T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMO-REAKTİF DİFÜZYON (TRD) TEKNİĞİ İLE Cr-Ti-N ESASLI KAPLAMALARIN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ İbrahim Fatih KEKİK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Uğur ŞEN

Temmuz 2015

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMO-REAKTİF DİFÜZYON (TRD) TEKNİĞİ İLE Cr-Ti-N ESASLI KAPLAMALARIN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Fatih KEKİK

:

Enstitü Anabilim Dalı

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 14/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Muzaffer ZEREN Jüri Başkanı

Prof.Dr. Uğur ŞEN Üye

12h

Doç.Dr. Sakıp KÖKSAL Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İbrahim Fatih KEKİK

18.06.2015

TEŞEKKÜR

Öncelikle bütün hayatım boyunca yanımda olan, hiçbir maddi ve manevi yardımı esirgemeyen, üzerimde büyük emekleri olan sevgili annem, babam ve ablama teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında fikir ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Uğur ŞEN'e ve Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e ve çalışmalarıma desteklerini sunmaktan çekinmeyen Prof. Dr. Şenol YILMAZ ve Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKIRAN'a, ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Eray ABAKAY, Bülent KILINÇ, Özkan KON, Mustafa Durmaz'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarıyla destek olan değerli arkadaşlarım Cem MEHMETALİOĞLU, Arzu ÖZÜYAĞLI ve Ebru AKCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrencisi olduğum ve çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ve kıymetli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve ayrıca bana yardımı dokunan herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1

BÖLÜM 2.

ÇELİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Çeliklerin Sınıflandırılması	8
2.3. Kimyasal Kompozisyonuna Göre Çeliklerin Sınıflandırılması	9
2.3.1. Alaşımsız karbonlu çelikler	9
2.3.2. Düşük alaşımlı çelikler	10
2.3.3. Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikler	13
2.3.4. Düşük karbonlu ultra yüksek mukavemetli çelikler	14
2.3.5. Takım çelikleri	14
2.3.5.1. Suda sertleşen takım çelikleri	16
2.3.5.2. Şok dirençli takım çelikleri	17
2.3.5.3. Sıcak iş takım çelikleri	17
2.3.5.4. Yüksek hız takım çelikleri	18
2.3.5.5. Plastik kalıp takım çelikleri	19

2.3.5.6. Özel amaçlı takım çelikleri	20
2.3.5.7. Soğuk iş takım çelikleri	20
2.3.6. Paslanmaz çelikler	23
2.3.7. Maraging çelikleri	24

BÖLÜM 3.

NİTRÜRLEME	25
3.1. Giriş	25
3.2. Nitrürleme Yöntemleri	29
3.2.1. Gaz nitrürleme	29
3.2.1.1. Amonyak ile gaz nitrürleme	32
3.2.1.2. Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrürleme	32
3.2.1.3. Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrürleme	32
3.2.2. Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme	33
3.2.2.1. Tuffride yöntemi	34
3.2.2.2. Sursulf yöntemi	34
3.2.2.3. Sulfinuz yöntemi	35
3.2.3. Toz ile nitrürleme	36
3.2.4. Plazma iyon nitrürleme	36
3.3. Nitrürleme İşlemi Sonrası Oluşan Nitrür Tabakaları	38
3.3.1. Bileşik zonu (Beyaz tabaka)	39
3.3.2. Difüzyon zonu	40
3.3.3. Karbonca zengin zon	41
3.4. Nitrürleme İçin Çelik Seçimi	41
3.5. Nitrürleme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar	42
3.6. Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	43
3.7. Nitrürleme İşleminin Kullanım Alanları	44

BÖLÜM 4.

TERMO REAKTİF DİFÜZYON(TRD)	45
4.1. Giriş	45
4.2. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi Karakteristikleri	46

4.3. Kullanılan Ortamlara Göre Termoreaktif Difüzyon Teknikleri	48
4.3.1. Tuz banyosu yöntemi	48
4.3.2. Akışkan yatak yöntem	50
4.3.3. Kutu sementasyon yöntemi	51
4.4. Kaplama Özelliklerini Etkileyen İşlem Parametreleri	53
4.4.1. Kullanılan altlık malzemeler	54
4.4.2. Ferro alaşımların etkisi	54
4.4.3. Aktivatör cinsi	54
4.4.4. İşlem kutusunun tasarımı ve karışımda numune pozisyonu	55
4.4.5. Karışım tozlarının tane boyutunun etkisi	55
4.4.6. Kaplama/difüzyon sıcaklığı ve süresi	56
4.5. Termo Reaktif Difüzyon Uygulanmış Malzemelerin Özellikleri	56
4.5.1. Sertlik	56
4.5.2. Aşınma dayanımı	57
4.5.3. Darbe dayanımı	57
4.5.4. Korozyon ve oksidasyon dayanımı	58
4.5.5. Yüzeyden tabaka kalkmasına karşı dayanım	58
4.6. TRD Yönteminin Üstünlükleri	59
4.7. TRD Yönteminin Uygulama Alanları	59

BÖLÜM 5.

Cr-N ve Ti-N ESASLI KAPLAMALAR	63
5.1. Giriş	63
5.2. Krom Nitrür Kaplamalar	63
5.2.1. Krom nitrür kaplamanın aşınma direnci	65
5.2.2. Krom nitrür kaplamaların uygulama alanları	66
5.3. Titanyum Nitrür Kaplamalar	67
5.3.1. Titanyum nitrür kaplamaların özellikleri	67
5.3.2. Ti-N kaplamaların korozyon direnci	69
5.3.3. Ti-N kaplamaların sertliği	69
5.3.4. Ti-N kaplamaların aşınma direnci	69
5.3.5. Ti-N kaplamaların uygulama alanları	70

5.4. Kaplamalarla İlgili Kaynak Taramaları	71
--	----

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	73
6.1. Giriş	73
6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	74
6.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	75
6.4. Kaplama İşlemleri	76
6.5. Mikroyapı İncelemeleri	79
6.5.1. Optik mikroyapı incelemeleri	79
6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu ve elementel analiz incelemesi .	79
6.5.3. AFM incelemeleri	79
6.6. Sertlik Deneyleri	80
6.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi	80
6.8. Aşınma deneyleri	80
6.9. Korozyon Deneyleri	82

BÖLÜM 7.

SO	NUÇLAR VE ÖNERİLER	84
	7.1. Mikroyapı İncelemeleri	84
	7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elementel Analiz İncelemeleri	88
	7.3. Kaplamaların Yüzey Görüntüleri	100
	7.4. Sertlik Ölçümleri	105
	7.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi	107
	7.6. Aşınma Deneyleri	113
	7.7. Korozyon Deneyleri	137

BÖLÜM 8.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	161
8.1. Sonuçlar	161
8.2. Öneriler	164

KAYNAKLAR	165
ÖZGEÇMİŞ	171

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AISI	: Amerikan çelik endüstrisi normu
ASTM	: American society of testing materials
DIN	: Alman standartlar enstitüsü normu
EDS	: Elementel yapı analizi
Ekor	: Korozyon potansiyeli
HK	: Knoop sertlik
HV	: Vickers sertlik
Ikor	: Korozyon akımı
L	: Hasar iz kalınlığı (mm)
R	: Aşınma iz yarıçapı (mm)
r	: Aşındırıcı bilye yarıçapı (mm)
S	: Hasar iz alanı (mm ²)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Т	: Sıcaklık
TD	: Termo difüzyon/Toyota difüzyon
TRD	: Termo reaktif difüzyon
V	: Hasar hacmi (mm ³)
W	: Aşınma oranı (mm ³ /m)
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
μ	: Sürtünme katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Fe-N denge diyagramı
Şekil 3.2. Gaz nitrürleme fırınının şematik görünümü
Şekil 3.3. Nitrür tabakasının şematik gösterimi
Şekil 3.4. Çeliklerde nitrürleme sonucu oluşan bileşik ve nitrürleme tabakası 40
Şekil 4.1. Çeşitli kaplama teknikleri ile elde edilen sert kaplamalara ait sertlik
değerleri
Şekil 4.2. Islah edilmiş, kromlanmış ve trd işlemi yapılmış üç farklı zımba için
aşınma miktarı-darbe sayısı grafiği
Şekil 4.3. Oksidasyon deneyi sonucu kazanılan ağırlıkların karşılaştırılması, altlık
malzeme AISI D2, süre 40 saat
Şekil 5.1. Çelik sac testinde aşınma ve sürünme karşılaştırılmalı kesit alanları 65
Şekil 5.2. Dinamik eğme tokluk testinde kıyaslamalı olarak absorbe edilen enerji 66
Şekil 5.3. AISI 1020 çeliği üzerine uygulanmış Ti-N kaplama tabakası 67
Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları
Şekil 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a)
pota, (b) potanın iç kapağı, (c) potanın dış kapağı76
Şekil 6.3. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler
Şekil 6.4. Aşınma cihazının şematik gösterimi
Şekil 6.5. Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre
Şekil 7.1. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede kaplanmış AISI 1020 çeliği için a)
katkısız, b) %1 Ti ve c) %5 Ti oranlarında titanyum içeren Cr-N ve Cr-
Ti-N esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri
Şekil 7.2. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede kaplanmış AISI 4140 çeliği için a)
katkısız, b) %1 Ti ve c) %5 Ti oranlarında titanyum içeren Cr-N ve Cr-
Ti-N esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri

Şekil 7.11. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI 4140 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve
(f) sırasıyla 2, 4, 5 ve 7 bölgelerinden alınmış EDS analizleri
görülmektedir96
Şekil 7.12. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI P20+Ni çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e)
ve (f) sırasıyla 2, 4, 5 ve 7 bölgelerinden alınmış EDS analizleri
görülmektedir97
Şekil 7.13. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI
1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin % Ti oranına bağlı olarak
kaplama tabaka kalınlığı değişimi99
Şekil 7.14. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI
1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 101
Şekil 7.15. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI 1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 101
Şekil 7.16. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI 1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 101
Şekil 7.17. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI
4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 102
Şekil 7.18. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI 4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü102
Şekil 7.19. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış
AISI 4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 102
Şekil 7.20. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI
P20+Ni çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM
mikroyapı görüntüsü 103

- Şekil 7.32. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni 111

- Şekil 7.54. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı . 140
- Şekil 7.55. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı . 141

- Şekil 7.56. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı.. 141

- Şekil 7.60. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı... 146
- Şekil 7.61. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel akım (Tafel)...... 146
- Şekil 7.62. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı .. 147

Şekil	7.70.	0,5 M	I NaCl	ortamında	korozyon	sonrası	titanyum	katkısız	Cr-N
		kaplan	ımış AI	SI 4140 çel	liğinin (a)	SEM gö	orüntüsü,	(b-e) böl	gelere
		göre E	DS anal	izleri	•••••			•••••	158

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Standart düşük alaşımlı çelik türleri11
Tablo 2.2. Takım çeliklerinin sınıflandırılması
Tablo 3.1. Nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelikler ve ulaşılan en düşük sertlik
değerleri41
Tablo 4.1. TRD yöntemi ile üretilmiş takım elemanlarının kullanım alanları
Tablo 5.1. Cr-N kaplamaların özellikleri
Tablo 5.2. Ti-N ve Cr-N'ün bazı özelliklerinin karşılaştırılması
Tablo 5.3. Ti-N'ün bazı özellikleri
Tablo 6.1. Deneylerde kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri
Tablo 6.2. Ferro-Cr ve ferro-Ti alaşımlarının kimyasal bileşimleri
Tablo 6.3. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişkenler ve bağıntılar 81
Tablo 7.1. %Ti oranına bağlı olarak AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni
çeliklerinin yüzeyinde oluşan Cr-Ti-N esaslı tabakaların kalınlıkları 99
Tablo 7.2. Kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak $1000^{\rm o}{\rm C}$
sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni
çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların ortalama yüzey
pürüzlülüğü (Ra) değerleri104
Tablo 7.3. Nitrürleme işlemi uygulanmış altlık malzemelerin sertlik değerleri 105
Tablo 7.4. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N ve değişik
oranlarda titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplamalara ait sertlik değerleri 105
Tablo 7.5. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede değişik oranlarda Ti katkısı ile kaplama
yapılmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin 0,1 m/s
hızda 250 m mesafede değişik yükler altında alümina bilyeye karşı
oluşan sürtünme katsayısı değerleri116
Tablo 7.6. Cr-N kaplanmış Ti katkısız AISI 1020 çeliğinin değişik yükler altında
oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri 123

- Tablo 7.7. Cr-N kaplanmış Ti katkısız AISI 4140 çeliğinin değişik yükler altındaoluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri123
- Tablo 7.9. Cr-Ti-N kaplanmış %1 Ti katkılı AISI 1020 çeliğinin değişik yükleraltında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri124

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kaplama, Krom Nitrür, Krom Titanyum Nitrür, Aşınma, Korozyon, Termo-Reaktif Difüzyon Kaplama

Genel olarak çelik malzemeler; mekanik etkileşimler sonucu aşınma, kimyasal reaksiyonlar sonucu korozyon türü hasarlarla servis dışı kalarak ülke ekonomilerinde büyük kayıplara neden olmaktadırlar. Makinelerde çıkan arızaların ve yapı elemanlarının kullanım dışı kalmasının en önemli sebeplerinden birisi aşınmadır. Sürtünme nasıl bir enerji kaybı nedeni ise aşınmada tekrar geriye kazanılamayan bir madde kaybı sebebidir. Aşınma ve korozyonun neden olduğu hasarın, ülke ekonomilerine bu denli yük getirmesi bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve daha dayanıklı malzemeler arayışına yönlendirmiştir. Bu amaçla endüstride yoğun olarak kullanılan çelik malzemeler üzerine, difüzyon, kimyasal ve fiziksel biriktirme 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 hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelik malzemelerin yüzeyinde termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak krom-titanyum-nitrür (Cr-Ti-N) tabakasının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışma iki aşamalı olup, birinci aşamada, metalografik olarak hazırlanan malzemeler 560°C sıcaklıkta 24 saat süreyle gaz nitrürleme islemine tabi tutulmuslardır. İkinci asamada ise, nitrürlenmiş yüzeyler 1000°C sıcaklıkta 2 saatlik sürede ferro-krom, ferrotitanyum, alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan katı ortamda TRD tekniği ile kromlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca en iyi kaplamanın hangi çelikte oluşturulduğu belirlenerek kaplama tabakasının karakterizasyonları yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan krom-titanyum-nitrür (Cr-Ti-N) tabakalarının geniş bir spektrumda özellikleri arastırılmıştır. Bu amacla optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel yapı analizi (EDS) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler, x-ışınları difraksiyon analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde tabakaların mekanik özellikleri, mikro sertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan kaplama tabakaların korozyon davranışları incelenmiştir.

INVESTIGATION OF Cr-Ti-N COATINGS ON THE STEEL SURFACE BY THERMO REACTIVE DIFFUSION (TRD) PROCESS

SUMMARY

Keywords: Coating, Chromium Nitride, Chromium Titanium Nitride, Wear, Corrosion, Thermo-Reactive Diffusion Coating

In general steel materials cause great loss in country economy by being out of service with damages of mechanical contact and chemical reactions caused from wear and corrosion of steels. Corrosion is one of the most important causes of being out of service of building element and malfunction in machines. Friction is the cause of energy loss just as corrosion is the cause of irretrievable material loss. Wear and corrosion is such a major problem for a country economy that it has activated scientists and industrialists and has led them to improve more resistant materials. For this purpose, hard coating having 2-10 μ m thickness were obtained with diffusion and physical or chemical vapor techniques on steel substrates. These coatings have ceramic structure and they resistant to wear, corrosion or high temperature conditions. For these good properties, hard coating techniques have gained importance for both scientists and industrialists.

In this study, it is examined whether to obtain Cr-Ti-N layer by using TRD method on AISI 1020, AISI 4140 and AISI P20+Ni steel material surfaces. This study includes two steps. At first step, metallographic materials has been subject to gas nitriding at 560°C for 24 hours. At second step, pre-nitrided steel substrate has been subject to chromizing at 1000°C for 2 hours in the harsh mixture consisting of ferrocromium, ferro-titanium, alumina, ammonium chloride and naphthalene with TRD method. Also, coating layer's characterization was employed by determining the best coated steel. Features of Cr-Ti-N layers created on steel surface were searched in a wide spectrum. By this aim, microstructure analysis and elemental analysis, were carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and atomic force microscopy (AFM) and phase analysis were carried out by X-ray diffraction (XRD). At the same time mechanical features of layers were determined by micro hardness measures and abrasions experiments. Also the corrosion behaviors of coating layer formed on the surface were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin sonucu olarak ağırlaşan çalışma koşullarında kullanılan makine ve yapı elemanları ve malzemeleri (metal alaşımları); özellikle aşınma, erozyon, korozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım konularındaki talepleri tam olarak karşılayamamıştır. Metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan hammadde rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve artan maliyetler ile aşınma ve korozyonun neden olduğu büyük ekonomik kayıplar, alternatif malzeme arayışlarını hızlandırmış ve dikkatler süper alaşım, plastik, kompozit, Sermet ve seramik gibi malzeme grupları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemelerin kullanım açısından çeşitli problemlerle karşı karşıya kalması nedeniyle metal ve alaşımları ile birlikte kullanımı gündeme gelmiştir. Bu birliktelik, metal veya alaşımlarından yapılmış bir taban (altlık) malzeme yüzeyine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka üretilmesi ile gerçekleştirilmiştir [1].

Genellikle mühendislikte kullanılan malzemelerin istenen dayanıklılığa sahip olması ve uygulanan yükleri taşıması gerekir. Bu tür özellikler malzemenin kendisi ile doğrudan ilgilidir. Ayrıca, malzemeler verimli olarak kullanılabilmek için gerekli bazı yüzey özelliklerini de taşımalıdırlar. Bunlar iletkenlik, yarıiletkenlik, süperiletkenlik, yalıtkanlık, piezoelektrik, manyetik, optik, optoelektronik, piroelektrik, biouyumluluk ve ısıl özellikler olabileceği gibi; malzemenin kullanım süresi ile yakından ilgili olan aşınma, erozyon, yorulma, sürünme ve korozyon dayanımı gibi özellikleri de içermektedir. Genelde bütün bu özellikleri (mekanik+yüzey) tek bir malzemede bulmak ya olanaksız, ya da çok pahalı olmaktadır. Bu nedenle mühendislik malzemelerinin gerekli yapısal özellikleri sağlayan ucuz bir malzemeden seçilmesi ve diğer yüzey özelliklerinin ise kaplamalarla sağlanması en uygun çözümdür [2].

Gelişen teknolojiyle beraber gerek kullanım yerinden dolayı istenen özellikler ve gerekse düşük maliyet gibi nedenlerden dolayı artan isteklere cevap vermek için aynı paralelde malzemeyi tamamen değiştirmek yerine malzemenin kısmen ve yalnızca gerekli olan yerlerinde değişiklik yapılma yoluna gidilmektedir. Bu durumda şüphesiz malzemenin yüzeyinde bir takım değişiklikler yaparak hem istenen mukavemet özellikleri hem de daha düşük maliyetli malzeme elde etme yöntemleri olan kaplama ve yüzey işlemleri gelmektedir [3].

Çeliklerin performansını artırmak amacı ile sadece yüzeye yönelik olarak yapılan çalışmalar yüzey işlemleri olarak bilinmektedir. Bu işlemlerin bir kısmı yüzeyde herhangi bir kimyasal bileşim değişimi meydana getirmeden uygulanmaktadır (alevle ve indüksiyonla yüzey sertleştirme). Bir kısmı ise ya yüzey bileşimini değiştirir (karbürleme, nitrürleme vb.) veya yüzeyde farklı bir tabaka oluşturur (silisyumlama, kromlama, vanadyumlama, niyobyumlama titanyumlama vb.). Yüzeyde bileşim değişmesine sebep olan yüzey işlemeleri, genellikle ince bir yüzey tabakası oluşumuna yol açmaktadır. Yüzey işlemleri daha ucuz ve daha kolay üretilebilen altlık malzemesinin yüzeyini çeşitli işlemlerde değiştirerek, istenilen özellikte malzeme elde edilmesini ve bunu çok amaçlı kullanarak ekonomik fayda kazanılmasını da sağlamaktadır. Bu işlemlerin en önemli avantajı, ucuz bir altlık malzeme yüzeyine yapılacak işlemlerle yüzey-ortam etkileşmesine dayanan optik, manyetik, elektrik, termal, kimyasal, korozyon, oksidasyon, tribolojik vb. mühendislik özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilebilmesidir [4].

Genel olarak çelik malzemeler; mekanik etkileşimler sonucu aşınma, kimyasal reaksiyonlar sonucu korozyon türü hasarlarla servis dışı kalarak ülke ekonomilerinde büyük kayıplara neden olmaktadırlar. Makinelerde çıkan arızaların ve yapı elemanlarının kullanım dışı kalmasının en önemli sebeplerinde birisi aşınmadır. Sürtünme nasıl bir enerji kaybı nedeni ise aşınmada tekrar geriye kazanılamayan bir madde kaybı sebebidir. Aşınma ve korozyonun neden olduğu hasarın, ülke ekonomilerine bu denli yük getirmesi bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve daha dayanıklı malzemeler arayışına yönlendirmiştir. Bu amaçla endüstride yoğun olarak kullanılan çelik malzemeler üzerine, difüzyon, kimyasal ve

fiziksel biriktirme 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 hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır [4].

Çelik malzemeler genellikle sertleştirildikten sonra kullanılmaktadırlar. Ancak ağır bir şekilde aşınmaya maruz kalan parçalar için bu sertlik değeri yeterli değildir. Aşınmaya karşı dayanımın, istendiği durumlarda sertliğin de yüksek olması gerekmektedir. Bunun için termoreaktif difüzyon prosesi (TRD) olarak adlandırılan difüzyonel işlem ile çelik yüzeylerinde ince film şeklinde aşınmaya, oksidasyona, korozyona karşı dayanıklı, çok düşük sürtünme katsayısı ile yüksek sertlik değerine sahip seramik esaslı kaplama tabakaları oluşturulmaktadır [5].

