksek olduğu bölgeleri ifade etmekte olup iri taneler şeklinde görülen partiküllerde Cr değeri ağırlıkça %47-%58 arasında diğer kısımlarda ise %6-%10 seviyelerinde değişmektedir. Ayrıca EDS analizlerinde Cr değerinin yüksek olduğu bölgelerde C değerinin de yükseldiği görülmekte iken Cr miktarının azalmasına bağlı olarak C miktarı da azalırken kromun düşük seviyelerde olduğu bölgelerde C elementine ait herhangi bir değer yer almamaktadır.

Kapanmamış AISI D2 çeliğinde alaşım elementlerinin düşük olduğu bölgelerde yüksek miktarda korozyon gerçekleşirken Cr, C ve V yönüyle zengin olan kısımlar nispeten korozyona karşı daha yüksek dirence sahip oldukları görülmektedir. Ancak malzeme yüzeyini bir bütün olarak değerlendirmek gerektiğinden, kapanmamış haldeki AISI D2 çeliğinin deneylerde kullanılan korozyon ortamlarına karşı yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple de numune yüzeylerinde yüksek oranlarda korozyon gerçekleşmektedir. AISI D2 çelik yüzeyi bu ortamlarda kullanılmaya uygun değildir.

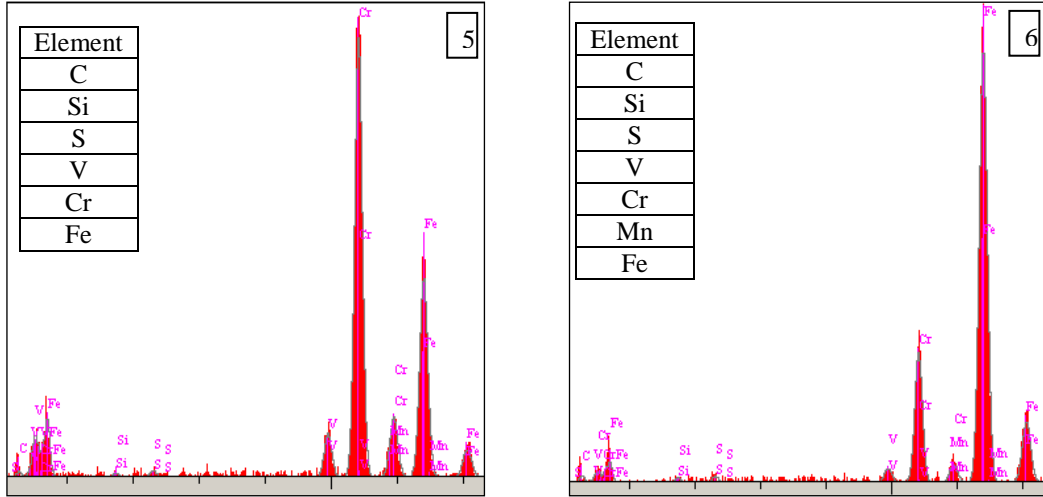


(a)

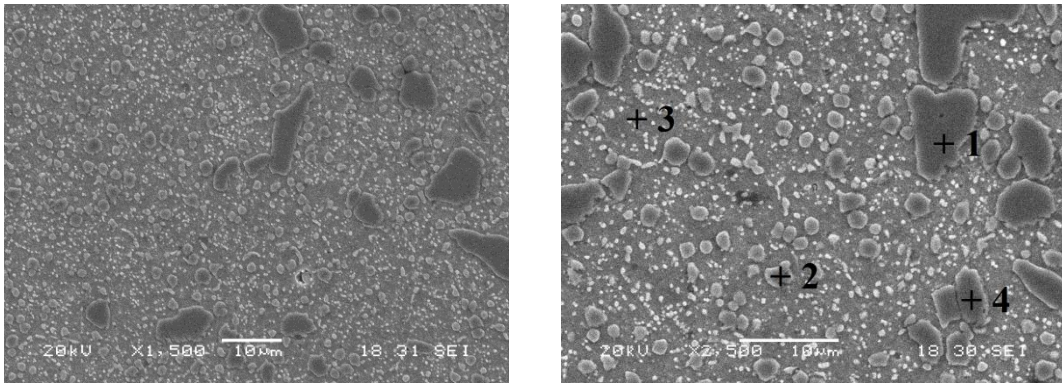


(b)

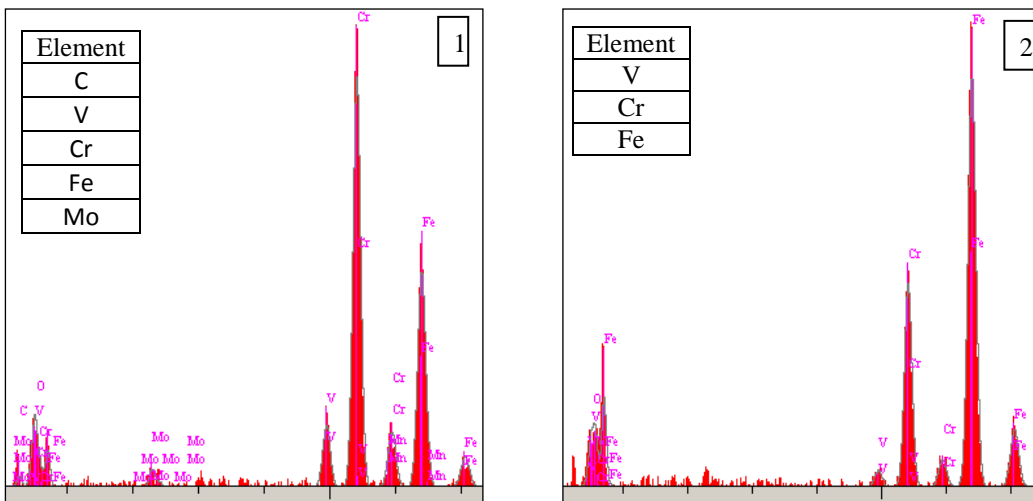
Şekil 6. 137. 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.137. Devam

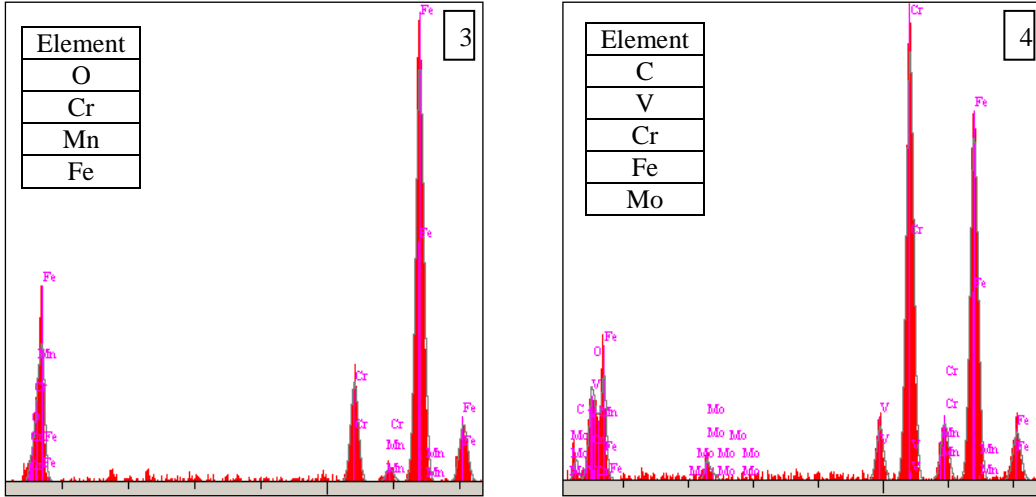


(a)

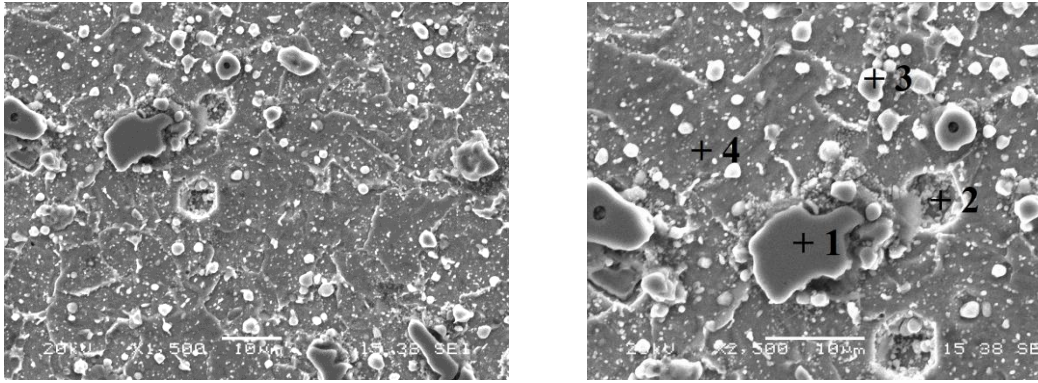


(b)

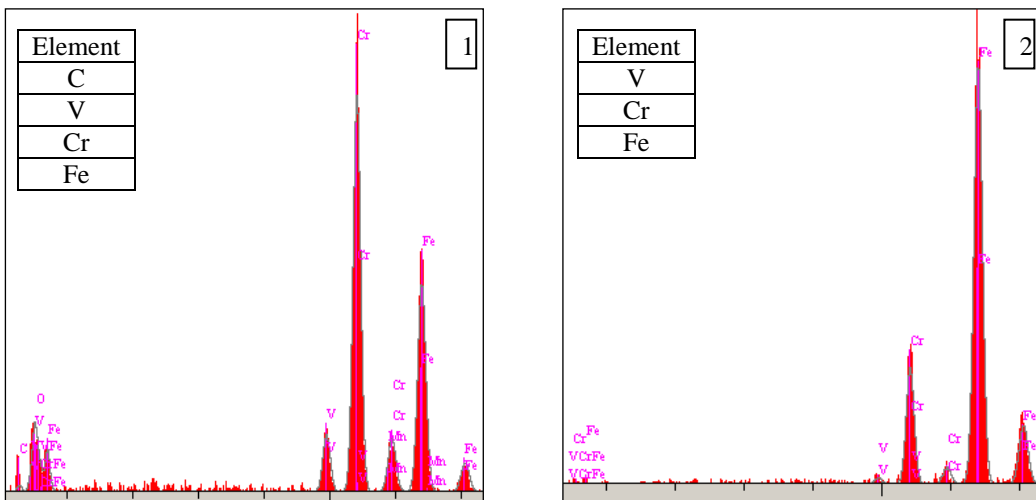
Şekil 6.138. 0,5M H₃BO₃ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.138. Devam

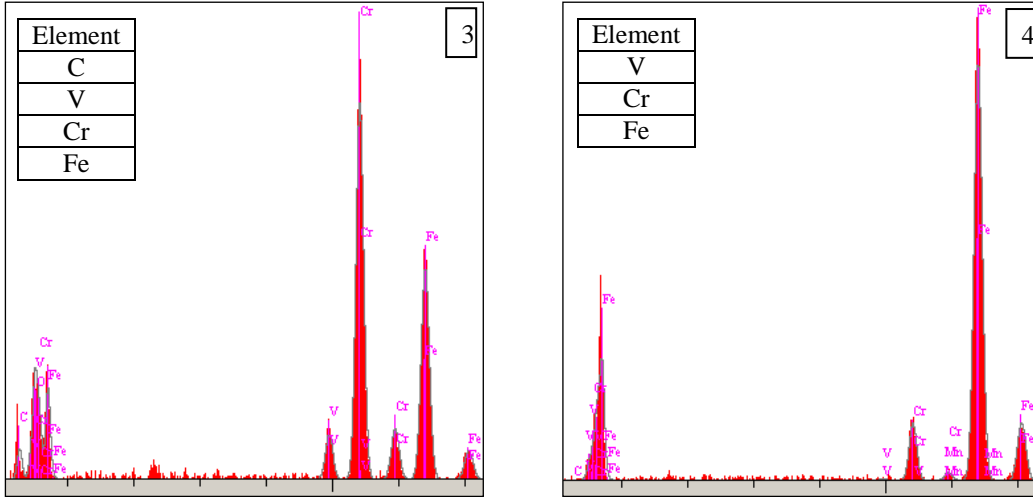


(a)



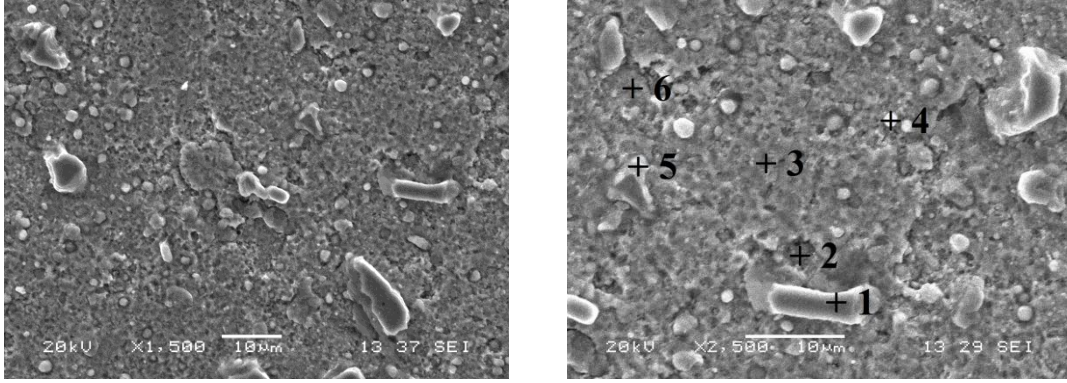
(b)

Şekil 6.139. 0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

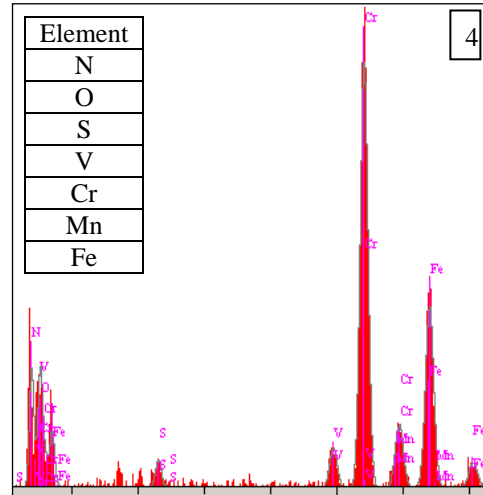
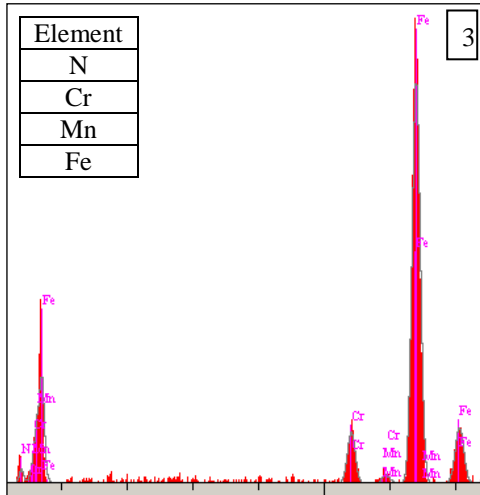
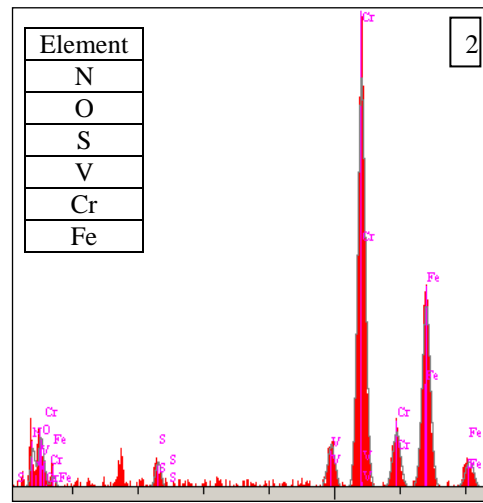
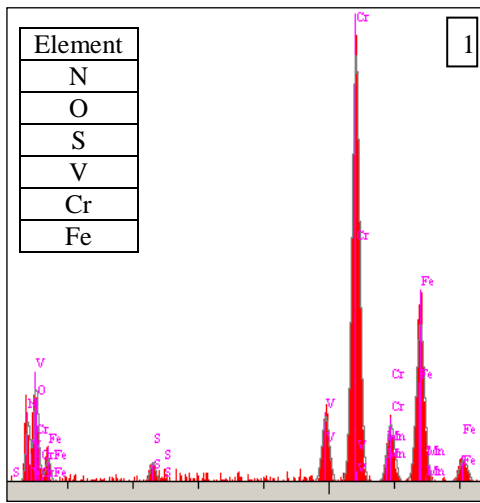


Şekil 6.139. Devam

Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin her üç korozif ortamda yapılan korozyon deneyleri sonrasında alınan EDS analizlerinde altlık malzemeye ait element oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle Fe, Cr ve V elementlerine ait değerler kaplanmamış AISI D2 çeliğinin korozyonu sonucu elde edilen değerlerle yaklaşık aynı seviyelerdedir. Bu değerlerin ışığında nitrür tabakasının korozyon ortamlarından etkilendiğini söylemek mümkündür. Şekil 6.140-6.142'de nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin farklı ortamlarda korozyona tabi tutulması neticesinde numune yüzeylerine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri görülmektedir. H_2SO_4 ortamında korozyona maruz kalan nitrür tabakasının EDS analizlerinde yüzeyde ağırlıkça %5-%20 arasında, H_3BO_3 ortamında yaklaşık olarak %2-%8 arasında ve NaCl ortamında ise % 0,3-%7 arasında N değerleri belirlenmiştir. Ayrıca kaplanmamış numunelerde görülen krom ve vanadyumca zengin parçacıklar nitrürlenmiş numunelerde de tespit edilmiştir. Bu verilere göre; AISI D2 çeliğine yapılmış olan gaz nitrüleme sonucu elde edilen nitrür tabakasının bu ortamlarda altlık malzemeyi koruyacak korozyon direncine sahip değildir.

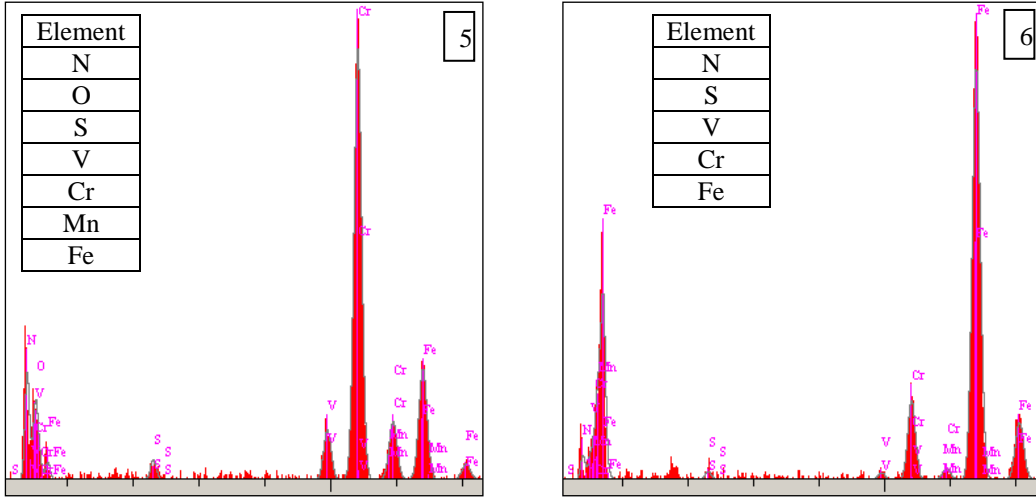


(a)

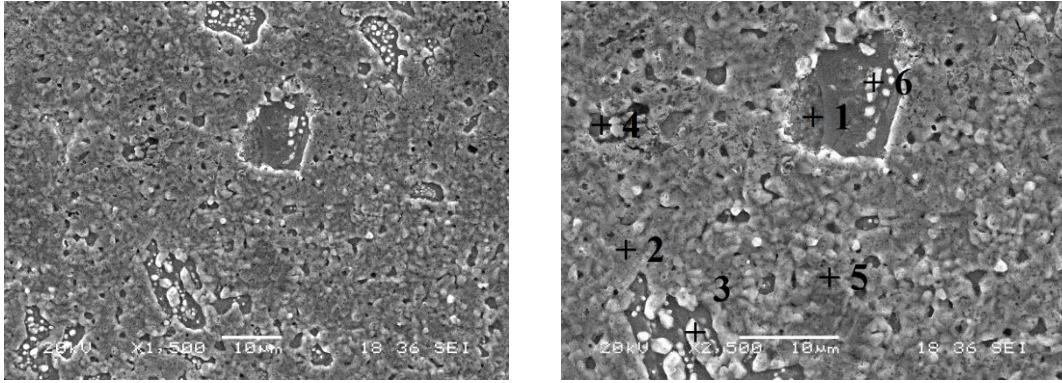


(b)

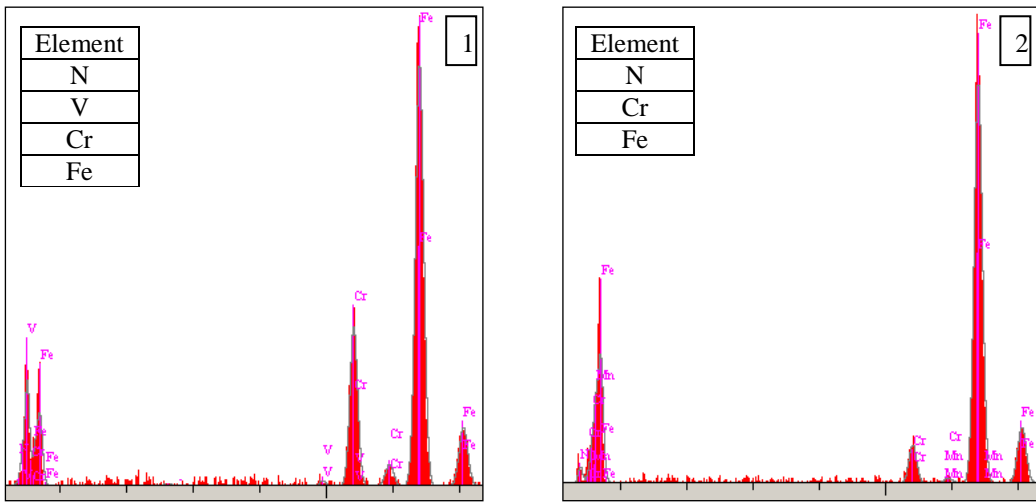
Şekil 6.140. 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.140. Devam

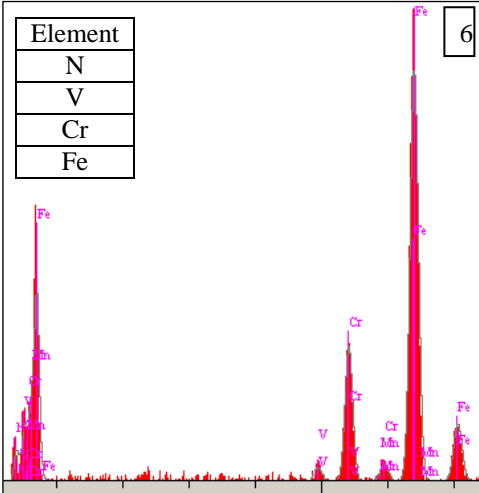
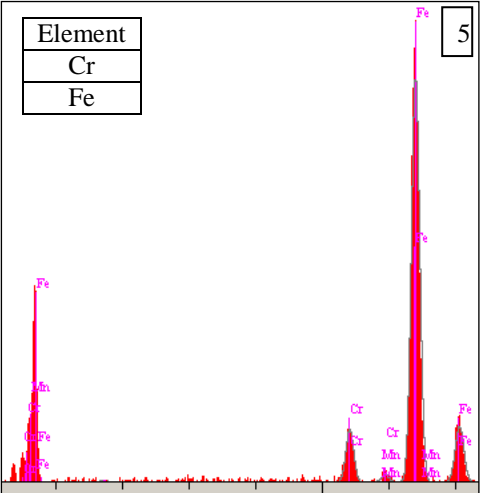
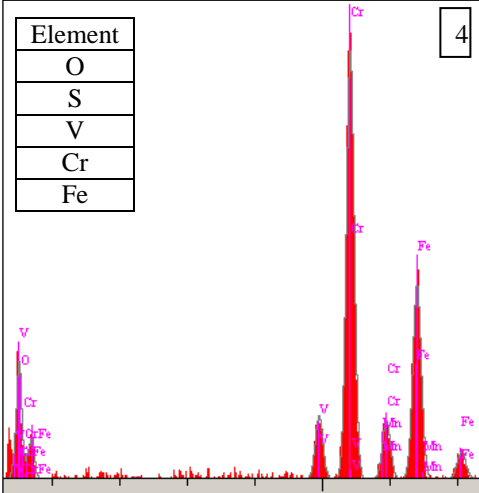
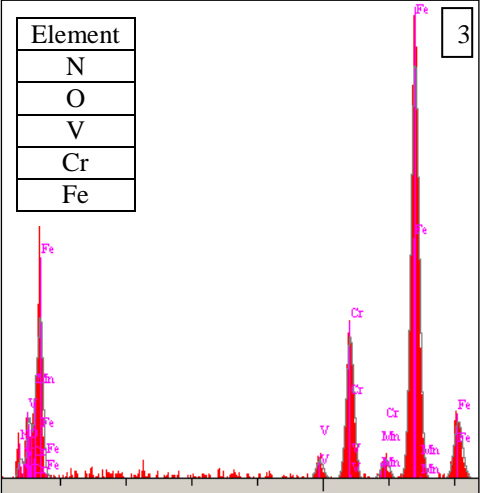


(a)

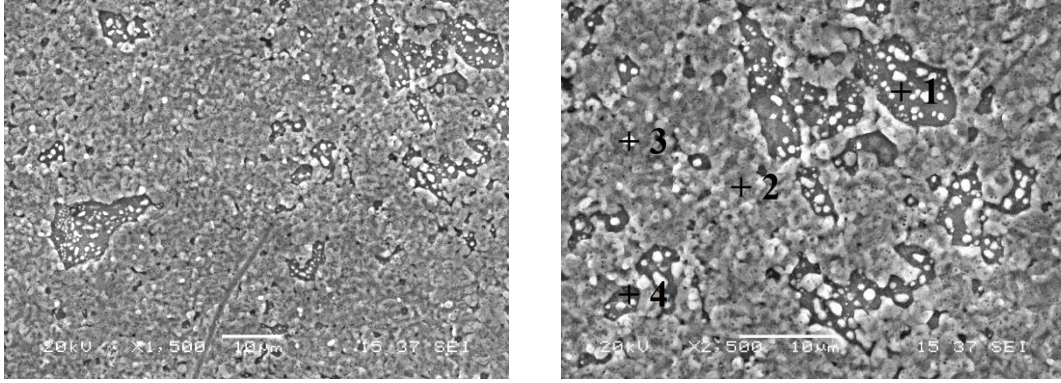


(b)