Termo reaktif difüzyon (TRD) yöntemi, çelik malzemelerin yüzeyinde karbür, nitrür ve karbo-nitrür gibi sert ve aşınma direnci yüksek olan tabakaların oluşturulduğu bir metottur. TRD yönteminde celik altlık malzemede karbon ve azot, vanadyum, niyobyum, tantal, krom, molibden veya tungsten gibi karbür veya nitrür oluşturucu elementlerle birlikte bir tabaka oluşturmak için difüze olur. Difüze olan karbon ve azot biriken tabakada karbür ve nitrür oluşturucu elementlerle altlık malzeme yüzeyinde metalurjik olarak bağlanmış olan karbür ve nitrür kaplamaları yoğun bir şekilde oluşturacak şekilde reaksiyona girer. TRD yöntemi geleneksel yüzey sertleştirme metotlarına benzemez. Diğer bazı konvansiyonel yüzey işlemi yöntemleriyle elde edilmeyecek kadar yüksek abrasiv, adhesiv, fretting aşınma türlerine karşı dirençli, korozyon direnci ve oksidasyon direncinin sağlanabildiği nitrür kaplamaların üretilebilmesi sebebiyle, TRD yöntemi takımlar için kullanışlı olmaktadır. Cünkü geleneksel yüzey sertleştirme metotlarında karbon ve azot, altlık malzemenin yüzeyini sertleştirmek amacıyla dışarıdan difüze edilmektedir. TRD yöntemi konvansiyonel difüzyon metotlarına benzememesine rağmen, TRD yönteminde de altlık malzemenin yüzeyinde kaplama tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir. TRD yönteminde elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarına CVD veya PVD teknikleri kullanılarak ulaşılabilmektedir. Kıyaslanacak olursa, CVD kaplamaların kalınlıkları (2,5 μm), TRD yönteminde elde edilen kaplamaların kalınlıklarına yakındır [6].

Krom nitrür ve üçlü bileşikler kaplamalar erimiş tuz banyolarında oluşturulmaktadır, bu proses TRD kaplama prosesi olarak bilinmektedir. TRD prosesi kullanılarak CrN ve $Cr_{1-x}Ti_xN_y$, $Cr_{1-x}Nb_xN_y$, $Cr_{1-x}V_xN_y$, $Cr_{1-x}Mo_xN_y$ kaplanmış çesitli kalıp yüzeyleri çok yüksek sertliğe ve üstün özelliklere sahip olmaktadır, bu sayede kalıp performanslarının artırılması ile ömürlerinde yüksek artışlar görülmektedir, kalıp ömürlerinin uzaması ile de ekonomik bakımdan kazanç sağlanmaktadır [7, 8].

TRD prosesi ile çelik yüzeylerinde oluşturulan krom nitrür, altlık malzemeye son derece yoğun ve kusursuz bir şekilde bağlanmaktadır. Yüzeyde yüksek sertlik değerleri elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen kaplamalar diğer bütün kaplama türlerine göre üstünlük göstermektedirler. Böylece krom nitrür ve üçlü bileşik kaplamalar; yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon direnci, yüksek oksidasyon direnci ve yüksek yüzey sertliği sağlamaktadırlar [9].

Literatür taramalarında, Cr-Ti-N kaplamalar hakkında birçok yayın olmasına rağmen termoreaktif difüzyon yöntemi ile Cr-Ti-N kaplamalar sınırlı miktarda bulunmaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada teknolojide son derece üstün özellikler sağlayan ve Ti-N kaplamalara alternatif olarak gösterilen Cr-N kaplamalara üçüncü bir element olan Ti ilavesi ile termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak oluşturulan Cr-Ti-N kaplamaların özellikleri konusunda incelemeler yapılmış ve bu konuyla ilgili kısıtlı olan çalışmalara ışık tutularak literatüre katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, AISI 1020, AISI 4140, AISI P20+Ni çelik malzemelerin yüzeyinde termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak krom-titanyum-nitrür (Cr-Ti-N) tabakasının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada çelik altlıklar üzerine ilk aşamada nitrür tabakası oluşturulmuştur ve daha sonra TRD yöntemiyle 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle farklı Ti bileşimlerinde hazırlanan ortamlarda yüzeyde Cr-Ti-N tabakasının oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca

en iyi kaplamanın hangi çelikte oluşturulduğu belirlenerek kaplama tabakasının karakterizasyonları yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan krom-titanyum-nitrür (Cr-Ti-N) tabakalarının geniş bir spektrumda özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler, x-ışınları difraksiyon analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde tabakaların mekanik özellikleri, mikrosertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan kaplama tabakaların korozyon davranışları belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. ÇELİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş

Demir yerkabuğunda oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra en çok bulunan elementtir. Doğada demir; hematit ve manyetit cevherleri halinde, bunlara göre daha az miktarda ise siderit ve limonit cevherleri halinde bulunmaktadır [10].

Demir elementinin atom numarası 26, atomik ağırlığı 55,845 gr; ergime sıcaklığı 1538°C, kaynama sıcaklığı 2861°C ve yoğunluğu 7874 kg.m⁻³'tür. Demir kimyasal olarak oldukça reaktif olması ve hızlı bir şekilde korozyona uğraması nedeniyle doğada nadiren nabit halde bulunur [11].

Çelik malzemeler, demir cevheri, koklaşabilir kömürden üretilen kok ve cüruflaştırıcı gibi doğal hammaddelerden başlayarak yüksek firin, (ham demir üretimi) Çelikhane-Siemens Martin, oksijen konverterleri gibi (ham çelik üretimi) haddehaneler (son çelik ürünlerin üretimi) gibi tesisleri içeren entegre üretim merkezlerinde veya çelik hurdasından başlayarak (hurda yerine sünger demirde kullanılabilerek) elektrik ark firinlarını içeren yarı entegre tesislerde üretilirler [12].

Demir elementi; başka elementlerle de bileşik oluşturan aktif bir element olması ile birlikte, hiçbir şekilde başka malzemelerle karşılaştırılamayacak kadar önemli alaşımlarını karbon ile yapmaktadır. Demir ile karbonun oluşturduğu malzeme gruplarından birinin adı çelik, diğerinin adı ise dökme demirdir [13].

Demir-karbon denge diyagramı ele alındığında, diyagramın %2,11'e kadar karbon içeren kısmı çelik bölgesi, 2,12 ile 6,67 %C içeren bölgesi ise dökme demir bölgesi olarak kabul edilmektedir [14].

Gerek bileşim değişimi (Karbon ve diğer alaşım elementler ve empürite elementlerini mevcudiyeti ve miktarı) gerekse yarı veya ürün haline gelinceye kadar geçirdiği aşamalar çeliklerin kullanım yerlerini belirleyen temel özellikler olduğu için çeliklerin sınıflandırma ve standardizasyonu çok geniş bir biçimde ele alınıp incelenmesi gerekmektedir [12].

Çelik genellikle belirli oranda karbon içeriğinin yer aldığı bir demir-karbon alaşımı olarak tanımlanır. Çelik söz konusu iken karbon değeri yüzde birkaç seviyelerinden başlar ve %2 gibi seviyeye kadar ulaşabilir ancak istisna olarak %2 den fazla karbon ihtiva eden yüksek alaşımlı çelikler, yüksek orandaki alaşım elementleri nedeni ile çelik grubuna dahil edilirler. Kimyasal bileşimine göre çelikleri "alaşımsız çelikler" ve "alaşımlı çelikler" olmak üzere iki sınıfa ayırmak mümkündür. Alaşımlı çeliklerde, kendi içinde düşük ve yüksek alaşımlı çelikler olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar. Alaşım elementleri düşük alaşımlı çeliklerde toplamda %5 gibi bir seviyede olmakta iken genel olarak takım çelikleri ve paslanmaz çelikler gibi yüksek alaşımlı çeliklerde bu değerin daha üzerindedir. Kompozisyona, sahip olduğu fazlara ve bileşenlere bağlı olarak çelikler çok geniş özellik yelpazesine sahiptirler [16].

Çeliğin aşağıda verilen avantajları günümüzde en fazla kullanılan mühendislik malzemesi haline gelmesini sağlamıştır:

- Demir elementinin doğada fazla miktarda bulunması,
- Üretiminin diğer metallerin üretim maliyetleri ile kıyaslandığında daha ucuz olması,
- 1538°C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olması,
- Birçok alaşım ile kıyaslandığında üstün mekanik özelliklere sahip olması,
- Sahip olduğu mekanik özelliklerin çeşitli mukavemet arttırıcı işlemler ile geliştirilmesi [17].

2.2. Çeliklerin Sınıflandırılması

Çeliklerin incelenmesini kolaylaştırmak ve daha yakından tanımak için bazı ortak özellikler göz önüne alınarak çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır. Bunlar:

- Üretim yöntemlerine göre sınıflandırma: Bassemer ve Thomas çelikleri,
 Siemens Martin çelikleri, elektrik ark ve elektrik endüksiyon çelikleri, pota çelikleri, oksijenli konverter çelikleri, vakum çelikleri.
- Kullanım alanlarına göre sınıflandırma: Yapı çelikleri, takım yapım işleri, soğuk ve sıcak işlerde; soğuk iş, yüksek hızlı kesme işlerinde kullanılan çelikler, yay çelikleri, yüksek sıcaklıklarda kullanılan çelikler, yüksek mukavemetli çelikler, dış ortamlarda ve deniz ortamlarında kullanılan çelikler.
- Kimyasal kompozisyonuna göre sınıflandırma: Sade karbonlu çelikler, düşük ve orta alaşımlı çelikler, yüksek alaşımlı çelikler.
- Ana katkı maddesine göre çelikleri sınıflandırma: Karbon, mangan, krom, nikel, krom-nikel, volfram, vanadyum çelikleri.
- Mikro yapılarına göre çelikleri sınıflandırma: Ferritik, ferritik ve perlitik, perlitik, östenit, martenzitik, ledeburitik ve beynitik çelikler.
- Kalite durumuna göre çelikleri sınıflandırma: Kütle çelikler, kalite çelikler, soy (asal) çelikler.
- Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çelikleri sınıflandırma: Isıya dayanıklı çelikler, manyetik çelikler, korozyona dayanıklı çelikler, paslanmaz çelikler.
- Sertleştirme ortamlarına göre çelikleri sınıflandırma: Su çeliği, yay çeliği, hava çeliği.
- Uluslararası veya ulusal çeşitli standartlara göre sınıflandırma.
- ASTM standartaları ele alındığında; mukavemet değerine göre sınıflandırma.
- Oksijen giderme yöntemine göre sınıflandırma: Söndürülmüş, yarı söndürülmüş, kapaklı, sakinleştirilmiş çelikler.
- Nihai şekil verme işlemine göre sınıflandırma: Sıcak haddeleme, soğuk haddeleme vb.
- Ürünlerin şekline göre sınıflandırma: Levha, şerit, lama, profil vb. [18].

2.3. Kimyasal Kompozisyonuna Göre Çeliklerin Sınıflandırılması

2.3.1. Alaşımsız karbonlu çelikler

Alaşımsız karbonlu çelikler karbona ilave olarak 1,65 %'e kadar mangan, 0,05 %'e kadar kükürt, 0,04 %'e kadar fosfor, 0,60 %'e kadar silisyum ve 0,60 %'e kadar bakır içerirler. Çeliklerde karbon içeriği, mekanik özellikler üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Karbon ilavesi çeliklerde sertlik ve mukavemetin artışını sağlamaktadır, bu nedenle alaşımsız karbonlu çelikler karbon içeriklerine göre düşük karbonlu, orta karbonlu, yüksek karbonlu ve ultra-yüksek karbonlu çelikler olarak sınıflandırılırlar [18].

Düşük karbonlu çelikler 0,25 %'e kadar karbon içerirler. Bu çelikler çoğunlukla yassı haddelenmiş mamul (sac veya şerit) şeklindedir. Genellikle soğuk veya kritik tavlama sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda son haddeleme işlemine tabii tutulurlar. Karbon içerikleri yüksek şekil verilebilirlik ve yüksek derin çekilebilirlik elde etmek amacıyla oldukça düşük tutulur. En fazla 0,1 %C ve 0,40 %Mn içerirler. Bu tür çelikler genellikle otomobil gövde panellerinde, kalaylı saclarda, makinelerde ve tel mamullerde ve manyetik özellikleri nedeni ile de elektrik aletleri yapımında kullanılırlar [19, 20].

0,1 - 0,25 %C içeren düşük karbonlu çelikler ısıl işlem için uygun değildir. Bu çeliklerde yüzeye karbon ve azot yayındırılarak yüzey sertleştirme işlemi yapılabilir.

Bu çelikler, çok yumuşak ve yumuşak çelikler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Çok yumuşak çelikler, %0,07 ile %0,15 arasında karbon içerirler ve soğuk şekillendirmeye elverişlidirler. Yumuşak çelikler, %0,15 ile %0,25 oranında karbon içerirler. Çok yaygın olarak kullanılan alaşımsız çeliklerdir. Çok iyi kaynak edilebilirler ancak su verme yöntemiyle iyi sertleştirilemezler [21].

Orta karbonlu çelikler 0,30 - 0,55 %C ve 0,60 - 1,65 %Mn içeren, sahip oldukları mekanik özellikleri sayesinde yaygın bir kullanım alanına sahip olan çelik türleridir.

Bu çeliklerde tavlama, menevişleme veya deformasyon sertleşmesi ile mekanik özellikler geliştirilebilir. Bu gruptaki çeliklerden nispeten daha düşük karbon içerenlerin özelliklerinin tavlama, normalizasyon, menevişleme gibi ısıl işlemler ile kontrolü yaygın kullanımlarında önemli bir etken olmuştur. Yüksek miktarda karbon içerenlerin ise ısıl işlem yapılmaksızın deformasyon sertleşmesi ile mekanik özellikleri iyileştirilebilmekte ve bu halleriyle kullanılmaktadır.

Orta karbonlu çelikler dövme parçaların imalatında yaygın bir kullanıma sahiptir. Otomobillerde krank mili, dişliler, bağlantı rotu gibi motor, transmisyon, süspansiyon parçaları, tren yolu rayları, tren aks ve tekerlekleri, tarım aletleri gibi birçok parçanın imalatında yaygın bir kullanım bulmaktadır.

Yüksek karbonlu alaşımsız çelikler 0,55 - 1,00 %C ve 0,30 - 0,90 %Mn içermektedir. Sahip oldukları yüksek karbon nedeniyle yüksek üretim maliyetine, düşük şekil alabilme kabiliyetine, kötü kaynak edilebilme kabiliyetine sahiptirler, bundan dolayı alaşımsız orta karbonlu çeliklere göre daha sınırlı bir kullanıma sahiptirler. Yüksek karbonlu çelikler hafif ve ince yaprak yaylar, soğuk sarılmış ağır yayların imalatında, tarım aletlerinde, derin çekme kalıplarında yüksek mukavemetli tellerde, müzik aletlerinde, halatlarda, takımlarda kullanılmaktadır [19].

2.3.2. Düşük alaşımlı çelikler

İçerisinde karbonla beraber ve sade karbonlu çeliklerde belirli limitlere kadar olabilen alaşım elementlerinin bu sınırlar ötesinde ayrıca diğer alaşım elementlerini (Cr, Ni, W, Mo, v.b) de bulundurabilen çeliklere genelde alaşımlı çelikler adı verilir [12].

Genel olarak alaşımlı çelikler %2'den fazla alaşım elementi içeren çeliklerdir. Bu tür çeliklerde alaşım elementi oranı %50'ye kadar çıkabilir. Yaygın olarak kullanılan düşük alaşımlı çelikler Tablo 2.1'de verilmektedir. Alaşım elementleri çeliklere farklı amaçlar için katılabilir.

Bu amaçlardan bazıları şunlardır:

- Sertleşebilme kabiliyetini arttırmak,
- Yüksek dayanım sağlarken, sünekliği muhafaza etmek,
- Yüksek ve düşük sıcaklıklarda mekanik özelliklerin korunmasını sağlamak,
- Yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyon direnci sağlamak,
- Aşınma ve yorulma özelliklerini iyileştirmek [19].

AISI/SAE	Esas Alaşım	Esas ve Diğer Alaşım Elementleri (%)
Kodu	Elementi	
13xx	Mn	1,75 %Mn
40xx	Мо	0,20-0,25 veya 0,25 %Mo ve 0,042%S
41xx	Cr+Mo	0,50, 0,80 veya 0,95 %Cr; 0,12, 0,20 veya 0,30 %Mo
43xx	Ni	1,83 %Ni, 0,50 veya 0,80 %Cr, %0,25 Mo
44xx	Мо	%0,53 Mo
46xx	Ni+Mo	0,85 %Ni, 1,83 %Mo, 0,20 veya 0,25 %Mo
47xx	Ni Cr Mo	1,05 %Ni, 0,45 %Cr, 0,20 veya 0,35 %Mo
48xx	Ni	3,5 %Ni, 0,25 %Mo
50xx	x Cr 0,40 %Cr	
51xx	Cr	0,80, 0,88, 0,93, 0,95 veya 1,00 %Cr
51xxx	Cr	1,03 %Cr
51xxx	Cr	1,45 %Cr
61xx	Cr+V	0,6 veya 0,95 %Cr, 0,13 %V
86xx		0,55 %Ni, 0,50%Cr, 0,20 %Mo
87xx	Ni Cr Mo	0,55 %Ni, 0,50%Cr, 0,25 %Mo
88xx		0,55 %Ni, 0,50%Cr, 0,35 %Mo
92xx	Si	2,00 %Si veya 1,40%Si, 0,70 %Cr
	Si+Cr	
50Bxx	Cr B	0,28 veya 0,50 %Cr
50Bxx	Cr B	0,80 %Cr
81 Bxx	Ni B	0,30 %Ni, 0,45 %Cr, 0,12 %Mo
94 Bxx	Ni B	0,30 %Ni, 0,40 %Cr, 0,12 %Mo

Tablo 2.1. Standart düşük alaşımlı çelik türleri [19]

Not: B borlu çeliği temsil etmektedir.

Düşük alaşımlı çelikler sade karbonlu çeliklerle kıyaslandığı zaman ilave edilen krom, nikel, molibden gibi elementlerin etkisiyle daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Birçok düşük alaşımlı çeliğe alaşım elementi ilave edilmesinin amacı sertleşebilirliği arttırmak ve ısıl işlem sonrası mukavemet ve tokluk değerlerini iyileştirmektir. Bazı durumlarda ise çevresel etkiler nedeniyle yapıda bozulmalara engel olmak amacıyla çelik bileşimine alaşım elementleri ilave edilmektedir.

Düşük alaşımlı çelikleri 3 ana gruba ayırmak mümkündür:

- Kimyasal kompozisyonuna göre: nikel çelikleri, nikel krom çelikleri, molibden çelikleri, krom molibden çelikleri vb.
- Gördükleri ısıl işlem türüne göre: sertleştirilmiş ve menevişlenmiş, normalizasyon tavı yapılmış ve menevişlenmiş, tavlanmış vb.
- Kaynak edilebilirliklerine göredir.

Düşük alaşımlı çeliklerin kimyasal kompozisyonda çeşitliliğinin fazla olması ve bazılarının birden fazla ısıl işlem grubuna uyması nedeniyle farklı bir sınıflandırma daha yapılarak 4 gruba ayrılmışlardır:

- Sertleştirilmiş ve menevişlenmiş düşük karbonlu çelikler,
- Orta karbonlu yüksek mukavemetli çelikler,
- Dişli çelikleri,
- Isıya dayanımlı Cr-Mo çelikleri.

Düşük karbonlu sertleştirilmiş ve menevişlenmiş çelikler yüksek akma dayanımına sahip olan (en az 690 MPa) çelik türleridir. Bu çelikler yüksek akma dayanımının yanı sıra yüksek çentik darbe tokluğu, süneklik, korozyon dayanımı ve kaynak edilebilirliğe sahiptirler. Bu çeliklerin genel kullanım alanları basınçlı kaplar, sondaj ve madencilik aletleri, çelik yapılardır. Ayrıca soğuk şekillendirilmiş bağlantı elemanları ve burçlar içinde sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle kullanılmaktadır.

Orta karbonlu yüksek mukavemetli çelikler en az 1380 MPa akma dayanımı değerine sahip olan çeliklerdir. Kullanım alanları; dişliler, uçak iniş takımları, uçak gövdeleri, basınçlı kaplar, cıvatalar, vidalar, yaylar, akslar, bağlantı parçaları, makine parçaları, bağlantı rotları, krank milleri, piston rotları, petrol sondaj matkapları, yüksek basınç boruları, flanşlar, ingiliz anahtarları, dişli çarklar vb. gibi yerlerdir.

Rulman çelikleri rulman makara ve bilyeleri için kullanılan düşük karbonlu yüzey sertleştirmeye uygun çelikler (0,1 - 0,2 %C), yüksek karbonlu (~1 %C) direk sertleştirilebilen çelikler veya yüzeyden indüksiyonla sertleştirilmeye uygun çeliklerden oluşan gruptur.

Isıya dayanıklı krom molibden çelikleri 0,5 - 9 %Cr, 0,5 - 1 %Mo ve 0,20'den daha az %C içerirler. Bu çelikler; sertleştirilmiş ve menevişlenmiş, normalizasyon tavı uygulanmış ve menevişlenmiş veya tavlanmış olarak kullanılmaktadır. Cr-Mo çelikleri; petrol rafinerilerinde, petrol ve gaz sanayinde, kimya sanayinde, elektrik iletim elemanlarında, fosil yakıtla veya nükleer enerji ile çalışan santrallerde, borularda, ısı eşanjörlerinde, kızdırıcılı borularda ve basınçlı kaplarda kullanılabilmektedir [14].

2.3.3. Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikler

Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikler (HSLA çelikleri) düşük miktarda karbon, 1,8'e kadar %Mn, düşük miktarda alüminyum, mukavemet, tokluk, şekil verilebilirlik özelliklerini geliştirmek ve korozyon dayanımı özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla niyobyum, vanadyum veya titanyum gibi mikro alaşım elementlerinden bir veya bir kaçını içerir.

HSLA çelikleri sac, levha, şerit, bar, yapısal kesitler ve dövülmüş bar ürünlerde kullanım alanı bulmaktadır. Petrol ve gaz borularında, otomotiv sanayinde, emaye kaplamalarda, taşımacılıkta (demiryolu taşımacılığı, tırlar, kamyonlar vb.), tarım sektöründe, basınçlı kaplarda, off-shore yapılarda ve platformlarda, vinçlerde,

köprülerde, yapılarda, madencilik aletlerinde, gemilerde, güç iletim hatlarında, kazı aletlerinde, televizyon kulelerinde, elektrik direklerinde, su oluklarında, çelik kazıklarda vb. HSLA çelikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [19, 22].

2.3.4. Düşük karbonlu ultra yüksek mukavemetli çelikler

Düşük alaşımlı ultra yüksek mukavemetli çelikler en az 700 MPa çekme dayanımına sahiptir. Son on yıllık süreçte otomotiv sanayinde kullanımında artış görülen bu çelikler kapı kirişleri, tampon takviye kirişleri, yan destek demirleri, koltuklar ve araç direkleri gibi güvenliğin önemli olduğu nokta ve parçalarda kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çeliklerin istenilen özelliklerde ve yapıda elde edilmesi için ısıl işlem sonrası hızlı soğutma işlemi yapılarak, ferritik, ferritik - martenzitik (çift fazlı), çok fazlı yapılar elde edilmesi sağlanır. Üretimleri sonrası kaplama yapılarak veya kaplamasız olarak kullanılabilmektedirler [19, 22].

2.3.5. Takım çelikleri

Takım çelikleri sıcak ya da soğuk haldeki iş parçasını kesme, dövme, delme, eğme, bükme, form verme, ekstürüzyon ve benzeri yöntemlerle şekillendiren takım ve kalıpların yapımında kullanılan çelik grubudur. Yüksek nitelikte üretilen takım çelikleri, takım ve kalıp yapımı dışında spesifik özellik istenen makine parçalarının imalatında da kullanılmaktadır. Takım çeliklerinin arzu edilen özelliklerinden bazıları yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik, yüksek tokluk, yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek işlenebilirlik, yüksek sertleşebilirlik ve homojen mikro yapıdır. Diğer sınıflardaki çeliklere göre daha ağır çalışma koşullarında kullanılan takım çeliklerinden, düşük veya yüksek sıcaklıklardaki kullanımları sırasında, yüksek hızlarda ve yüksek gerilmelerde deforme olmaksızın, kırılmaksızın ve aşınmaksızın sürekli aynı performansı göstermeleri istenir. Çalışma koşullarının gerektirdiği özellikler, karbonun yanı sıra bileşiminde bulunan alaşım elementleri ile sağlanır. Karbon oranı 0,8 ile 1,5 arasında değişen çelik türleridir. Bu çeliklere üstün
özellikler kazandıran başlıca alaşım elementleri; krom, molibden, vanadyum, volfram ve kobalttır. Bileşiminde mangan, nikel ve silisyumun yanı sıra alüminyum, titanyum ve zirkonyum gibi tane küçültücü elementlerde bulunabilmektedir. Empürite elementleri olan fosfor ve kükürdün en çok %0,03 düzeyinde bulunmasına izin verilir [22].

Takım çeliklerinin bir servisteki kullanım ömrü, uygun çeliğin seçilmesi ve ısıl işleminin iyi olması kadar dizayn ve kullanım koşullarına da bağlıdır. Eğer bir takım çeliği mamullünde, tüm bu şartlar yerine getirilecek olursa takım çeliği mamullü başarıyla kullanım ömrünü tamamlar [23].

Bazı yüksek karbonlu ve düşük karbonlu takım çeliklerinde karbon oranı geniş bir aralıkta değişmekte iken yüksek alaşımlı takım çeliklerinde karbon oranı nispeten daha dar bir aralıkta değişmektedir. Takım çeliklerinin sınıflandırılmasında 3 ana kriter öne çıkmaktadır. Bunlar; kimyasal kompozisyon, mekanik özellikler ve ısıl işlem koşullarıdır [19].

ASTM standartlarına göre takım çelikleri Tablo 2.2.'de görüldüğü gibi 7 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar:

Grup	Sembol
Suda Sertleşen Takım Çelikleri	W
Şok Dirençli Takım Çelikleri	S
Soğuk İş Takım Çelikleri	
Yağda sertleşen	О
Havada sertleşen	А
Yüksek karbonlu yüksek kromlu	D
Sıcak İş Takım Çelikleri	
Kromlu	H10-H19
Volframlı	H20-H39
Molibdenli	H40-H59
Yüksek Hız Takım Çelikleri	
Volframlı	Т
Molibdenli	М
Plastik Kalıp Takım Çelikleri	Р
Özel Amaçlı Takım Çelikleri	L

Tablo 2.2. Takım çeliklerinin sınıflandırılması [24]

2.3.5.1. Suda sertleşen takım çelikleri

W simgesi ile gösterilen ve isminden de anlaşılabileceği üzere suda su verilerek sertleştirilen takım çelikleridir. En ucuz takım çeliği sınıfıdır ve karbon oranı %0,60 - 1,40 düzeyinde olup, bu sınıfa giren bazı çeliklerin bileşiminde %0,25 - 0,50 oranında krom ve vanadyum da bulunabilir.

Suda sertleşen takım çelikleri düşük sertleşme kabiliyetine sahiptirler. Küçük boyutlu olmayan takımlarda, su verme sonrası yüzeyde yüksek ve iç kısımlarda (göbekte) düşük sertlik elde edilir. Diğer sınıflardaki takım çeliklerine göre talaşlı işlemeye daha uygun olan suda sertleşen takım çeliklerinin dekarbürizasyon dirençleri yüksektir. Çok geniş bir kullanım alanı olan W sınıfı takım çeliklerinin seçiminde karbon içeriği göz önüne alınmalıdır. Sertleştirme sonrası; düşük karbonlu

W sınıfı takım çeliğinde yüksek tokluk, yüksek karbonlu W sınıfı takım çeliğinde ise yüksek aşınma direnci elde edilir [22, 25].

W1 en yaygın kullanılanıdır. Kesme takımlarında, zımbalarda, kalıplarda, eğelerde, kılavuzlarda, matkaplarda, usturalarda, ağaç işleme takımlarında ve cerrahi aletlerde sertleştirilmiş ve menevişlenmiş olarak kullanılmaktadır [19].

2.3.5.2. Şok dirençli takım çelikleri

S simgesi ile gösterilen şok dirençli takım çelikleri, yüksek tokluk ile tekrarlı ve darbeli yüklemeye direnç gerektiren çalışma koşulları için uygun olan takım çeliği sınıfıdır. Şok dirençli takım çelikleri %0,40 - 0,65 karbon içeren çelikler olup bileşiminde alaşım elementi olarak silisyum, krom, volfram ve bazen de molibden bulunabilir.

Şok dirençli takım çeliklerinde çalışma koşullarının gerektirdiği sertlik değerine, darbe ve şok direncini düşürmeden ulaşmak mümkündür. Yüksek sıcaklıklarda ve aşınmaya maruz uygulamalarda kullanılmaya elverişli olmayan bu çeliklerin talaşlı işlenebilirliği de iyi değildir. Tokluğu yüksek olan S sınıfı takım çelikleri, zımba ve kesici bıçak gibi darbeli yüklemelere maruz kalan kalıp ve takımların yapımında ve vuruşlardan kaynaklı tekrarlanan gerilmelere karşı dayanıklı olarak çekiçlerde, keskilerde, perçin takımlarında, zımbalarda, matkaplarda, ıstampalarda ve kesme bıçaklarında sertleştirilmiş ve menevişlenmiş olarak kullanılır [22, 25].

Bu çeliklerde aranan en önemli özellik tokluktur. Sertlik ikinci sırada önemlidir. S5 ve S7 en yaygın olarak kullanılandır [19].

2.3.5.3. Sıcak iş takım çelikleri

Sıcak iş takım çelikleri çoğunlukla sıcak dövme, sıcak ekstrüzyon, enjeksiyon kalıpları ve sıcak form verme gibi 200°C' nin üzerindeki sıcaklıklara çıkılan uygulamalarda kullanılmaktadır. Sıcak iş takım çelikleri %0,30 - 0,60 oranında

karbon ve %2,00 - 12,00 oranında krom içerir. H simgesi ile gösterilen sıcak iş takım çeliklerinin en belirgin özelliği bileşiminde bulunan krom, molibden ve volfram gibi alaşım elementleri nedeniyle sertliğini yüksek sıcaklıklarda muhafaza edebilmeleridir. Sıcak iş takım çeliklerinin sahip oldukları yüksek sıcaklıkta sertliğini koruyabilme, sıcak aşınma direnci, yüksek sıcaklık çekme mukavemeti, ısıl iletkenlik gibi özellikler artan krom, molibden, volfram içeriği ile doğru orantılı olarak artış gösterir. Ayrıca bu çeliklerin sertleşme kabiliyeti yüksektir ve havada soğutma ile sertleşebilirler.

En yaygın olarak kullanılanları Amerikan çelik endüstrisi standartları (AISI) dâhilinde üretilmekte olan H11, H12 ve H13'tür. 500 ile 550°C sıcaklıklar arası 50 HRC'den yüksek sertlik değerine sahiptirler.

Bu çeliklerin sınıflandırılmasında, yapıda bulunan ana alaşım elementi öne çıkar. Bu çeliklerde karbon içerikleri birbirine yakındır ve krom miktarı %3 ile %12,5 arası değişmektedir. Sıcak iş takım çelikleri bileşimindeki ana alaşım elementine göre kromlu (H10-H19), volframlı (H20-H39) ve molibdenli (H40-H59) sıcak iş takım çelikleri olmak üzere üç grup altında toplanmıştır [22, 25].

Alüminyum ve magnezyumun basınçlı döküm ve ekstrüzyon işlemleri, plastik enjeksiyon kalıplama, sıkıştırma ve transfer kalıpları en yaygın kullanımının olduğu yerlerdir [19].

2.3.5.4. Yüksek hız takım çelikleri

Yüksek hız takım çelikleri, yüksek alaşımlı çelikler olup ana alaşım elementi olarak volfram veya molibden içerirler. Bileşiminde volfram ve molibdenin yanı sıra krom, vanadyum ve kobalt da bulunabilir. Karbon içeriği genellikle %0,75 - 1,20 olup, bazen %1,50 düzeyine kadar da çıkabilmektedir [25].

Yüksek hız takım çelikleri yaygın olarak diğer takımların işlenme ve talaşlı imalatında kullanılırlar. Bu çelikler 400°C – 600°C aralığında çalışmaya

elverişlidirler. Yüksek hız takım çeliklerinin yüksek sıcaklıklarda yumuşama direnci çok yüksektir ve bu yüksek sıcaklıklardaki yumuşamaya karşı gösterdiği direnç yeteneği "kırmızı sertlik" olarak adlandırılır. Kırmızı sertlik, yüksek hız takım çeliklerinin seçimindeki önemli bir özelliktir ve kırmızı sertliği artırmak için de bileşiminde kobalt bulunduran yüksek hız takım çelikleri seçilmelidir. Yüksek hız takım çeliklerinin aşınma ve şok dirençleri de yüksektir. Abrazif aşınma direncinin önemli olduğu uygulamalarda ise bileşiminde vanadyum bulunduran yüksek hız takım çelikleri tercih edilmelidir [22].

Yüksek hız takım çelikleri ısıl işlem sonrası sahip oldukları yüksek sertlik ve aşınma dayanımlarını yüksek sıcaklıklarda ve yüksek kesme hızlarında korurlar. Yüksek hız çelikleri için akkor halinde veya yüksek sıcaklıklardaki sertlik değeri önemlidir.

Yüksek hız çelikleri molibden tipi (M sınıfı) ve volfram tipi (T sınıfı) olarak ikiye ayrılır. M tipi yüksek hız çelikleri alaşım elementi olarak Mo, W, Cr, V, Co ve C içerirken T tipi W, Cr, V, Co ve C alaşım elementleri içerir. Amerika'da üretilen yüksek hız takım çeliklerinin %95'i M tipidir. En yaygın kullanılan türleri M tipi için M1, M2, M4, M7, M10 ve M42; T tipi için T1 ve T15'tir.

M tipi yüksek hız çeliklerinin T tipine göre en önemli avantajı %40 daha ucuz üretim maliyetine sahip olmasıdır. Ancak dekarbürizasyon riski T tipine oranla M tipinde daha fazladır bu sebeple sıcaklık kontrolü T tipine oranla M tipinde daha önemlidir. Bazı durumlar için tuz banyosu veya yüzey kaplanması dekarbürizasyon riskini azaltır. Mekanik özellikler açısından iki grup kıyaslandığında M tipinin tokluk değeri T tipinden daha iyidir. Ayrıca sertlik değerleri birbiri ile aynıdır [19].

2.3.5.5. Plastik kalıp takım çelikleri

P simgesi ile gösterilen ve plastik kalıbı yapımında kullanılan takım çelikleri sınıfında düşük veya orta karbonlu, krom ve nikel alaşımlı (çok az oranda vanadyum ve molibden ilaveli) bileşime sahip çelikler bulunmaktadır. Bileşimlerindeki alaşım

elementlerinin toplamı %1,50 - 5,00 düzeyindedir. Plastik takım çelikleri korozyona karşı gösterdikleri direnç ve parlatılabilme özellikleri ile öne çıkmaktadırlar [25].

Düşük sıcaklıkta çalışan basınçlı döküm kalıpları, plastikler için; enjeksiyon kalıpları ve sıkıştırma kalıplarında kullanılmaktadırlar [19].

2.3.5.6. Özel amaçlı takım çelikleri

L simgesi ile gösterilen özel amaçlı takım çelikleri sınıfına giren çeliklerin bileşimi, suda sertleşen takım çelikleri ile hemen hemen aynıdır. Ancak özel amaçlı takım çeliklerinin bileşiminde aşınma direncini ve sertleşebilirliği arttırıcı olarak belirli oranlarda krom, vanadyum, molibden ve nikel bulunabilir. Genellikle yağda su verilerek sertleştirilen L serisi takım çelikleri, yüksek aşınma direncine ve tokluğa sahip olması istenen kalıp ve makine parçası yapımında kullanılmaktadır [25].

L6 ve düşük karbonlu olan L2 tipi en yaygın olarak kullanılanlardır [19].

2.3.5.7. Soğuk iş takım çelikleri

Soğuk iş takım çeliklerinde karbon miktarı %0,30 ile %2,50 arasında değişir ve hatta yüksek alaşımlı soğuk iş takım çeliklerinde bu değer %3'e kadar ulaşır. Alaşım elementi olarak karbür teşekkül ettirici krom, vanadyum, molibden ve volframın yanı sıra nikel ve manganda bulundururlar. Yüksek sıcaklıklarda kullanılmadıkları için bileşiminde, yüksek sıcaklık mukavemetini kararlı kılan kobalt elementi bulunmaz. Düşük alaşımlı soğuk iş takım çeliklerinde alaşım elementi miktarı %5 seviyelerinde iken yüksek alaşımlılarında %10 ile %30 arasında değişmektedir. Sertleşme derinliği özellikle krom, molibden ve nikel gibi elementlerle artırılabilir. Alaşımlama türü ve miktarına göre havada, yağda veya gerektiğinde sıcak banyoda su verme ile sertleştirilirler [25].

Takım çeliklerinin önemli bir sınıfını oluşturan ve diğer takım çeliklerine göre daha geniş kullanım alanına sahip olan soğuk iş takım çelikleri genel olarak 200°C nin

altındaki sıcaklıklarda bulunan iş parçalarının, talaşlı ve talaşsız şekil verme işlemlerinde (kesme, form verme, sıvama, eğme, bükme vb.) kullanılan takım çelikleridir. İçerdiği alaşım elementi ve karbon oranına bağlı olarak yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, yeterli aşınma dayanımı ile birlikte yüksek tokluk, sertleşebilirlik ve ısıl işlemde boyut kalıcılığı gibi özelliklerin kullanım amacına göre birebir sağlanması mümkündür [16].

Soğuk iş takım çelikleri 3 gruba ayrılır:

- Yağda sertleşen soğuk iş takım çelikleri
- Havada sertleşen soğuk iş takım çelikleri
- Yüksek karbonlu ve yüksek kromlu soğuk iş takım çelikleri

Yağda sertleşen soğuk iş takım çelikleri, O simgesi ile gösterilen yüksek karbonlu (%0,90 - 1,50 C) çelikler olup, bileşimlerinde mangan ve bir miktar krom ve volfram içerir [16].

Suda sertleşen takım çeliklerinden (W) daha yüksek sertleşebilirliğe sahiptirler ve yağda su verilerek sertleşebilirler. Isıl işlemde çatlama ve distorsiyona uğrama riski W sınıfı takım çeliklerine göre daha düşüktür. Buna karşın ısıl işlem sırasında dekarbürizasyon ve karbürizasyona karşı korunmalıdırlar [16, 22, 25].

En çok yaygın olarak kullanılan yağda sertleşen soğuk iş takım çeliklerinden O6 kalite çeliği, yapısındaki karbonun bir kısmını grafit formunda bulundurduğundan talaşlı işlemeye diğerlerinden daha elverişlidir. Ayrıca yapısında ki grafit partikülleri çalışma koşullarında yağlayıcı etki yaparak takım ömrünün artmasına da sebep olur [22].

A simgesi ile gösterilen havada sertleşen soğuk iş takım çeliği sınıfında bulunan çelikler, yaklaşık olarak %1 karbon, %2 mangan, maksimum %5 krom ve %1 molibden içerir. Bileşiminde mangan ve molibden gibi alaşım elementlerinin bulunması sertleşebilirliğini arttırır. Bu nedenle A sınıfı soğuk iş takım çeliklerinin

hepsi yüksek sertleşme kabiliyetine sahip olup, havada su verme ile sertleşebilirler ve ısıl işlemde boyutsal kararlılık gösterirler. Yağda sertleşen soğuk iş takım çeliklerine kıyasla aşınma dirençleri yüksek olan A sınıfı soğuk iş takım çeliklerinin, yüksek sıcaklık dirençleri ve dekarbürizasyon dirençleri iyi değildir.

Havada sertleşen soğuk iş takım çelikleri arasında en çok kullanılanı A2 ve A7 kalite çeliğidir. A2 kalite takım çeliğinden imal edilen kalıplara yüzey sertliğini ve aşınma direncini arttırmak amacıyla geleneksel ısıl işlemden sonra nitrürleme işlemi uygulanması gerekebilir. A8 ve A9 kalitelerinin karbon içerikleri düşük olduğundan diğer A sınıfı çeliklerine göre daha yüksek darbe direncine ve daha düşük aşınma direncine sahiptirler. Bileşiminde yüksek oranda karbon ve vanadyum içeren A7 kalite çeliği, aşınma direnci yüksek olmasına rağmen tokluğun birinci derecede önemli olduğu çalışma koşulları için tercih edilmemelidir. A10 kalite çeliği ise O2 kalite çeliği gibi yapısında grafit bulundurur fakat O2 kalite çeliğe kıyasla daha yüksek sertleşebilirliğe sahiptir [16, 22, 25].

D simgesi ile gösterilen yüksek karbonlu ve yüksek kromlu soğuk iş takım çeliğinin bileşiminde yüksek oranda karbon(%1,40 - 2,50) ve %12,00 düzeyinde krom bulunur. Ayrıca molibden, vanadyum, volfram ve kobalt gibi alaşım elementleri de içerebilirler. Bu sınıfa giren çeliklerden molibden içerenler havada soğutma ile sertleşebilirken, molibden içermeyenler yağda su verilerek sertleştirilirler [16, 22, 25].

Yüksek karbonlu yüksek kromlu soğuk iş takım çeliklerinin ısıl işleminde çatlama ve distorsiyon riski düşüktür. Bu gruba giren çeliklerin abrazif aşınma direnci, yapısındaki iri karbürlerin($M_{23}C_6-M_7C_3$) varlığından dolayı yüksektir. Ayrıca bileşimlerinde bulunan karbon, vanadyum ve molibden miktarlarının artması ile MC, M_2C tipi gibi yüksek sertliğe sahip karbürlerin oluşumu artacağından dolayı aşınma dirençleri artar [26].

D7 kalite soğuk iş takım çeliği, bu grubdaki çelikler arasında abrazif aşınma direnci en yüksek, fakat işlenmesi en güç yani tokluğu en düşük olandır. D5 kalite soğuk iş

takım çeliği ise bileşiminde kobalt içerdiğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda (400°C'ye kadar) şekillendirme ve kesme işlemlerinde kullanılmaktadır. Yüksek karbonlu yüksek kromlu soğuk iş takım çelikleri sınıfındaki çelikler arasında en geniş kullanım alanı D2 kalite soğuk iş takım çeliğidir [25].

AISI A serisi takım çelikleri yüksek sertleşebilirliğe sahiptir ve bunları havada sertleştirmek kolaydır. Havada sertleştirme ve menevişleme işlemleri, şekil verme, çekme ve kesme kalıpları gibi, yüksek tokluğun yanı sıra iyi aşınma dayanımı istendiği durumlarda tercih edilir. En fazla kullanılan tipi A2'dir. AISI D serisi takım çelikleri yüksek aşınma dayanımları ve zor deforme olma özellikleriyle öne çıkan çeliklerdir. Bu özellikleriyle soğuk şekil verme işlemlerinde yaygınlıkla kullanılmaktadır. Soğuk şekil verme kalıpları, çekme ve levha şekillendirme kalıpları, hadde merdaneleri, kesme ve delme kalıpları, pres takımları, zımbalar ve ölçü aletleri vb. parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Soğuk iş takım çelikleri arasında en yaygın olarak kullanılanları AISI D serisidir. AISI O serisi daha fazla kesme, darplama, çekme ve şekillendirme kalıplarında kullanılmaktadır. Ayrıca zımbalar, kesme bıçakları, torna aynaları ve ölçü aletlerinde yağda sertleştirme ve menevişleme işlemi sonrası kullanılmaktadır. Aralarında O1 en yaygın olarak kullanılanlarıdır [19].

Sürekli aşınmaya maruz kalan kalıp veya takımlarda, tokluk özelliğine bakmadan yüksek aşınma dayanımını sağlayan D serisi soğuk iş takım çelikleri tercih edilmelidir. Fakat hem aşınmaya hem de darbeye maruz kalan kalıp veya takımlarda, yüksek aşınma direncinin yanı sıra tokluğu da yüksek olan A veya O serisi soğuk iş takım çelikleri tercih edilmelidir [26].

2.3.6. Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelikler en az 10,5 %Cr ve istenilen östenitik, ferritik, martenzitik, çift fazlı (ferritik+ostenitik) ve çökelme sertleşmesi yapılabilen türlerine göre diğer alaşım elementlerini içeren yüksek alaşımlı çeliklerdir. 3 sayıdan oluşan bir numaralandırma ile AISI bu çelikleri isimlendirmiştir [19].