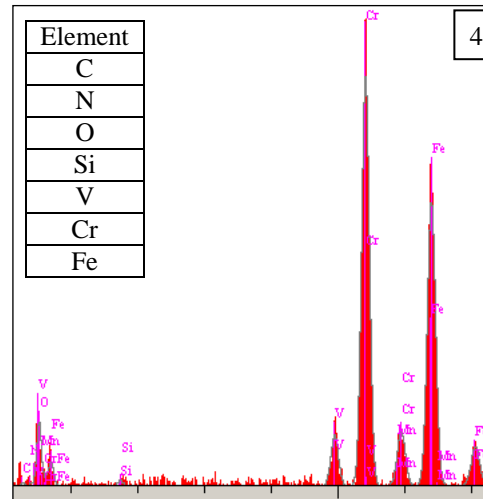
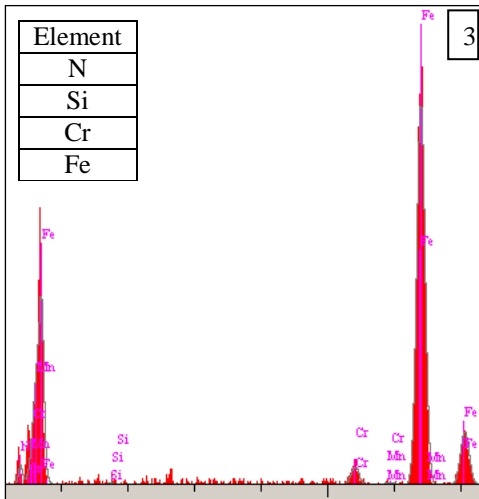
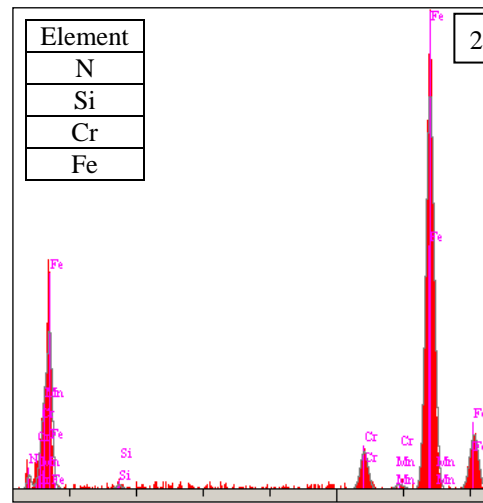
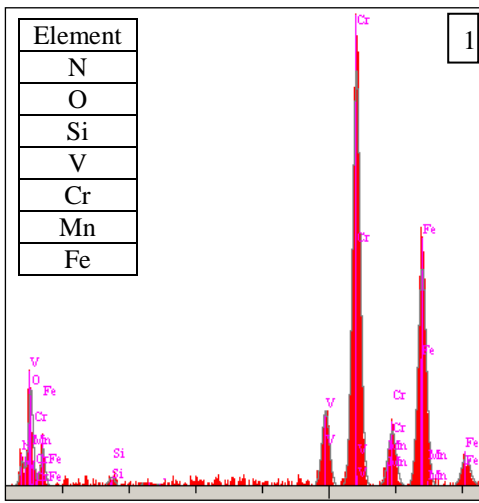
Şekil 6.141. 0,5M H₃BO₃ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.141. Devam



(a)



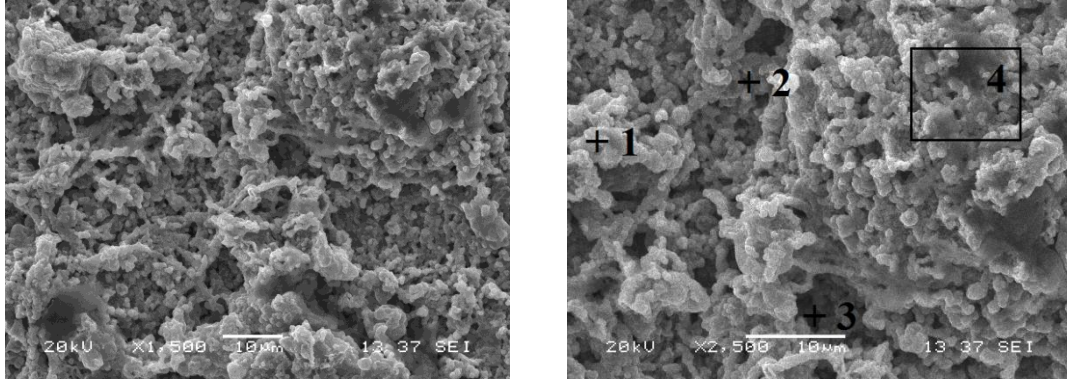
(b)

Şekil 6.142. 0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

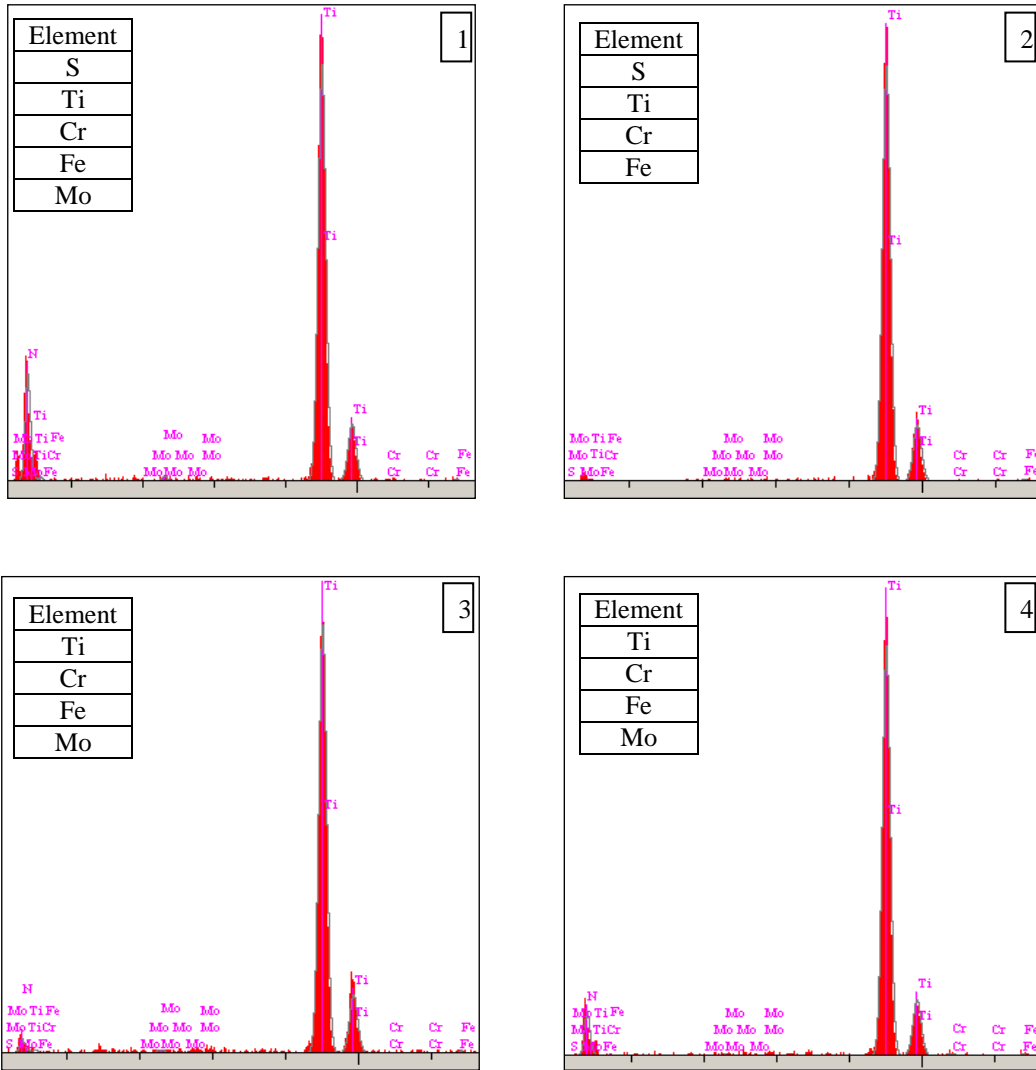
TiN kaplı numunelerin 0,5 mol H₂SO₄ sulu çözelti ortamında korozyona maruz bırakılmasının ardından numune yüzeyinin farklı noktalardan alınan EDS analizlerinde Ti oranı ağırlıkça % 98 seviyelerindedir. Altlık malzemeye ait element oranları çok düşük kalmakla birlikte yapıda yer alması gereken N elementine ait herhangi bir değer okunamamıştır. Şekil 6.143-6.145’de TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı ortamlarda korozyona tabi tutulması neticesinde numune yüzeylerine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri yer almaktadır.

0,5 mol H₃BO₃ çözeltisinde korozyona maruz bırakılan TiN kaplanmış çeliğin yüzeyinin EDS analizlerinde, yapı içerisindeki bazı noktalarda % ağırlık olarak Ti oranının düştüğü görülmektedir. Bu durumun nedeninin; N elementinin yapıdaki varlığını sürdürmesi olduğu düşünülebilir. Mikroyapılar incelendiğinde TiN tabakasının bu ortamlarda oyuklu korozyona uğradığı görülmektedir. Yükseltiller şeklinde görülen kısımlarda Ti ve N elementlerinin varlığı sürerken, düz şekilde görünen bölgelerde azotun sistemden uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu bölgelerde yüksek miktarlarda titanyumun yer almasıyla korozyon etkisinin altlık malzemeye ulaşmasının engellendiği anlaşılmaktadır.

TiN kaplanmış çeliklerin 0,5 mol NaCl çözeltisinde yapılan korozyon deneyleri sonrasında mikroyapıları incelendiğinde yer yer bölgesel çok çok küçük boyutlu çukurlara rastlanmasına rağmen genelde tabakanın korunduğunu söylemek mümkündür. EDS analizlerinde Ti ve N piklerinin yüksek şiddetli olarak her analiz noktasında görülmesi bunun göstergesidir.

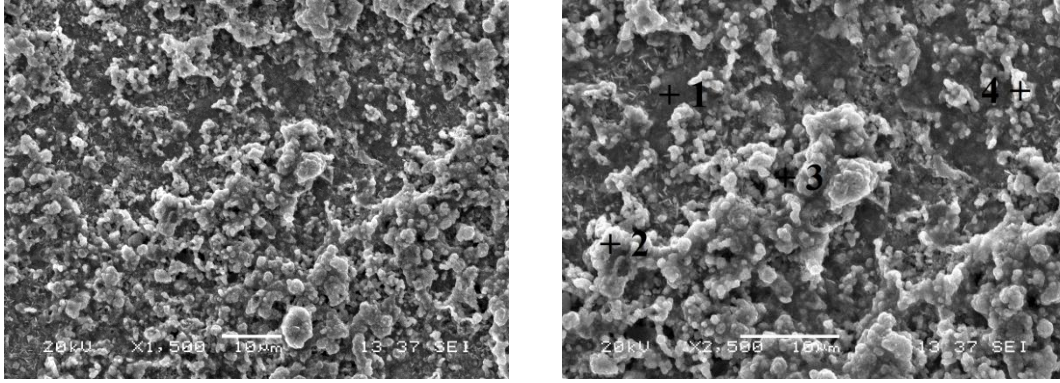


(a)

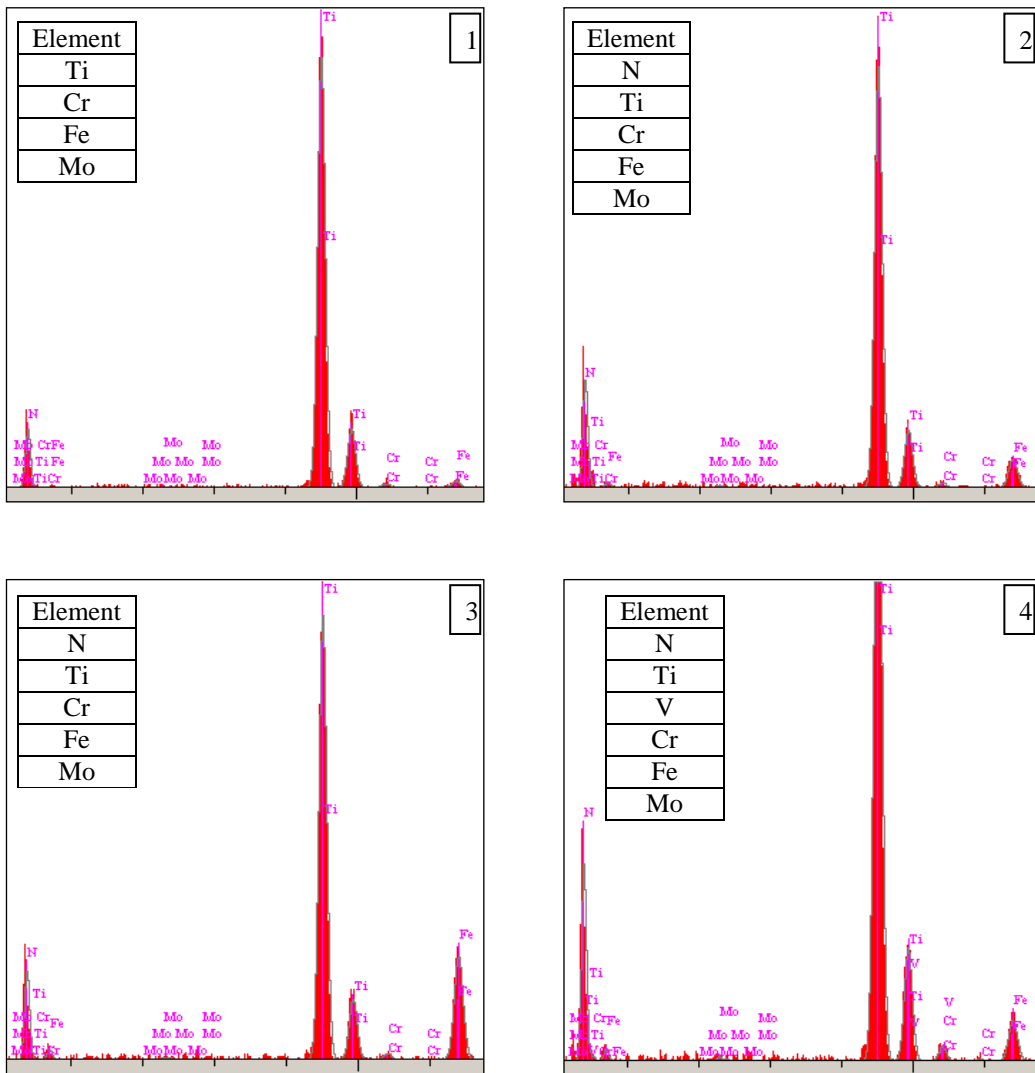


(b)

Şekil 6.143. 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

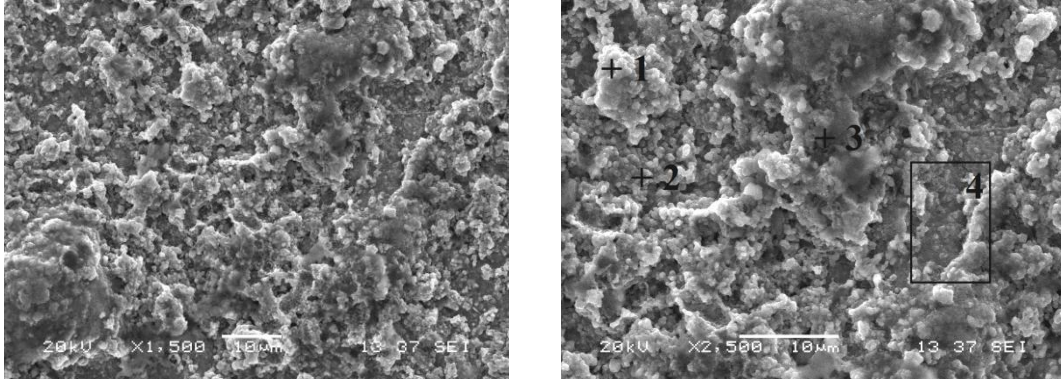


(a)

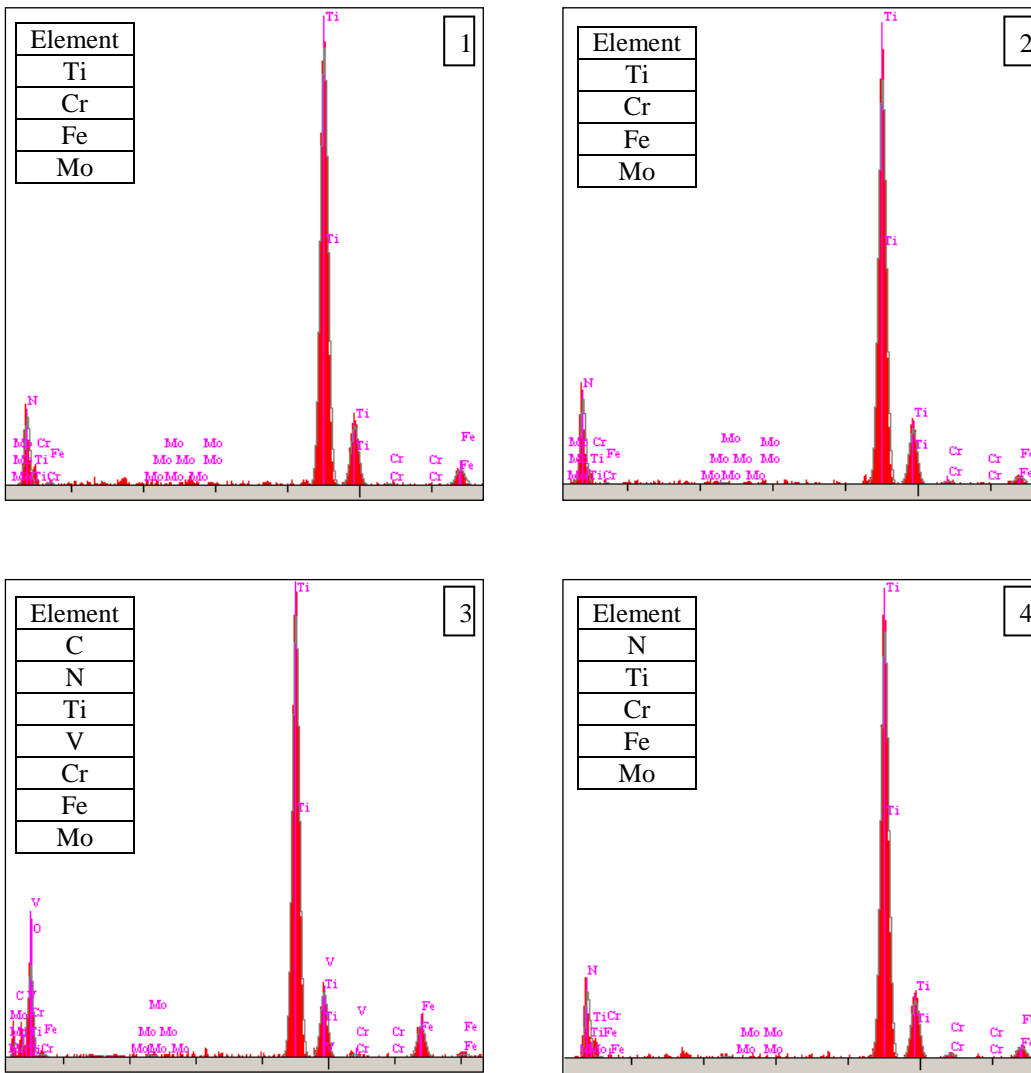


(b)

Şekil 6.144. 0,5M H_3BO_3 çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



(a)



(b)

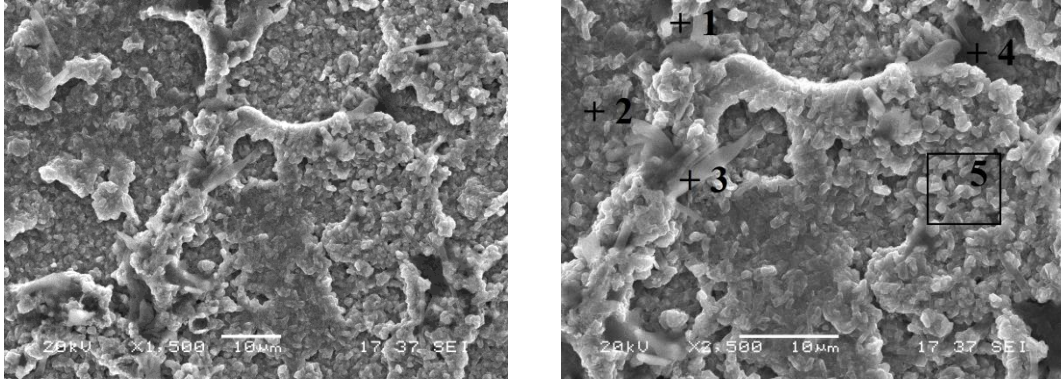
Şekil 6.145. 0,5M NaCl çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı ortamlarda korozyon deneyleri sonucunda numune yüzeylerine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 6.146-6.148'de

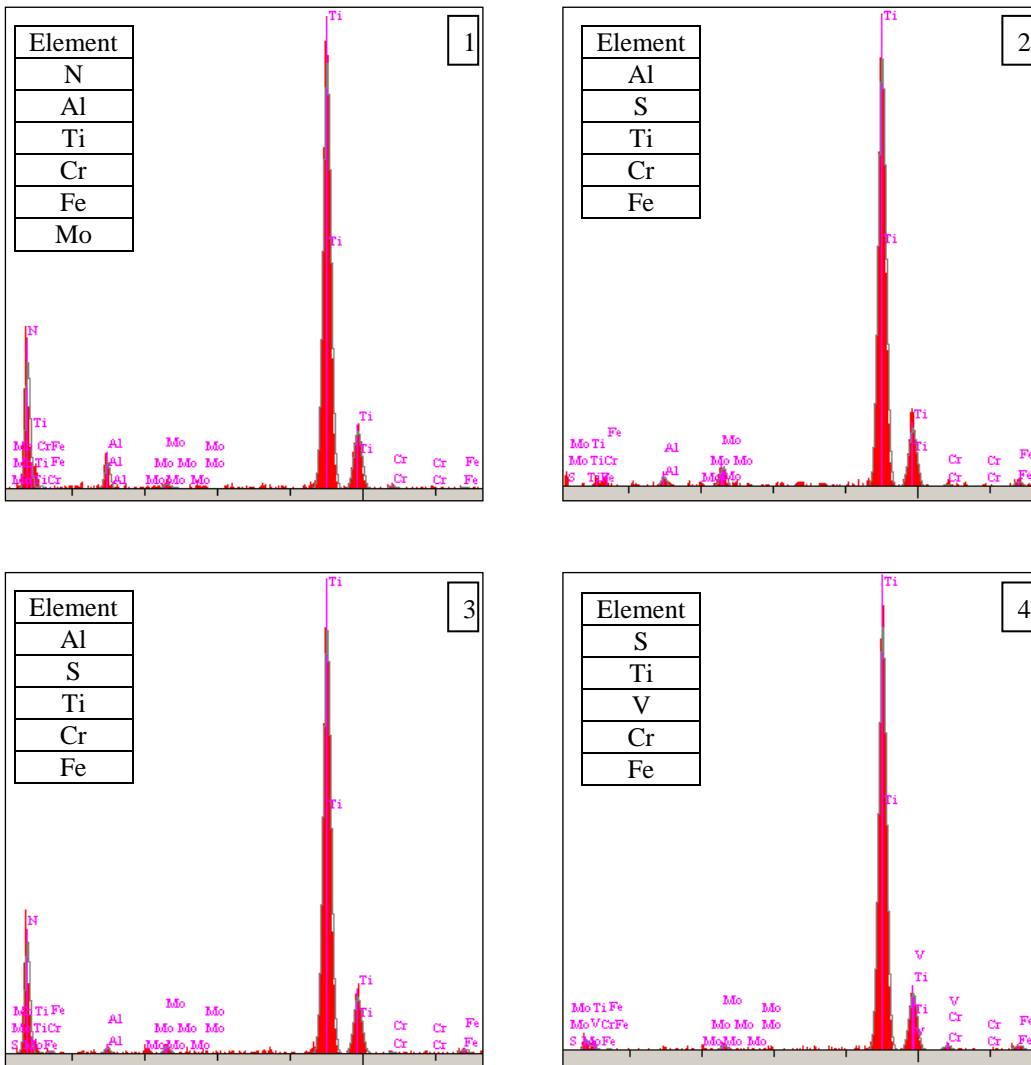
görülmektedir. H_2SO_4 çözeltisinde yapılan deneyler sonucunda EDS analizlerinde Ti ve Al un tabakadaki varlığını sürdürdüğü görülmektedir. Ti, Al ve N elementlerinin tabakada bulunması çelik yüzeyinde TiAlN tabakasının hasara uğramadan kaldığının göstergesidir. Diğer ortamlara nazaran biraz daha fazla çözünmenin olabileceği düşünülse de mikroyapıda göze çarpan bir korozyon hasarı görülmemektedir. Çünkü kaplamanın tipik mikroyapısı olan granüler yapı her tarafta görülmektedir. Bu durum diğer ortamlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında alınan mikroyapılarda da görülmektedir.

H_3BO_3 çözeltisinde korozyona maruz bırakılan numunelerin yüzeylerinin bazı kısımlarında EDS analizlerinde ağırlıkça Al ve N eksikliği görülmektedir. Bu noktaların korozyonun yoğunlaştığı veya gerçekleştiği bölgeler olduğu düşünülmektedir. Bu korozyon ortamında da Ti-Al-N üçlü bileşiminin bozulmadığı EDS analizlerinde belirlenmiş olup tabakanın tamamen hasar gördüğüne yönelik bir bulgu yer almamaktadır. Kısacası TiAlN tabakası bu ortamda da korozyon direncini muhafaza etmektedir.