Sahip oldukları üstün mekanik özellikleri ve korozyon dirençlerinden dolayı günümüz endüstrisinin en önemli malzemelerinden biri olup, 200 kadar farklı paslanmaz çelik türü bulunmaktadır. Bu malzemeler günümüzde gıda endüstrisinde, depolama tankı olarak, basınçlı kaplar yapımında, fırın parçalarında, çeşitli dekoratif işlemlerde kullanılmakta olup, kullanım alanları da her geçen gün biraz daha artmaktadır.

Paslanmaz çelik 540°C'ye kadar oksidasyon dayanımı gösterir. Östenitik paslanmaz çelikler en çok kullanılan paslanmaz çelik türleri olup, bu çeliklerden en çok AISI 304 ve AISI 316 tipi paslanmaz çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz çeliklerin uygulama alanlarına ayrıca başka örnekler vermek gerekirse ev eşyaları, kimya, petrokimya, gıda, firın parçaları, yanma odaları, ısıl işlem ekipmanları, çeşitli taşıtların kasalarının imalatı ve pompa milleri gibi birçok alanda yaygın kullanıma sahiptirler. Esasında, paslanmaz çelikler her geçen gün biraz daha önem kazanan ve uzay endüstrisinden tıp alanına kadar geniş bir kullanım alanına sahip olup, her türede ve biçimde bulunabilen ve kolaylıkla şekillendirilebilen bu çeliklerin geliştirilmiş kaynak yöntemleri ile başarılı bir şekilde birleştirildiklerinden uygulama alanları her geçen gün daha da genişlemektedir [19, 28].

2.3.7. Maraging çelikleri

Maraging çelikleri düşük karbonlu yüksek mukavemetli çeliklerin özel bir grubudur. Sahip oldukları yüksek mukavemet, içerdikleri karbon miktarına değil yapıdaki intermetalik fazlara bağlıdır. Maraging çelikleri genellikle 17 - 19 %Ni, 8 - 12 %Co ve %5'e kadar Mo ve 0,2 - 1,6 %Ti içermektedir. Bu çeliklerde yüksek mukavemet elde edilmesi martenzitik dönüşüm ve daha sonrasında yapılan çökelme sertleşmesi ile olmaktadır [19].

BÖLÜM 3. NİTRÜRLEME

3.1. Giriş

Nitrürleme endüstride değişik kullanım alanı olan önemli bir yüzey sertleştirme yöntemidir. Eğilme ve burulma gibi yüklemelerde en yüksek gerilmeler yüzeyde gerçekleşir, ayrıca malzemelerin yüzeyi sürtünme ve kimyasal etkilere maruz kalır. Yüzey sertleştirme yöntemlerinde amaç yüzeyden başlayabilecek bir hasarı engelleyebilmek veya ertelemek için yüzey özelliklerini istenilen doğrultuda iyileştirmektir. İşlem sonunda yüzeyde sert bir tabaka oluşarak parçanın aşınma direnci, korozyon direnci, yorulma dayanımı gibi özellikleri iyileşirken, iç kısımda değişim meydana gelmediğinden süneklik korunur.

20. yüzyılın başlarında Amerika'da metalurji mühendisi Adolph Machlet karbürlemenin yüksek sıcaklıklardaki uzun süre sonunda su verilip sertleştirilmesiyle distorsiyon problemlerine yol açtığını fark ederek yaptığı deneyler sonucunda azotun demirde yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu fark etmiştir. Çeliği çok yüksek sıcaklıklara maruz bırakmadan ve ani soğutmaya gerek kalmadan, azotun çeliğe difüzyonuyla yüzey sertleşmiş ve korozyon direnci artmıştır. Amonyağın çözünmesiyle ortaya çıkan azot vasıtasıyla gerçekleştirdiği bu işlemde azot miktarını kontrol altında tutabilmek için hidrojen gazını seyreltici olarak kullanmıştır. Aynı dönemlerde Almanya'da Adolph Fry, Machlet'inkilere benzer çalışmalar yapmıştır. Machlet gibi Fry da azot kaynağı olarak amonyak kullanmış, fakat farklı bir yöntemle bugünkü tek fazlı işlemi geliştirmiştir. Fry nitrürleme işleminin sadece kararlı nitritler oluşturan krom (Cr), molibden (Mo), alüminyum (Al), vanadyum (V) ve tungsten (W) içeren çeliklerde yüksek yüzey sertlikleri oluşturduğunu da keşfetmiştir [29].

Katı, sıvı veya gaz tüm fiziksel sistemler dengeye ulaşma eğilimindedir. Nitrürlemede iki sistem arasındaki dengesizlik fiziksel hareketi tetikleyen unsurdur, böylece azot metale difüze olur. Bu işlem, çevreleyen ortam ve metal arasındaki aktivite dengelenene kadar devam eder. Sıcaklık, basınç ve çevreleyen ortamdaki azot miktarı gibi faktörler denge durumunu ve böylece yüzeyde oluşacak azot konsantrasyonunu belirler [30].

Nitrürleme çelik ve dökme demirlerde azotun demirde çözünebilirliğine ve azotun çelik ve dökme demirlerin yüzeyine difüzyonuna dayanmaktadır. Azotun karbondan daha küçük çapa sahip olması, demir kafesine nüfuz etmesini daha kolay hale getirir. Nitrürleme demir karbon faz diyagramının ferrit bölgesinde gerçekleşir. Böylece faz değişimlerinin oluşacağı yüksek sıcaklıklara çıkılmaz [29].

Nitrürlemenin kullanılır olmasındaki en önemli faktörler; malzemenin iç kısmının sertliğinin etkilenmemesi, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, işlem parametrelerinin kontrol edilebilirliği ve çarpılmanın az olmasıdır [31].

Nitrürleme, 500 – 700 °C sıcaklıkları arasındaki bir sıcaklıkta, yüzeye azotun difüzyonu ile yapılan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Nitrürleme diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerinden farklı olarak, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ki bu da yöntemin en büyük avantajlarındandır. Bu sayede malzeme yüzeyinde yüksek sertlik değerlerine ulaşılırken, minimum distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanmış olur [32]. Bu yöntem sayesinde çelik yüzeyinde 1 mm'ye kadar sert bir tabaka elde edilirken 1200 H_v yüzey sertliğine de ulaşmak mümkündür [33].

Nitrürleme işlemi, çok iyi sızdırmazlık özelliğine sahip ve hassas sıcaklık kontrolü yapılabilen firinlarda gerçekleştirilir. Fırin atmosferi, sıcaklığı, nitrürleme süresi, çeliğin kimyasal bileşimi, nitrürleme öncesi yapılan ısıl işlemler ve çekirdek sertliği gibi parametreler sertleşme derinliğini etkileyen başlıca faktörlerdir [34].

Yüzey bileşiminin değiştirilmesi açısından sementasyon yöntemine benzeyen nitrürleme işleminde, azotun ostenit yerine, ferritik fazda ilave edilmesinden dolayı farklılık gösterir. Bundan da anlaşılacağı gibi, nitrürleme işleminde çeliğin ostenit alanında ısıtılması ve takriben martenzite dönüştürülmek için su verilip soğutulması işlemi yoktur [32].

Nitrürleme işlemi çalışıldığında, Şekil 3.1'de yer alan, Fe-N denge diyagramından yararlanılabilir. Alışılmış olarak kullanılan nitrürleme sıcaklıklarında, azot demir içinde çözünür, ancak bu değer %0,1 gibi çok küçük bir yüzdedir. Bu orandan daha fazla azot içeriği, kimyasal formülü Fe₄N olan γ nitrür oluşturur. Eğer azot oranı %6'yı aşarsa γ nitrür , ε nitrür'e dönüşmeye başlar [35].



Şekil 3.1. Fe-N denge diyagramı [37]

Diyagrama göre α -demirde azotun oluşturduğu katı çözelti α fazı olup ötektoid sıcaklıkta (591°C) %0,42 ve oda sıcaklığında ise yaklaşık %0,015 azot çözünürlüğüne sahip olur. γ fazı, %5,5 - 5,95 N içeren YMK yapıya sahip demir nitrür (Fe₄N) ve ε fazı, %8 - 11,2 N içeren hegzagonal sıkı paket yapısına sahip Fe_{2,3}N ara fazındadır. Eğer nitrürleme 591°C'deki ötektoid sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilirse, önce α çözeltisi meydana gelir, bunu γ fazı takip eder ve en sonunda da ε fazının oluşumu gerçekleşir. Yani yüzey azotça zenginleştikçe,

göbekten yüzeye doğru faz oluşumu sırasıyla α , γ , ε şeklinde olur. Sıcaklığın azalması ile α çözelti bölgesi ve ε faz bölgesi denge diyagramında daha dar bir hal alır [32].

Nitrürleme işlemi sonrasında çelik aşağıdaki özellikleri kazanır [32];

- Yüksek yüzey sertliği,
- Yüksek sıcaklık sertliği,
- Aşınma mukavemetinin artması,
- Korozyona karşı dayanıklılık,
- Yüksek yorulma mukavemeti ve
- Yüksek boyutsal kararlılık

Nitrürleme işlemi sırasında yüzeyi sertleştirilecek olan çelik katı halde bulunduğundan azotun çelik içerisine nüfuz edebilme imkanı sınırlıdır. Bu yöntem genellikle vanadyum, tungsten, titanyum, molibden, krom ve alüminyum gibi nitrür oluşturucu çözelti elementi içeren çeliklere uygulanır [33]. Bu sınırlamadan dolayı nitrürlenebilirlik kavramı ortaya çıkmaktadır.

Nitrürlenebilirlik; bir taraftan malzemenin azotu absorbe edebilme kabiliyetiyken diğer yandan azota oluşturulan nitrür bileşikleri nedeniyle sertlikte meydana gelen artıştır.

Nitrürlenebilme olayında kuşkusuz en başta gelen etken yapıda bulunan alaşım elementlerinin cinsi ve miktarıdır. Bu elementlerin en başında da alüminyum, titanyum, krom, molibden, vanadyum ve nikel gelmektedir. Adı geçen bu alaşım elementleri yapıda belirli miktarda bulunduklarında azota karşı afinitelerinden dolayı ince ve çok sert bir yapı olan alaşım nitrürleri meydana getirmektedirler.

Nitrürlenebilirlik üzerinde alaşım elementlerinin yanı sıra aşağıda belirtildiği gibi sıcaklık, gaz karışımı, zaman, basınç, gerilim, gibi faktörlerde önemli ölçüde etkili faktörlerdir [33, 37, 47].

3.2. Nitrürleme Yöntemleri

Nitrürleme işlemini çok değişik yöntemler kullanarak gerçekleştirmek mümkündür. Bu yöntemler genel olarak dört ana başlık altında toplanmaktadır [32, 38]. Bunlar;

- Fırında veya akışkan yatakta yapılan gaz nitrürleme,
- Tuz banyosunda yapılan nitrürleme,
- Toz nitrürleme,
- Plazma iyon nitrürleme [32, 38].

3.2.1. Gaz nitrürleme

Gaz nitrürleme, genellikle amonyak gazı ihtiva eden bir ortamda, nitrürleme için uygun bir sıcaklık değeri elde edilerek (500 - 550 °C), bu sıcaklıkta malzeme yüzeyine azotun difüze edilmesiyle yapılan bir yüzey sertleştirme yöntemidir [33]. Şekil 3.2'de, gaz nitrürleme için kullanılan bir firin şematik olarak gösterilmektedir.

Bu yöntemde amonyak yaklaşık olarak 510°C'de Eşitlik 3.1'de verilen reaksiyona göre ayrışır ve reaksiyon sonunda oluşan atomik azot da çeliğin bünyesine girerek nitrürleme işlemi yapılmış olur [34].

$$2NH_3 \longrightarrow 2N+3H_2 \tag{3.1}$$

Gaz ile nitrürleme işlemi; 0,2 - 0,7 mm arasında etkin sertleştirme derinliği istenen çeliklere uygulanır. Yöntemin uygulanması ise hassas sıcaklık kontrolü yapılabilen bir elektrikli fırında yapılır [34].



Şekil 3.2. Gaz nitrürleme fırınının şematik görünümü [29]

Nitrürleme için kullanılan kutular gaz ile reaksiyona girmeyecek malzemelerden yapılmalıdır. Bu amaçla da özellikle nikel, inconel gibi alaşımların kullanılması idealdir. Ancak %25 Cr, %20 Ni içeren alaşımlarda ısıya karşı dirençli olmalarından dolayı kullanımlarının uygun olduğu kanıtlanmıştır. Fakat az sayıda (birkaç adet) parçanın nitrürlenmesi için kullanılacak olan nitrasyon kutularının, çelik sacdan yapılması da uygun olur [32].

Gaz nitrürleme yönteminde kullanılan mevcut gazlar daima çok az miktarda da olsa nem içerirler. Nem nitrürleme işlemini olumsuz yönde etkilediği içinde, bu gazlardaki nemin, nitrasyon kutusuna girmeden önce alınması gerekir. Aksi halde oluşan su buharı nitrürlenmiş parçaların oksidasyonuna neden olur. Bu amaçla kullanılan en iyi nem alma yöntemi ise; gazı sönmemiş kireç filtresinden geçirmeden önce 1100°C'ye kadar ısıtılarak kullanılır hale getirilmesi yöntemidir [32]. Nitrürleme işleminden sonra eğer malzemenin bazı kısımlarının yumuşak kalması istenirse, bu kısımlar nitrürleme işlemi öncesi elektrolitik kaplama yapılarak, bu kaplama tabakasıyla azotun çeliğe girmesi önlenmelidir [32].

Nitrürleme işlemi için, nitrürlenecek malzemelerin tüm yüzeyleri gaz ile temas edecek şekilde nitrasyon kutusuna yerleştirilir. Kutu kapatılarak içerisindeki hava tamamen dışarıya atılıncaya kadar kutunun içerisi amonyakla yıkanır ve daha sonra amonyak kutu içerisinde bırakılır. Çıkış gazının kimyasal bileşimi ise düzenli bir şekilde ayrışma pipetleri yardımıyla tespit edilir ve ilk 5 - 10 saat için %15 - 20 artık gazda tutulur. Ancak tespitte bu değerden daha düşük bir değer oluşursa, gaz hızı çok fazla demektir ve gaz hızının düşürülmesi gerekir. Eğer bunun aksi bir durum olursa da gazın hızı arttırılmalıdır. Ayrılma sonrası artık sistem kararlı hale geçmiştir ve bu durumda %50 artık gaz miktarı uygun kabul edilerek gazın bileşimini günde 2 veya 3 kez kontrol etmek yeterlidir [32].

Nitrürleme işlemi tamamlandığında kutu, gazın akışını durdurmaksızın, fırından çıkarılır. Şarj 200°C'de soğutulduktan sonra gaz verişi kesilmeli ve kutu içinde kalan gaz, kutu açılmadan önce kompresörle uygun bir şekilde dışarı atılmalıdır. Nitrürlenmiş malzemeler bu sırada normal olarak, mat gri bir renkte görünür. Bazen mevcut olan sarı, mavi ve pembe gölgeler parçanın nitrürlenmesin de bir hata olduğu anlamına gelir. Sistemdeki oksijen mevcudiyetinden ileri gelen çeşitli gölgeler ise gazın tam olarak kurutulmamış olmasından veya kutudaki ya da gaz besleyici tüpteki sızıntıdan olmuş olabilir [32].

Ticari çelikler genel olarak kullanılan alaşım elementlerinden Al, Cr, V ve Mo nitritleri, nitrürleme sıcaklığında sabit oldukları için nitrürleme işlemine yararlıdırlar. Bu nitrit yapıcı olarak katsayısına ilaveten, Mo ayrıca nitrürleme sıcaklığında kırılganlık riskini azaltır. Diğer alaşım elementlerinden Ni, Cu, Si ve Mg gibi elementler ise nitrürleme de çok az etkili olurlar [32]. Gaz nitrürleme, kullanılan gaz ve gaz karışımlarına göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Amonyak ile gaz nitrürleme,
- Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrürleme,
- Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrürleme.

3.2.1.1. Amonyak ile gaz nitrürleme

Temel gaz nitrasyon yönteminde, sertleştirilecek malzemenin üzerinde amonyağın yaklaşık 510°C sıcaklıkta akmasına izin verilir. Yönteme göre amonyak aşağıda verilen Eşitlik 3.2'deki reaksiyonuyla ayrışır.

$$2NH_3 \rightarrow 2NFe + 3H_2 \tag{3.2}$$

Reaksiyon sonucu atomik olarak ayrışan azot çelik tarafından absorbe edilir.

3.2.1.2. Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrürleme

Bu yöntem çok nadir kullanılan bir yöntemdir. Minkevic ve Sorokin %20 amonyak ve %80 azot içeren bir gaz karışımı önermişlerdir. Minkevic ve Sorokin'in yapmış oldukları çalışmalara göre; düşük amonyak miktarı, düşük bir azot aktivitesi verir ve buda daha tok özellikte bir tabaka sağlar. Bununla beraber sadece amonyakla veya hidrojen ilave edilerek nitrürleme yapıldığında, amonyağın ayrışma miktarını artırarak benzer sonuçlar elde edilir [32].

3.2.1.3. Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrürleme

Bu yöntemde, amonyakla gaz nitrürleme yönteminde olduğu gibi yapılır. Ancak propan veya havada oluşturulan saf propan, gaz şeklindeki hidro karbonlar da gaz içerisine genellikle ilave edilirler. Bu şekilde yapılan nitrürleme işlemi normal nitrürlemeden bir miktar yüksek sıcaklıkta uygulanır. İşlem esnasında karbonik ile azot aynı anda çelik içerisine yayınırlar. Böylece C ve N birlikte ε tipi karbonitrürler oluştururlar [32].

Gaz nitrürleme 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, nitrürleme sonucu daha az çarpılma ve deformasyon oluşur. Nitrürleme sonucu hacimce büyüme söz konusu olsa da, bu değişiklikler göreceli olarak küçüktür [31]. Gaz nitrürleme yönteminin diğer avantajları şu şekilde sıralanabilir [31, 32];

- Çarpılma olmamakla birlikte yüksek yüzey sertliği elde edilir,
- Çekirdek özellikleri nitrürleme 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.

3.2.2. Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme

Tuz banyosunda nitrürleme, NaCN ve KCN gibi karbon ve azot iyonları içeren sıvı tuz banyolarında, 510 – 590 °C sıcaklık aralıklarında uygulanmaktadır.

Günümüzde yaygın olarak üç farklı yöntem kullanılarak sıvı nitrürleme yapılmaktadır [32]. Bunlar;

- Tuffride yöntemi,
- Sursulf yöntemi,
- Sulfinuz yöntemleridir.

20. yüzyılın ortalarına kadar tuz banyolarında nitrürleme sınırlı bir ölçüde kullanılmıştır. Ancak daha sonra esas olarak 10 - 30 dakika gibi kısa sürelerle burgu matkaplarının nitrürlenmesinde kullanılmıştır. Eğer bu süre daha uzun tutulsaydı çelik yüzeyinde oyuklar oluşurdu. Bunun sebebi de siyanat miktarının farklılık göstermesidir. Son yıllarda ise tuz banyosunda nitrasyon yöntemi, banyo içerisine hava enjeksiyon edilerek yapılmaktadır. Bu sayede siyanat miktarı kontrolü daha rahat yapılabilmektedir. Ancak yöntemin daha da gelişmesiyle titanyum potalar kullanılmaya başlanmış ve bu ana kadar kullanılan demir potalarla, karışımın teması sonucunda oluşan tuz ayrışması önlenmiştir [32].

3.2.2.1. Tuffride yöntemi

Alman Degussa firmasının geliştirmiş olduğu ve Ti alaşımlı potalar kullanılarak yapılan nitrürleme yöntemidir. Bu yönteme göre; Ti alaşımlı pota içerisindeki tuz karışımına hava enjekte edilerek banyo homojenitesi sağlanmış olur ve aktivitenin arttırılmasıyla da nitrürleme yapılmış olur. Bu yöntem krank milleri, pompalar ve dişlilerin yorulma dayanımını arttıran ve aşınma direncinde gelişim sağlayan ticari bir nitrokarbürleme prosesidir.

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 nitrürleme yöntemlerine göre daha hızlı olmasıdır. Tuffride tuz banyosunda yapılan nitrürleme sonrasında malzemenin sertliği, aşınma mukavemeti, korozyon direnci yanında çekme mukavemeti de artmaktadır [32].

3.2.2.2. Sursulf yöntemi

Sursulf yöntemi, aşınma ve sarma problemlerini önlemek için tuz banyosunda yapılan nitrürleme işlemidir. Yöntemin özelliği, banyonun aktif kükürt içermesi nedeniyle nitrürleme zamanının kısaltılması ve nitrür tabakasına porozite kontrolü gerektirmesidir. Ayrıca bu banyonun çevre kirletici özelliği de yoktur. Tüm tuz banyosunda ki nitrürleme işlemleri ile bazı nitrokarbürleme ve sementasyon işlemleri yerine de kullanılabilir. Alaşımlı ve alaşımsız çelikler, bazıları hariç paslanmaz çelikler, dökme demirler gibi 570°C'de ısıtılmaları ile mekanik özelliklerinde bozulma olmayan çelik ve dökme demirlere uygulanabilmektedir [32]. 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. Bunlar;

- Alkali siyanatlar ve karbonatlardan oluşan CR4 denilen temel tuz,
- Banyoda sabit bir nitrürleme potansiyeli sağlayan ve organiklerden oluşan CR2 denilen rejenere edici tuz
- Banyonun kimyasal özelliklerini ve parçanın metalurjik özelliklerini koruyan potasyum sülfit (Ticari K₂S) dir [32].

Sursulf yöntemi ile nitrürlenen parçaların aşınma, yorulma, tutma ve kavitasyon dirençleri artırılır. Ayrıca banyodaki kükürt oranına bağlı olarakta; düşük kükürtlü sursulf banyosunda nitrürlenen parçaların korozyon dirençleri yüksek olur. Çünkü banyodaki aktif kükürt miktarı parçanın korozyon direnci ile ters ilişkilidir [32, 39].

3.2.2.3. Sulfinuz yöntemi

Bu yöntemde banyoda ki NaCN ve NaCNO'dan başka aktif olarak Na₂S'de (Sodyum sülfir) bulunur. Klasik olarak yapılan tuz banyosundaki nitrasyon işleminde azot ve karbon çelik yüzeyi tarafından absorblanır. Sulfinuz işleminde ise kükürdün mevcudiyeti, nitrürlenmiş tabakanın sürtünmeye karşı direncini daha da arttırır. Böylece sürtünmeye karşı mükemmel direnç elde edilmiş olur.

Bazı hallerde de Sulfinuz yöntemi ile çelik yüzeyinde 0,005 mm'lik bir kayba neden olunabilir. Ayrıca çelik parçalarının dış yüzeylerinde de çok ince, yüksek kükürtlü bir tabaka da oluşabilir [32].

3.2.3. Toz ile nitrürleme

Toz ile nitrürleme işleminde; nitrürlenecek malzemeler kutu karbürizasyon yönteminde olduğu gibi kutu içerisine yerleştirilerek nitrürleme işlemi yapılır. Burada yaklaşık olarak, ağırlıkça %15 oranında nitrasyon hızlandırıcı malzeme öncelikle kutu dibine konulur. Daha sonra nitrürlenecek parçalar yerleştirilir ve nitrasyon tozları da bir tabaka halinde bu parçaların üzerine yerleştirilir. Bu işlem esnasında, parçanın nitrasyonu hızlandırıcı malzemelerle temas etmemesi gerekir. Eğer daha fazla parçaya nitrürleme işlemi yapılacaksa bir sıra toz tabakası ve üzerine de bir sıra iş parçası olacak şekilde yerleştirilir. Yeterli miktarda toz tabakası ve iş parçası yerleştirildikten sonra kutular sıkıca kapatılarak sıcaklığı 520 - 572 °C olan muful fırın içerisine yerleştirilir. Nitrürleme işlemi için fırın içinde bekletme süresinin 12 saati geçmemesi tavsiye edilir. Bu süre aşıldığı takdirde nitrürlenmiş malzemelerin yüzeylerinde oyuklaşma ve kabartılar olup bu kabartıların pul pul dökülmesine sebep olunur [32].

3.2.4. Plazma iyon 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 [31, 41]. Plazma iyon nitrürleme; düşük basınçlı gaz içeren ve iki elektrot daldırılmış, havası boşaltılmış kaplar içerisinde nitrürleme yapılan bir nitrürleme yöntemidir. Azot içeren gaza elektrik enerjisi verilerek, azotun iyonlaştırılması ile bir plazma atmosfer oluşturarak ve daha sonra azot iyonların malzeme üzerine manyetik olarak çarptırılması şeklinde gerçekleşen plazma (iyon) nitrürleme geleneksel gaz nitrürleme işleminden geliştirilmiş bir termokimyasal yüzey işlemidir [31, 45]. Endüstriyel anlamda daha çok çelik malzemelerin aşınmaya ve sürtünmeye karşı dayanımının artırılmasında tercih edilmektedir. Plazma iyon nitrürleme teknolojisi B.Berghaus tarafından 1932 yılında Almanya'da keşfedildi, ancak endüstriyel uygulaması Almanya ve İsviçre'de bu konudaki çalışmaların gelişmesiyle 1967 yılında gerçekleştirilmiştir. Yöntemin farkına varılarak, değişik uygulamaları için geliştirme çalışmalarına başlanıldı ve Japonya'da 1973 yılında başarıya ulaşıldı [43, 44]. Son yıllarda ise özellikle çeliklerin yüzey sertleştirilmesi için plazma iyon nitrürleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [32].

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 nitrürleme 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 ısıl 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
 [32, 41].

İyon nitrürleme düşük basınçlı kaplar içerisinde gerçekleştirilen bir yöntemdir. Nitrürleme işlemi seyreltik amonyak gazı veya hidrojen ile azot gazlarının karışımının bulunduğu kaplarda uygulanır. Burada hidrojen ve azot gazlarının karışımı kapta iyonlaşmaya başlar. İşlenecek parçalar bu iyonlaşan akımla işlem görürse, oluşan azot iyonları (NT) söz konusu parçaların yüzeylerine bombardıman ederler. Böylece parça yüzeyi ısınmaya başlar ve iyonlanmış azotlar parça içlerine doğru girerek nitrürleme işlemi yapılır [32].

İyon nitrürleme prosesinde düşük basınçlı gaz içeren ve içerisine iki elektrot daldırılmış kaptaki bu elektrotlar arasına yüksek voltajlı doğru akım (DC) uygulanırsa, akım geçmeye başlar. Geçen bu akımla oluşan iyonlarda pozitif elektroda (anot) doğru hareket eden eksi yüklü iyonlar ile negatif elektroda (katot) doğru hareket eden artı yüklü iyonlardır. Bu atomlardan bir veya birden fazla elektron ayrılarak katodu belli bir enerjiyle bombardıman ederler. Bu enerjinin de bir kısmı ısıya çevrilir. Böylece katodun sıcaklığı yükselir. Kalan kısmı ise katot yüzeyinden gelen ikincil elektrotların yer değişimi için kullanılır [32].

Plazma iyon nitrürleme işlemi diğer nitrürleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında; difüzyon tabakası, noktasal yük ve darbelere karşı daha fazla direnç ve daha yüksek sertliğe sahip olur. Bunun yanı sıra nitrürlenmiş yüzeyler yüksek aşınma dirençlerine sahiptirler. Bu özelliklerinin yanı sıra oluşan bileşik tabakası çok daha incedir ve bu bileşenler herhangi bir ince tesviye veya temizliğe gerek duymadan doğrudan kullanılabilir. Plazma iyon nitrürleme demir malzemelerden ve karbonlu çeliklerden yüksek alaşımlı, örneğin paslanmaz çelikler ve takım çeliği gibi çeliklere kadar uygulanabilen bir prosestir [32].

Birçok ülkede yaygın kullanılan bu nitrürleme yöntemi, pompalar, hidrolik makine parçaları, hadde ve kuvvet taşıma dişlileri, motor, otomotiv endüstrisi, sıcak ve soğuk iş takım endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır [32, 46].

3.3. Nitrürleme İşlemi Sonrası Oluşan Nitrür Tabakaları

Nitrürleme işleminde, azot konsantrasyonuna, alaşım elementlerine ve sıcaklığa bağlı olarak, yüzeyden iç bölgeye doğru farklı difüzyon bölgeleri ve farklı tabakalar (zon) oluşmaktadır [32]. 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 yayınması bakımından beyaz (bileşik) tabaka ve yayınma (difüzyon) tabakası olarak ikiye ayrılır [42]. Şekil 3.3'te nitrürlenmiş çeliğin yüzeyinde oluşan tabaka yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Bu tabakalar aşağıda kısaca açıklanmıştır.



Şekil 3.3. Nitrür tabakasının şematik gösterimi [41]

3.3.1. Bileşik zonu (Beyaz tabaka)

Nitalle dağlanamadığından beyaz tabaka olarak da adlandırılan bu tabaka, yüzeydeki azot konsantrasyonuna bağlı olarak γ -Fe₄N yada γ -Fe₄N+ ϵ nitrürlerden oluşur. Başlangıç olarak, yüzeyde oluşan γ -Fe₄N ile açığa çıkarılırken artan N konsantrasyonlarında veya uzun süreli nitrürlemeler de, yüzeyde ϵ -nitrürlerin oluşmasından dolayı altta kaldığı için tespit edilememektedir. ϵ -nitrürleri; kimyasal çözündürme veya polisajla kaldırılarak ϵ -nitrürlerini tespit etmek mümkündür. Ayrıca farklı dağlama reaktifleri uygulayarak da bu tabakaları görmek mümkündür. Ticari amaçlı kaplamalara 7-20 µm kalınlık beyaz tabakaların elde edilmesi istenmektedir. Ayrıca bu tabaka yağlayıcı özelliğe sahip olduğundan malzemelerde sürtünme katsayısını da azaltır [32].

Bileşik tabaka ya da beyaz tabaka da denen bu tabaka genelde çok sert ve kırılgandır. Bileşik tabakanın yapısı ve kalınlığı nitrürleme ortamından etkilenir. Yüksek sıcaklıklar ve uzun süreler bileşik tabaka büyümesini arttırır [32, 48].

3.3.2. Difüzyon zonu

Bileşik zonun altında bulunan ve azot içeriğinden oluşan difüzyon tabakasıdır. Miktarı ancak işlem sıcaklığında ki çözünürlük ile belirlenebilir. Yapılan işlemden sonra sıcaklık hızla azaltılırsa azotça aşırı doymuş bir difüzyon bölgesi oluşur. Yavaş soğutma ile çelik içindeki alaşım elementlerinin oranına bağlı olarak sert nitrürler oluşur [49]. Özellikle Ti, Al, Cr, Mo ve W gibi nitrür yapıcı alaşım elementleri, değişik sıcaklık aralıklarında metal nitrürler halinde çökelerek malzemenin tokluğunu artırmaktadır. Eğer çelik içerisinde bu gibi elementler yoksa Fe₂N, Fe₃N gibi nitrürler çökelmektedir [32].

Difüzyon tabakası azotun nitrür oluşturabilen elementlerle reaksiyona girerek oluşturduğu stabil nitrürlerden oluşur. Difüzyon tabakası malzemenin orijinal mikroyapısının katı çözeltili ve çökelme ile sertleşmiş hali olarak tanımlanabilir. Difüzyon tabakasının derinliği azot konsantrasyonuna, belli bir sıcaklıkta geçen süreye ve nitrürlenen parçanın kimyasal yapısına bağlıdır [50]. Şekil 3.4'te bileşik tabaka ve difüzyon tabakası görülmektedir [51].



Şekil 3.4. Çeliklerde nitrürleme sonucu oluşan bileşik ve nitrürleme tabakası [51]

3.3.3. Karbonca zengin zon

Azotun, karbona göre metallerle bileşik yapma eğilimi daha düşük olduğundan dolayı, difüzyon zonu bitiminde azotun atomik olarak varlığı ile sementit veya diğer karbürlerin çözünmesiyle oluşan reaksiyona göre metal nitrürler oluşturmaktadır. Böylece serbest kalan atomlar, kimyasal potansiyelleri daha düşük olan bölgelere yayınarak karbonca zengin zonlar oluştururlar [32].

3.4. Nitrürleme İçin Çelik Seçimi

Nitrürleme işlemi, ısıl işlem görmüş çeliklere, çok yüksek sertliklerde yüzey oluşturmak, aşınma, yorulma ve korozyona karşı direnç sağlamak amacıyla yapılır. Nitrürleme yapmak için seçilecek olan çelikler, karbürleme ve karbonitrürleme için seçilen çeliklerden farklı olarak, gerekli mukavemet düzeyine ulaşabilmek amacıyla daha yüksek karbon içerirler. Yapılan nitrürleme işlemiyle gerekli sertliğe ulaşabilmek içinse V, Al, Cr, Mo gibi alaşım elementleri gerekir [34]. Tablo 3.1'de nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelikler ve ulaşılan en düşük sertlik değerleri verilmektedir.

Nitrürleme İşleminin	En Düşük Sertlik Değerleri	
Uygulandığı Çelikler	Knoop (Kg/mm ²)	Rc
AISI 4131, AISI 4140, AISI 4150	450	45
AISI 4330, AISI 4330, AISI 8640	400	40
Nitralloy 135	1000	70+
AISI H11 Sıcak iş çeliği	1000	70+
AISI 430, AISI 466, Paslanmaz Çelik	1200	-

Tablo 3.1. Nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelikler ve ulaşılan en düşük sertlik değerleri

Nitrürleme işleminin yapılacağı çeliklerden en iyi sonuçları, su verilip temperlenmiş çelikler verir. Nitrürleme için seçilecek olan çelik ise tam martenzitli bir yapı oluşturulabilmelidir. Temperleme ise yalnızca istenilen değerleri oluşturacak sıcaklık ve sürede yapılmalıdır. En çok kullanılan nitrürlenmiş çelikler, aşınmaya karşı dirençli olanlardır ve en çok kullanılan çelik serisi ise AISI 8620 çelikleridir [32].

Nitrürleme işleminde, çelik seçiminde şu noktalara dikkat edilmelidir;

- Çeliğin içerdiği alaşım elementleri ve kimyasal bileşim,
- Yüksek bir temperleme sıcaklığına sahip olması,
- Çeliğin kullanım yeri ve ortam özelliklerine uygunluğu [38].

Ayrıca nitrürleme için genelde, doğrudan su verilip sertleştirilebilen çelikler seçilmelidir. Isıl işlem ise nitrürleme öncesi çeliğe uygulanarak, uygun yapının oluşması sağlanmalıdır. Yapılan nitrürleme işleminin çelik yüzeyinde etkili olabilmesi için, çeliğin alaşım düzeyinin yüksek olması gerekir. Bu nedenle de kullanılan çeliklerin, genellikle derin sertleşen çelikler olması ve bileşimlerden ötürü gövde de çekme, kesme, eğme ve burulma yükleri altında çalışabilecek yüksek mukavemet düzeyine ulaşabilmeleri gerekmektedir [38].

3.5. Nitrürleme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar

Nitrürleme işlemi yapılacak olan bir çeliğe, nitrürleme işleminden önce şu işlemler uygulanmalıdır;

- Nitrürlenecek parçalar, nitrürleme öncesi çok iyi temizlenmeli ve parça yüzeyinde her hangi bir toz ya da tufal olmamasına dikkat edilmelidir.
- 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 doğurabilir.
- Isıl işlem, 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.

- Yapılan ısıl işlem sonrasında çeliğe istenilen şekil verilmeli ve yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmelidir.

Nitrürleme esnasında nitrürlenecek alanlar saf nişadır filmiyle korunmalıdır. Bu film tabakası uygulanacak olan sıcaklık ile eriyerek, yüzey gerilimi nedeniyle yüzeyde kalır. Buda azotun çelik yüzeyine yayılmasına engel olur. Bu nedenle nişadırla oluşturulan film tabakasının azotun yayınımını engellemesi için 0,01 - 0,015 mm olması önerilir. Aksi takdirde eriyen nişadır, nitrürlenecek bölgelere yayılabilir. Buda nitrürleme işleminin oluşumunu engelleyebilir [32].

3.6. Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Nitrürleme yönteminin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Nitrürleme ile malzeme yüzeyi doğrudan sertleştirildiği için, işlem sonrası malzemeye tekrar tavlama, menevişleme ve sertleştirme yapma ihtiyacı yoktur.
- Nitrürlenmiş parçaların içyapısı tok, yüzeyi ise oldukça sert ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Ayrıca kayma kabiliyetleri de yüksektir.
- Nitrürlenmiş parçaların korozyona karşı dirençleri yüksektir.
- Nitrürleme ile oluşan tabaka kalınlıkları 500°C'ye kadar ısıtılsalar da özelliğini kaybetmeden aynen kalırlar.
- Nitrürleme sertliği uygulanmış makine elemanlarında, yüksek sıcaklık değerleri tatbik edilmediği için çekme ve büzülme olayları görülmez.
- Nitrürleme işlemi ile sertleştirilen çeliklerde, diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıklar uygulandığı için minimum düzeyde distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanır.

Nitrürleme yönteminin dezavantajı ise; yüksek yüzey zorlamalarının (yüklemelerin) sert tabakanın pullanıp dökülmesine yol açmasıdır. Bunu önlemek içinde malzeme yüzeyine yüksek zorlamalar yapılmamalıdır [32, 38, 52].

3.7. Nitrürleme İşleminin Kullanım Alanları

Makine parçalarından; her türlü tahrik dişlileri, krank milleri, biyel kolları eksantrik milleri, şanzuman ve vites dişlileri gibi hareketli ve güç iletiminin yapıldığı ortamlarda çalışan diğer parçaları ile plastik metal enjeksiyon kalıpları ile yapılan kalıplamalardan; sıvama baskı şekillendirme işlemlerinin yüzey sertleştirilmesinde nitrürleme yöntemi sıkça kullanılmakta ve her geçen gün kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Ayrıca çalışan parçaların; döndürme, burkulma, sürtünme, kaynak vb. ortamlarda mukavemetli olarak çalışması istendiğinden dolayı, temas eden yüzeyleri ile sürtünmeli çalışan yüzeylerin aşınma ile karşı karşıya olması nedeniyle sert tabakalı yüzeyler ile kaplanmış olması istenir. Bu şekilde çalışan yüzey ve sürtünerek ısınan kısımların aşınmalarını engellemek için nitrürleme yapılmalıdır [32, 52].

BÖLÜM 4. TERMO REAKTIF DİFÜZYON(TRD)

4.1. Giriş

Genellikle 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 biriktirme 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 hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır [53].

Termo Reaktif Difüzyon (TRD) yöntemi veya ilk adıyla Toyota Difüzyon (TD) yöntemi ilk olarak Toyota araştırma ve geliştirme laboratuarlarında geliştirilerek büyük otomotiv pres takımlarının yüzey sertliklerini ve aşınmaya karşı dirençlerini arttırmak amacıyla yüzey kaplama uygulamalarında kullanılmıştır [41, 53].

Termo-reaktif difüzyon prosesi, karbür, nitrür ve karbo-nitrür gibi sert ve aşınma direnci yüksek olan tabakaların, çelik malzemelerin yüzeyinde oluşturulduğu bir metottur. TRD prosesinde çelik altlık malzemede karbon ve azot vanadyum, niyobyum, tantalyum, krom, molibden veya tungsten gibi karbür veya nitrür oluşturucu elementlerle biriken bir tabaka oluşturmak için difüze olur. Difüze olan karbon ve azot biriken tabakada karbür ve nitrür oluşturucu elementlerle altlık malzeme yüzeyinde metalurjik olarak bağlanmış olan karbür ve nitrür kaplamaları yoğun bir şekilde oluşturacak şekilde reaksiyona girer [54, 55].

TRD tekniğinde diğer yüzey sertleştirme tekniklerinden farklı olarak, karbon veya azot katkı maddeleri yardımıyla altlık yüzeyine yayınarak sertleştirme gerçekleşir. Yine diğer yayınma tekniklerinden farklı olarak TRD tekniğinde altlık yüzeyinde kontrollü bir oluşum söz konusudur. Oluşan kaplama kalınlığı 5 ile 20 µm arasında değişmekte olup, kullanım alanları fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri ile aynıdır. Kaplama kalınlığı geleneksel CVD yöntemiyle karşılaştırıldığında, CVD kaplamalar genellikle 25 µm kalınlığın altındadır. Bu yönden bakıldığında TRD ile CVD kaplamalarda kalınlığının birbirine yakın olduğu söylenebilir [56].

4.2. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi Karakteristikleri

TRD metodunda sert karbür, nitrür ve karbo-nitrür kaplamalar çeliklere, tuz banyosunda veya akışkan yataklı fırınlarda uygulanabilmektedir. Tuz banyosuna daldırma tekniği ile karbür kaplamalar öncelikle Japonya'da gerçekleştirilmiştir. Toyota difüzyon (TD) kaplama ismi altında 1968 yılından bugüne endüstriyel olarak kullanılmaktadır. TD prosesinde vanadyum, niyobyum, titanyum veya krom gibi karbür oluşturucu elementlerinin ilavesiyle ergimiş boraks kullanılır. Bu yöntemde karbür oluşturucu elementlerin çeliğin bünyesinde bulunan karbonla birleşmesi ile alaşım karbürler oluşmaktadır. Tabakanın büyümesinin karbon difüzyonuna bağlı olması sebebiyle, ihtiyaç duyulan kaplama hızını sağlamak için proses 800°C'den 1250°C'ye kadar yüksek sıcaklılığı gerektirir 4 ile 7 µm karbür kaplama kalınlığını üretmek için banyo sıcaklığı ve çeliğin cinsine bağlı olarak 10 dakika ile 8 saat arasında işlem süresine ihtiyaç duyulabilmektedir. Kaplanmış çelikler soğutulduktan sonra, sertleştirme amacıyla tekrar ısıtılabilir veya banyo sıcaklığı östenitleme sıcaklığı seçilebilir ve kaplama işlemi sonrasında doğrudan su verme işlemi gerçekleştirilebilir. Tuz banyosunun sıcaklığı, çeliğin temperleme sıcaklığına düşürülebilir. Düşük sıcaklıklı banyo kullanımı karbo-nitrür kaplamalar için kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalar 550 - 600 °C sıcaklık aralığında vanadyum içeren klorür banyolarında, sertleştirilmiş ve nitrürlenmiş çeliklere uygulanmaktadır [56, 57].

Parçalar TRD prosesi işlemine tabi tutulmadan önce distorsiyonu minimuma indirmek ve TRD işlem süresini minimuma indirmek 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.

Çoğunlukla, yüksek sertlik, darbe dayanımı ve aşınma direnci TRD uygulamaları ile sağlanabilir. Bu işlem ile yüzeyde Ti-C ve Ti-C-N'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, cıvata, mil yatağı, kılavuz ve pim gibi birçok mühendislik parçalara da uygulanabilmektedir [58].

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.

Karbon ve azot içeren altlık malzeme, aktivatörler ile yüksek sıcaklıkta temas ettiği zaman, karbür ve nitrür oluşturucu 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 oluşturucu elementler ilave edilen tozlardan boraks içerisinde çözünürler.
- Yüzeyde karbür tabakası oluşacak şekilde karbür oluşturucu elementler altlık malzemeden gelen karbon ile birleşerek karbür tabakasını oluşturur.
- Karbür tabakası banyodan karbür oluşturucu element ve altlık malzemeden karbon geldiği sürece karbür oluşum reaksiyonu sürmekte ve tabaka büyümektedir.

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 [58].

4.3. Kullanılan Ortamlara Göre Termoreaktif Difüzyon Teknikleri

TRD tekniği çeliklere değişik ortamlarda uygulanabilmektedir. Kullanılan ortamlara göre yöntemin adı değişmektedir. Bunlar:

- Tuz banyosu
- Akışkan yatak ve
- Kutu sementasyon teknikleridir.