NaCl ortamında TiAlN tabakasında azot ve alüminyuma yönelik element kaybının diğer korozyon ortamlarına göre daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Bu ortamda Ti-Al-N element üçlüsü çoğunlukla yapıda birlikte yer almaktadırlar. EDS analizlerinden NaCl içeren korozyon ortamında N elementi kaybının TiAlN tabakasına göre TiN tabakasında daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı şekilde H_2SO_4 içeren korozyon ortamında, TiN tabakasında N'a ait değer okunmazken TiAlN tabakasında N varlığını yüksek değerlerle sürdürmektedir. Bu korozyon ortamında da tabakanın tamamen bozularak altlık malzemenin açığa çıkması durumu söz konusu değildir. Yani korozyon testleri sırasında TiAlN tabakası numune yüzeyindeki varlığını sürdürerek korozyona karşı altlık malzemeyi koruyucu özelliğini sürdürmektedir.

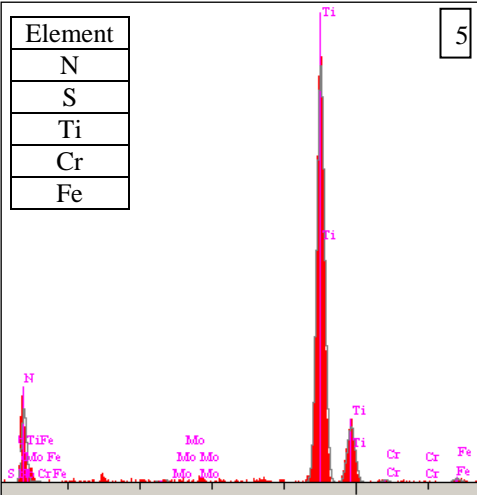


(a)

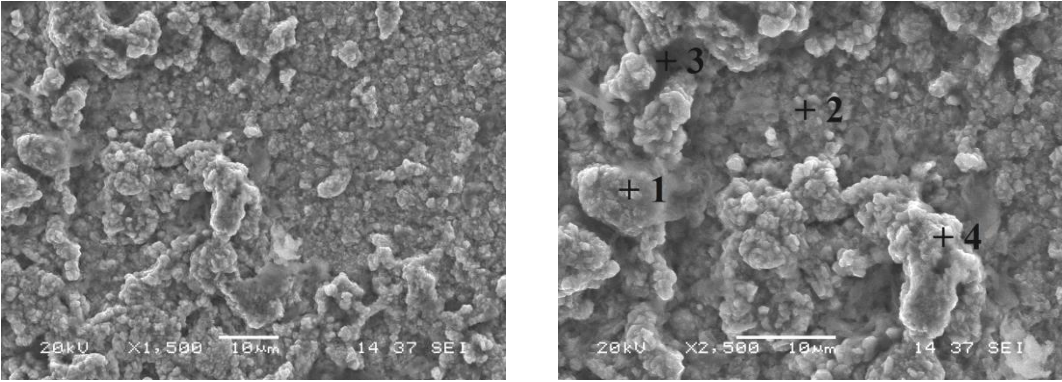


(b)

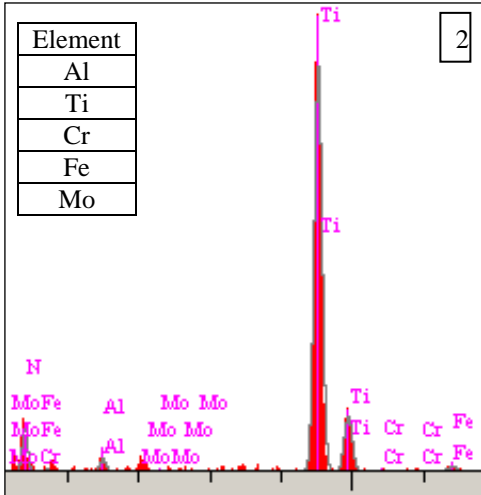
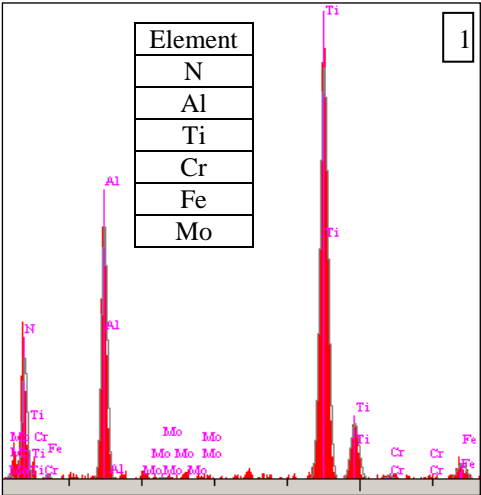
Şekil 6.146. 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde korozyona tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a)SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.146. Devam

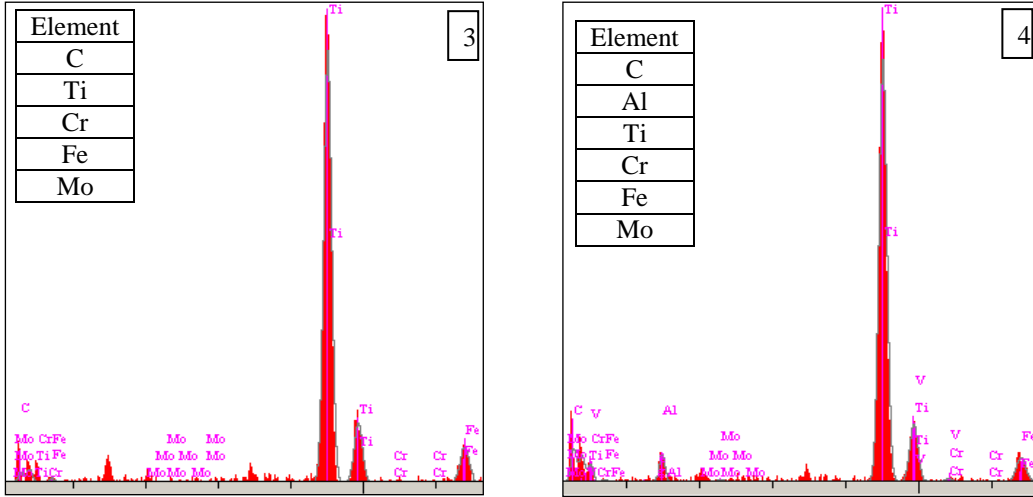


(a)

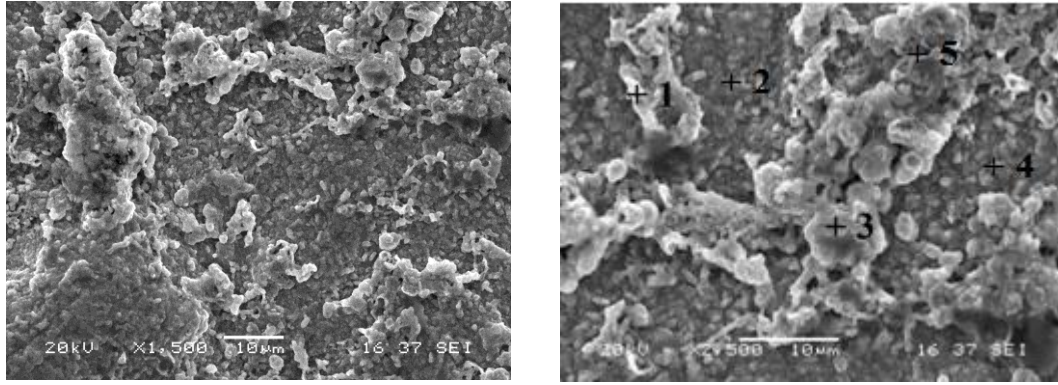


(b)

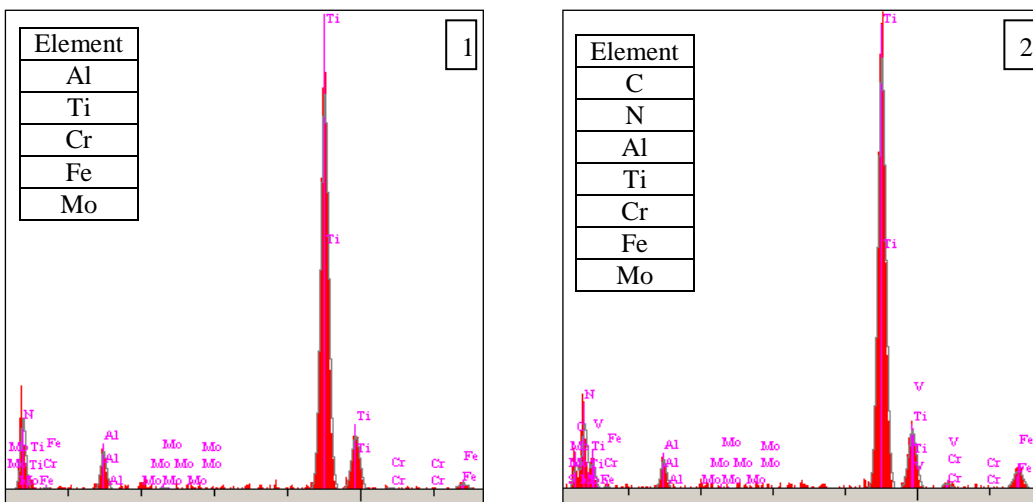
Şekil 6.147. 0,5 M H₃BO₃ sulu çözeltide korozyon işlemine tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.147. Devam

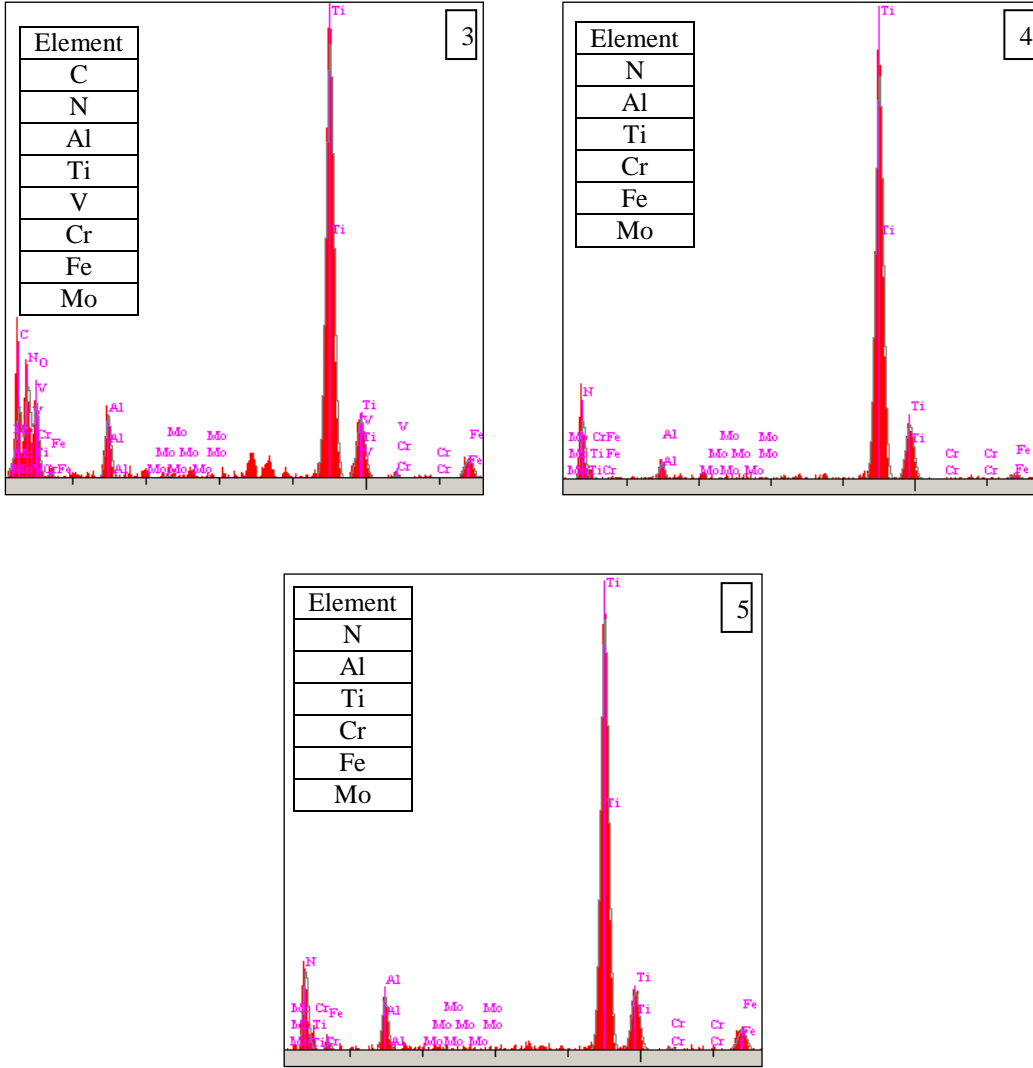


(a)



(b)

Şekil 6.148. 0,5 M NaCl sulu çözeltide korozyon işlemine tabi tutulmuş TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin a) SEM mikroyapı görüntüleri ve b) EDS analizleri



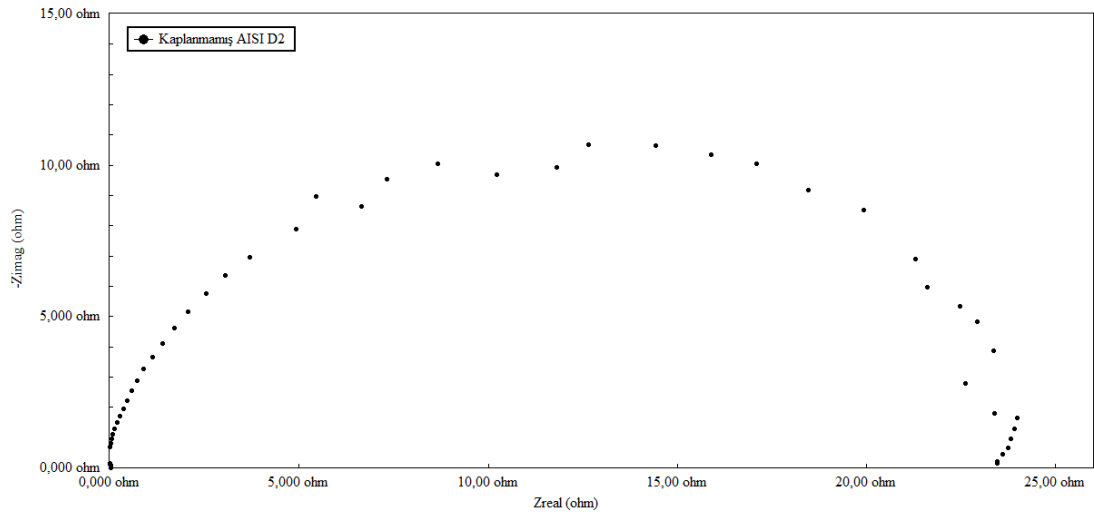
Şekil 6.148. Devam

6.9.4. EIS diyagramları

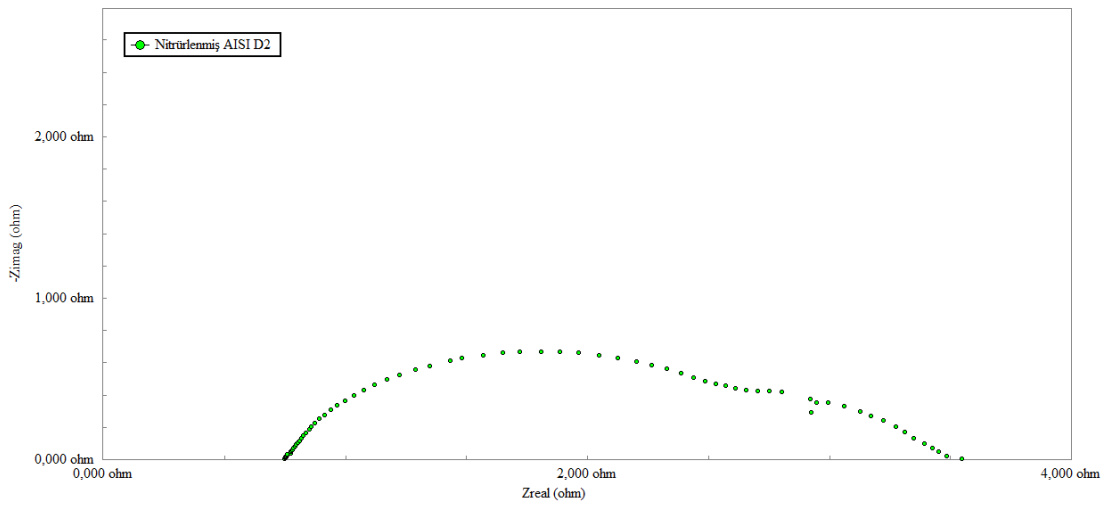
Kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin korozyon davranışları ayrıca EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektrometre) ölçümleri ile incelenmiştir. Gerçek impedans ve sanal impedans arasında çizilen grafikler olan Nyquist eğrileri EIS ölçümlerinden elde edilen datalar olup eğrilerin (eğri lupu: yarım daire veya elips) geniş veya dar çaplı olmaları, kapalı veya açık olmaları malzemelerin korozyon davranışları hakkında fikir vermektedir [118]. Yarım daire ya da yarım elipse de benzeyen lupun yorumu kaplamanın henüz çözeltiyi metal yüzeyine geçirecek kadar deforme olmadığı şeklindedir. Eğer kaplama direnci düşükse diyagramda bir kapanma olmamakta, eğrinin gidişi dik olmaktadır. Lupun

çapının geniş olması malzemenin korozyona karşı dirençli olduğunu; ayrıca sanal impedans değerinin yüksek olması da malzemenin dirençli olduğunu göstermektedir.

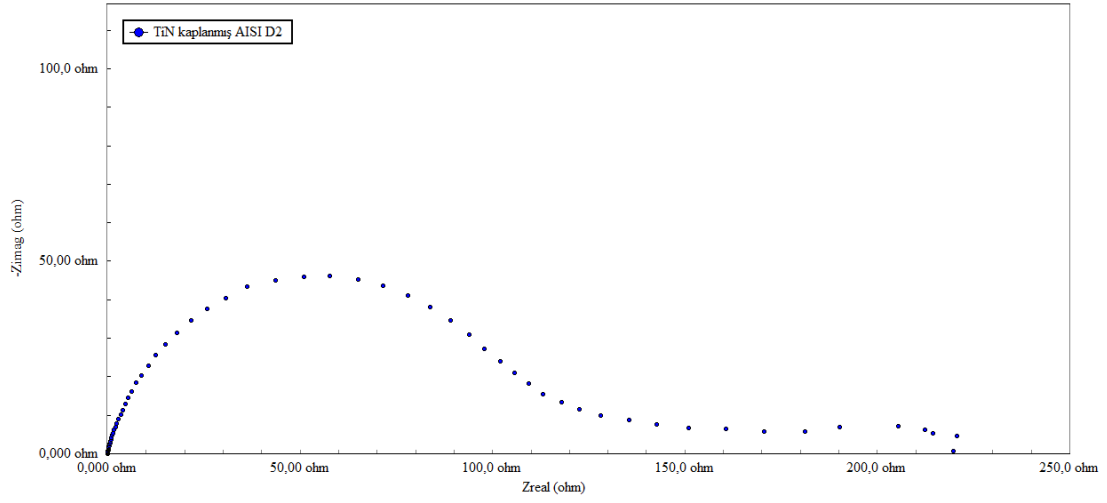
Şekil 6.149–6.152’de H_2SO_4 ortamında kaplanmamış, nitrürlenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrileri Şekil 6.153’de ise bu malzemelerin aynı ortamda karşılaştırılması görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü üzere TiAlN kaplanmış çeliğe ait lup daha büyük çapa ve daha yüksek sanal empedans değerine sahip olduğundan bu ortamda korozyon direnci en iyi olan malzemedir.



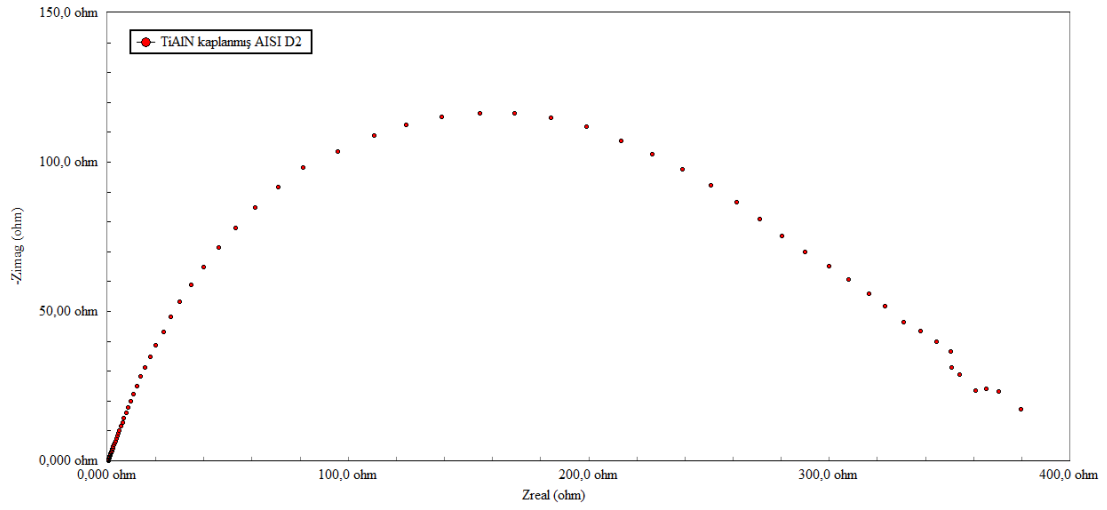
Şekil 6.149. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin H_2SO_4 ortamındaki Nyquist diyagramı



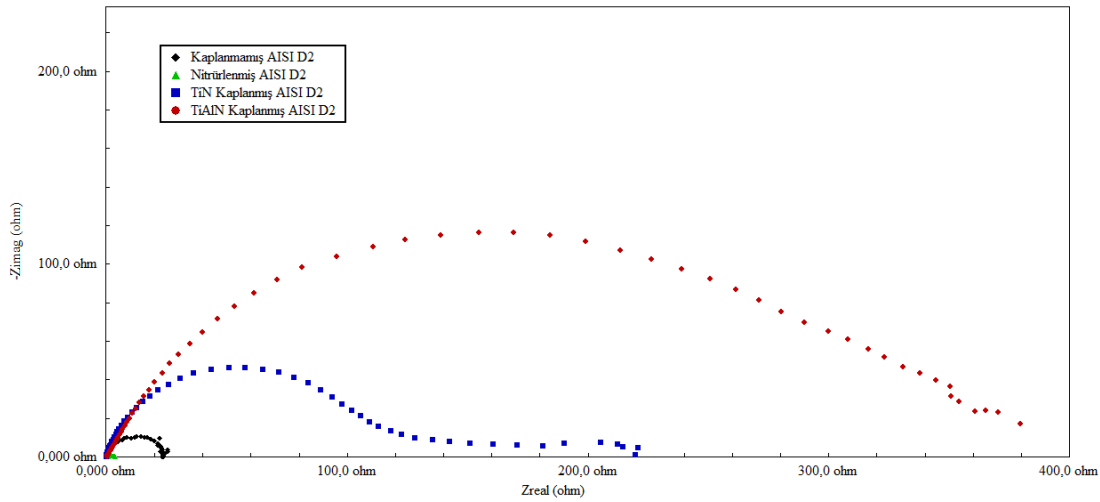
Şekil 6.150. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin H_2SO_4 ortamındaki Nyquist diyagramı



Şekil 6.151. TiN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_2SO_4 ortamındaki Nyquist diyagramı.