4.3.1. Tuz banyosu yöntemi

Tuz banyosu yönteminde ilk olarak çelik parçalar çarpılmayı azaltmak ve işlem süresini kısaltmak amacıyla 500 ile 700°C arası sıcaklıklara ısıtılır. Daha sonrasında bir elektrikli tuz banyosunda veya gaz ısıtmalı fırında ergimiş boraks (Na₂B₄O₇ veya Na₂O•2B₂O₃), uygun karbür veya nitrür yapıcı element ve bor karbür, alüminyum gibi indirgeyici katkılar eklenerek 850 ile 1050°C arasında 0,5 ile 10 saat süreyle

işlem yapılır. Banyo sıcaklığı seçilirken altlık olarak seçilen malzemenin sertleşme sıcaklığına uygunluğu göz önüne alınır. Tutma süresinin belirlenmesinde yüzeyde istenilen kaplama kalınlığı ve altlık malzemenin türü önemlidir. Karbür veya nitrür yapıcı elementin ilavesinde ferro-alaşım tozları veya bu elementlerin oksitleri kullanılabilmektedir. Örneğin, vanadyum için ferro-vanadyum veya V₂O₅ kullanılabilmektedir. Karbür veya nitrürlerin oluşumunda; titanyum, vanadyum, krom, molibden, niyobyum, volfram gibi elementler ergimiş boraks banyosunda çözünür, altlık malzemedeki karbon veya azot da altlık malzemeden kaplama tabakasına yayınarak 2 ile 20 µm kalınlığında kaplama elde edilmis olur. Kaplama işlemi sonrası malzemelerde boyutsal kararlılık elde edilmesi ve çarpılmaların önlenmesi amacıyla hava, su veya yağda soğutma ve 150 ile 200°C veya 500 ile 600°C sıcaklıklar arasında tek veya iki kademede menevişleme yapılır. Yüksek hız çelikleri ve diğer bazı çeliklerin ostenitleme sıcaklığı 1050°C üzerindedir. TRD işlemi sonrası malzemelerin tam sertlik değerlerinin elde edilmesi için ısıl işlemleri, koruyucu atmosfer, vakum, koruyucu tuz ve benzeri ortamlarda yapılabilir. Düşük sıcaklıklarda TRD işlemi, önceden nitrasyon yapılmış çelikler için nitrasyon veya karbonitrasyon sıcaklıklarındaki düsük banyo sıcaklıklarında da uygulanabilmektedir [59].

Tuz banyosu yönteminin avantajları aşağıda belirtildiği gibidir:

- Basit aletler, işlem kolaylığı, karbür ve nitrür yapıcı elementlerde kolay değişim ve koruyucu atmosfer gerektirmemesi,
- Küçük boyutta numuneler için kısa daldırma sürelerinde (<1 dakika) kaplama yapılabilmesi,
- Banyodan alınma sonrası tüm parça kesitinde sertleştirmeye olanak sağlaması,
- Yorulma dayanımı, ömrü ve toklukta değişme olmaksızın üstün yüzey sertliği (1200 4000 HV) arası elde edilebilmesi,
- Abrasif, adhesif, titreşimli aşınmalara ve termal şoklara karşı üstün dayanım,
- Soğuk dövme esnasında yüzeyden kaplama kalkmasına karşı üstün dayanım,

- Kullanım esnasında, alüminyum gibi zorlu parçalar da dâhil olmak üzere üstün kullanım ömrü,
- 800°C sıcaklığa kadar daha iyi korozyon ve oksidasyon direnci,
- Ergimiş alüminyum ortamında üstün dayanım,
- Parçalarda ince tabaka, pullanma bulunmaması,
- D2 çelik altlık yüzeyine yapılan V-C ve Ti-C kaplamalarda yüzeyde basma gerilmesinde gelişim,
- Elde edilen kaplamanın bakır veya paslanmaz çelikle kaplanabilmesi, termal sprey işlemi uygulanabilmesi veya folyo ile sarılabilmesine olanak sağlaması,
- İşlem sonunda uygulama yapılan ortamda karbür veya nitrür tabakası oluşumu olmaması,
- Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri ile aynı uygulama alanlarında kullanılabilmesi,
- Uzun banyo ömrü,
- Düşük işlem maliyetidir.

Yöntemin dezavantajları ise şunlardır: İşlemin yüksek sıcaklıkta yapılması sebebiyle, özellikle büyük ve karmaşık şekilli parçalar için, çarpılma riskinin yüksek olmasıdır. Ancak işlemin dikkatli biçimde yapılması, uygun altlık malzeme seçimi, TRD işlemi öncesinde ve sonrasında çarpılmayı önleyici işlemler yapılarak bu risk azaltılabilir.

Uygulama alanı olarak; PVD ve CVD yöntemlerinin endüstriyel uygulamaları sınırlı olmasına karşın, TRD yöntemi makine imalat, otomobil ve pompa parçalarına 10 kat başarıyla uygulanabilmektedir (imalat çeliklerinden yapılan parçalara)[59].

4.3.2. Akışkan yatak yöntem

Akışkan yatakta TRD yönteminde temiz yüzeyli karbon içeren malzeme, alümina (-80 mesh), karbür/nitrür yapıcı madde olarak ferro-alaşım tozları (100 - 200 mesh) ve aktivatör olarak NH₄Cl kullanılır. Bu malzemeler 1073 ile 1300K arası akışkanlığın
olduğu sıcaklıkta tutularak işlem yapılır. Burada tabandan beslenen hava inert gaz ile akışkan ortamı sağlamaktadır. Daha sonrasında altlık malzemenin sertleştirilmesi için gerekli sertleştirme teknikleri uygulanır [59].

Akışkan yatak yöntemi, CVD ve tuz banyosu TRD yöntemleri ile üretilen sert kaplamalara göre daha iyi aşınma özellikleri, daha iyi adhezif özellikler ve daha iyi korozyon direnci gösterir. Klasik yüzey kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında daha ucuz, temiz ve basit bir yöntemdir. Ön ısıtmadan menevişleme kademesine kadar bu yöntem otomasyona uygundur.

Bu yöntem makine takımları ve basınçlı döküm kalıpları, metal şekillendirme zımbalarında kullanılan çeşitli parçaların üretiminde kullanılabilmektedir [59].

4.3.3. Kutu sementasyon yöntemi

Kutu sementasyon ile yayınma yöntemi düşük karbon oranına sahip çeliklerin yüzeyine bir karbon kaynağı vasıtasıyla karbon yayındırma işlemini kapsayan yöntemdir. En eski kutu sementasyon yönteminde levhaların kaynaklanmasıyla elde edilmiş kutular kullanılmıştır. Bu kutular içerisinde yüksek sıcaklıkta baryum karbonat gibi ilaveler ile karbon kaynağı aktive edilerek CO gazı elde edilir. Daha sonra gaz halindeki CO'deki karbon atomik hale gelerek kaplanmak istenilen malzemenin yüzeyine yayınır. Kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama, silisyumlama, kromlama ve borlama işlemleri de yapılabilmektedir.

Kutu sementasyon yöntemi difüzyonel kaplamalar elde edilmesi amacıyla belirli bir sıcaklık aralığında 900 – 1150 °C ve genellikle 2 - 16 saat sürede buhar fazında, kapalı veya havalandırmalı bir kutu içerisinde yapılmaktadır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu tozları içinde olmaktadır. Ayrıca firin dışında soğutma şeklinde yapılan çalışmalar da mevcuttur.

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

Bunlar:

- Kaplanacak altlık malzeme
- Yüzeye biriktirilmek istenen element kaynağı master alaşım (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 Al₂O₃ veya SiO₂),
- Biriktirilecek metal elementini buhar fazına taşıyacak olan bir aktivatör (genellikle NH₄Cl veya NaF) şeklinde sıralanabilir [59].

Master alaşımı, aktivatör ve dolgu malzemesi karıştırılır ve hazırlanan karışımın içerisine parça gömülür. Karışımın ısıtılmasıyla aktivatör tepkimeye girer ve metal halojenürlerini içeren bir aktif gaz ortamı oluşturur. Oluşan halojenürden altlık malzeme yüzeyine kaplanmak istenilen metal yayınarak kaplama elde edilir.

Kutu sementasyonu, metalurji 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 [59].

Bu prosesin başlıca avantajları şunlardır:

- Pahalı bir altyapıya ihtiyaç yoktur, özellikle küçük parçalar için çok ekonomik altyapılar bile yeterlidir,
- Yüzey stabilitesini 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 vb. geniş bir malzeme grubuna başarıyla uygulanabilir.
- Kaplama bileşimi ve mikroyapısı itinalı yapılan ön hazırlıklar neticesinde nispeten rahat kontrol edilebilir.

Prosesin dezavantajları ise şunlardır; işlem 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. Bu yöntem kullanılarak yapılan işlemler aşağıda sıralanmıştır [59].

4.4. Kaplama Özelliklerini Etkileyen İşlem Parametreleri

TRD yöntemi gibi termokimyasal difüzyon yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin en uygun çözümleri, parametrelerin birbirine göre ayarlanması deneysel çalışmalar sonucu olmaktadır. Bu parametreler aşağıda sıralanmışlardır:

4.4.1. Kullanılan altlık malzemeler

TRD prosesinde karbon içeren birçok malzeme altlık malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Çelikler, dökme demirler, kobalt alaşımlar, sementit karbürler, karbür ve metal esaslı sermetler, karbür seramikler ve karbon, karbür kaplamalarda altlık malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbon seviyesi düşük olan demir ve nikel alaşımları önce sementasyon işlemine sonra karbür kaplama işlemine tabi tutulabilmektedir. Karbo-nitrür kaplamalar öncelikle nitrürlenen çeliklere uygulanabilmektedir. Nitrür kaplamalar, nitrür seramiklere uygulanabilmektedir [60].

Proseste kullanılan altlığın karbon içeriğine bağlı olarak, düşük karbon miktarında metalik tabakalar (alüminyum, krom, titanyum, silisyum), yüksek karbon içeriğinde ise kullanılan ferro alaşımın cinsine bağlı olarak da seramik esaslı tabakalar (krom karbür, titanyum karbür, vanadyum karbür vb.) elde edilir.

4.4.2. Ferro alaşımların etkisi

Bu proseste verici olarak genellikle bulunması kolay ve ucuz olan ferro alaşımlar kullanılmaktadır. Ferro alaşımların mümkün olan en yüksek tenöre sahip olanları seçilir. Ayrıca ferro alaşımlara nazaran daha pahalı fakat saflığı yüksek metal tozları ile çalışmak da mümkündür [56].

4.4.3. Aktivatör cinsi

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 sağlanmış olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür tuzları (NaF, -CI, -Br. -I; MgF, -CI, -Br, -I; NH4F, -CI, -Br, -I) kullanılır. Aktivatör seçiminde, kullanılan altlık malzemesinin cinsi ve aktif gaz ortamını oluşturacak ferro alaşım elementinin kısmi basıncı rol oynar.

Buna göre aktivatör yaklaşık 580°C'de ve işlem süresinin ilk 15 dakikasında parçalanmaktadır. Parçalanma sırasında meydana gelen gazlar bir tahliye borusuyla dışarı verilmektedir [56].

4.4.4. İşlem kutusunun tasarımı ve karışımda numune pozisyonu

Kutu sementasyonunda toz bileşimi, altlığın kimyasal bileşimi, difüzyon sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri yanında, numunenin karışıma gömülme şekli ve pozisyonu da önemlidir. Proses geleneksel bir kutu içerisinde gerçekleştirildiği için, oksijen girişine karşı kutu sızdırmazlığının çok iyi bir şekilde sağlanması önemlidir. Kutu karışımı içerisinde bulunan veya dışarıdan içeriye giren oksijen, demir esaslı numuneler üzerinde bölgesel oksitlenmeler meydana getirir. Bu şekilde kısmi oksitlenmiş yüzeyler üzerinde herhangi bir kaplama tabakası ya oluşmaz ya da yeterli adhezyon göstermeksizin oluşabilir. Kutu sızdırmazlığının sağlanabilmesi için çeşitli kutu tasarımları geliştirilmiştir. Kaplama kutusunun iç içe iki kutudan oluşturulması, dıştaki kutunun demir talaşı veya odun kömürü ile doldurulması basarılı kutu tasarımlarıdır. Dış kutudaki demir talaşı veya odun kömürü işlemin 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 [59].

4.4.5. Karışım tozlarının tane boyutunun etkisi

Karışımdaki tane boyutu ve dağılımı yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kaplama işlemiyle direkt ilgilidir. Toz tane boyutunun çok küçük olması durumunda metal tozlarının birbiri ile sinterlenmesi 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 < d < 60 µm olduğunu göstermektedir [59].

4.4.6. Kaplama/difüzyon sıcaklığı ve süresi

Difüzyonel kaplama işlemleri, sızdırmaz bir kutu içerisinde 900 – 1250 °C'ye çıkabilen bir fırında 2 ile 25 saat süre ile uygulanır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve kaplama kalınlığına bağlı olarak değişebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu ve karışım içerisinde olmaktadır. Ayrıca fırın dışında yapılan soğutma ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [59].

4.5. Termo Reaktif Difüzyon Uygulanmış Malzemelerin Özellikleri

4.5.1. Sertlik

Şekil 4.1'de çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilmiş sert kaplamalara ait sertlik değerleri verilmiştir. TRD işlemi ile krom karbür kaplanmış olan malzeme yüzeyinde 1000 ile 2000 HV arası sertlik ölçülmüştür [61].



Şekil 4.1. Çeşitli kaplama teknikleri ile elde edilen sert kaplamalara ait sertlik değerleri [61]

4.5.2. Aşınma dayanımı

İşlem sonucu elde edilen kaplamalar; çelik, demir dışı alaşımlar, plastikler ve kauçuk karşısında üstün aşınma dayanımı göstermektedir. Şekil 4.2'de sertleştirilmiş ve menevişlenmiş, kromlanmış ve TRD ile vanadyum karbür kaplanmış takım çeliği kalıpların zımba olarak orta karbonlu çeliklerin şekillendirilmesinde kullanılmasındaki aşınma dayanımları verilmiştir. Sertleştirilip menevişlenen parçada ciddiye alınabilecek aşınma kayıpları varken TRD işlemi yapılmış parçalarda aşınma oranı oldukça düşüktür [61].



Şekil 4.2. Islah edilmiş, kromlanmış ve trd işlemi yapılmış üç farklı zımba için aşınma miktarı-darbe sayısı grafiği [61]

4.5.3. Darbe dayanımı

İzod darbe deneyine göre, TRD yapılmış çeliklerin, ıslah edilmiş çelikler ve altlık malzemelerin değerleri birbirine yakındır. Ancak yüksek darbe dayanımı olan bir altlık malzeme seçilmesi durumunda TRD işlemi sonrası kırma ve çentik açma işlemleri daha etkili hale gelir [61].

4.5.4. Korozyon ve oksidasyon dayanımı

TRD yapılmış çelikler %36 hidroklorik asit (HCl) içeren çözeltiye daldırıldığında korozyona uğramamışlardır. Şekil 4.3'te HCl içerisinde, TRD yapılmış, kaplamasız, PVD, CVD ve kromlama işlemi yapılmış malzemelere ait ağırlık kaybı değerleri görülmektedir. Oksidasyon dayanımı istendiğinde krom karbür kaplamalar tercih edilir. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere, krom karbür kaplamalar oksidasyona 900°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır [61].



Şekil 4.3. Oksidasyon deneyi sonucu kazanılan ağırlıkların karşılaştırılması, altlık malzeme AISI D2, süre 40 saat [61]

4.5.5. Yüzeyden tabaka kalkmasına karşı dayanım

Kaplamalardan farklı olarak, TRD ile elde edilen katmanın yüzeyden kalkması oldukça zordur. Biriktirilmiş veya mekanik bağlarla bağlı kaplamalara göre difüzyonal bağlar altlık malzemeye metalurjik bağlar ile bağlıdır. Deneylerde kaplama bulunan yüzeylerde aynı noktaya sivri uçlu bir çekiçle vurulmuştur. Kromlanmış yüzeyde vurulmaya başladıktan kısa bir sonra çatlaklar oluşmaya başlamış ve 50000. vuruşta kaplama yüzeyden kalkmıştır. PVD ve CVD yöntemleri ile biriktirilmiş Ti-C kaplamalara aynı işlem uygulandığında 50000. vuruşta çatlaklar oluşmaya başlamış ve 100000. vuruşta tabaka kalkmıştır. TRD ile elde edilmiş V-C kaplamada ise 200000. vuruş sonunda ne bir çatlama ne de bir kalkma görülmüştür [61].

4.6. TRD Yönteminin Üstünlükleri

TRD yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- Basit donanım
- Kolay operasyon
- Seçici karbür kaplama
- Düşük maliyet
- Girintili çıkıntılı bölgelerde üniform kaplama
- Uzun banyo ömrü
- Malzemeye yapışan tozun kolay temizlenmesi
- Koruyucu atmosfer gerektirmemesi
- Kolay su verebilme (göbek sertliği)
- Atık ve zehirli gaz olmaması, çevreye zarar vermemesi
- Kalıp ömrünün artması
- Kalıp parlatılmasında kullanılan işçilikten tasarruf
- Yağlayıcıdan tasarruf (veya hiç yağlayıcı kullanılmadan)
- Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması
- Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma [56, 61].

4.7. TRD Yönteminin Uygulama Alanları

Termo-reaktif difüzyon prosesi aşağıdaki takım ve kalıp parçalarının imalatında kullanılmaktadır:

- Metal saclar,
- Soğuk şekillendirme kalıpları,
- Sıcak şekillendirme kalıpları,
- Toz metalurjisi parçaları,
- Cam,
- Kumaş,
- Pompa parçaları,
- Makine parçaları
- Motor parçaları,
- Tel ve boru çekme parçaları.

TRD için en iyi uygulamalar yüksek aşınma ve kazıma problemlerine sahip takımlardır. Bu durumda olan takımlara örnekler Tablo 4.1'de görüldüğü gibi çoğu şekillendirme ve kesme takımları, kalıp bileşenleridir. Yumuşak çelik, HSS, kaplanmış çelikler, paslanmaz çelik, demir dışı metaller, şekillendirme kalıplarında kullanılabilir.

Altlık malzemenin sertliği bazı uygulamalar için normal değerlere yakın veya daha düşük olabilmektedir. Takımların öğünmesi veya kırılma problemlerinin olması durumunda düşük altlık malzeme sertliği, tokluğu arttırıcı etkisi sebebi ile kullanılmaktadır. Sert karbür kaplamalar, yüzeysel aşınma direnci sağlamaktadır. Sertleştirme işlemine uğratılmadan, yüksek hız takım çelikleri altlık malzeme tokluğuna ihtiyaç duyulması durumunda kullanılabilmektedir.

Ekstrüzyon kalıpları ve soğuk dövme kalıpları gibi yüksek seviyelerde yüzey basınçlarının olduğu uygulamalarda karbür tabakaları sert altlık malzemelerle desteklenmektedir. Yüksek hız takım çelikleri öncelikle TRD ile sertleştirilmelidir.

Bazı tozlaştırılmış kobalt içeren yüksek hız takım çelikleri maksimum TRD proses sıcaklıklarında (1050°C) 60 - 65 HRC sertliği elde etmek amacıyla işleme tabi tutulabilmektedir.

TRD işleminde en yüksek altlık sertliği veren malzeme sinter karbürlerdir. Bu parçalarda yüksek aşınma dayanımı yanı sıra korozyon dayanımı da istenmektedir:

Yüksek performanslı makinelerde kullanılan parçalar: Yarış motosikletleri ve otomobiller için makaralı rulman zincirleri, yüksek hızda çalışan burçlar, yüksek basınç altında çalışan dalgıç pompalar [61].

Olumsuz veya korozif ortam şartlarında çalışan parçalar: Kanatlı pompa kanatları, korozif sıvı atomizerleri, aşındırıcı tanecik içeren sıvıların taşınmasında kullanılan parçalar, cam şekillendirmede kullanılan bağlantı elemanları ve otomobillerin egzoz gazına maruz kalan parçaları.

Yukarıda bahsi geçen parçaların imalatında genellikle alaşımsız karbonlu çelikler grubundan AISI 10xx serisi ve düşük alaşımlı çelikler grubundan AISI 41xx grubu çelikler kullanılmaktadır. Düşük karbonlu çeliklerin karbürizasyonu TRD yöntemi ile yapılabilmektedir. Altlık malzemenin sertleştirilmesi TRD işlemi sonrası hızlı soğutma veya TRD işlemi sonrası tekrar ıslah işlemi yapılarak olabilmektedir [61].

Uygulama	Takım Elemanı					
Sac Metal İşleme	Çekme kalıpları, eğme kalıpları, delme zımbaları,					
	şekillendirme merdaneleri, kabartma zimbalari, darplama					
	zimbalari, siyirma zimbalari, bağlanti merdaneleri, kesme					
	biçakları, sıyırıcı kavuz pinleri ve kılavuzları, tutucu dikiler					
	vb.					
Boru Imalati	Çekme kalıpları, sıkıştırma merdaneleri, kaba ezme					
	merdaneleri, tahriksiz merdaneler, kilavuz merdaneler vb					
Boru Işleme	Eğme kalıpları, basınçlı kalıplar, malafalar, genişletme					
	zımbaları, radyal dövme kalıpları, kesme bıçakları, besleme					
<u> </u>	kılavuzları vb					
Tel Imalatı	Çekme kalıpları, doğrultma merdanesi, tufal kaldırma					
	merdaneleri, besleme merdaneleri, kesme bıçakları.					
Tel Işlem	Eğme kalıpları, kılavuz plakaları, kılavuz merdaneleri, kesme					
	bıçakları.					
Soğuk ve Ilık Dövme	Ekstrüzyon kalıp ve zımbaları, çekme kalıpları, şişirme kalıp					
	ve zımbaları, darplama kalıp ve zımbaları, haddeleme					
	kalıpları, masura merdaneleri vb.					
Sıcak Dövme	Pres-dövme kalıpları, haddeleme kalıpları, şişirme kalıpları,					
	döner tokaçlama kalıpları, kapalı dövme kalıpları vb.					
Döküm	Gravite döküm maça pimleri, basınçlı döküm maça pimleri,					
(Alüminyum, Çinko vb.)	kovanlar vb					
Kauçuk Şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, ekstrüzyon kalıpları, ekstrüzyon					
	vidaları, torpidolar, silindirik kovanlar, pistonlar, nozullar vb.					
Plastik şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, enjektör vidaları, kovanlar, pistonlar,					
	silindirler, nozullar, geçiş yerleri vb.					
Cam şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, dalgıçlar, üfleme memeleri, makine					
	parçaları vb.					
Toz Sıkıştırma	Şekillendirme kalıpları, maça çubukları, ekstrüzyon kalıpları,					
	vidalar vb.					
Kesme ve Öğütme	Kesme takımları, kesme bıçakları, matkaplar, takımlar,					
-	gösterge pinleri, takım tutucular, klavuz levhalar vb.					

Tablo 4.1. TRD yöntemi ile üretilmiş takım elemanlarının kullanım alanları [61]

BÖLÜM 5. Cr-N ve Ti-N ESASLI KAPLAMALAR

5.1. Giriş

Bu bölümde çeşitli çelik yüzeylerinde meydana gelen titanyum nitrür, krom nitrür ve krom nitrür- 3lü bileşikler ($Cr_{1-x}Ti_xN_y$, $Cr_{1-x}Nb_xN_y$, $Cr_{1-x}V_xN_y$, $Cr_{1-x}Mo_xN_y$) difüzyon tabakasının nasıl meydana geldiği, üstün özellikleri ve uygulama alanlarında üreticiye ve tüketiciye kazandırdığı faydalar ve ekonomik durumlar sunulmaktadır.

Krom nitrür ve üçlü bileşikler kaplama erimiş tuz banyolarında meydana getirilmektedir, bu proses TD kaplama prosesi olarak bilinmektedir. TD prosesi kullanılarak kaplanmış çeşitli kalıp yüzeyleri çok yüksek sertliğe ve üstün özelliklere ulaşmaktadır, bu sayede kalıp performanslarının artırılması ile ömürlerinde müthiş artışlar görülmektedir, kalıp ömürlerinin artışı ile de ekonomik açıdan kazanç sağlanmaktadır.

TD prosesi ile çelik yüzeylerinde meydana gelen krom nitrür, altlık malzemeye son derece yoğun ve kusursuz bir şekilde bağlanmaktadır. Yüzeyde aşırı sertlik değerleri elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen kaplamalar diger bütün kaplama türlerine göre üstünlük göstermektedirler. Böylece krom nitrür ve üçlü bileşik kaplamalar; yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon direnci, yüksek oksidasyon direnci ve yüksek yüzey sertliği sağlamaktadırlar [62].

5.2. Krom Nitrür Kaplamalar

Cr-N ve üçlü bileşikleri (Ti, Nb, V) kaplamaların sertlikleri oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek kimyasal direnci sayesinde çalıştığı metallere yapışmaz, antikoroziftir. Diğer kaplamalara göre kalınlığı daha fazladır. Cr-N kaplama, bakır ve alüminyum alaşımları gibi malzemelerin işlenmesinde son derece uygundur.

Ayrıca, sıvama, kalıpları, alüminyum enjeksiyon kalıpları ve plastik enjeksiyon uygulamalarında yüksek performansı ile dikkat çeker. TRD metodu kaplama ile Cr-N için özellikler Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

Özellikler	Cr-N
Renk	Gümüş
Sertlik (HV)	2000 - 2600
Kalınlık (µm)	3 - 12
Kaplama ısısı (°C)	9000 - 1100
Sürtünme katsayısı (µ)	0,20 - 0,50
Termal oksidasyon derecesi (°C)	700 - 750
Yüzey pürüzlülüğü (Ra, µm)	0,1 - 0,3

Tablo 5.1. Cr-N kaplamaların özellikleri

Uygulama alanları: Tornalama, freze, delme, broş, zımba, sıvama kalıpları, alüminyum enjeksiyon kalıpları, plastik enjeksiyon vb. Cr-N kaplamalar zamanla Ti-N kaplamaların yerini almaktadır. Tablo 5.2'de Cr-N ve Ti-N ün bazı özellikleri karşılaştırılmalı olarak görülmektedir.

Özellikler	Ti-N	Cr-N
Renk	Altın renkli	Gümüş/metal
Sertlik HV _{0.05}	>2400	2000
Maksimum sıcaklık (°C)	500	600
Maksimum tabaka kalınlığı (µm)	3	15
Sürtünme katsayısı (µ)	0,4	0,3
Yoğunluk (g.cm ⁻³)	5,2	6,1
Abrazif aşınmaya direnç	++	++
Adhezif aşınmaya direnç	++	++
Tribolojik aşınmaya direnç	++	++
Korozyona karşı direnç	+	++

Tablo 5.2. Ti-N ve Cr-N'ün bazı özelliklerinin karşılaştırılması

5.2.1. Krom nitrür kaplamanın aşınma direnci

Çesitli yüzey işlemleri tatbik edilmiş malzemelerin aşınma sonucunda meydana gelen aşınma hasarları kıyaslamalı olarak Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Krom nitrür kaplamanın aşınma direnci oldukça yüksektir, kalıpların aşınma ömürlerinin arttırılmasında kullanılmaktadır [62].



Şekil 5.1. Çelik sac testinde aşınma ve sürünme karşılaştırılmalı kesit alanları [62]

Alternatif gerilmeli uygulamalarda çeliklerin yorulma dirençleri ana metalde bulunan çekme kalıntı gerilmeleri sebebi ile oldukça sık bozulmaktadır. Kalıntı gerilmeler ana metalde çatlakların oluşmasında çekirdek oluşturur. Problem TRD prosesi ile çözülebilir ve gerek duyulursa, çekme gerilmesini azaltmak için TRD işlemi sonrası su verilir [53]. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi tokluk genellikle prosesle etkilenmez.



Şekil 5.2. Dinamik eğme tokluk testinde kıyaslamalı olarak absorbe edilen enerji [53]

5.2.2. Krom nitrür kaplamaların uygulama alanları

Cr-N (krom nitrür), kalıplarda düşük sürtünme katsayısı ve de kimyasal olarak karşısında çalıştığı malzeme ile etkileşime girmemesi sebebi ile sarma sıvama gibi sorunların önüne geçen yüksek sertliği sebebi ile çizilmelerin önüne geçen kaplama çeşididir. Geleneksel olarak kullanılan sert krom kaplamadan çok daha sert ve de çok daha iyi tutunması ile sert krom ve benzeri kaplamalarda görülen dökülme gibi sorunlar yaşanmaz.

Krom nitrür, metal şekillendirmede de çok aranan bir kaplamadır. Özellikle sıvama kalıpları, metal ve plastik enjeksiyon kalıpları ve plastik kalıplarında çok iyi sonuçlar alınmaktadır. Sıvama kalıpları, plastik - metal enjeksiyon kalıpları, maçaları, kağıt kesme bıçakları gibi pek çok yerde kullanılabilir. Yaklaşık sertliği 2500 Mikro-Vickers olan bu kaplama en düşük sürtünme katsayısına sahip kaplamadır.

Krom nitrür kaplama üstün özellikleri nedeniyle tercih edilir. Krom nitrür kaplama, geleneksel sert krom kaplamadan 2 - 3 kat daha serttir. Krom nitrürün diğer özellikleri olan düşük sürtünme katsayısı ve düşük kalıcı stres seviyeleri bir araya

gelince, yüzeylerde her türlü aşındırıcı etkiye karşı koruma sağlamış olur. Cr-N kaplamaların özellikleri;

- Düşük gerilim
- İyi yapışma
- Yüksek aşınma direnci
- Düşük sürtünme katsayısı
- Yüksek ısı kararlılığı

5.3. Titanyum Nitrür Kaplamalar

Titanyum nitrür kaplamalar, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençlerinden dolayı metal işleme takımlarının ve makine parçalarının kullanım ömürlerini uzatmak amacıyla kullanılmaktadır [63].

Aşağıda bu kaplamalara örnek olarak AISI 1020 çeliği üzerine uygulanmış Ti-N kaplama tabakası Şekil 5.3'te net olarak gözlenebilmektedir.



Şekil 5.3. AISI 1020 çeliği üzerine uygulanmış Ti-N kaplama tabakası [64]

5.3.1. Titanyum nitrür kaplamaların özellikleri

Yüksek sertliği (2400 – 3000 HV) ve ısı geçirgenliğinin düşük olması nedeniyle talaşın takıma ısı transferini engeller ve takımın ısınarak yumuşamasını önler. Krater

oluşumunu ve serbest yüzey aşınmasını minimuma indirir. Bu sebepten dolayı kesme ve ilerleme hızları %20 kadar arttırılabilir. Kimyasal stabilitesi yüksek bir malzeme olduğundan iş parçasına yapışmaz, kayganlık özellikleri yüksektir. Kesme anında uç birikimlerinin büyümesini engelleyerek iş parçası yüzeyinin temiz çıkmasını sağlar.

Sürtünme katsayısı düşük olduğu için kesme sürtünme kuvvetleri azalır ve buna bağlı olarak takımın ısınmasını önler ve plastik deformasyonu geciktirir (kaplama yüzeyi düzgün ise).

Kimyasal reaksiyonlara girmediği için iş parçasının çalışma yüzeyleri daha uzun süre aktif kalır. Özellikle paslanmaz çelik iş parçalarında, takımdan iş parçasına demir transferi olmadığı için paslanmayı önler. Kaplama yüzeyi mükemmel yapıştığından, sıvama kenarlarında ve kesici kenarlarda kaplama dökülmesi olmaz. Yüksek tonajlı preslerde dahi yüzeyden dökülmez. Kalınlığı genel olarak $1 - 5 \mu m$ arasında olduğundan takımların toleranslarını değiştirmezler. Takım, kaplama sonrası ilave bir işlem gerektirmeden kullanılır.

İnce film olduklarından, ısıl genleşme katsayıları takımların ısıl genleşme katsayılarını alır. Bu nedenle ısıl genleşme ve eğilme ile takım yüzeyinden dökülmezler. Renkleri takımlardan farklı olması nedeniyle, takımın aşınma miktarı kolaylıkla görülebilir [65].

Aşağıda Tablo 5.3'te Ti-N'ün bazı özellikleri verilmiştir.

Özellikler	Ti-N
Renk	Altın sarısı
Oksidasyon sıcaklığı (°C)	450 - 500
Sertlik (HV)	2400 - 3000
Sürtünme katsayısı (µ)	0,65 - 0,70
Kalınlık (µm)	1 - 5
Young modül (GPa)	500 ± 100

Tablo 5.3. Ti-N'ün bazı özellikleri [41]

5.3.2. Ti-N kaplamaların korozyon direnci

Çelik yüzeyinde oluşturulan titanyum nitrür (Ti-N) tabakası ile korozyona karşı yüksek direnç sağlanır. Bu tabakalar seramik karakterli oldukları için asitlere, bazlara ve tuzlara karşı yüksek korozyon direncine sahiptirler. Malzeme yüzeyine uygulanan Ti-N kaplama işlemi sonrasında eğer yüzey parlatılırsa korozyon direnci daha fazla arttırılır.

Ancak bu parlatma esnasında yüzeyde oluşturulan tabakanın kaldırılmamasına dikkat edilmelidir. Eğer yüzeyde oluşturulan kaplama tabakası kaldırılırsa, malzemenin korozyon direnci düşer [66].

5.3.3. Ti-N kaplamaların sertliği

Difüzyon yöntemi ile elde edilmiş Ti-N tabakasının sertliği, altlık malzemesinin sertliğinden bağımsızdır. Ti tabakalarının sertlik değerleri 2400 – 3000 HV arasında değişim göstermektedir. Bu yöntem ile altlık malzemesinin sertliğine göre, çok daha yüksek düzeyde sertlik değerleri elde edilebilir. Titanyumun diğer elementlerle yaptığı ikili bileşenler de çok yüksek ve farklı sertlik değerlerine ulaşılabilinir [66].

5.3.4. Ti-N kaplamaların aşınma direnci

Abrasif aşınma direnci için çelik bileşenlerin sürtünmeye karşı aşınma dirençleri 4 -6 μm kalınlık aralığında yüzeylerine Ti-N kaplamayla dikkate değer derecede arttırılabilmektedir. Yüksek sertlik abrasif aşınma direncini geliştirmekte oldukça önemli bir parametredir.

Başlangıç yüzey pürüzlülüğü aşınma direncini etkiler. Öyle ki pürüzsüz yüzey daha az aşınır. Son zamanlarda ki araştırmalar çok katmanlı titanyum ve Ti-N kaplamalarda daha kalın kaplamaların daha tok ve daha yüksek abrasyon direncini sağladığını göstermiştir.

Kaplama / altlık sisteminin yük taşıma kapasitesi önemlidir. Orta derecede abrasif aşınma altında abrasif partiküllerle plastik oluşan yivlerin kesişmesinden bölgesel kopmalar ile ince kaplamalardan hasarın geliştiği bulunmuştur. Diğer bir deyişle kalın kaplamalar elastik olarak temas gerilmelerini karşılama kabiliyetine sahip olurlar ve altlık malzemenin deformasyona uğramaksızın kaplamada parlatma mekanizması veya mikro partiküller ile hasara uğraması söz konusudur.

Ancak daha kalın Ti-N kaplamalarda mikroyapının etkisine bağlı olarak aşınma hızında farklılıklar gözlenmiştir. Bunlar kaplama yoğunluğundaki azalma ve artan kaplama ile tane boyutuna bağlı olabilir. Şiddetli abrasif aşınma şartları altında kalın kaplamalar kohezif kırılma mekanizmasıyla başlıca hasara uğrar [67].

5.3.5. Ti-N kaplamaların uygulama alanları

Bu tür kaplamaların elektrik iletkenliği, onları mikro elektronik uygulamalar için ilgi çekici bir hale getirmektedir. Ayrıca biyo uyumluluğu nedeniyle ortopedide implantların yapımında da kullanılmaktadırlar. Başlıca kullanıldıkları protezler ise diz protezlerinin kaplanmasıdır. Bu kaplamalar birçok yarı iletkende difüzyon bariyeri olarak kullanılmakla birlikte kaplandıkları yüzeylere verdikleri parlak altın sarısı rengiyle de onları çekici hale getirmektedir.

Metal kesme amacıyla kullanılan yüksek hız takım çeliklerinde başlıca kullanım alanı bulmuş olan Ti-N kaplamalar ayrıca yataklarda ve erozyondan korunma gereken yerlerde kullanılmaktadır. Genel olarak Ti-N kaplamaların genel olarak kullanım alanları: Medikal cihazlar, dişçilik ekipmanları, implant malzemeler, plastik kalıpları, ekstrüzyon kalıpları, yiyecek üretim ekipmanları, havacılık bileşenleri, kesiciler, kazıyıcılar ve bıçakları, kayıcı ve dönücü bileşenler, sıcaklık uygulamalı bileşenleri, şaftlar ve contalar, dekoratif aksesuarlar, itici kollar, kesici takımlar, otomotiv parçaları, denizcilik uygulamaları, farmakolojik ekipmanları, bazı dişliler, gözlük camı işleme bıçakları, n-graver uçları, mücevhercilik, spor aletleri olarak gösterilebilir [67].

5.4. Kaplamalarla İlgili Kaynak Taramaları

Lee ve arkadaşları yöntem olarak iyon kaplama yöntemini kullanarak çelik yüzeyleri üzerinde Ti-Cr-N kaplamaları üretmişler ve bu kaplamaların yüksek sıcaklıkta oksidasyonlarını araştırmışlardır [68]. Ti-Cr-N kaplamaların, Ti₃₆Cr₂₆N₃₈, Ti₃₁Cr₃₅N₃₄ ve Ti₁₄Cr₅₂N₃₄ kaplama kompozisyonları çalışmalarını 700 - 1000 °C'de atmosferik şartlarda oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. Ti-Cr-N kaplamaların oksidasyon direncini, TiN ve CrN fazlarının yükselttiğini gözlemlemişlerdir. Oksit fazlarının her zaman TiO₂ ve Cr₂O₃ içerdiğini belirtmişlerdir. Oksidasyon sırasında kaplama elementlerinden Ti ve Cr dışa difüze olarak TiO₂ ve Cr₂O₃ oksit kompozisyonları oluşturduğunu bildirmişlerdir.

Hones ve arkadaşları krom nitrür üçlü bileşiklerinin sert ince film kaplamaları üzerine yaptıkları araştırmada, üçlü geçiş metal nitrürlerin ilginç geniş bir yelpaze de özelliklerinin olduğunu, farklı fiziksel özelliklere ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabileceklerini belirtmişlerdir [69]. Mo, Ti, W, Nb elementleriyle yaptığı ince film kaplamaların 1 ile 2,5 µm mikrometre kaplama kalınlığına sahip olduğu bildirmişlerdir. Cr-Mo-N ve Cr-W-N pikleri büyürken Cr pikinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Cr-Ti-N de kromun gizlenerek Cr-Ti-N'ün diğer üçlü bileşiklere göre daha güçlü bileşik yaptığını tespit etmişlerdir. Üçlü bileşiklerin E modülleri kıyaslamasında Cr/Me 1/1 oranında kullandıkları kaplamalarda Cr-Ti-N için; E=215±12 GPa, Cr-Nb-N için; E=290±20 GPa, Cr-Mo-N için E=230±25GPa ve Cr-W-N için; E=275±10 GPa olarak bildirmişlerdir. Nanoindentasyon ölçümlerine göre sertlik karşılaştırmalarında Cr-W-N kaplamanın en yüksek sertliğe ardından sırasıyla Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-Mo-N olduğunu elde etmişlerdir.

Chang ve arkadaşları fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile elde edilen Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N, Ti-C-N geçiş metal nitrür ve karbon nitrür kaplamaların tribolojik ve korozyon özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır [70]. Araştırma sonuçlarında geçiş metal nitrür kaplamaların görülen en çok fazlı kaplama olduğunu gözlemlemişlerdir. TiN ve CrN gibi iki fazlı kaplamalar ve çok bileşenli kaplamaların üstün özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Ti-Cr-N filmlerde Cr içeriği mikro yapı, sertlik, oksidasyon direncini etkilediğinin sonucuna varmışlardır. Ti-Cr-N kaplamanın sertliğini 26 ± 1 GPa, Ti-Cr-(C,N)/a-C nanokompozit kaplamaların 29 ile 31 GPa olarak daha yüksek bir sertlik sergilediğini bildirmişlerdir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Giriş

Bu çalışmada, termo reaktif difüzyon (TRD) yöntemiyle AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin üzerinde oluşan Cr-Ti-N tabakasının; mikroyapı ve kimyasal bileşimleri, morfolojileri ve mekanik özelliklerin üzerine etkisi araştırılmıştır.

Seçilen çelikler üzerine yapılan kaplamalar sonucu, oluşan tabakaların kalınlıkları, morfolojileri, sertlikleri, aşınma özellikleri, korozyon dirençleri; mikro yapı incelemeleri, faz analizleri ve mekanik muayeneler ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), x ışınları difraksiyonu (XRD), mikro sertlik cihazı, ball-on-disk aşınma test cihazı, üç elektrotlu korozyon hücresi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır.

Çalışmada öncelikle bahsi geçen çeliklerden 20 mm çapında ve 5 mm kalınlığında numuneler kesilmiştir. Bu numunelerin yüzeyleri nitrasyon işlemi için uygun yüzey kalitesi elde edilene kadar (1200 gridlik zımpara) metalografik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler 560°C sıcaklıkta 24 saat süre ile nitrasyon işlemine tabii tutulmuştur. Burada aktif difüzyon süresi 6 saattir. Cr-Ti-N kaplama banyosu için ferro krom, ferro titanyum, alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan bileşim kullanılmıştır. Kaplama işlemleri, kroma farklı oranlarda katılan titanyum bileşimlerinde yapılan işlemler sonucunda oluşan mikro yapı ve mikro sertlik sonuçları göz önünde bulundurularak 1000°C sıcaklıkta, 2 saat sürede %0, %1 ve %5 titanyum ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanan numuneler metalografik olarak hazırlanarak mikro yapı, mikro sertlik ve tabaka kalınlıkları ölçümleri yapılmıştır. Aynı şekilde, hazırlanan malzemelerden taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Cr-N ve Cr-Ti-N tabakalarının içermiş olduğu fazları belirlemek için numunelerin kaplanmış olan yüzeylerinden XRD analizleri ile faz analizleri yapılmıştır. Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış numuneler üzerinde 2,5 N, 5 N ve 10 N yükler altında, alümina bilyeye karşı 250 metre mesafede ve 0,1m/s hızda açık atmosferde aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve aşınma değerleri ile sürtünme katsayıları hesaplanmıştır.

Daha sonra çelik, nitrürlenmiş çelik, Cr-N kaplanmış çelik ve %1 - 5 Ti içeren Cr-N banyolarında kaplanmış numuneler oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneylerine tabi tutulmuştur. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0,5 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve polarizasyon direnç eğrilerinden yararlanılarak E_{kor} ve I_{kor} tespit edilmiştir. Korozyona uğrayan yüzeylerin optik ve SEM mikroyapıları incelenmiştir.

6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde; Cr-Ti-N kaplamanın malzeme içindeki alaşım elementi ve miktarına bağlı olarak kaplama tabakasında değişimin olup olmadığını görmek için 3 farklı çelik türü kullanılmıştır. Bu seçim yapılırken, bileşimleri Tablo 6.1'de verilen değişik amaçlar için en yaygın kullanılan 3 çelik türü belirlenmiştir: İmalat çeliklerinden AISI normunda 1020 düşük karbonlu çeliği, AISI 4140 düşük alaşımlı orta karbonlu çeliği seçilmiştir. Takım çelikleri içerisinden AISI normunda P20+Ni olarak gösterilen plastik kalıp çeliği seçilmiştir.

Standart No	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)								
Standart No	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI 1020	0,183	0,204	1,37	0,018	0,002	0,021	0,021	0,0056	Kalan
AISI 4140	0,41	0,31	0,69	0,02	0,02	0,96	-	0,19	Kalan
AISI P20+Ni	0,38	0,23	1,52	0,013	0,023	1,87	1,02	0,21	Kalan

Tablo 6.1'de deneylerde kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneylerde kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri

Metalografik inceleme, aşınma, korozyon ve sertlik deneyleri için çapı 20 mm ve kalınlığı 5 mm olan numuneler kesilmiştir. Kesilen numunelere ait şematik görünüm Şekil 6.1'de verilmektedir. Numune yüzeyleri metalografik numune hazırlama teknikleriyle 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalar kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları

6.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Cr-Ti-N kaplama işleminde Protherm marka PLF 120/7 model açık atmosferli elektrik direnç firini kullanılmıştır. Firin atmosferik şartlara açık olup, firinin sıcaklık hassasiyeti \pm 1°C'dir. Cr-Ti-N kaplama işleminde 40x60x70 mm boyutlarında hazırlanmış çelik potalar kullanılmıştır. Potanın boyutları Şekil 6.2'de verilmektedir.



Şekil 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a) pota, (b) potanın iç kapağı, (c) potanın dış kapağı

6.4. Kaplama İşlemleri

Şekil 6.1'de boyutları verilen çelik numunelerin yüzeyleri, metalografik numune hazırlama teknikleriyle, sırasıyla; 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalar ile hazırlanarak, etil alkol ortamında 15 dakika ultrasonik temizleme yapılmış, sonrasında Binder marka etüvde 100°C 15 dakika kurutularak nitrasyona hazır hale getirilmiştir. Sonrasında numuneler 560°C sıcaklıkta 24 saat süre ile gaz nitrasyon işlemine tabii tutulmuştur.