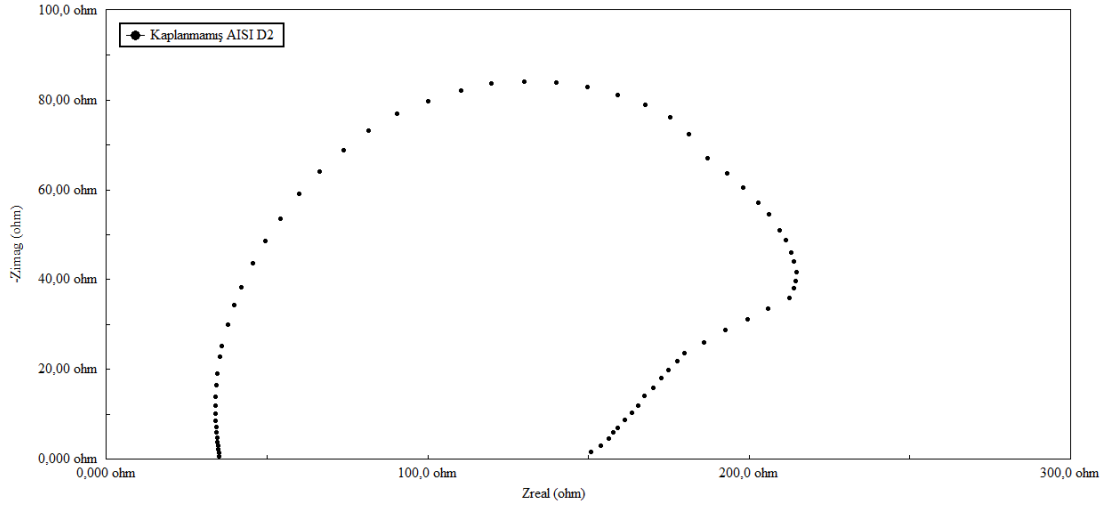


Şekil 6.152. TiAlN Kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_2SO_4 korozif ortamındaki Nyquist diyagramı

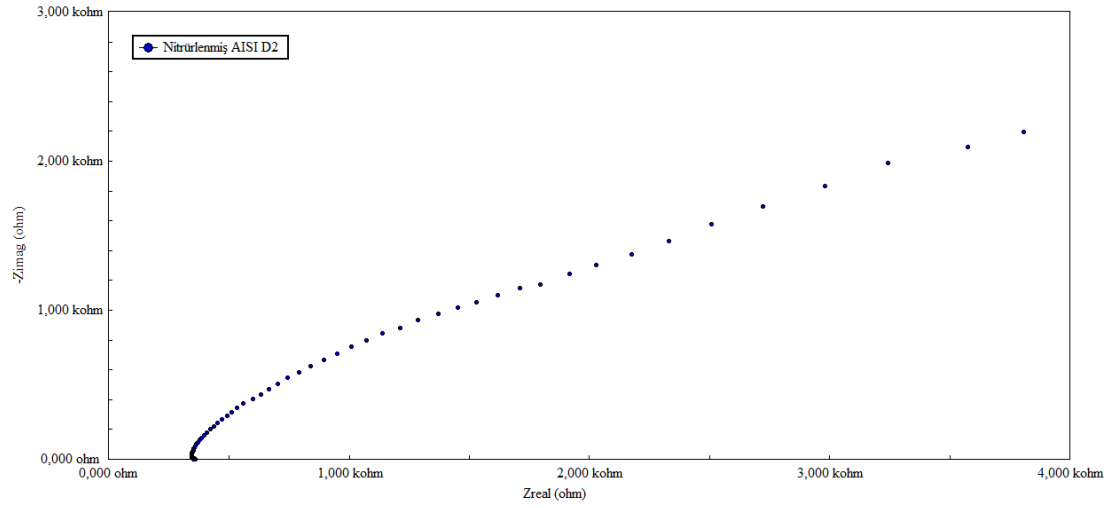


Şekil 6.153. 0,5 M H_2SO_4 ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı

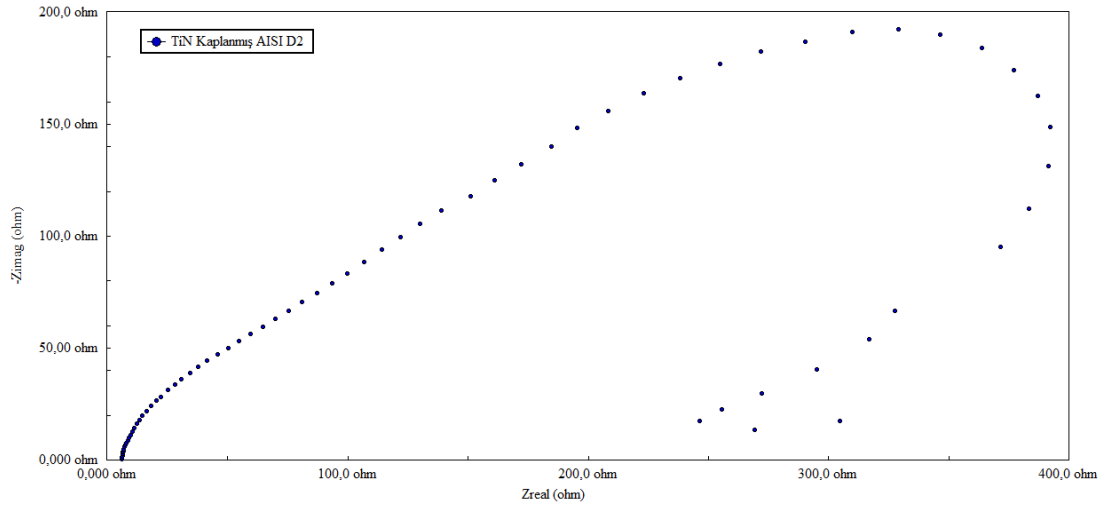
Benzer şekilde Şekil 6.154-6.158'de H_3BO_3 ortamında kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrileri Şekil 6.158'de ise bu malzemelerin aynı ortamda karşılaştırılması görülmektedir. Bu çözültide yapılan deneyler sonucunda korozyon dirençlerinin artışının sırasıyla kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN kaplanmış ve TiAlN kaplanmış çelikler şeklinde olduğu görülmektedir. Özellikle nitrülenmiş çelik neredeyse TiAlN kadar direnç göstermiştir. Ancak eğriler kıyaslandığında, nitrülenmiş çeliğin sanal empedans değerinin yüksek görünmesine karşılık gerçek empedans değerinin daha düşük olduğu yani TiAlN kadar geniş çaplı bir lupa sahip olmadığı görülmektedir. Ayrıca nitrülemeye ait eğride kapanmanın olmayışı yani eğrinin dik bir şekilde devam etmesi kaplama direncinin düşük olduğunun göstergesidir.



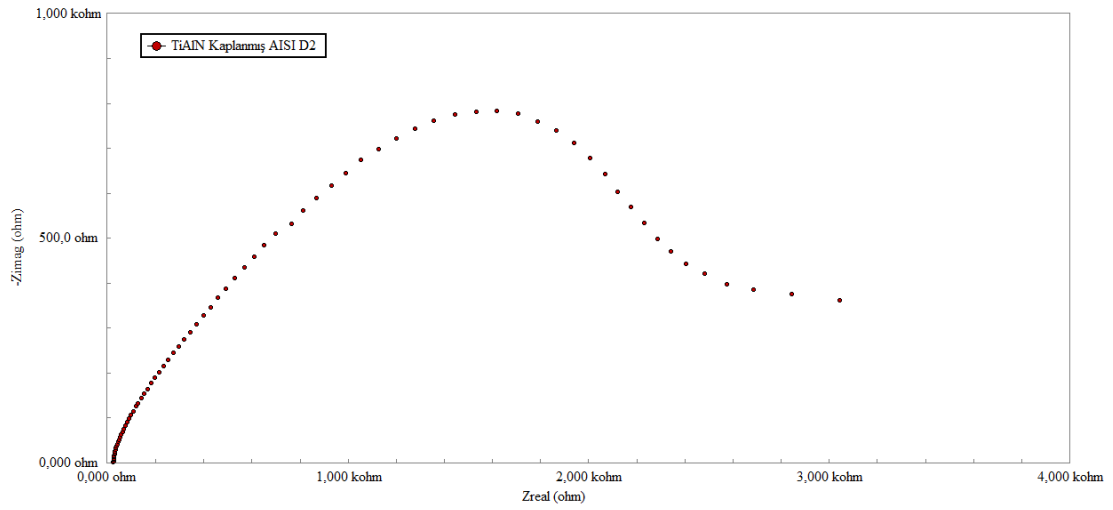
Şekil 6.154. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı



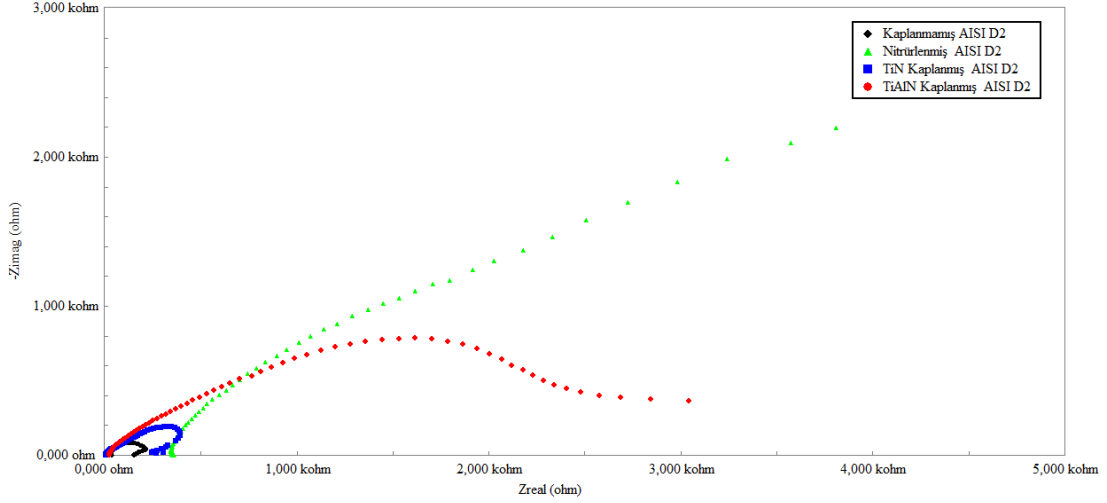
Şekil 6.155. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı



Şekil 6.156. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı

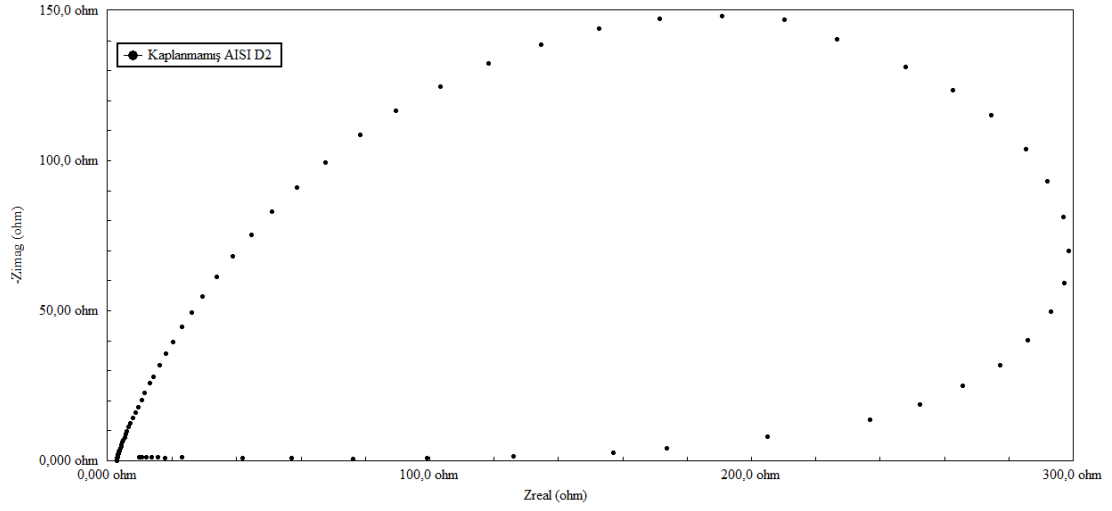


Şekil 6.157. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin H_3BO_3 ortamındaki Nyquist diyagramı

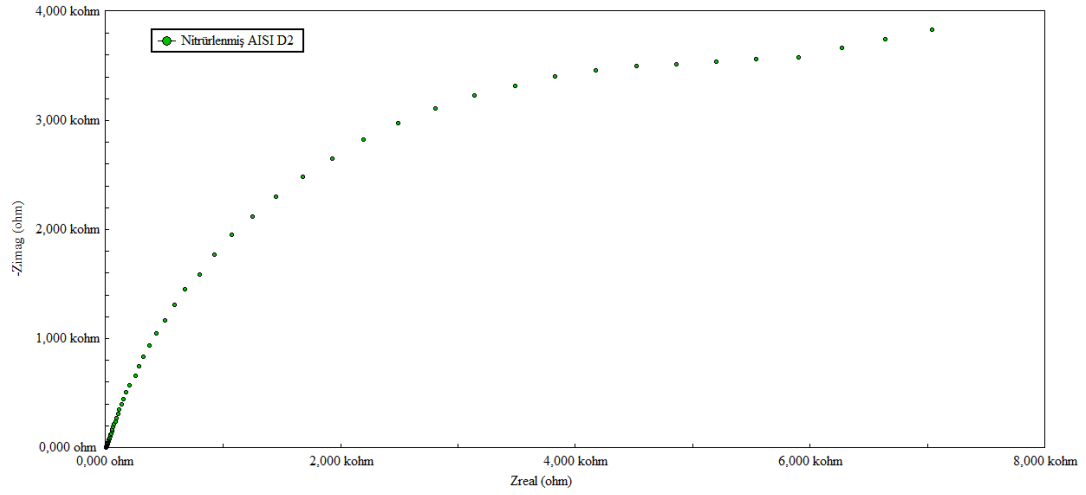


Şekil 6.158. 0,5 M H_3BO_3 ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı

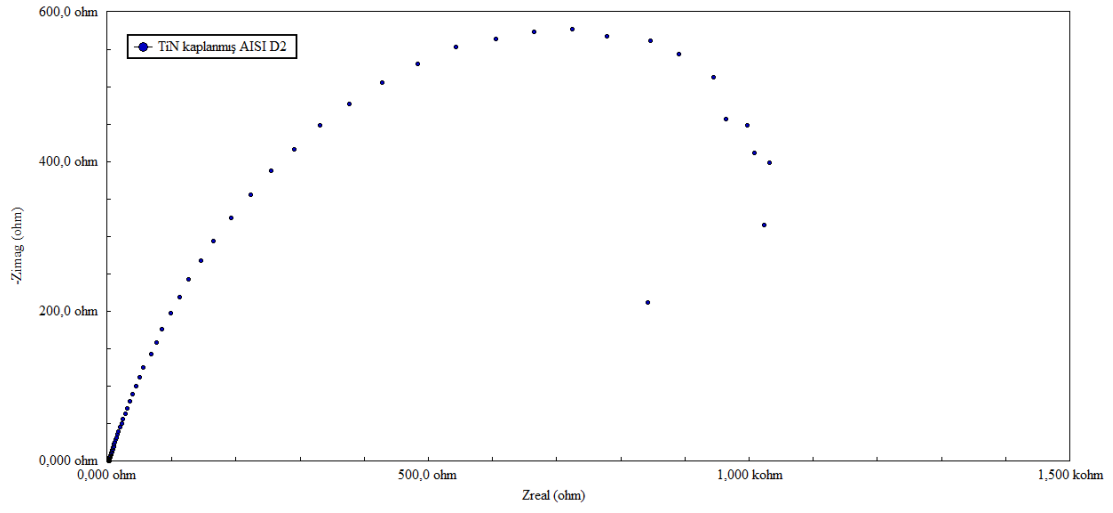
Şekil 6.159-6.162’de NaCl ortamında kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrileri Şekil 6.163’de ise bu malzemelerin karşılaştırılması görülmektedir. Nitrülenmiş çeliğe ait eğride oldukça yüksek sanal empedans değeri görülmesine karşılık eğri kapanmamakta ve dik şekilde devam etmektedir (Şekil6.160). Bu durumda kaplama direncinin düşük olduğunu söylemek mümkündür. TiN kaplanmış çelikte ise kaplanmamış çeliğe kıyasla daha yüksek sanal empedans değerine ulaşılmakta ve eğri kapandığı için kaplamanın direnç gösterdiği görülmektedir. TiAlN kaplanmış çeliğin eğrisinde ikinci bir lupun oluştuğu görülmekte olup bu durum kaplama yüzeyinde ikinci bir pasif film tabakasının ve bir ohmik direncin oluştuğunun göstergesidir.



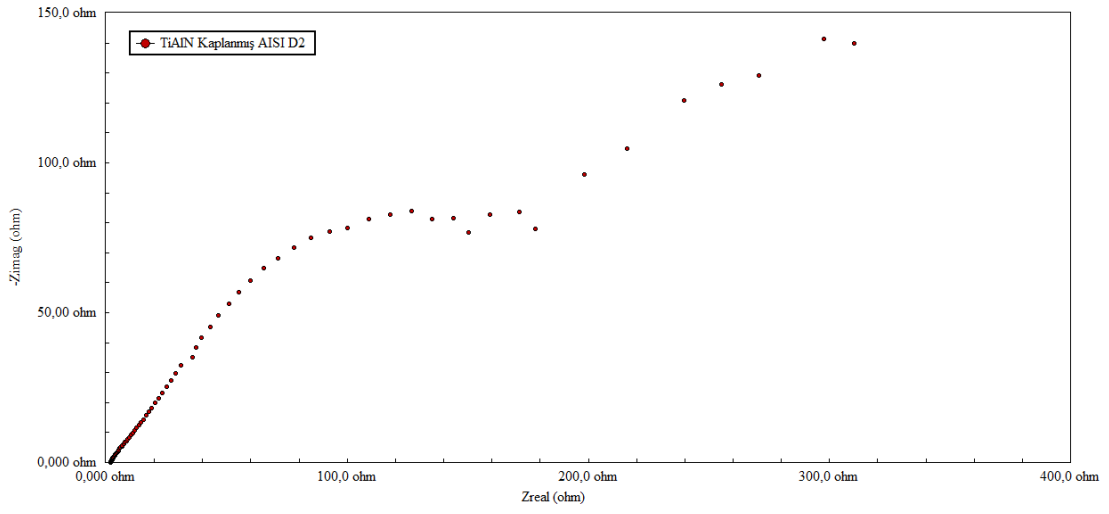
Şekil 6.159. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı



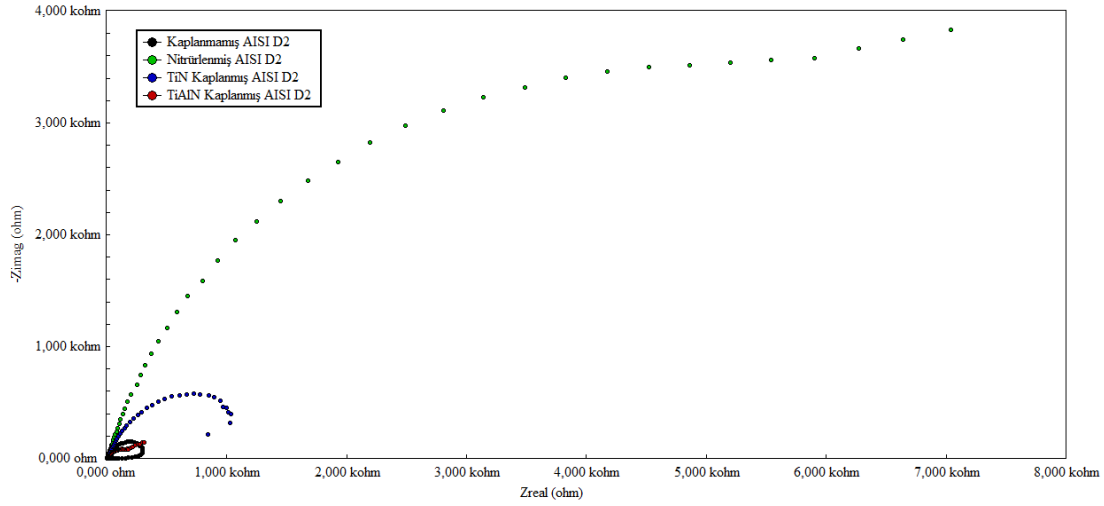
Şekil 6.160. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı



Şekil 6.161. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı

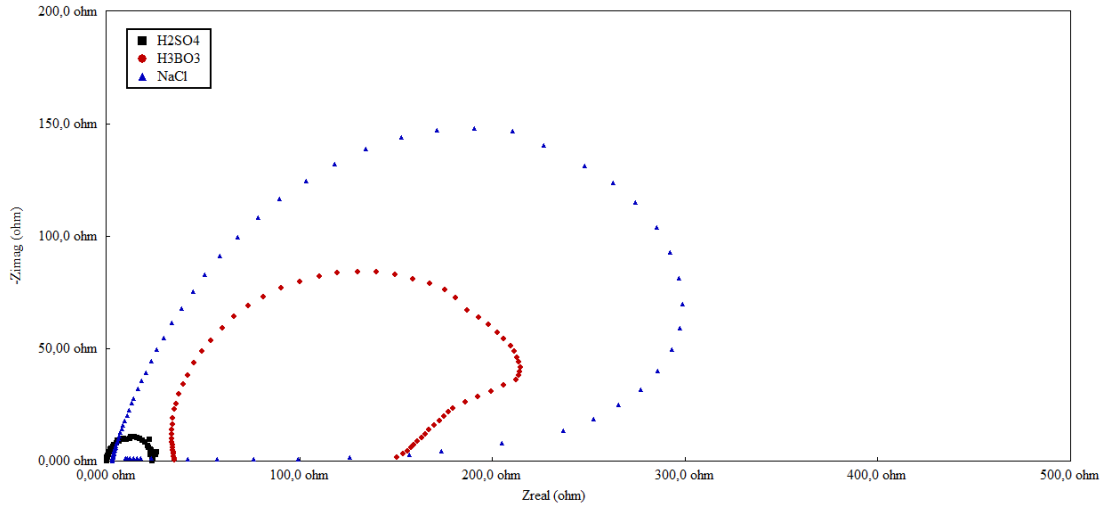


Şekil 6.162. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin NaCl ortamındaki Nyquist diyagramı

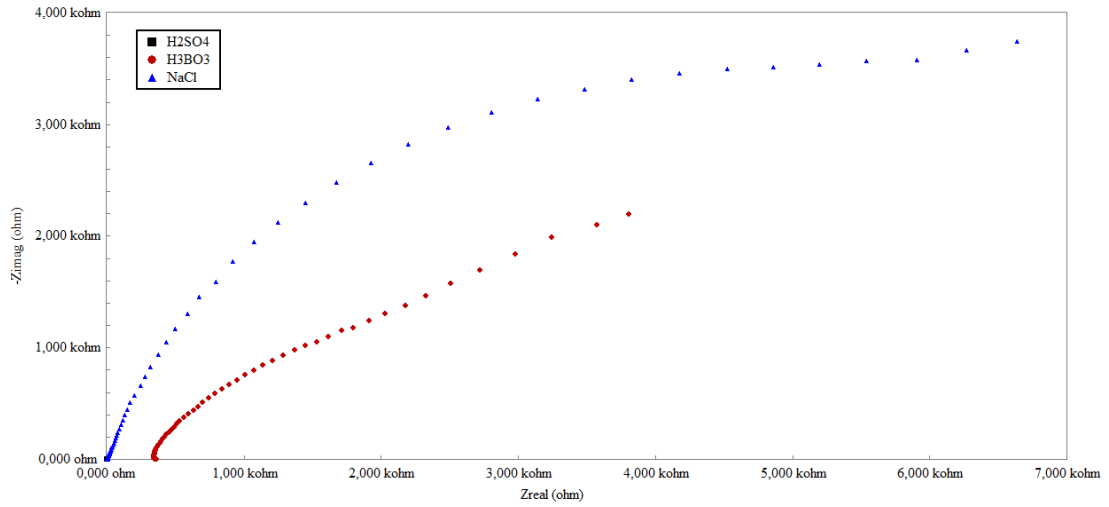


Şekil 6.163. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı

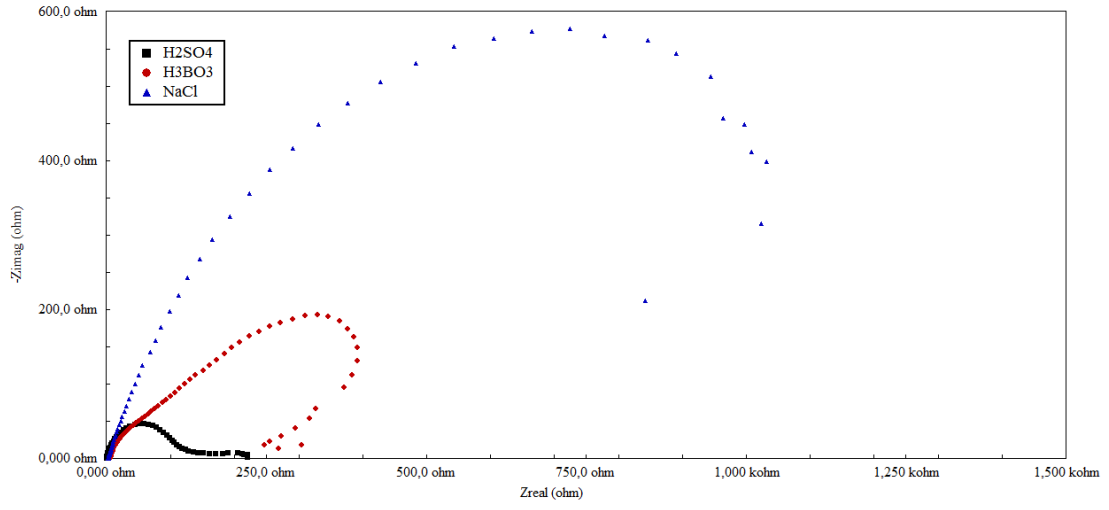
Tüm malzemelerin bazı ortamlarda EIS çalışmalarından elde edilen Nyquist eğrilerinde luplarda düşük frekans değerlerinde uzamalar görülmektedir. Özellikle bazı ortamlarda TiAlN kaplanmış çeliklerin eğrilerinde ikinci bir lupun olduğu görülmektedir. Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgelerinde görülen luplar, çözelti moleküllerinin kaplama yüzeyine absorpsiyon prosesleri ile ilgilidir. Düşük frekans bölgelerinde görülen luplar ise büyüklükleri ve yönlenmeleri nedeniyle kaplama yüzeyine yeterince yaklaşamayan çözelti moleküllerinin oluşturdukları birikintilerden kaynaklanmaktadır. Bu durum aynı zamanda lupun düşük frekans değerlerinde görülen uzamanın da açıklamasıdır. Yarım dairelerin merkezlerinin Z_{real} eksenleri altında sıkışması tipiktir ve modellenmiştir [118,119]. Film porları içerisinde oksijen azalması ve sonuçta, korozyon ürün filmi altındaki metal çözünmesinin gerçekleşmesi ile ifade edilmektedir. Kaplanmamış, nitrülenmiş, TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin farklı ortamlardaki korozyon davranışlarını gösteren Nyquist eğrileri Şekil 6.164-6.167’de görülmektedir.



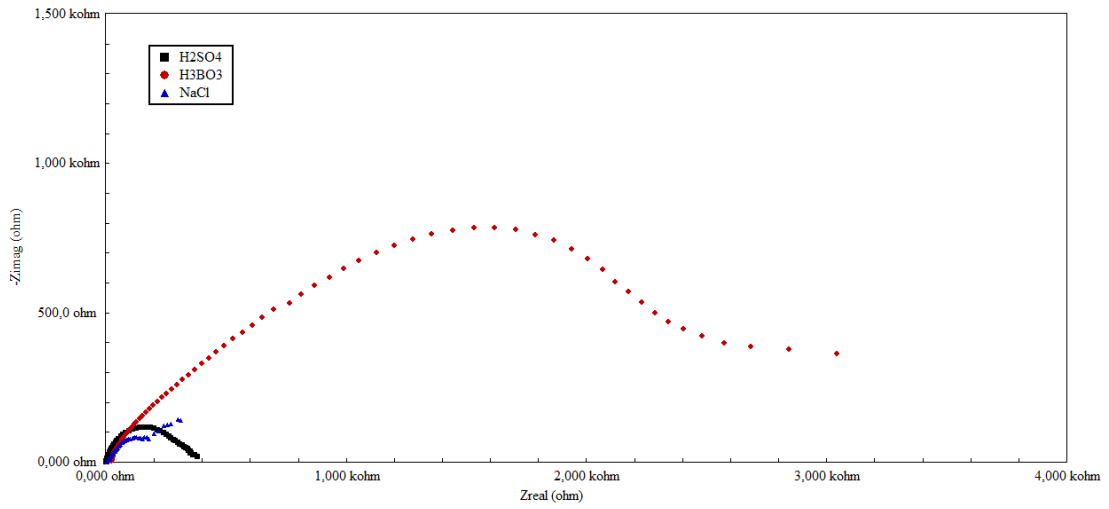
Şekil 6.164. AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları



Şekil 6.165. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları



Şekil 6.166. TiN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları



Şekil 6.167. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin farklı korozyon ortamlarındaki Nyquist diyagramları

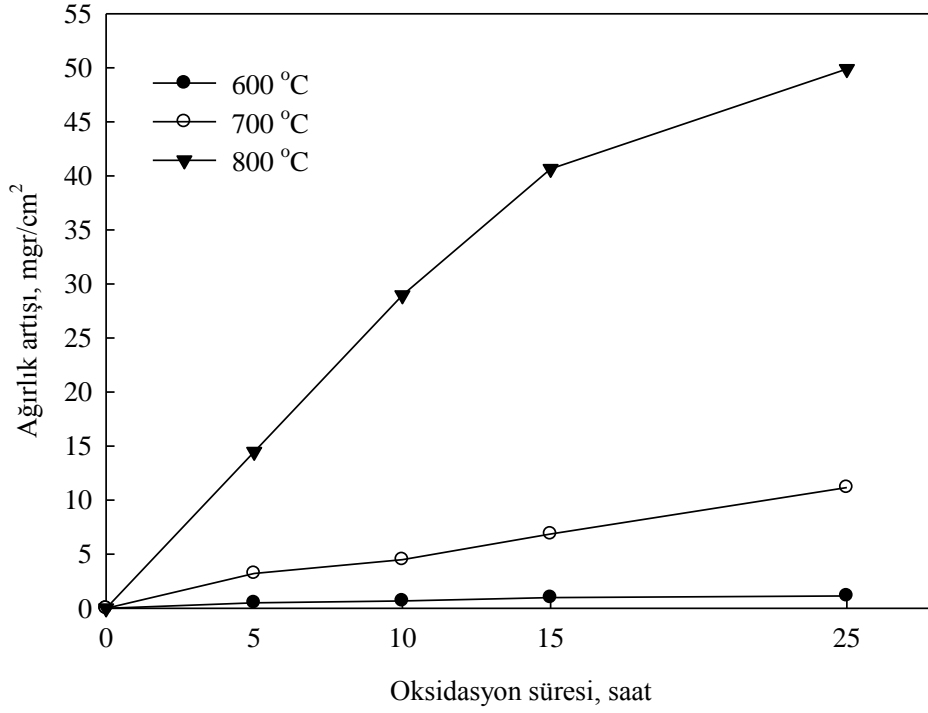
6.10. Oksidasyon Özellikleri

TiN ve TiC gibi sert nitrür ve karbür kaplamalar dövme ve kesme gibi işlemler yapan takım çeliklerinin yüzeyinde aşınmaya karşı dirençli tabakalar olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu takımlar açık atmosfer ortamında kullanılmaları sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarından yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin yükseltilmesi önemlidir. TiN esaslı kaplamalar yaklaşık 500°C’de kolaylıkla oksidasyona uğramaktadır. Farklı kaplama yöntemleri kullanılarak alüminyum ilavesiyle TiN kaplamaların oksidasyon direncinin artırılmasına çalışılmıştır [103,120,121].

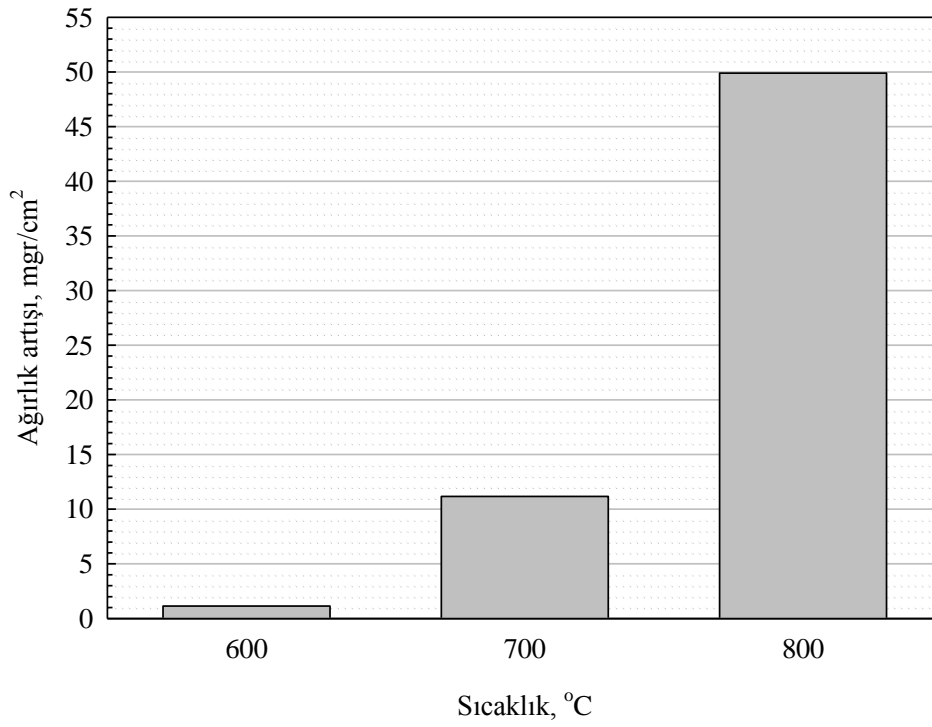
TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliği 600°C, 700°C ve 800°C’de 25 saat süreyle açık atmosfer elektrik direnç fırınında oksidasyona tabi tutulmuştur. İkinci ve yirmi beşinci saatlerin sonunda oksidasyona uğramış yüzeylerde oluşan fazların tespit edilmesi için x-ışınları difraktometresi ile faz analizleri yapılmıştır. Ayrıca SEM mikroyapı görüntüleri çekilen yüzeylerde EDS analizleri ile kaplama tabakasının farklı bölgelerine ait element dağılımları tespit edilmiştir. Oksidasyon işlemi sırasında 5, 10, 15 ve 25. saatlerin sonunda TiAlN kaplı çeliklerde oluşan ağırlık değişimleri Tablo 6.15 ve Şekil 6.168’de verilmektedir. Şekil 6.169’da ise oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık artışları görülmektedir.

Tablo 6.15. TiAlN kaplı çelikte oksidasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak ağırlık değişimi değerleri

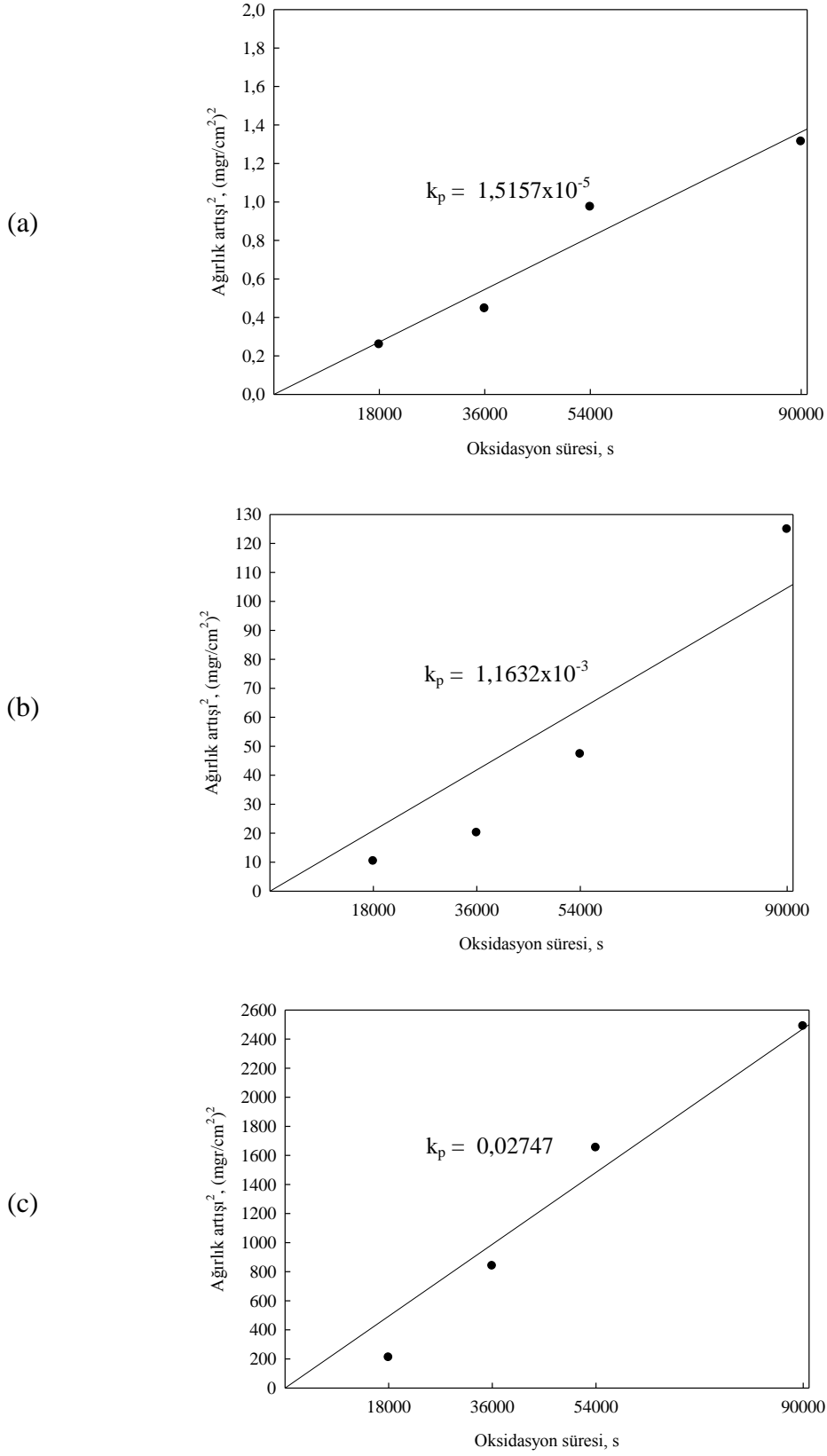
Sıcaklık, °C	Süre, saat	Ağırlık değişimi, mgr/cm ²
600	5	0,509295
	10	0,668449
	15	0,986758
	25	1,145913
700	5	3,214922
	10	4,488159
	15	6,875477
	25	11,17265
800	5	14,48307
	10	28,96613
	15	40,64808
	25	49,87904



Şekil 6.168. TiAlN kaplanmış çelikte oksidasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak ağırlık artışları

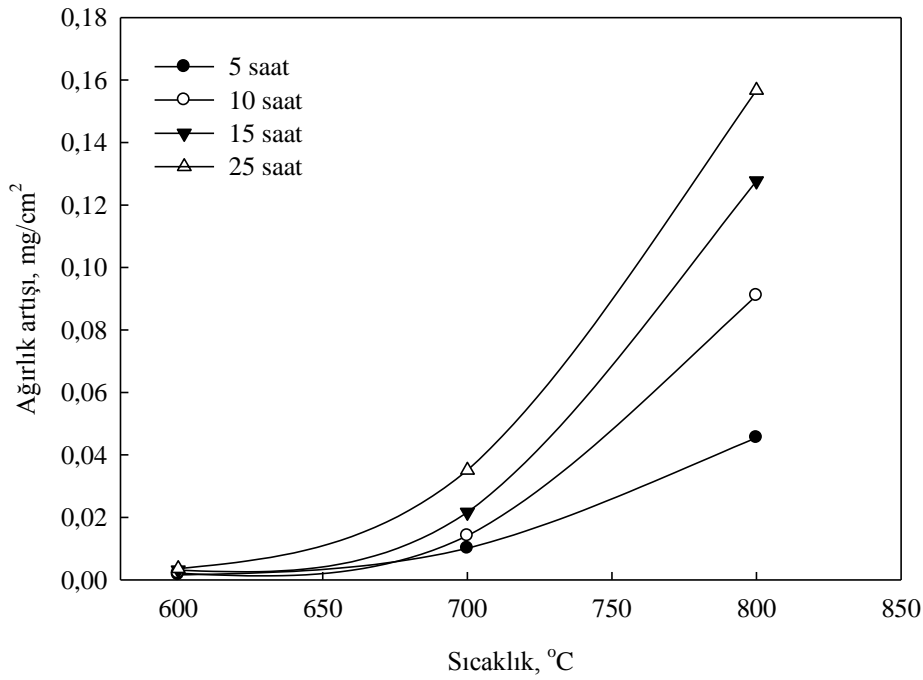


Şekil 6.169. TiAlN kaplanmış çelikte 25 saat oksidasyon işlemi sonunda sıcaklığa bağlı olarak ağırlık artışları



Şekil 6.170. TiAlN kaplanmış çeliğin farklı sıcaklıklardaki parabolik hız sabitleri, a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C

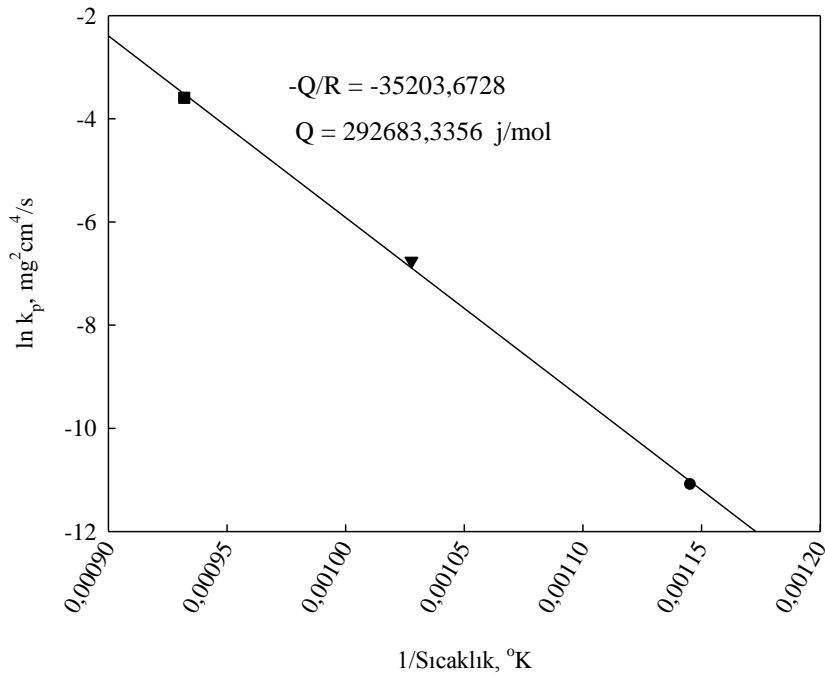
Şekil 6.170’de TiAlN kaplı çeliğin farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sonucunda birim alanda meydana gelen ağırlık farkının karesi ile oksidasyon süresinden (saniye olarak) elde edilen grafikte lineer regrasyon sonucu elde edilen parabolik hız sabiti (k_p) değerleri gösterilmektedir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak k_p değeri de artmaktadır. 600°C ’de $1,5157 \times 10^{-5} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ olan değer 700°C ’de $1,1632 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ ve 800°C ’de $0,02747 \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.171’de ise TiAlN kaplı çeliğin farklı sürelerdeki oksidasyonu sonucu ağırlık artışının sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmektedir.



Şekil 6.171. TiAlN kaplanmış çelikte farklı oksidasyon sürelerinde sıcaklığa bağlı olarak ağırlık artışları

Grafik incelendiğinde TiAlN tabakanın oksidasyonunda sürenin etkisinin sıcaklık artışı ile daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir. Oksidasyon işleminin 5. saati sonunda 600°C ’de oluşan ağırlık artışı $0,5093 \text{ mg}/\text{cm}^2$ dir. Aynı sürede, 600°C ’de oluşan ağırlık artışına oranla 700°C ’de 6,31 kat ve 800°C ’de 28,43 kat artışla sırasıyla $3,2149$ ve $14,4831 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ağırlık artışları tespit edilmiştir. 10 saatlik süre sonunda 600°C ’de ölçülen ağırlık artışı $0,66845 \text{ mg}/\text{cm}^2$ olurken aynı sürede bu değere oranla 700°C ’de 6,96 kat ve 800°C ’de 43,33 kat artışla sırasıyla $4,48816$ mg/cm^2 ve $28,9661 \text{ mg}/\text{cm}^2$ değerlerine yükselmiştir. 15. saat sonunda 600°C ’de

oluşan ağırlık artışı $0,98676 \text{ mg/cm}^2$ olurken aynı sürede bu değere oranla 700°C 'de 6,97 kat ve 800°C 'de 41,19 kat artışla sırasıyla $6,87548 \text{ mg/cm}^2$ ve $40,6481 \text{ mg/cm}^2$ olmuştur. 25. saatin sonunda ise 600°C 'de oluşan ağırlık artışı $1,14591 \text{ mg/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Aynı sıcaklıkta bu değere oranla 700°C 'de 9,74 kat ve 800°C 'de 43,52 kat artışla ağırlık farkı değerleri sırasıyla $11,1727 \text{ mg/cm}^2$ ve $49,879 \text{ mg/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Sıcaklık yükseldikçe sürenin artışına bağlı olarak oluşan ağırlık değişimi değerleri arasındaki farkta artış göstermiştir. Özellikle 800°C 'de sürenin kaplamanın oksidasyona uğraması üzerinde etkisi yüksek seviyededir.

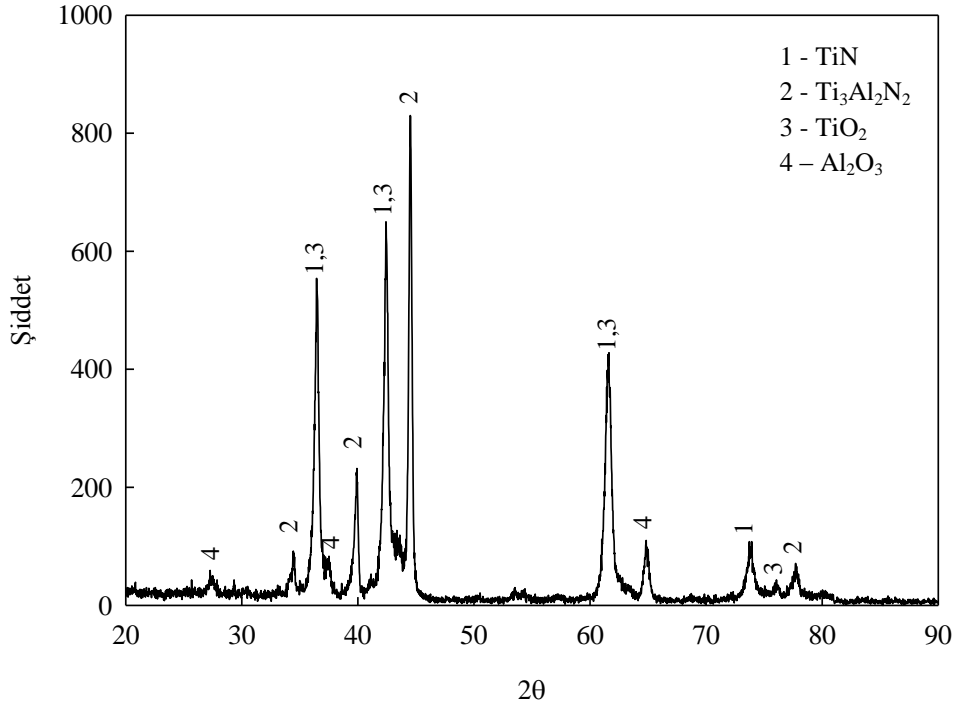


Şekil 6.172. Parabolik hız sabiti ve sıcaklık değerlerinin kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması

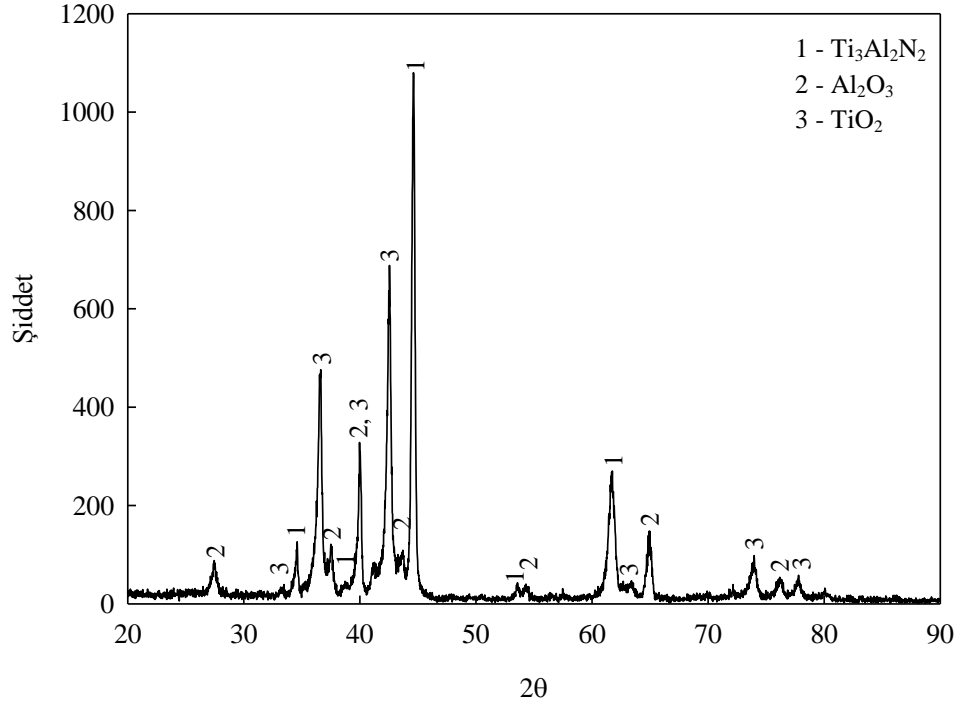
AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulmuş TiAlN kaplamanın oksidasyonu için aktivasyon enerjisi (Q) = 292,6833 KJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.172). Elde edilen aktivasyon enerjisi TiN kaplamanın oksidasyonu ile ilgili literatürde [77] verilen aktivasyon enerjisinden (136 KJ/mol) büyük, TiAlN kaplamanın oksidasyonundaki aktivasyon enerjisinden (403 KJ/mol) küçük olarak ara değerdedir. Bunun nedeninin TRD yöntemi ile elde edilen TiAlN kaplamanın Ti, Al ve N içeren ikili veya üçlü fazlardan oluşması olarak düşünülmektedir. Tabakanın hangi fazlardan oluştuğunu tespit etmek için yapılan çalışmalarda TiAlN üçlü fazları ile

birlikte TiN fazının da varlığı tespit edilmiştir. Bu nedenle oksidasyon sonrası yapılan incelemelerde Al_2O_3 ile birlikte TiO_2 fazının da oluştuğu görülmüştür.

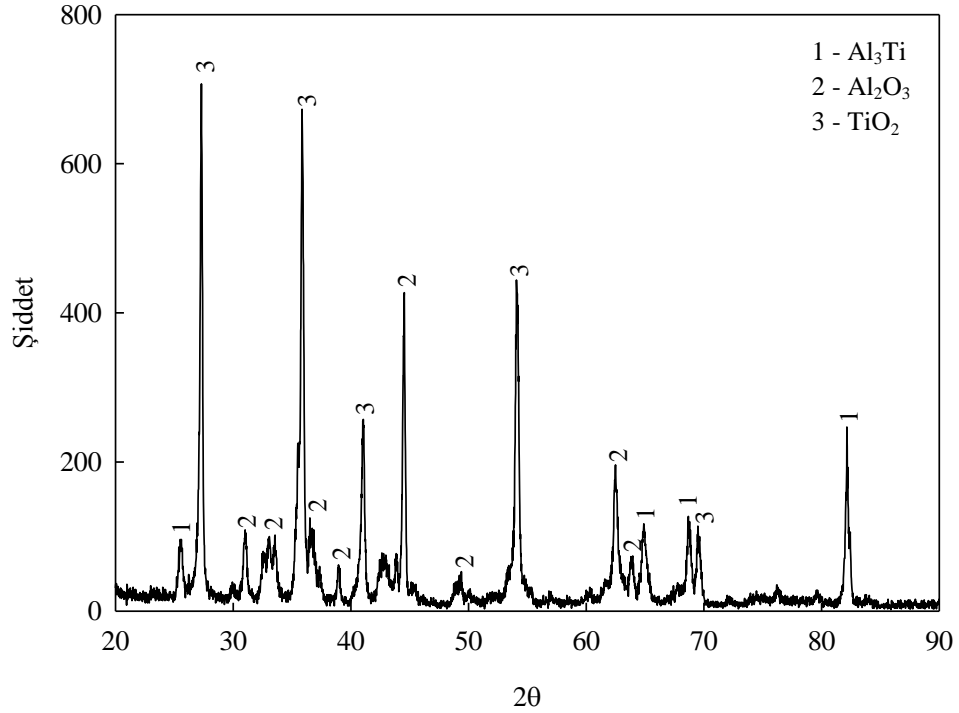
600°C'de 2 saat süreyle yapılan oksidasyon işlemi sonrasında tabakanın TiN ve $Ti_3Al_2N_2$ fazlarıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarını da içerdiği görülmektedir. (Ti,Al)N filmlerde oksidasyon yaklaşık 700°C sıcaklıkta başlarken TiN kaplamalarda bu sıcaklık değeri 550°C'dir [78,79]. 600°C sıcaklığa rağmen TiN fazının halen daha varlığını sürdürmesinin tabaka içerisinde Al'un yer alması nedeniyle oluşan Al_2O_3 filminin tabakayı izole etmesinin bir sonucudur. 700°C'de 2 saat süren oksidasyon işlemi sonunda $Ti_3Al_2N_2$ fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları da tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde de kaplama tabakası altlık malzemeyi korumaya devam etmektedir. 800°C'de 2 saat süren oksidasyon işlemi sonunda ise, Al_3Ti fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları tespit edilmiştir. Altlık malzemeye ait herhangi bir oksit fazının oluşmaması 800°C'de 2 saat devam eden oksidasyonun da tabakayı etkisiz hale getiremediğini göstermektedir. Şekil 6.173 - 6.175'de TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle yapılan oksidasyon işlemi sonrasında ait x-ışını difraksiyon patternleri yer almaktadır.



Şekil 6.173. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 600°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni

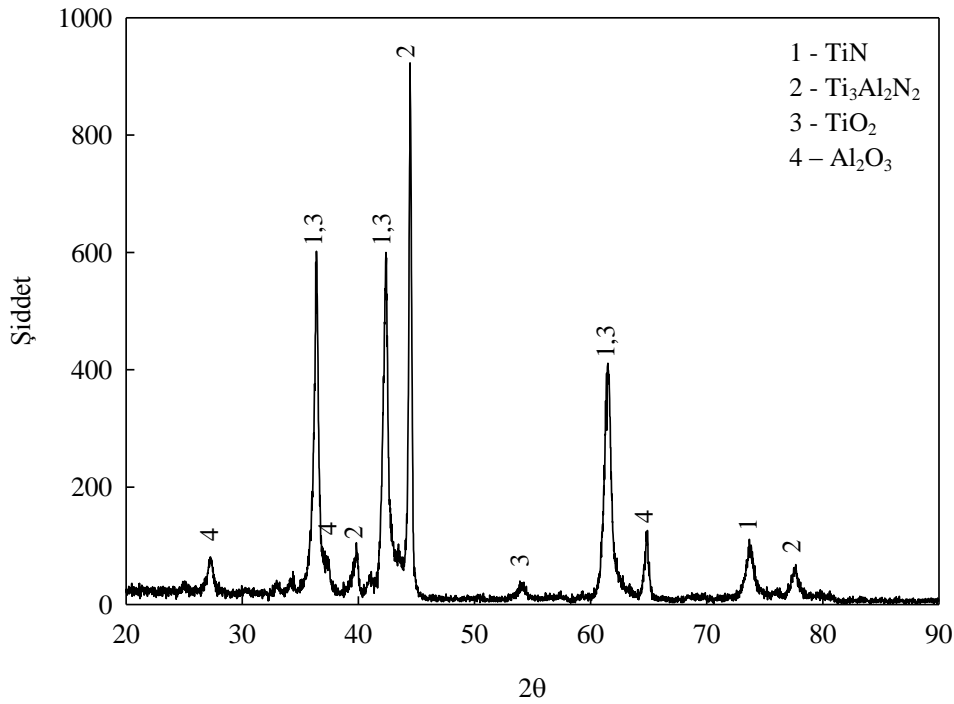


Şekil 6.174. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 700°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni

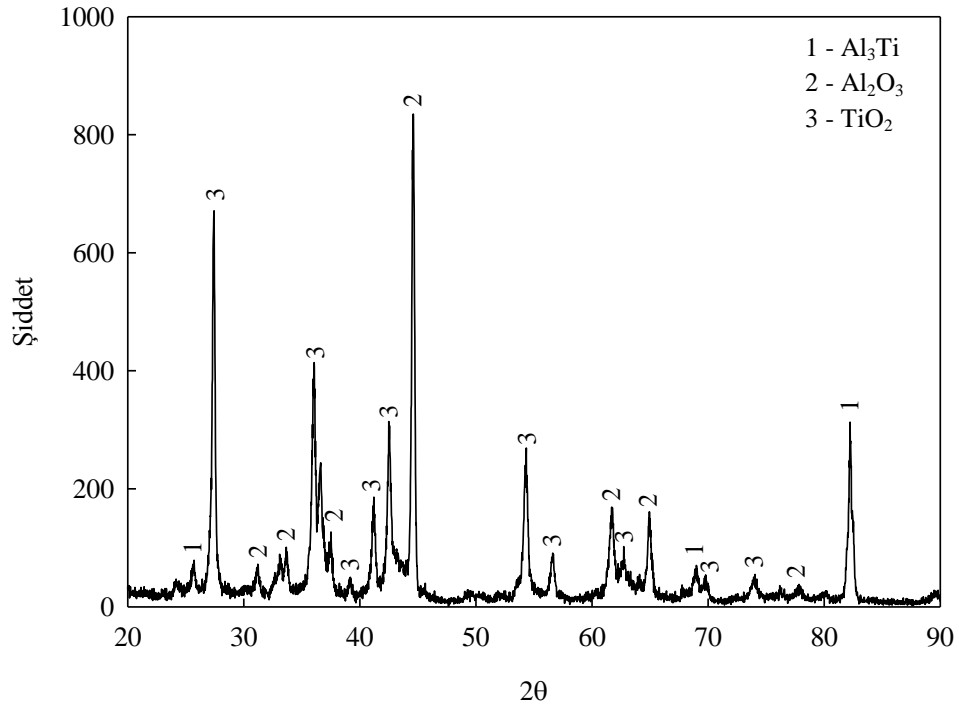


Şekil 6.175. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 800°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni

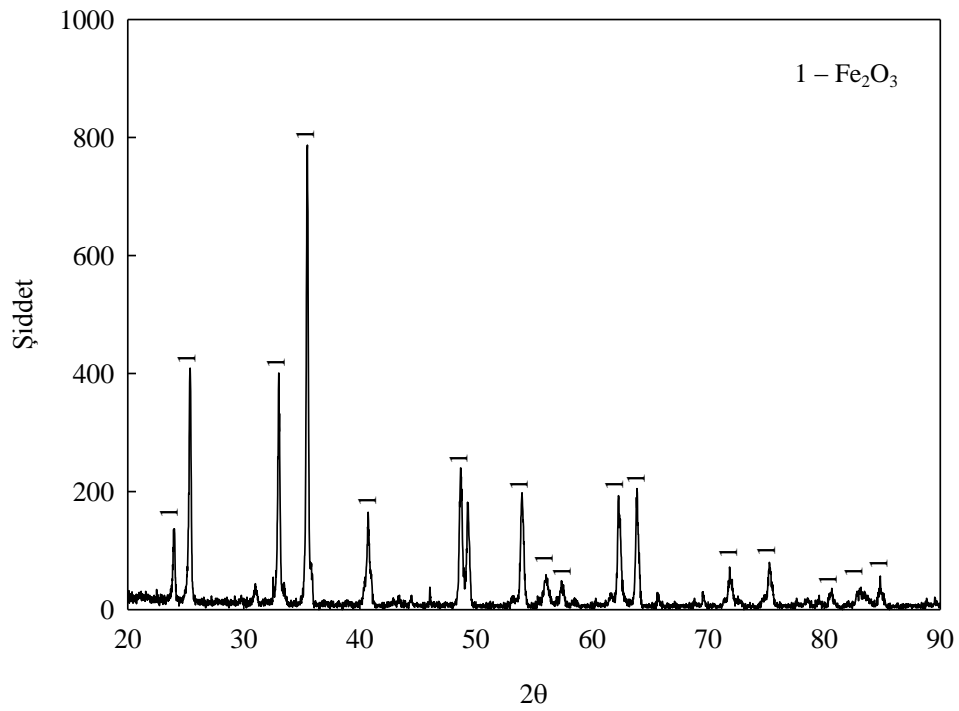
TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin 600°C’de 25 saat süren oksidasyon işlemi sonunda tespit edilen fazlar, aynı sıcaklık değerinde 2 saat oksidasyon sonrasında görülen TiN, $Ti_3Al_2N_2$, TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarıdır. 600°C’de oksidasyon süresinin uzaması tabakayı etkilememiştir. 700°C’de 25 saat süren oksidasyon işlem sonrasında Al_3Ti fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde sürenin uzaması sonucunda TiAlN üçlü fazları yer almamakla birlikte Ti ve Al tabaka içerisindeki varlığını sürdürmektedir. Ayrıca altlık malzemeye ait herhangi bir element ve oksit fazının yer almaması kaplama tabakasının 700°C’de 25 saat süre sonunda altlık malzemeyi korumaya devam ettiğini göstermektedir. 800°C’de 25 saat devam eden oksidasyon işlemi sonrasında ise, kaplama tabakasının yüzeyden ayrılması sonucunda altlık malzemeye ait olan Fe_2O_3 fazının oluştuğu tespit edilmiştir. AISI D2 çeliği üzerinde oluşturulan TiAlN tabakası 800°C’de 2 saat süren oksidasyon işleminde tabakayı korurken sürenin uzamasıyla oksidasyon direncini kaybettiği görülmüştür. Şekil 6.176 - 6.178’de TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin farklı sıcaklıklarda 25 saat süreyle yapılan oksidasyon işlemi sonrasında ait x-ışını difraksiyon patternleri yer almaktadır.



Şekil 6.176. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 600°C’de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni



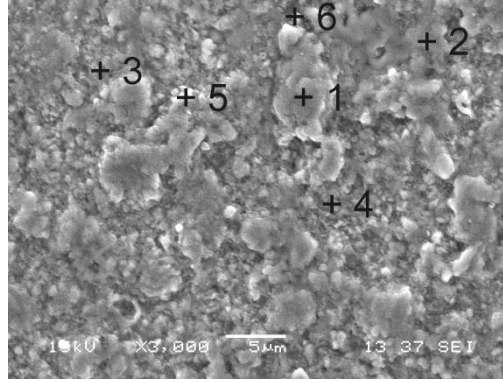
Şekil 6.177. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 700°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni



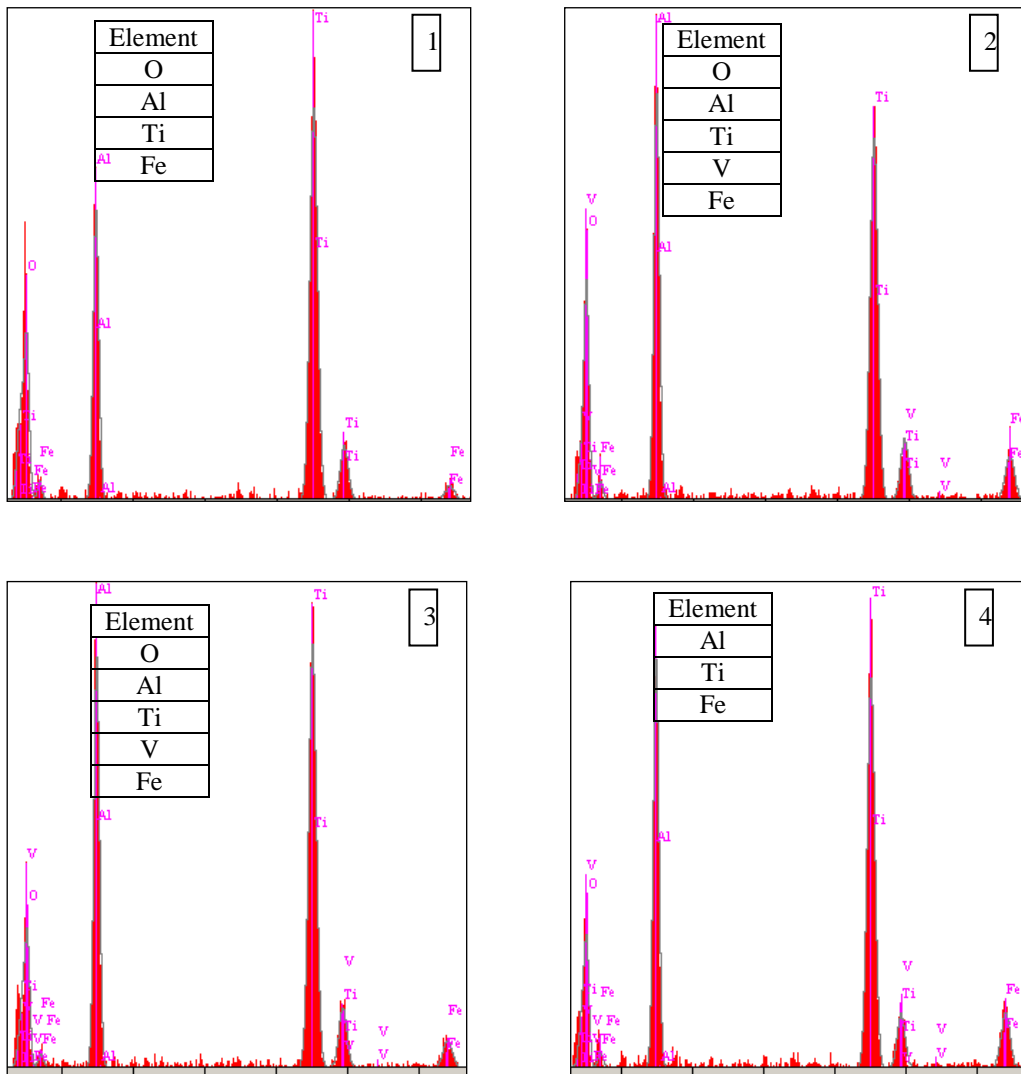
Şekil 6.178. TiAlN kaplanmış AISI D2 çeliğinin 800°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında x-ışını difraksiyon patterni

Atmosfer ortamında farklı sıcaklıklarda oksidasyona uğramış TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin oksidasyon işleminin 2. ve 25. saatleri sonunda oluşan mikroyapılar ve tabakada bulunan elementlerin tespit edilmesi amacıyla SEM-EDS çalışmaları yapılmıştır. Şekil 6.179 - 6.181'de farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası TiAlN kaplı AISI D2 çeliğine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmektedir.

TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin 600°C'de 2 saat oksidasyon işlemi sonrasında farklı noktalarda yapılan EDS analizlerinde tabaka yüzeyinde Al oranının ağırlıkça yaklaşık olarak % 16 ile % 38 arasındaki değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Ti ise ağırlıkça % 33 ile % 51 aralığında değişen değerlere sahiptir. Tespit edilen N oranı ise ağırlıkça % 24 civarındadır. TiO₂ ve Al₂O₃ oluşumlarından dolayı yapıda bulunan oksijen ise ağırlıkça yaklaşık olarak % 9 ile % 48 aralığındaki değerlerdedir. 700°C'de 2 saat oksidasyon işlemi sonrasında EDS analizlerinde tespit edilen Al oranı ağırlıkça yaklaşık olarak % 9 ile % 12 arasında değişirken bu değerler Ti için % 39 ile % 48, N için % 2, 5 ile % 10 ve O için % 31 ile % 47 değer aralıklarındadır. 600°C'de yapılan oksidasyon işlemine oranla tabakada yer alan Al oranında azalma görülürken ortalama oksijen oranının arttığı tespit edilmiştir. Oksijen oranının artmasının tabakada oluşan oksit fazlarının artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. 800°C'de 2 saat oksidasyon işlemi sonrasında EDS analizlerinde tespit edilen Al oranı ağırlıkça yaklaşık olarak % 1 ile % 3,5 aralığındadır. Oksidasyon sıcaklığının yükselmesiyle birlikte EDS analizlerinde tespit edilen Al oranının düşmeye devam ettiği görülmektedir. Ti ve N azota ait değerler sırasıyla ağırlıkça yaklaşık olarak % 2 ile % 41 ve % 0,7 ile % 2 aralığındadır. Oksijen ise ağırlıkça yaklaşık olarak % 35 ile % 45 aralığındaki değerlerdedir. Bazı bölgelerde demire ait yüksek değerler tespit edilmiştir. Bunun durumun 800°C'de 2 saat oksidasyon işlemi sonrasında tabakada kısmen bozulmalar meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

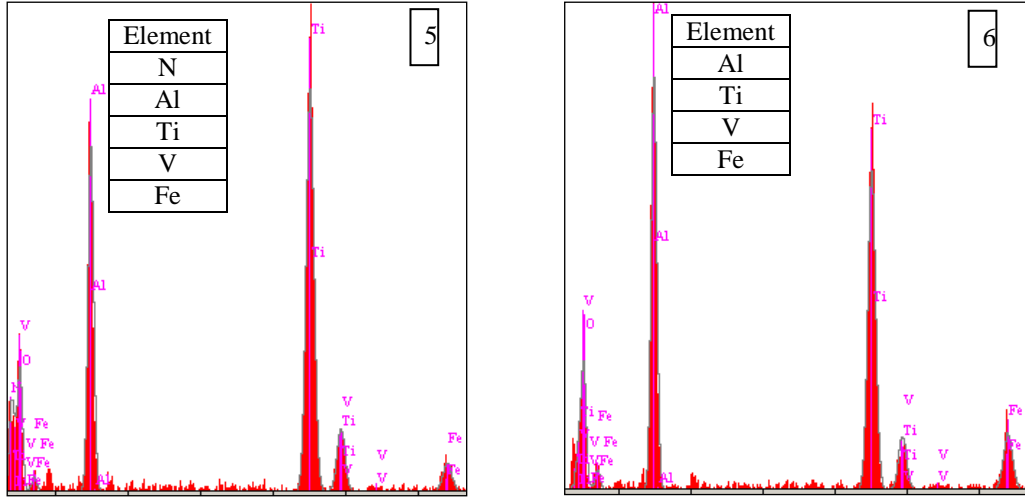


(a)

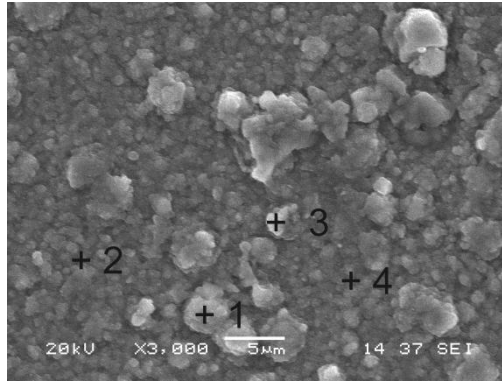


(b)

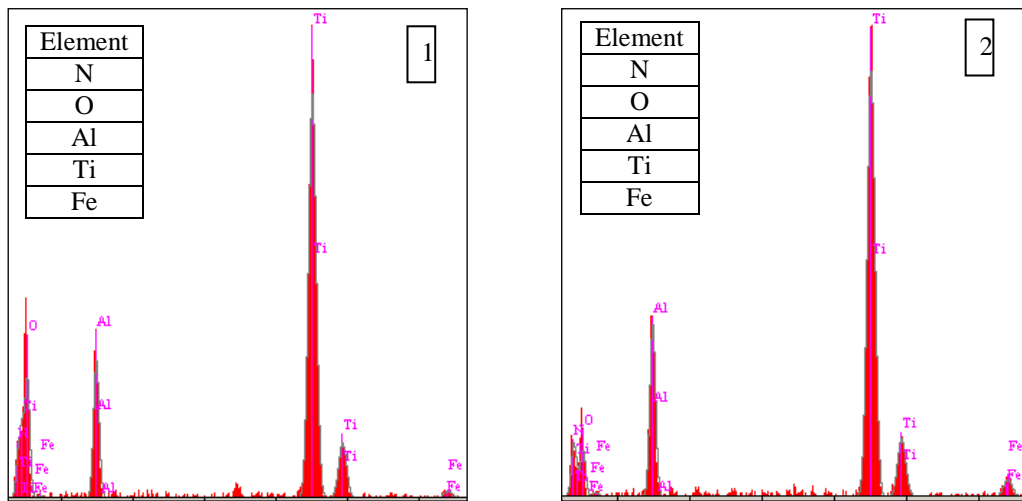
Şekil 6.179. TiAlN tabakasının 600°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.179. Devam

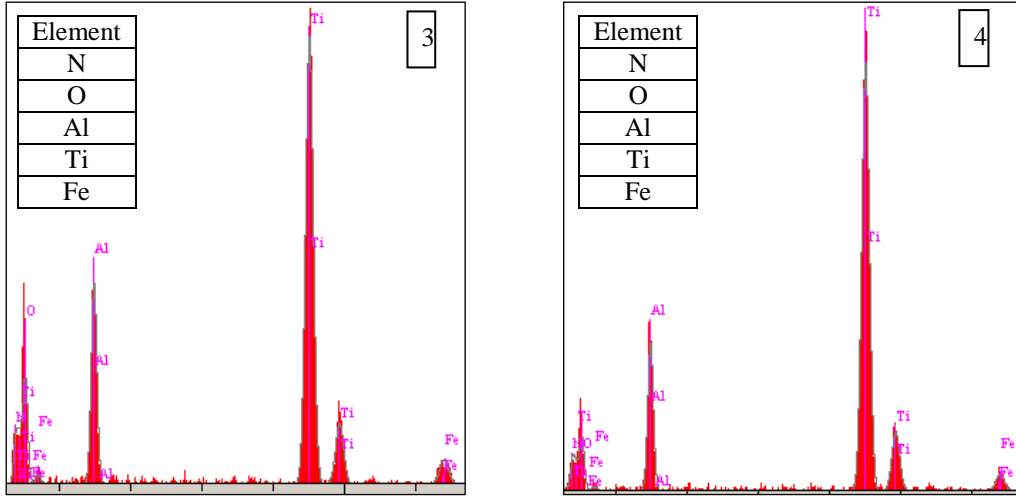


(a)

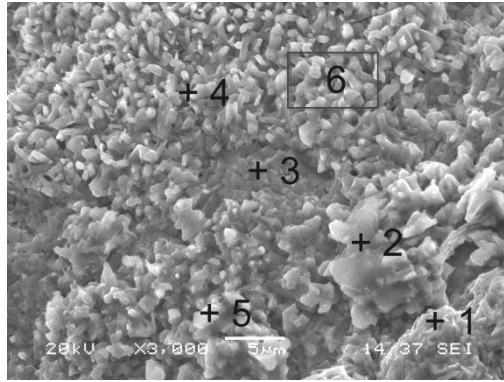


(b)

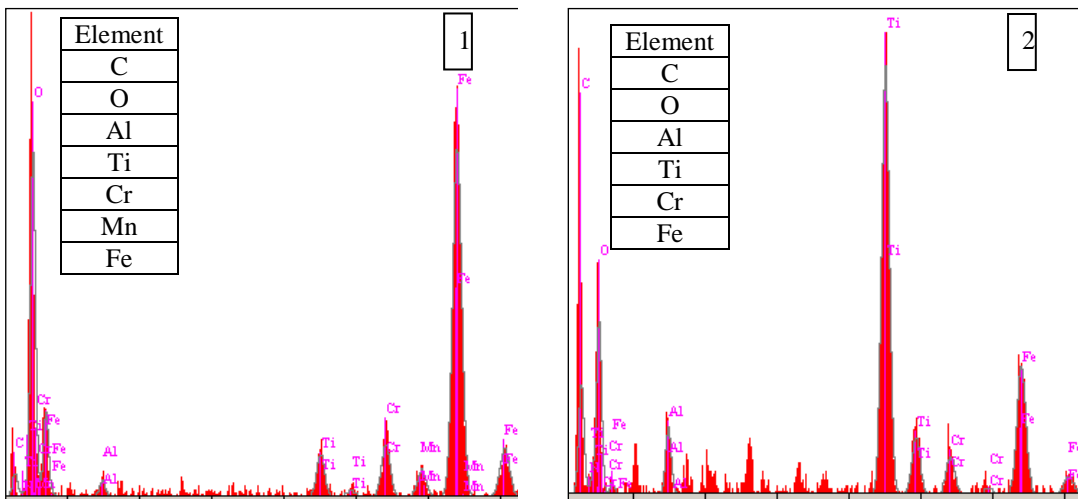
Şekil 6.180. TiAlN tabakasının 700°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.180. Devam

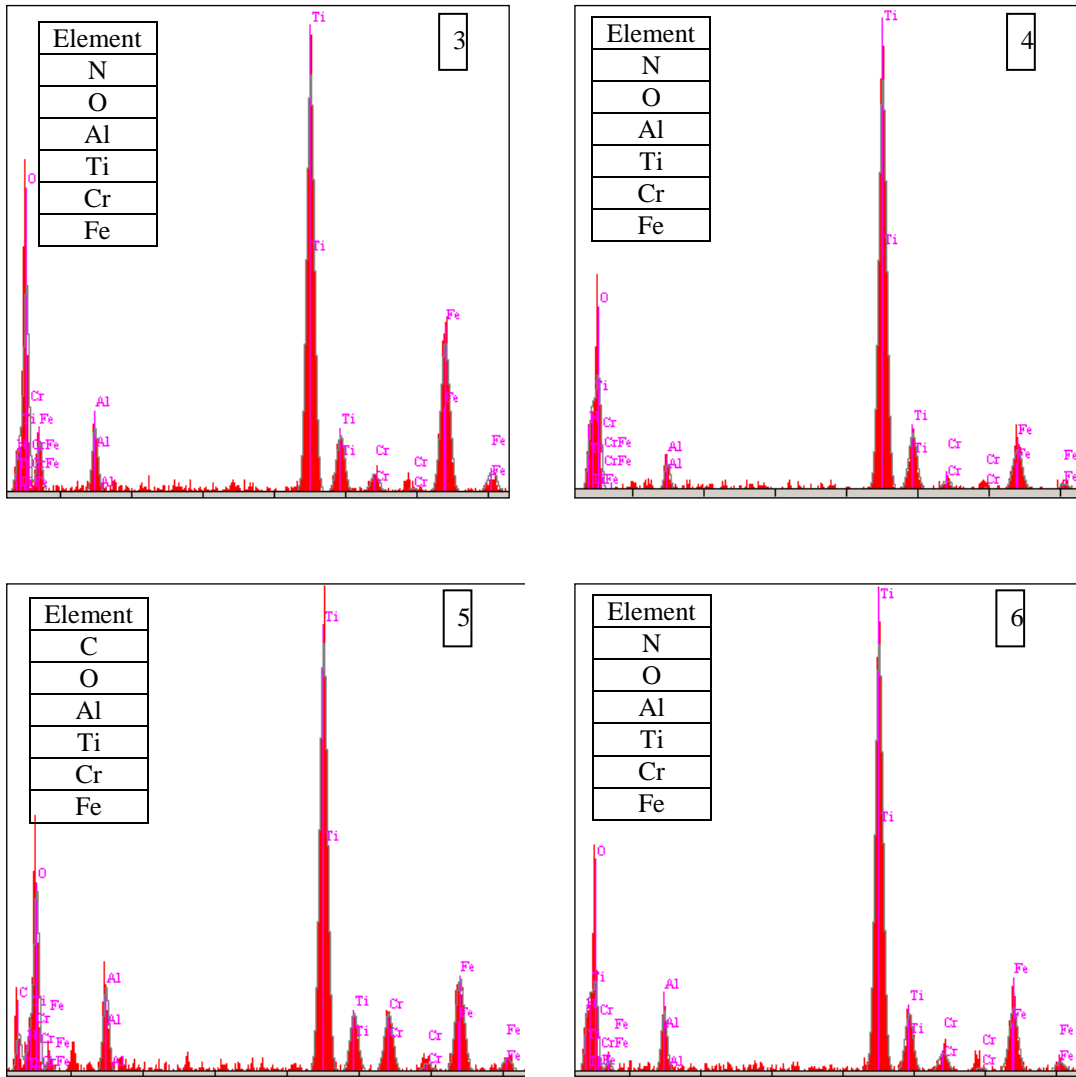


(a)



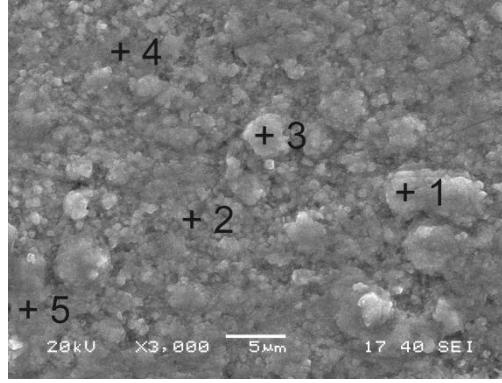
(b)

Şekil 6.181. TiAlN tabakasının 800°C'de 2 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

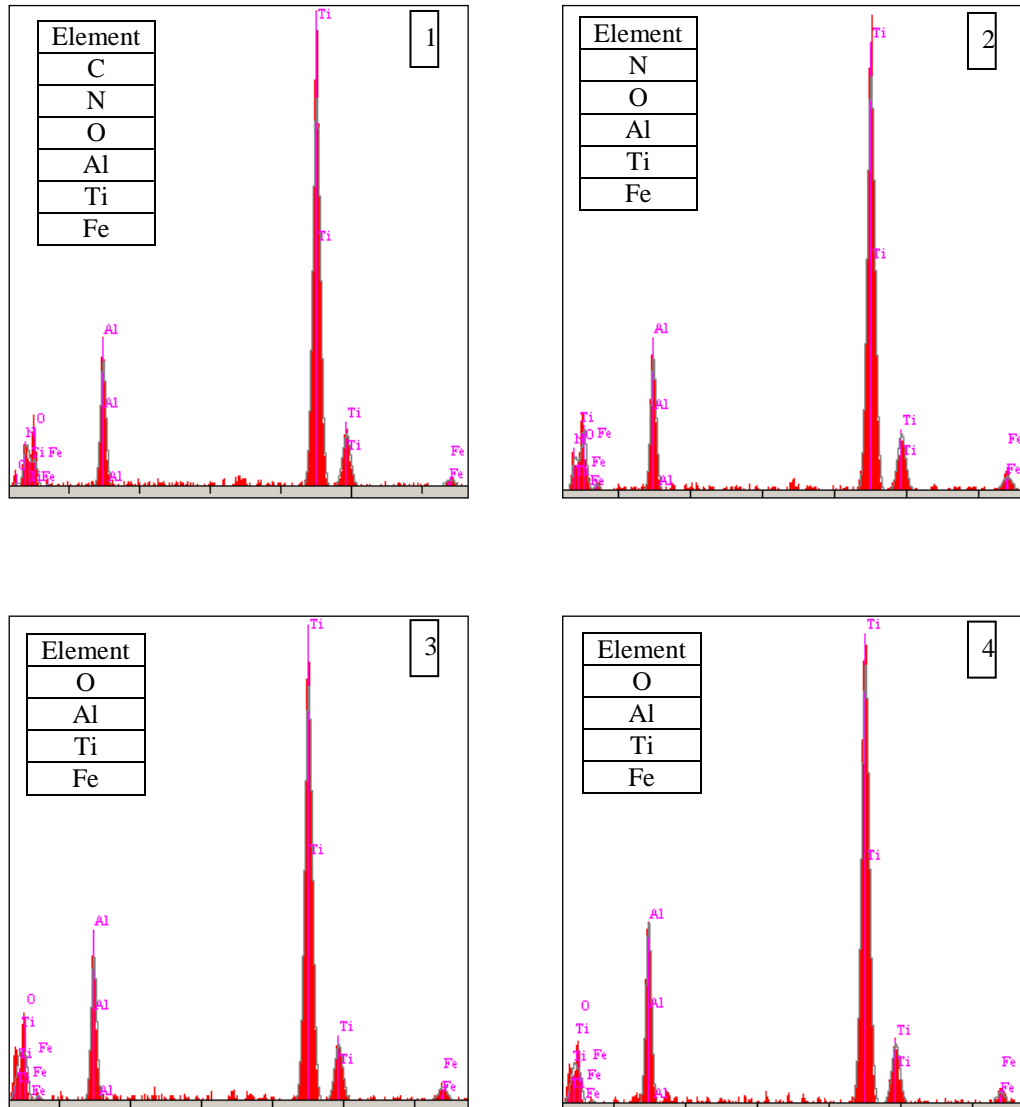


Şekil 6.181. Devam

Şekil 6.181 - 6.183'de farklı sıcaklıklarda 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası TiAlN kaplı AISI D2 çeliğine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmektedir. 600°C'de 25 saat oksidasyon işlemi sonrasında EDS analizlerinde Al oranının ağırlıkça yaklaşık olarak % 11 ile % 19 arasında değiştiği görülmektedir. Aynı sıcaklık değerinde 2 saat süreyle yapılan oksidasyon işlemi sonunda elde edilen değere göre 25 saat sonunda ortalama Al oranında azalma olmuştur. Ti değeri ağırlıkça yaklaşık olarak % 27 ile % 58 aralığında değişirken, N ağırlıkça % 4 ile % 9 arasında değerler almaktadır. Oksijen miktarı ise ağırlıkça % 21 ile % 36 arasındaki değerlere sahiptir. 600°C'de 25 saat oksidasyon işlemi sonrasında da TiAlN tabakası altlık malzemeyi korumaya devam etmektedir.

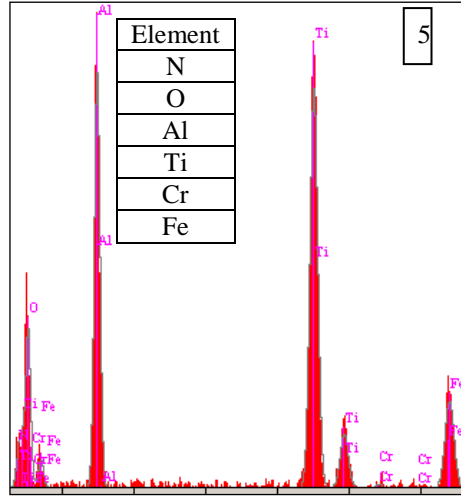


(a)

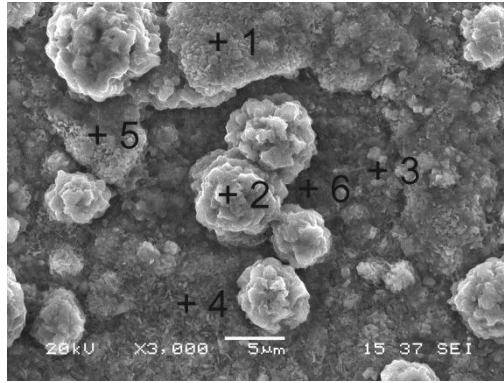


(a)

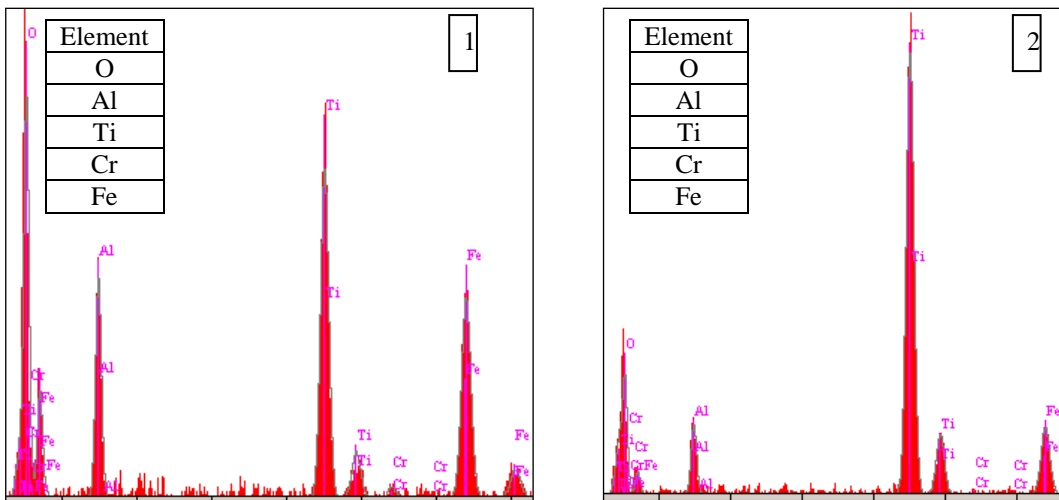
Şekil 6.182. TiAlN tabakasının 600°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri



Şekil 6.182. Devam

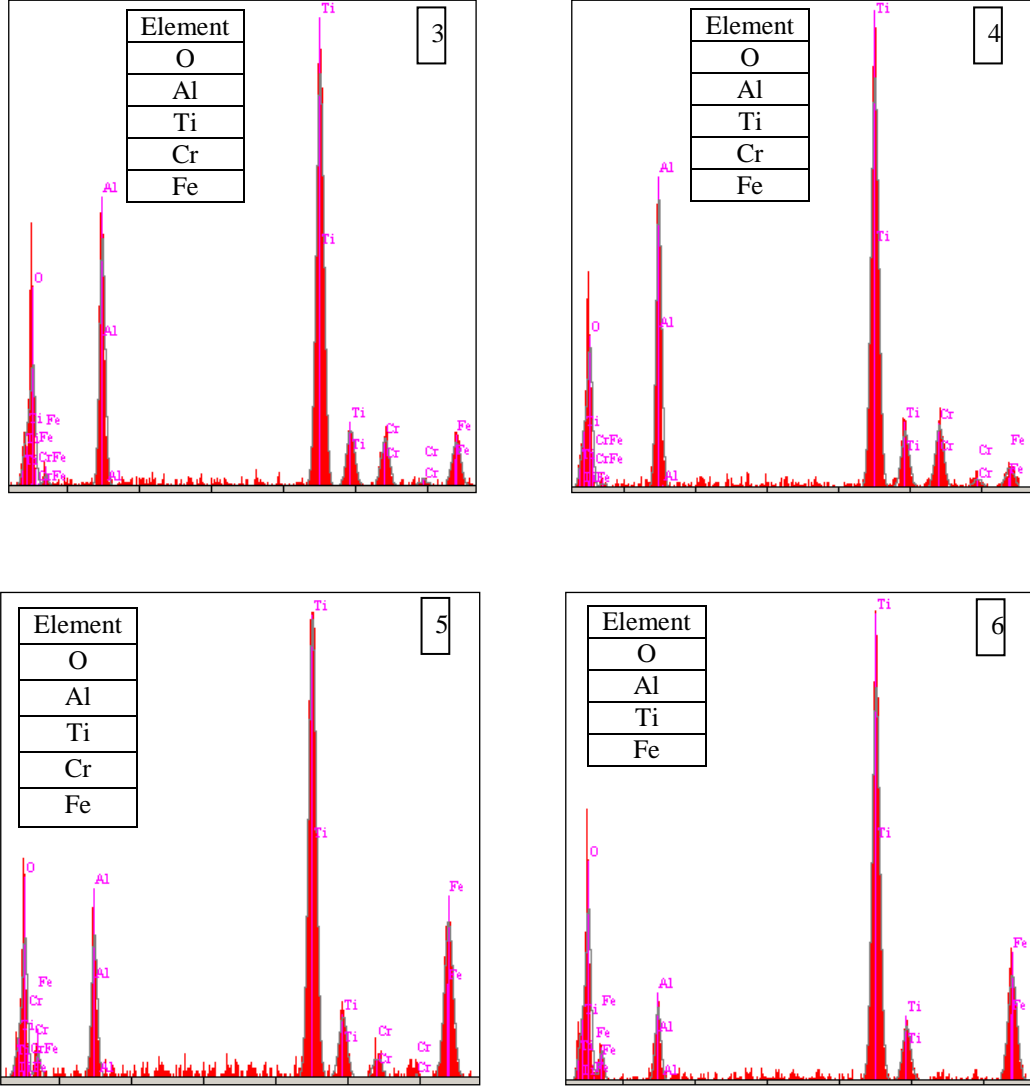


(a)



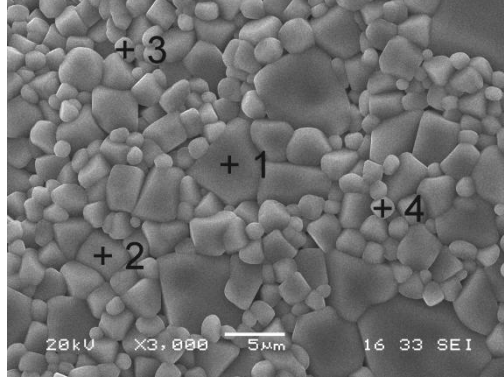
(b)

Şekil 6.183. TiAlN tabakasının 700°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

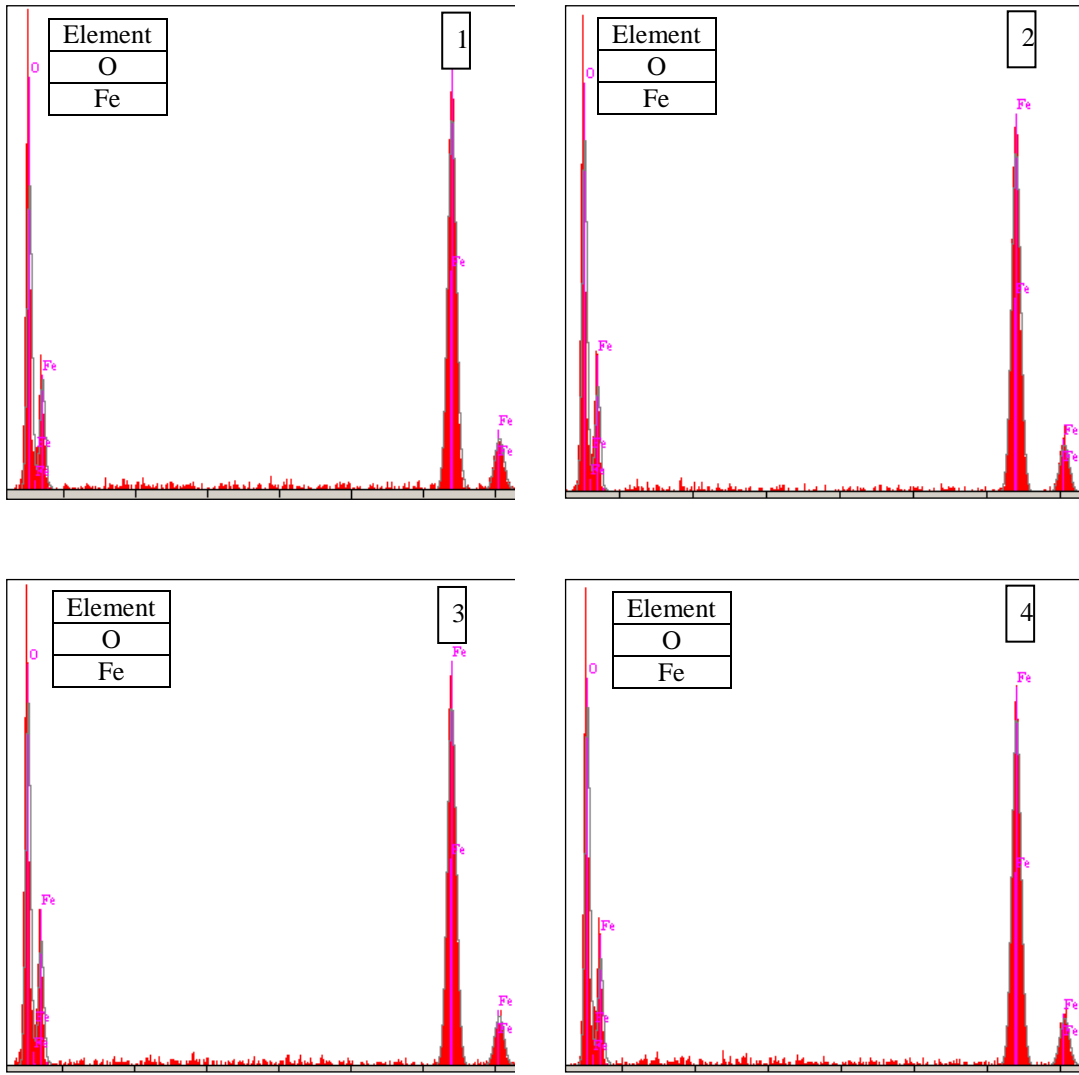


Şekil 6.183. Devam

700°C’de 25 saat oksidasyon işlemi sonrasında EDS analizlerinde Al oranı ağırlıkça yaklaşık olarak % 4 ile % 16 arasındaki değerlerde tespit edilmiştir. 600°C’de 25 saat oksidasyon işlemi sonrası tespit edilen Al oranına göre bu sıcaklık değerinde ortalama Al değerinde azalma olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 700°C’de 2 saat oksidasyon işlemi sonrasında ortalama Al oranına göre de bir miktar düşüş olmuştur. Titanyumun ağırlıkça yaklaşık oranı % 18 ile % 40 arasında değişmektedir. Oksijen ise ağırlıkça % 36 ile % 49 aralığındaki değerlerde tespit edilmiştir. Sürenin artışıyla bağlantılı olarak tespit edilen ortalama oksijen oranında da artış olduğu görülmektedir. Faz analizi de dikkate alındığında 700°C’de 25 saat oksidasyon işlemi sonrasında TiAlN tabaka altlık malzemeyi korumaya devam etmektedir.



(a)



Şekil 6.184. TiAlN tabakasının 800°C'de 25 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrasında a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizleri

800°C'de 25 saat oksidasyon işlemi sonrasında EDS analizlerinde ağırlıkça ortalama % 65 oranında Fe ve ağırlıkça ortalama % 35 oranında oksijen elementleri tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde 2 saat süren oksidasyon sonrasında kaplama tabakasının varlığını ifade eden Al, Ti ve N elementleri EDS analizinde yer almasına rağmen sürenin uzamasıyla birlikte bu elementleri çelik yüzeyinden ayrıldığı görülmektedir. Faz analizlerinde Fe_2O_3 olarak tespit edilen altlık malzemeye ait olan oksit bileşimindeki yüksek demir oranı diğer oksidasyon sıcaklık ve sürelerinde görülmemektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyine titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) esaslı kaplama tabakasının oluşturulmasına çalışılmıştır. Bu amaçla farklı TRD yöntemleri ve alüminyum oranları denenmek koşuluyla çelik yüzeyinde tabaka oluşumu için uygun yöntem ve kaplama kompozisyonu optik mikroyapı incelemeleri, Vickers indentasyonu tekniği, faz analizleri ve AFM yardımı ile belirlenmiştir. Çelik yüzeyinde oluşturulan TiAlN tabakasının aşınma, korozyon ve oksidasyon davranışları belirlenerek kaplanmamış, nitrürlenmiş ve titanyum nitrür (TiN) kaplanmış çeliklerle kıyaslanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaları sonucunda bulunan sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

1. Ön çalışmalarda kademeli üretim yöntemi ile elde edilen tabaka iki ayrı bölgeden meydana gelmekte olup kontrast ve yapı bakımından farklılık göstermektedir. Oluşan tabaka $50\pm 10\mu\text{m}$ kalınlıkta olup tabaka-matris ara yüzeyi girintili çıkıntılı bir yapı sergilemektedir. Mikroyapı incelemelerinden yüzeyde alüminyumca zengin, hemen altında titanyum ve alüminyumca zengin ayrıca kaplama tabakasının altında nitrür ağırlıklı bir bölgenin olduğu düşünülmektedir. Bu durum sertlik ölçümleri ile teyit edilmiş olup yüzeyde $700\text{ HV}_{0.005}$ 'den daha düşük sertlikte oldukça yumuşak bir katman yer aldığı sertlik ölçümlerinde belirlenmiştir. Bu tabakanın alüminyumca zengin olduğu düşünülmektedir. Yüzeyden itibaren yapılan sertlik ölçümlerinde aslında matris tabaka ara yüzeyinde yaklaşık $20\text{-}25\mu\text{m}$ kalınlığında bir geçiş bölgesinin olduğu belirlenmiştir.

2. Ön çalışmalarda birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen tabakaya ait mikroyapı incelemelerinde birlikte çöktürme tekniği ile oluşturulan kaplama tabakasının üç farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Sırasıyla i) üst kısımda TiAlN tabakası, ii) TiAlN tabakasının hemen altında nitrür tabakası ve iii) alt kısımda matris yer almaktadır. Kademeli üretim metoduna göre hem mikroyapı hem de sertlik bakımından daha homojen bir tabakanın oluştuğu belirlenmiştir. Tabaka kalınlığı ölçümlerinde 1000°C'de 2 saat süreyle % 3 Al içerikli kaplama banyosunda birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen tabakanın $6,63 \pm 0,32 \mu\text{m}$ kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir.
3. Kademeli çöktürme yöntemi ile elde edilen tabakanın x-ışını difraksiyon analizlerinde TiN, Ti₃AlN ve AlCrN fazları tespit edilmiştir. Fazlarda yer alan kromun altlık malzemedeki kaplama işlemi sırasında yüzeye doğru difüze olduğu düşünülmektedir. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen tabaka ise TiN ve Ti₃AlN fazlarından oluşmaktadır.
4. Çelik yüzeylerinde oluşan tabaka kalınlıkları nitrürlenmiş çelikte $79,92 \pm 2,12 \mu\text{m}$, TiN tabakada $6,71 \pm 0,9 \mu\text{m}$ ve TiAlN kaplanmış çelikler için %Al oranına bağlı olarak $6,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ile $7,89 \pm 0,34 \mu\text{m}$ arasında tespit edilmiştir. Nitrür ve TiN tabakaların ortalama mikrosertlik değerleri sırasıyla $920 \pm 20 \text{HV}_{0,005}$ ve $1450 \pm 30 \text{HV}_{0,005}$ olarak tespit edilirken TiAlN kaplamada Al oranına bağlı olarak 1468 ± 96 - $2251 \pm 255 \text{HV}_{0,005}$ arasında değişmektedir.
5. SEM incelemelerinde TiN kaplama tabakasında yüksek oranda Ti ve N elementleriyle birlikte altlık malzemedeki yüzeye difüze olduğu düşünülen krom da yer almaktadır. Ayrıca kaplamadaki Ti ve N miktarları yüzeyden matrise doğru düşüş göstermektedir.
6. TiAlN tabakasını oluşturmak için yapılan çalışmalarda Al oranının değişimine bağlı olarak yüzeyde oluşan tabakaların farklı katmanlardan oluştuğu görülmektedir. % 1 Al içeren ortamda oluşturulan kaplamalarda çok belirgin olmasa da kaplamanın üst kısmında homojen olmayan bölgesel farklılıklar görülmektedir.

7. TiAlN-3 numunesinde Al oranı yüzeyde daha fazla olmakla beraber tabakanın iç kısımlarına difüze olduğu SEM-EDS analizlerinden görülebilmektedir. Ancak tabaka iç kısımlarındaki Al oranı yüzeye oranla daha düşük değerlerde kalmaktadır.
8. 1000°C'de 2 saat süreyle % 5 Al içeren ortamda oluşturulan kaplamalarda SEM incelemelerinde kaplamanın yüzeye yakın kısımlarında yer alan farklı tabakanın daha homojen ve daha kalın olduğu belirlenmiş olup aynı şekilde alüminyumca zengin TiN tabakası gibi gözükmektedir.
9. TiAlN-7 numunesinin SEM incelemelerinde çelik yüzeyinde oluşan tabakanın iki farklı yapıya sahip olduğu renk ayrımından görülmektedir. Üst Al içeren bir TiN tabakası bulunurken matrise doğru alüminyumun difüze olduğu görülmektedir. EDS analizlerinden matrise yakın katmanda Ti, Al ve N elementlerinin varlığından yola çıkılarak bu tabakanın (Ti,Al)N esaslı olduğu düşünülmektedir.
10. SEM analizlerinden, ağırlıkça % 10 Al içeren kaplama ortamında elde edilen TiAlN-10 numunesinin kaplama tabakasında yüzeyde yüksek Al yoğunlukta olduğu ve Al'un difüzyonunun tabakanın iç kısımlarına doğru mesafe ve miktar olarak düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir.
11. AFM çalışmalarında, ortalama yüzey pürüzlülüğü değerinin (Ra) en düşük seviyede nitrürlenmiş çelik malzeme yüzeyinde olduğu gözlenmiştir. TiAlN tabakasında en yüksek Ra değeri %10 Al içeren ortamdan elde edilen yüzeyde tespit edilmiştir.
12. 575°C'de 8 saat süre ile gaz nitrüleme yapılmış AISI D2 çeliğinin yüzeyinde Fe₃N fazındaki nitrür tabakasının olduğu tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş çeliğin yüzeyine ağırlıkça % 50 Ti içeren ortamda TRD yöntemiyle titanyumun difüze edilmesi sonucunda TiN fazının olduğu görülmektedir.

Çelik içersinde yer alan Cr elementinin yüzeye doğru difüze olması sonucunda TiN ile birlikte $Ti_{0,5}Cr_{0,5}N$ fazının da oluştuğu görülmektedir.

13. Kaplama ortamına ağırlıkça % 1 Al ilave edilmesi sonucunda kaplama tabakasının TiN ve $AlCr_2$ fazlarını içeren bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. İlave edilen alüminyum Cr ile bileşik oluşturduğundan $Ti_{0,5}Cr_{0,5}N$ fazının oluşumunun engellediği düşünülmektedir. Kaplama ortamındaki Al oranının ağırlıkça % 3'e çıkarılmasıyla TiN ile birlikte Ti_3AlN üçlü fazı da tespit edilmiştir. Kaplama ortamındaki alüminyum oranının ağırlıkça % 5'e çıkarılmasıyla Ti_3AlN fazına ait pikler daha belirginleşmektedir. Al oranının artışına bağlı olarak $TiAlN$ üçlü faz oluşumunun arttığı düşünülmektedir. Al oranının ağırlıkça % 7'ye yükseltilmesiyle TiN ve Ti_3AlN fazlarına ilave olarak $Ti_3Al_2N_2$ fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça % 10 Al içeren kaplama ortamından elde edilmiş $TiAlN$ tabakasında TiN, Ti_3AlN ve AlN fazlarına ait piklerin bulunduğu görülmektedir.
14. % 10 Al içeren ortamdan elde edilmiş olan kaplama tabakasında sertlik değerinde düşme meydana gelmesinin $TiAlN$ üçlü fazlarına oranla düşük sertliğe sahip olan AlN fazının bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
15. $TiAlN$ kaplamaların sertlik değerleri kaplama bileşiminde yer alan Al oranına göre değişmektedir. En düşük sertlik 1468 ± 96 HV değeri ile % 1 Al içeren ortamda kaplanan numuneden elde edilirken, en yüksek sertlik değeri 2251 ± 255 HV değeri % 7 Al içeren ortamda kaplanan numunede tespit edilmiştir.
16. % 10 Al ilave edilen ortamda yapılan kaplamanın sertliğindeki düşüşün mikroyapı incelemelerinde de belirtildiği üzere kaplama tabakasının dış kısmında oluşan yüksek Al içerikli tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

17. Aşınma deneyleri sonucunda uygulanan yük ve hız değerlerine bağlı olarak elde edilen sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış çelikte 0,6 ile 0,942 arasında değişirken nitrürlenmiş çelikte 0,664 ile 0,939 aralığındadır. Kaplanmamış ve nitrürlenmiş çeliklerin aşındırılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri büyük oranda benzerlik göstermektedir.
18. TiN kaplanmış çeliğe ait sürtünme katsayısı değerleri 0,11 ile 0,39 arasında yer alırken TiAlN kaplanmış çeliğin aşındırılması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 0,1 ile 0,461 arasında değişmektedir.
19. Kaplanmamış AISI D2 numunelerin aşınma yüzeylerinin EDS analizlerinde altlık malzemeyi oluşturan elementlerle birlikte aşındırıcı olarak kullanılan Si_3N_4 bilyenin sıvanmasından dolayı Si ve N elementleri de tespit edilmiştir.
20. Nitrürlenmiş numunelerin aşınma deneyi sonrasında yapılan SEM-EDS incelemelerinde düşük miktarlarda N'la birlikte altlık malzemeyi oluşturan Fe, Cr ve V elementlerinin yer aldığı görülmüştür. Bu elementler ait piklerin şiddetleri ve elementlerin ağırlıkça % oranları kaplanmamış çeliklerin EDS analizleriyle büyük oranda benzeşmektedir. EDS analizlerindeki bu değerler nitrür tabakasının aşınma sırasında bozulduğunu ve aşındırıcı bilyenin altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir.
21. TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemelerinde bariz aşınma çizgileri görülmemekte ve aşınma izi sadece renk değişimi şeklinde fark edilmektedir. Zaten EDS analizlerinde Ti ve N varlığı TiN tabakasının ciddi bir hasara uğramadığının göstergesidir.
22. TiAlN kaplı numunelerin mikroyapı incelemelerinde aşınma sonrası yüzeyde çizik, kopmalar, çatlaklar hatta kalkmalar gibi hiç bir deformasyonun olmadığı görülmektedir. Mikroyapılarda sadece bilye kaynaklı yapışmadan dolayı bir iz oluşumu görülmektedir. Ayrıca yapılan EDS analizlerinde Ti, Al ve N elementlerinin yüksek oranlarda görülmesi TiAlN fazının oluştuğunu ifade eden bir bulgu olmakla birlikte, bütün yük değerlerinde bu

konsantrasyonların korunmuş olması tabakanın Si_3N_4 aşındırıcı bilyeye karşı altlık malzemeyi koruduğunu göstermektedir.

23. Korozyon deneyleri sonucunda çıkarılan akım-potansiyel eğrilerinden polarizasyon direnci değerlerinin kaplama malzemesinin türüne ve korozyon ortamına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. TiAlN kaplanmış çeliğin korozyon direnci her üç ortamda da özellikle kaplanmamış ve nitrürlenmiş çeliklere göre çok daha yüksek değerlere sahiptir. TiN ve TiAlN kaplanmış çeliklerin polarizasyon dirençleri H_2SO_4 ve H_3BO_3 ortamlarında yaklaşık değerlerdedir. Ancak NaCl ortamında TiAlN kaplanmış çeliğin polarizasyon direnci TiN kaplanmışa göre yüksek oranda farklılık göstermektedir.
24. Oksidasyon deneylerinde elde edilen parabolik hız sabiti (k_p) değerleri sıcaklığın artışına bağlı olarak artmaktadır. 600°C 'de $1,5157 \times 10^{-5} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ olan değer 700°C 'de $1,1632 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ ve 800°C 'de $0,02747 \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır.
25. AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulmuş TiAlN kaplamanın oksidasyonu için aktivasyon enerjisi (Q) = 292,6833 KJ/mol olarak hesaplanmıştır.
26. 600°C 'de 2 saat süreyle yapılan oksidasyon işlemi sonrasında tabakanın TiN ve $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ fazlarıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarını da içerdiği görülmektedir.
27. 700°C 'de 2 saat süren oksidasyon işlemi sonunda $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları da tespit edilmiştir.
28. 800°C 'de 2 saat süren oksidasyon işlemi sonunda Al_3Ti fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları tespit edilmiştir.
29. TiAlN kaplı AISI D2 çeliğinin 600°C 'de 25 saat süren oksidasyon işlemi sonunda tespit edilen fazlar, aynı sıcaklık değerinde 2 saat oksidasyon sonrasında görülen TiN, $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$, TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarıdır.

30. 700°C'de 25 saat süren oksidasyon işlem sonrasında Al_3Ti fazıyla birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazları tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde sürenin uzaması sonucunda $TiAlN$ üçlü fazları yer almamakla birlikte Ti ve Al tabaka içerisindeki varlığını sürdürmektedir.
31. 800°C'de 25 saat devam eden oksidasyon işlemi sonrasında ise, kaplama tabakasının yüzeyden ayrılması sonucunda altlık malzemeye ait olan Fe_2O_3 fazının oluştuğu tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

1. $TiAlN$ kaplama tabakasının oluşturulmasında farklı sıcaklık değerleriyle de çalışmalar yapılabilir.
2. Farklı altlık malzemeleri kullanılarak altlık malzemenin kaplama özelliklerine etkisi incelenbilir.
3. Üçlü fazlardan oluşan nitrür tabakaları oluşturularak $TiAlN$ ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÖKTEM, Z., Termoreaktif difüzyon yoluyla çelik yüzeylerin krom karbür kaplanması, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.
- [2] BRAIC, M., BALACEANU, M., BRAIC, V. VLADESCU, A., PAVELESCU, G., ALBULESCU, M., Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings, *Surface & Coatings Technology* 200, pp. 1014– 1017, 2005.
- [3] ŞEN, Ş., A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique, *Vacuum* 79, 63–70, 2005.
- [4] HAGAROVA, M., SAVKOVA, J., JAKUBÉCZYOVA, D., Structure and Tribological Properties of Thin TiAlN Coating, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.18 No.2 pp. 25-31, 2008.
- [5] MA, L.W., Deformation mechanisms in Ti-based thin film structures, Doctorate thesis, University of New South Wales, 2005, pp. 2-17.
- [6] HOLMBERG, K., MATTHEWS, A., *Coatings tribology*, Elsevier, pp. 7-30, Great Britain, 2009.
- [7] LAUWERENS, W., WANG, J., NAVRATIL, J., WIEERS, E., D'HAEN, J., STALS, L., CELIS, P., Bruynseraede, Y., Darbeli manyetik alanda sıçratma ile üretilen neme dirençli MoS filmler, *Mühendis ve Makina*, Cilt, 48 Sayı: 571, pp. 6. 2007.
- [8] GRZESIK, W., ZALISZ, Z., KROL, S., Tribological behaviour of TiAlN coated carbides in dry sliding tests, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume 17, Issue 1-2, pp. 181, 2006.
- [9] BULL, S., *Surface engineering*, Universty of Newcastle, 2001.
- [10] AGHAIE-KHAFRI, M., FAZLALIPOUR, F., Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, pp. 1-6, 1999.
- [11] PYE, D., Practical nitriding an ferritic nitrocarburizing, *ASM International*, pp. 31-38, 2003.

- [12] ÇELİK, A., ALSARAN, A., KARAKAN, M., Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri, Mühendis ve Makina - Cilt: 43 Sayı: 510, pp. 17-20, 2002.
- [13] EKİNCİ, Ş., AKDEMİR, A., Nitrülenmiş AISI 4140 çeliğine uygulanan yükün aşınma hızına etkisi, Journal of Technical-Online 38, Volume 10, pp. 39-50, 2011.
- [14] TOTTEN, G., E., Steel heat treatment, CRC Press, pp. 476-480, US., 2004.
- [15] GENEL, K., İyon nitrülenmiş AISI 4140 çeliğinin yorulma ve korozyonlu yorulma davranışı, Doktora tezi, İTÜ, 2000, pp. 5-19.
- [16] SELÇUK, B., Borlanmış AISI 1020 ve 5115 çeliklerinin sürtünme ve aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora tezi, 1984, pp.30-32.
- [17] <http://www.ermir.com.tr/tr/technical.asp> (Erişim tarihi: Aralık 2011).
- [18] KARAOĞLU, S., Az alaşımlı çeliklerde karbon miktarının plazma nitrasyonu davranışına etkisi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt:6, Sayı:2, pp: 47-52, 2004.
- [19] DAVIS, J.R., Surface engineering for corrosion and wear resistance, ASM International, USA, 2001.
- [20] BAYRAK, Ö., Plazma ile nitrülenmiş cocrmo implant malzemenin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, 2007, pp. 16-20.
- [21] GÜNEŞ, İ., Plazma nitrüleme ile çelikler üzerinde kompleks kaplamaların Oluşturulması, Yüksek lisans tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, 2006, pp. 20-30.
- [22] DAVIS, J.R., Surface hardening of steels, ASM International, pp. 141-194, USA, 2002.
- [23] SHARMA, R.C., Principles of heat treatment of steels, New Age International Ltd., New Delhi, 2003.
- [24] ÖZDEMİR, U., ERTEN, M., Plazma (iyon) nitrüleme yöntemi ve malzeme özellikleri üzerindeki etkisi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Cilt 1 sayı 2, pp.41-48, 2003.
- [25] THELNİNG, K.E., Çelik ve ısı işlemleri, Çeviren, Adnan tekin, Flaş matbaacılık, pp. 385, İstanbul, 1987.
- [26] KOCAMAN, K., NbN/NbCN kaplanmış çeliklerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, 2007, pp. 35-36,43.

- [27] VERLAG, C.H., How to make injection molds, Hanser Gardner Publications, Canada, 2000.
- [28] SARIKAYA, Ö., Nitrürlenme ve nitrokarbürleme, Yüzey İşlem ve Kumlama Dergisi, Yıl 3, Sayı 13, pp. 36-38, 2010.
- [29] RAGHAVAN, V., Physical metallurgy principles and practice, New Delhi Ltd., New Delhi, 2006.
- [30] YILMAZER., H., Titanyum ve titanium alaşımlarının yüzey özelliklerinin plazma (iyon) nitrürlenme ile geliştirilmesi, Yüksek lisans tezi, İTÜ, 2008, pp. 5-7.
- [31] <http://vacaero.com/Industrial-Heating-Magazine-Articles/News-Info-From-Industrial-Heating-Magazine/principles-of-gas-nitriding-part-3-.html> (Erişim tarihi: Aralık 2011).
- [32] YILDIZLI, K., Plazma nitrürlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin mikroyapı mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılması, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, 2008, pp. 38.
- [33] HAMZAOĞLU, E.E., Plazma nitrürlenmenin WC-Co kesici uçların performansına etkisi, Yüksek lisans tezi, İTÜ, 2008, pp. 23.
- [34] AYDIN, G.Ç., Plazma nitrürlenmiş H11 sıcak iş takım çeliğinin aşınma davranışlarının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2009, pp. 17-18.
- [35] ÇELİK, A., KARAKAN, M., ALSARAN, A., Gaz karışımlarının iyon nitrürlenme üzerine etkisinin araştırılması, DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt:2, Sayı:2 pp. 87-94, 2000.
- [36] ŞAHİN, M., MISIRLI, C., SEVİL, C., İyon nitrürlenme işlemi uygulanmış sürtünme kaynaklı parçaların yorulma özelliklerinin incelenmesi, 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), pp.769-776, 2010.
- [37] ÖZDEMİR, U., ERTEN, M., Plazma nitrürlenme parametrelerinin değişen malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin istatistiksel analizi, Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi, Cilt: 2, Sayı:1, pp. 37-45 2005.
- [38] KAHRAMAN, F., KARADENİZ, Ö., DURMUŞ, H., Plazma nitrürlenmiş wiroloy nikel-krom alaşımının sertlik değişiminin yapay sinir ağları ile incelenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, pp. 1-4, 2009.
- [39] SUN, Y., BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel, Materials Science and Engineering, 140A, pp. 419-434, 1991.

- [40] DAVIS, J.R., DAVIDSON, G.M., ASM Handbook-Volume 4-Heat Treating, pp.387-409, USA, 1997.
- [41] SAVAŞKAN. T., Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Trabzon, 2000.
- [42] TÜRKÜZ, M.C., Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi İle Yapılan Zirkonyum Nitrid İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2006, pp. 20-24.
- [43] ARAI, T., HARPER, S., Thermoreactive deposition / diffusion Process, ASM metal Handbook on heat treating 10th Edition, 1991.
- [44] RAJAN. T.V., SHARMA, C.P., SHARMA, A., Heat treatment principles and techniques, PHI Learning Private Ltd., pp. 143-144, New Delhi, 2011.
- [45] <http://www.teikurotrd.com/products/TRD-process/default.html> (Erişim tarihi: Haziran 2009).
- [46] ÜSTEL, F., Çelik yüzeylerinin kaplanması, Erdemir bilim ve teknoloji serisi, Termokimyasal Kaplama Yöntemleri, pp. 95-114, Erdemir, 2006.
- [47] SEN, U., Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, Materials and Design 26 pp.167–174, 2005.
- [48] HAZAR, H., ÖNER, C., CrN kaplamanın bir dizel motoru üzerindeki etkileri, Mühendis ve Makina, Cilt: 48, Sayı: 574, pp. 23-27, 2007.
- [49] OKTAY, G., Katodik ark fbb yöntemi ile Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine kaplanmış magnezyumun morfolojisine bias geriliminin etkisi, Yüksek lisans tezi, İTÜ, 2007, pp.17-20.
- [50] HAGAROVA, M., SAVKOVA, J., JAKUBECZYOVA, Structure an tribological properties of thin TiAlN coating, Journal of Metals, Materials, and Minerals, Vol.18, No: 2, pp. 25-31, 2008.
- [51] SOYDAN, F.A., Ark-FBB yöntemi ile üretilen ultra sert nanokompozit TiAlSiN filmlerin karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İTÜ, 2006, pp. 4-10.
- [52] DEMİRLER, U., TAPTIK, Y., FBB TiN kaplamalarda taban malzemesinin kalıntı gerilme üzerine etkisi, itüdergisi, cilt: 4, Sayı: 1, pp. 95-102, 2005.

- [53] KAYA, U., PVD Kaplama tekniğiyle hazırlanan TiN ince filmlerin temel karakteristiklerinin incelenmesi, yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, 1998, pp. 3-10.
- [54] GÜNDÜZ, O., Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle ZrN kaplamaların farklı bias voltajlarında üretilimi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, 2004. pp. 22-24.
- [55] MATTOX, D.M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Noyes Publications, pp. 301-303 USA, 2010.
- [56] SMITH., D.L., Thin film deposition-principles and practice, pp. 308, McGraw-Hill, USA, 1995.
- [57] KARSLIOĞLU, M., Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SnO₂ kaplamaların üretilmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, 2007, pp. 11.
- [58] PARK, J.H., Chemical vapor deposition, Surface engineering series, Volume 2, ASM International, pp. 1-5, USA,1955.
- [59] ŞAHİN, B., AĞAN, S., PECVD Tekniği ile Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Ge ve SiGe Nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskopu (TEM), Raman ve Fotoışım Spektroskopisi Teknikleri ile İncelenmesi, International Journal of Engineering Research and Development, Vol.2, No.2, pp. 43-44, 2010.
- [60] DERFLINGER, V.H., SCHÜTZE, A., ANTE, M., Mechanical and structural properties of various alloyed TiAlN-based hard coatings, Surface & Coatings Technology 200, pp. 4693 – 4700, 2006.
- [61] GONZALEZ, L.G., ROMO, M.G.G., TORRES, J.H., BELTRAN, J.E., A study of TiAlN coatings prepared by RF co-sputtering, Vol. 24, No. 02, pp. 249 - 257, 2007.
- [62] BEJARANO, G., CAIDEDO, J., SALDANA, J.M., Mechanical and tribological properties enhancement of heat treated AISI 4340 steel by using a TiN/TiAlN multilayer coating system, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, No: 44, pp. 36-42, 2008.
- [63] <http://www.titanit.com.tr/makale.asp> (Erişim tarihi: Haziran 2009).
- [64] YOON, S.Y., LEE, K.O., KANG, S.S., KİM, K.H., Comparison for mechanical properties between TiN and TiAlN coating layers by AIP technique, Journal of Materials Processing Technology 130–131 pp. 260, 2002.

- [65] DIETER, M.W., Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *Journal of vacuum science and technology A: Vacuum, surface and films*, Volume: 4, Issue: 6, pp. 2717-2725, 2009.
- [66] RIEDEL, R., *Handbook of ceramic hard materials*, Wiley-VCH, pp. 23-25, UK, 2000.
- [67] HAN, Y.S., KALMYKOV, K.B., DUNAEV, S.F., ZAITSEV, A.I., Phase equilibria in the Ti-Al-N system at 1273 K, *Physical chemistry*, Vol: 396, Part:2, pp. 134-137, 2004.
- [68] SANATANA, A.E., KARIMI, A., DERFLINGER, V.H., SCHUTZE, A., Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of TiAlN thin films, *Tribology letters*, Vol: 17, No: 4, pp. 689-695, 2004.
- [69] Liu, X., Johnson, C., Li, C., Xu, J., Cross, C., Developing TiAlN coatings for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp. 189-196, 2008.
- [70] TOKMANOGLU, K., PVD-ARK Teknik ile yapılan kaplamaların özellikleri ve üretim üzerindeki katkıları, *Makina ve Metal Teknolojisi*, pp. 36-39, 1992.
- [71] KIMURA, A., HASEGAWA, H., YAMADA, K., SUZUKI, T., Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films, *Surface and Coatings Technology* 120–121, pp. 438–441, 1999.
- [72] HAUERT, R., PATSCHEIDER, J., From alloying nanocomposites-Improved performance of hard coatings, *Advanced Engineering Materials-2*, No. 5, pp. 248-252, 2000.
- [73] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Korozyon> (Erişim tarihi: Temmuz 2011)
- [74] SOUTO, R.M., ALANYALI, H., Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings, *Corrosion Science* 42, pp. 2201-2211, 2000.
- [75] BRAÏCA, M., BALACEANUA, M., BRAÏCA, V., VLADESCUA, A., PAVELESCUA, T., G., ALBULESCUB, M., Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings, *Surface & Coatings Technology* 200, pp. 1014– 1017, 2005.
- [76] LÌ, Y., QU, L., WANG, F., The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution, *Corrosion Science* 45 pp. 1367–1381, 2003.

- [77] HUANG, J.L., SHEW, B.Y., Effects of aluminum concentration on the oxidation behaviors of reactively sputtered TiAlN films, *Journal American Ceramic Society* 82, 696-704, 1999.
- [78] STEPHENSON, D.A., AGAPIOU, J.S., *Metal cutting theory and practice*, Informa, pp. 155-159, 2005.
- [79] PANJAN, P., NAVINSEK, B., CEKADA, M., ZALAR, A., Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature, *Vacuum* 53, pp. 127-131, 1999.
- [80] SAVAŞKAN, M., TAPTIK, Y., ÜRGEN, M., Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu, *itüdergisi/d mühendislik Cilt:3, Sayı:6*, pp. 117-128, 2004.
- [81] KHRAÏS, S.K., LİN, Y.J., Wear mechanisms and tool performance of TiAlN PVD coated inserts during machining of AISI 4140 steel, *Wear* 262, pp. 64-69, 2007.
- [82] LII, D. F., The effects of aluminium composition on the mechanical properties of reactivity sputtered TiAlN films, *Journal of Materials science* 33, pp. 2137-2144, 1998.
- [83] <http://www.pvd-coatings.co.uk/coatings/ceramic-coatings/tialn-coating/> (Erişim tarihi: Haziran 2011)
- [84] ANDERS, A., *Cathodic arcs*, Springer, pp. 429-435, USA, 2008.
- [85] ASKELAND, D.R., *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, Cilt 1, ERDOĞAN, M., Nobel Yayın Dağıtım, pp. 76-90, Ankara, 1998.
- [86] BLAKE, A., *Handbook of mechanics, materials, and structure*, Jhon Wiley & Sons, Inc., pp. 315, USA, 1985.
- [87] JAPPES, W., ALAVUDEEN, A., VENKATESHWARAN, N., *Engineering materials and metallurgy*, Laxmi Publications Ltd., New Delhi, pp. 172,173, 2006.
- [88] RANDALL, N., *Overview of mechanical testing standards*, No: 18, CSM Instruments, pp. 1-4, Switzerland, 2002.
- [89] SMITH, C.S., *Materials measurement methods*, SMITH, L., Springer, pp. 701-703, USA, 2006.
- [90] ŞENGİL, İ.A., *Korozyon*, Sakarya Üniversitesi, pp. 15-135, Sakarya, 1992.

- [91] HAYRİ, Y., KOÇ, T., Katodik koruma, Palme yayınları, pp. 22-33 Ankara, 1999.
- [92] GERENGİ, H., Tafel polarizasyon (TP), Lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotrazol'un inhibitör etkisinin araştırılması, Doktora, Osmangazi Üniversitesi, 2008, pp. 10-30,
- [93] YALÇINKAYA, S., Poli (Piról-KO-o-Toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi, Doktora, Çukurova Üniversitesi, 2008, pp. 13-18.
- [94] Gamry instruments software tutorials and primers, Gamry Instruments, Inc., pp. 1-9, USA, 2005.
- [95] BABOIAN, R., Corrosion test and standarts, ASTM, pp. 109-112 Baltimore, 2005.
- [96] ASTM G-102, Standart practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM, pp. 1-6, USA, 1999.
- [97] AKKUM, V., Galvanik anotla yapılan katodik koruma uygulamalarında anot verimliliğinin belirlenmesi ve ölçülmesi, Yüksek lisans, Çukurova Üniversitesi, 2006, pp. 6-9.
- [98] MANSFELD, F., Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigation methods of corrosion protection, *Electrochimica Acta* 35, pp. 1533-1540, 1990.
- [99] KILINÇ, B., Termo-difüzyonel yöntemle çeliklerin yüzeyinde Cr-Al-N esaslı kaplamaların elde edilebilirliğinin araştırılması, Yüksek lisans, Sakarya Üniversitesi, 2010, 62.
- [100] DENNY, A.J., Principles and prevention of corrosion, , Prentice, Hill Inc, 1996.
- [101] <http://www.shodor.org/unchem/advanced/kin/arrhenius.html> (Erişim tarihi: Aralık 2011).
- [102] SINGHAL, S.C., Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride, *Journal of materials science* 11, pp. 500-509, 1976.

- [103] MITSOU, A., UCHIDA, S., NIHIRA, N., IWAKI, M., Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 103-104, pp. 98-103, 1998.
- [104] SCHULER, A., THOMMEN, V., REIMANN, P., OELHAFEN, P., Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films ($Ti_{1-x}Al_xN$), *J.Vac. Sci. Technol. A* 19(3), pp. 922-928, 2001.
- [105] LOCWOOD, D.L., Nanostructured coatings, CAVALEIRO, A., HOSSON, J., Springer Science+Business Media, LLC., pp. 181-190, Netherlands, 2006.
- [106] WANG, D.Y., CHIU, M.C., Characterization of TiN coatings post-treated by metal-plasma ion implantation process, *Surface and Coatings Technology* 156, pp. 201-207, 2002.
- [107] GRZESIK, W., ZALISK, Z., NIESLONY, P., KROL, S., Comparative study of PVD-TiAlN coated carbide in dry sliding against steels and cast iron, Professional Engineering Publishing 2003, pp. 149-152, UK, 2003.
- [108] MAYRHOFER P.H., MUSIC, D., SCHNEIDER, J.M., Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$, *Journal of Applied Physics* 100, pp. 1-5, 2006.
- [109] LIU, X., Johnson, C., LI, C., XU, J., CROSS, C., Developing TiAlN coatings for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp. 189-196, 2008.
- [110] ANDERSON, K.N., BIENK, E.J., SCHWEITZ, K.O., REITZ, H., CHEVALLIER, J., KRINGHOJ, P., BOTTIGER, J., Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers, *Surface and Coating Technology* 123, pp. 219-226, 2000.
- [111] DEHRİ, İ., ÖZCAN, M., SÖZÜSAĞLAM, H., Polyester Kaplamalı Galvanize Çelik Üzerine SO₂ ve NH₃ Gazlarının Korozif Etkilerinin EIS Yöntemi ile Belirlenmesi'', 7. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu, İstanbul, 2000.
- [112] YOO, Y.H., LE, D.P., KIM, J.G., KİM, S.K., VINH, P.V., Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution, *Thin Solid Films* 516, pp. 3544-3548, 2008.
- [113] CHAWLA, V., CHAWLA, A., MEHTA, Y., PURI, D., PRAKASH, SIDHU, S.B., Investigation of properties and corrosion behavior of hard TiAlN and AlCrN PVD thin coatings in the 3 wt% NaCl solution, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Volume 47 [1], pp. 48-55, 2011.

- [114] LISCANO, S., GIL, LINDA, LEON, O.A., CRUZ, M., STAIA, M.H., Corrosion performance of duplex treatments based on plasma nitriding and PAPVD TiAlN coating, *Surface & Coatings Technology*, pp. 4419-4423, 2006.
- [115] ERDEM, F., ALTANLAR, S., ADA, H.D., BEREKET, G., Ankara şeker fabrikası difüzyon ünitesi ve buharlaştırıcı borularında kullanılan çeliklerin korozyon davranışlarının incelenmesi, 11-19, 2010.
- [116] UNGAN, G., KAYA, A., ÇAKIR, A., Elektrokimyasal olarak MgO ile kaplanmış Ti₆Al₄V alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi, XII. International Corrosion Symposium, pp.89-94, 2010.
- [117] KAYALI, Y., BÜYÜLSAĞIŞ, A., YALÇIN, Y., Farklı ortamlarda borlanmış 316L paslanmaz çeliğin korozyon davranışları, XII. International Corrosion Symposium, pp. 304-313, 2010.
- [118] JONES D. A., Principles and prevention of corrosion, 1996.
- [119] ÖZCAN M., Tiyoüre ve türevlerinin yumuşak çeliğin asidik ortamda korozyonuna sistematik etkilerinin elektrokimyasal olarak incelenmesi, Doktora , Çukurova Üniversitesi, 2005.
- [120] KNOTEK, O., BOHMER, M., LEYENDECKER, T., On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films, *Journal of Vacuum Science & Technology A* Volume 4, Issue 6, pp.2695-2700, 1986.
- [121] ICHIMURA, H., KAWANA, A., High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films, *Journal of Materials Research*, Volume 8, No:5, pp. 1093-1095, 1996.

ÖZGEÇMİŞ

Özkan ÇEĞİL, 1976 Ardahan doğumlu olup, ilk ve orta eğitimini Ardahan'da lise eğitimin ise Erzurum'da tamamladı. Lisans eğitimine 1995 yılında Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi bölümünde başlayarak 1999 yılında tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2002 yılında tamamladı. 2006 yılında aynı üniversite ve enstitüde Metal Eğitimi alanında doktora eğitimine başladı. Halen, 1999 yılında başladığı Metal Teknolojisi Alanı öğretmenliğine devam etmektedir.