Kaplama işlemi için gerekli ferro krom ve ferro titanyum kayaç halinde temin edilmiştir. Temin edilen ferro krom ve ferro titanyum kırma işlemi sonrası Retsch Rs 100 marka değirmende öğütülmüş ve Restsch marka titreşimli elekte 75 mikron altına elenmiştir. Ferro krom ve ferro titanyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri Tablo 6.2'de verilmektedir.

Ferro	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
Alaşım	Cr	Ti	С	S	Р	Si	Al
Ferro-Cr	69,27	-	0,045	0,0074	0,026	0,96	-
Ferro-Ti	-	70,95	0,126	0,004	0,008	-	3,69

Tablo 6.2. Ferro-Cr ve ferro-Ti alaşımlarının kimyasal bileşimleri

Kullanılan Cr-Ti-N kaplama banyosu içerik olarak; ferro krom ve ferro titanyum (-75 μ m), alümina (inert dolgu malzemesi, -100 μ m), amonyum klorür (NH₄Cl, aktivatör) ve naftalin (oksijen giderici) ihtiva etmektedir. Ferro krom, alümina (Al₂O₃), amonyum klorür, naftalin ve farklı oranlarda titanyum ile karıştırılmış ve toz karışımı homojen hale gelinceye kadar harmanlanmıştır. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler, şematik olarak Şekil 6.3'te görülmektedir.



Şekil 6.3. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler [6]

İkinci aşamada, nitrürlenmiş numuneler kaplama banyosuna ilave edilen titanyum oranları ağırlıkça %0, %1 ve %5 olacak şekilde ayarlanarak 1000°C sıcaklıkta ve 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuşlardır. Her deney için yeni bir banyo hazırlanarak kaplama işlemi sonrası potalar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Kaplama işlemi sırasında oluşan muhtemel reaksiyonlar Cr ve Ti elementleri için aşağıda Eşitlik 6.1 - 6.10'da verilmektedir [59].

Krom reaksiyonları:

Amonyum klorürün ayrışması:	
$NH_4Cl(k) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$	(6.1)
$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$	(6.2)
Krom klorür oluşumu:	
$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$	(6.3)
$Cr + 3/2Cl_2 \rightarrow CrCl_3$	(6.4)
Ver değiştirme reaksiyonları ve krom hirikmeşi:	
$CrCl_3 + Fe_{(altlik)} \rightarrow FeCl_3 + Cr_{(atomik)}$	(6.5)
$CrCl_2 + Fe_{(altlik)} \rightarrow FeCl_2 + Cr_{(atomik)}$	(6.6)
Titanyum reaksiyonları:	
Amonyum klorürün ayrışması:	
$\rm NH4Cl \rightarrow \rm HCl + (\rm NH3) \rightarrow 1/2 \ \rm N2 + \rm H2$	(6.7)
Titanyum klorür olusumu:	
	$(\boldsymbol{\zeta},\boldsymbol{\Omega})$
$211 + 2HCI \rightarrow 211CI + H_2$	(6.8)
Yer değiştirme reaksiyonu ve titanyum birikmesi	
$2\text{TiCl} + \text{Me} \rightarrow 2\text{Ti} + \text{MeCl}_2$	(6.9)
Faz olusumu:	
	(6.10)
$x II + yivie \rightarrow MeyIIx$	(6.10)

6.5. Mikroyapı İncelemeleri

6.5.1. Optik mikroyapı incelemeleri

Kaplanan numuneler, metalografik inceleme için kaplanmış yüzeyler kesitten görünecek şekilde bakalite alınmıştır. Bu numuneler 100, 220, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalama işlemlerinden sonra 1µ'luk alümina pasta kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Metalografik olarak parlatılmış olan yüzeyler %2'lik nitalle dağlanarak mikroyapılar ortaya çıkarılmıştır.

Hazırlanan numuneler Huvitz Digital Microscope HDS 5800 marka optik mikroskop ile incelenmiştir. Yüzeye yakın olan Cr-Ti-N fazı dağlama ile elde edilen renk farkından dolayı ayırt edilmiştir. Ayrıca tabaka kalınlıkları Huvitz Digital Microscope HDS 5800 marka optik mikroskop cihazının bünyesinde bulunan mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Tabaka kalınlığı, numunelerin iki kenarında en az beş ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu ve elementel analiz incelemesi

Kaplama tabakalarının mikroyapı görüntülerinin çıkartılmasında, JEOL JSM – 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca kaplama tabakasının belirli bölgelerinden elementel analiz değerlerinin belirlenmesi, taramalı elektron mikroskobuna (SEM) kombine edilmiş EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

6.5.3. AFM incelemeleri

Çeliklere ait yüzey topografyaları atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) incelenmiştir. Çalışmalar Quesant marka AFM cihazında 1000 piksel çözünürlükte, 3Hz hızda ve 40x40µm'lik alan taranarak gerçekleştirilmiştir.

6.6. Sertlik Deneyleri

Kaplama tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları FutureTech FM 700 marka mikrosertlik cihazında Knoop sertlik ucu kullanılarak 10 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Ölçme işlemi tabaka kalınlıkları ince olduğundan sadece yüzeyden ve her bir numuneden en az beş değişik noktadan alınarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri, değişen titanyum oranına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir.

6.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi

1000°C'de 2 saat süreyle farklı titanyum oranlarında kaplama işlemine tabi tutulan altlık malzemeler üzerinde oluşan kaplama tabakasının faz analizi RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında CuK α (λ = 1,5408 A°) radyasyonu kullanılarak elde edilen X ışınları difraksiyon paterni üzerinde yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen düzlemler arası mesafe değerleri (d) ASTM kartlarıyla karşılaştırılarak fazlar tespit edilmiştir.

6.8. Aşınma deneyleri

Aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olarak imal edilmiş tribometre cihazında (Şekil 6.4) gerçekleştirilmiştir. Deneyler ball-on disk metoduyla, 10 mm çapında alümina bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri 2,5 N, 5 N ve 10 N yükler altında 250 m mesafede, 0,1 m/s hızda gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonrasında aşındırıcı bilyede ve kaplanmış çelikte oluşan aşınma izleri optik mikroskop, SEM ve profilometre yardımıyla incelenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda sürtünme katsayıları belirlenmiş ve bilyede oluşan iz çaplarından aşınma hızları Tablo 6.3'te verilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 6.4. Aşınma cihazının şematik gösterimi [6]

Aşınma Değişkeni	Birimi	Tanımı
L	(mm)	Hasar iz kalınlığı
r	(mm)	Aşındırıcı bilye yarıçapı
S	(mm ²)	Hasar alanı
V	(mm ³)	Hasar hacmi
R	(mm)	Aşınma iz yarıçapı
θ	(Radyan)	Kesim açısı
W	(mm ³ /m)	Aşınma oranı
d	(µm)	Hasar derinliği
	r r L Numune	
$\theta = 2 \arcsin\left(\frac{L}{6}\right)$	$S = \frac{1}{2}r^2(\theta - \sin\theta)$	$V = 2\pi \left(R + \frac{L}{2} \right) . S$
$W = \left(\frac{V}{Toplam \ yol}\right)$	$d = r - \sqrt{r^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2}$	

Tablo 6.3. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişkenler ve bağıntılar [6]

6.9. Korozyon Deneyleri

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneyleri Gamry marka potansiyostatgalvanostat korozyon hücresi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da grafit kullanılmıştır. Numunelerin sadece 0,785 cm²'lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren ve 0,5 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltinin pH değeri 5,51'dir. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri elde edilmiştir.

Akım potansiyel eğrilerini elde etmek için -1; +1 V aralığında 5mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Korozyona uğrayan yüzeylerin mikroyapıları optik ve SEM EDS incelemeleri ile analiz edilmiştir. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre Şekil 6.5'te gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre [41]

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Mikroyapı İncelemeleri

Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, Cr-Ti-N kaplama işlemine tabi tutulan numunelerde Cr-Ti-N tabakası, kaplama-matris ara yüzeyi ve matris açık bir şekilde ortaya çıkmıştır.

Şekil 7.1 - 7.3'te, 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede Cr-N ve değişik oranlarda titanyum ilave edilmiş Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelikleri üzerinde oluşturulan kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinin gruplandırılmasında kaplama sıcaklığı ve süresinin sabit olması sebebiyle gruplandırma çelik türüne göre ve kaplama banyosuna ilave edilen Ti miktarına göre gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; altlık malzemelerin (matris) mikroyapıları ile üzerinde oluşan kaplama görüntüleri kontrast farklılığı göstermektedir. Kaplama tabakaları açık renkli olarak, mikroyapıda belirgin bir şekilde görülmektedir. Kaplama tabakası altlık malzeme (matris) üzerinde sürekli ve homojen bir yapıdadır.

Yapılan incelemede, Ti ilavesiyle birlikte oluşan kaplama tabakasının rengi ve görüntüsünde değişiklikler saptanmıştır. İki tabakalı bir yapı ortaya çıkmakta ve kompakt, homojen ve çeliğin her tarafında bütünlük arz eden bir kaplama görülmektedir. Titanyum oranı arttıkça tabaka kalınlığı da genel olarak düşüş göstermektedir.



a)



b)



c)

Şekil 7.1. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede kaplanmış AISI 1020 çeliği için a) katkısız, b) %1 Ti ve c) %5 Ti oranlarında titanyum içeren Cr-N ve Cr-Ti-N esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri



a)



b)



c)

Şekil 7.2. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede kaplanmış AISI 4140 çeliği için a) katkısız, b) %1 Ti ve c) %5 Ti oranlarında titanyum içeren Cr-N ve Cr-Ti-N esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri


a)



b)



Şekil 7.3. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede kaplanmış AISI P20+Ni çeliği için a) katkısız, b) %1 Ti ve c) %5 Ti oranlarında titanyum içeren Cr-N ve Cr-Ti-N esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri

c)

7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elementel Analiz İncelemeleri

Şekil 7.4 - 7.12'de; AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelikleri üzerine 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile Cr-N ve değişik oranlarda titanyum ilave edilmiş Cr-Ti-N kaplamalara ait SEM görüntüleri ve bölgelere bağlı olarak EDS analizleri görülmektedir. Kaplamaların belirli bölgelerinden alınan EDS analizlerine göre kaplama tabakalarının ana bileşen olarak Cr ve N elementlerini içerdiği, bununla birlikte, banyo bileşiminde bulunan Ti içeriğine bağlı olarak Ti ve N elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Altlık malzeme olarak kullanılan çeliklerin bileşiminde yer alan Mn, Cr, Mo gibi alaşım elementlerinin de kaplama tabakalarında bulunduğu EDS analizlerinde görülmektedir. Genel olarak kaplama tabakalarında yer alan altlık malzemede ise çeliğin kimyasal bileşimi ile benzer bir elementel dağılım görülmektedir.



Şekil 7.4. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 1, 3, 4 ve 5 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir



Şekil 7.5. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 1, 3, 5 ve 6 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir





Şekil 7.6. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 1, 3, 4 ve 6 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir

(f)

(e)



Şekil 7.7. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 1, 2, 3 ve 5 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir



Şekil 7.8. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 1, 3, 4 ve 5 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir





Şekil 7.9. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 2, 4, 5 ve 7 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir

(e)



Şekil 7.10. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 2, 3, 4 ve 6 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir



Şekil 7.11. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 2, 4, 5 ve 7 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir



Şekil 7.12. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a ve b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla 2, 4, 5 ve 7 bölgelerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir

Kullanılan çelik türüne bağlı olarak AISI P20+Ni çeliğinde kaplama tabakalarının çok daha homojen yapı sergilediği görülürken AISI 1020 ve AISI 4140 çeliğinde homojen yapının bazı bölgelerde düzgünlüğünün bozulduğu ve kaplama tabakasını altında porozitelerin yer aldığı tespit edilmiştir. Titanyum ilavesindeki artışa bağlı olarak kaplama tabakalarının homojen ve düzgün görünümünün de arttığı belirlenmiştir.

Yapılan EDS analizlerinde en dış kısımda Cr hakim iken ara yüzeyde oluşan katmanın hemen üzerinde Ti oranı artmaktadır (Şekil 7.12 (e)). Burada Ti artışının Cr-Ti-N şeklinde bir faz oluşturabildiği fikrini uyandırmıştır. Ti'nin Cr'a göre N'a karşı afinitesinin yüksek olması sebebiyle ara yüzeyde daha çok Ti birikmektedir. Bu durumu Gibbs serbest enerji kavramıyla açıklamak mümkündür. Gibbs serbest enerji değeri, serbest enerjisi daha negatif (Δ G<0) olan reaksiyonun daha önce gerçekleşeceğini ifade eder [78]. TiN'ün serbest enerji değerinin CrN'e göre daha negatif olması sebebiyle Ti ara yüzeyde birikmektedir.

Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin tüm yüzeylerinde yapılan incelemeler ve ölçümlerde, tabaka kalınlıklarının % Ti oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca matris içerisinde bulunan alaşım elementleri de tabaka kalınlığını etkilemektedir. Değişen titanyum oranlarına göre tabaka kalınlıklarında çok büyük değerlerde değişimler görülmemiştir. Şekil 7.13'ten de görüleceği üzere, alaşım elementlerinin miktarının artışına bağlı olarak çeliklerde oluşan Cr-Ti-N kaplamaların kalınlıkları artış gösterirken, banyo bileşimine ilave edilen Ti miktarı arttıkça kaplama tabakalarının kalınlıkları düşüş göstermektedir.

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek kaplama tabakası kalınlığı AISI P20+Ni çeliğinde görülürken, en düşük kaplama tabakası kalınlığı da AISI 1020 çeliğinde tespit edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere; çeliklerin içerdiği alaşım elementinin miktarı arttıkça kaplama tabakalarının kalınlığının arttığı görülmektedir.

%Ti oranına bağlı olarak oluşan tabaka kalınlıkları; AISI 1020 için 7,07 μ m \pm 0,34 ile 3,31 μ m \pm 0,68 arasında, AISI 4140 çeliği için 19,26 μ m \pm 0,89 ile 17,23 μ m \pm 0,62 arasında ve AISI P20+Ni çeliği için ise 20,20 μ m \pm 0,84 ile 14,90 μ m \pm 0,17 değişmektedir. Tablo 7.1'de ve Şekil 7.13.'de AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde oluşan tabakaların kalınlıklarının karşılaştırılması verilmektedir.

Numune	% Ti Oranı	Tabaka Kalınlığı µm
AISI 1020	Katkısız	$7,07 \pm 0,34$
	%1 Ti	$4,08 \pm 0,80$
	%5 Ti	$3,31 \pm 0,68$
AISI 4140	Katkısız	$19,26 \pm 0,89$
	%1 Ti	$17,13 \pm 0,52$
	%5 Ti	$17,23 \pm 0,62$
AISI P20+Ni	Katkısız	$20,20 \pm 0,84$
	%1 Ti	$15,70 \pm 0,72$
	%5 Ti	$14,90 \pm 0,17$

Tablo 7.1. %Ti oranına bağlı olarak AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde oluşan Cr-Ti-N esaslı tabakaların kalınlıkları



Şekil 7.13. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin % Ti oranına bağlı olarak kaplama tabaka kalınlığı değişimi

7.3. Kaplamaların Yüzey Görüntüleri

Elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi; atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu yardımıyla, AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelikleri yüzeyinde 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile gerçekleştirilen titanyum katkısız Cr-N, %1 ve %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N esaslı kaplamalar üzerinde yapılmıştır. Yapılan incelemelerde yüzey pürüzlülüğünün sadece nitrürleme işlemi uygulanmış numunelere göre daha yüksek olduğu ve kaplama yapılmış numunelerin yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan yüzeyde kaplamanın birikmesi her bir altlık malzeme için farklılıklar göstermiştir.

Tüm numuneler için en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin %5 titanyum katkılı kaplamalarda olduğu gözlemlenirken en düşük yüzey pürüzlülüğü değerinin ise titanyum katkısız kaplamalarda olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda artan titanyum katkısıyla doğru orantılı olarak yüzey pürüzlülüğünün de arttığı belirlenmiştir.

AISI 1020 çeliği yüzeyinde bulunan titanyum katkısız Cr-N kaplamanın en az yüzey pürüzlülüğü değerine sahip olduğu gözlemlenirken AISI P20+Ni çeliği yüzeyinde bulunan %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplamanın en fazla pürüzlülüğü değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerlerinin ise titanyum katkısız olanlar ile %5 titanyum katkılı olanlar arasında bir değer aldığı belirlenmiştir. İncelemelere ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 7.14 - 7.22'de verilmektedir. Kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri Tablo 7.2'de ve bu değerlerin kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak değişimi grafiği Şekil 7.23'te verilmektedir.



Şekil 7.14. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.15. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.16. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.17. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.18. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.19. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.20. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.21. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.22. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin (a) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü

Numune	Bileșim	Pürüzlülük (Ra) µm	
	Katkısız	0,42	
AISI 1020	%1 Ti Katkılı	0,6	
	%5 Ti Katkılı	2	
	Katkısız	0,54	
AISI 4140	%1 Ti Katkılı	0,94	
	%5 Ti Katkılı	1,56	
	Katkısız	0,46	
AISI P20+Ni	%1 Ti Katkılı	2,37	
	%5 Ti Katkılı	3,3	

Tablo 7.2. Kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri



Şekil 7.23. Kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri değişimi grafiği

7.4. Sertlik Ölçümleri

1000°C sıcaklıkta 2 sürede Cr-N ve değişik miktarlarda titanyum ilave edilerek Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerin yüzeylerinde elde edilen kaplamaların sertlik ölçümleri FutureTech FM700 marka mikrosertlik ölçüm cihazında knoop sertlik ucu kullanılarak 10 sn süre ve 10 g yük altında yapılmıştır. Tablo 7.3'te nitrürleme işlemine tabi tutulmuş her bir altlık malzemenin sertlik değerleri verilmektedir. Tablo 7.4'te nitrürleme işlemine tabi tutulmuş numuneler üzerinde ilave edilen titanyum miktarına göre elde edilen kaplamaların değişen sertlik değerleri gösterilmektedir. Şekil 7.24'te kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların sertlik değerlerindeki değişimler verilmektedir.

Tablo 7.3. Nitrürleme işlemi uygulanmış altlık malzemelerin sertlik değerleri

Numune (Nitrürlenmiş)	Sertlik (HK _{0.01})
AISI 1020	$268,38 \pm 15,82$
AISI 4140	$549,6 \pm 38,32$
AISI P20+Ni	$574,4 \pm 26,20$

Tablo 7.4. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N ve değişik oranlarda titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplamalara ait sertlik değerleri

Numune	Bileșim	Sertlik (HK _{0.01})
	Katkısız Cr-N	2162,85 ± 89,42
AISI 1020	%1 Ti Katkılı Cr-Ti-N	$2482,15 \pm 135,64$
	%5 Ti Katkılı Cr-Ti-N	$2678,23 \pm 165,03$
AISI 4140	Katkısız Cr-N	$2237,68 \pm 42,23$
	%1 Ti Katkılı Cr-Ti-N	$2597,32 \pm 108,61$
	%5 Ti Katkılı Cr-Ti-N	$2745,52 \pm 83,24$
AISI P20+Ni	Katkısız Cr-N	$2361,25 \pm 102,73$
	%1 Ti Katkılı Cr-Ti-N	$2878,30 \pm 112,56$
	%5 Ti Katkılı Cr-Ti-N	3125,2 ± 119,78

Şekil 7.24'ten de görüldüğü üzere, çeliklerdeki alaşım elementlerinin miktarının artışına bağlı olarak kaplamaların sertlikleri artış göstermektedir. Yine kaplama ortamına ilave edilen Ti miktarı arttıkça elde edilen kaplama tabakalarının sertlikleri de artış göstermektedir.



Şekil 7.24. Kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde elde edilen kaplamaların sertlik değerlerindeki değişim

7.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış çeliklerin yüzeyinde oluşan tabakaların içerdiği fazları tespit edebilmek için x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi kullanılmıştır. 1000° C sıcaklıkta 2 saat süre ile ağırlıkça %1 ve %5 oranlarında kaplanan AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliğinin yüzeyinde oluşan kaplama tabakalarında bulunan fazlar, Rigaku Dimaks 2200 marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sırasında Cu K_a ışın demeti kullanılmıştır.

Şekil 7.25 - 7.33'te 1000°C sıcaklıkta ve 2 saat sürede gerçekleştirilen tüm kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.25. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.26. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.27. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.28. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.29. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.30. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.31. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.32. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %1 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin xışınları difraksiyon paterni



Şekil 7.33. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede %5 titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin xışınları difraksiyon paterni

X-ışınları difraksiyon analizlerinden de görüldüğü üzere ana faz Cr_2N ve CrN fazlarıdır. Ancak Ti ilavesiyle birlikte bu fazların yanında Ti_2N fazının da oluştuğu görülmektedir. Çeliklerin yüzeyinde oluşan tabakaların sertliklerinin artışını muhtemelen oluşan Ti_2N fazları sağlamaktadır. Bu fazların yanında titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeylerindeki kaplamalarda $(Cr_1Fe)_2N_{1-x}$ fazı da meydana gelmiştir. Titanyum katkısız kaplamalarda Cr_2N ve CrN fazları ana faz olarak görülürken, titanyum katkılı kaplamalarda Cr_2N ve CrN fazları yanında Ti_2N fazı yer almıştır. Ayrıca kaplama banyosunda ki alüminadan geldiği düşünülen Al_2O_3 fazı da bazı kaplamaların faz analizlerinde pikler vermiştir. Benzer sonuçlar Vishnyakov ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma ile paralellik göstermektedir [77].

7.6. Aşınma Deneyleri

1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile Cr-N ve değişik oranlarda titanyum ilave edilerek Cr-Ti-N kaplama yapılmış olan AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerin aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olarak imal edilmiş tribometre ile yapılmıştır. Ball-on-disk yöntemiyle yapılan aşınma deneylerinde kaplamaların aşındırılmasında 10 mm çapında alümina (Al₂O₃) bilye kullanılmıştır. Her bir numune için 0,1 m/s hızda 2,5 N, 5 N ve 10 N yükler altında ve 250 metre mesafede aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncesinde ve sonrasında disk ve bilyenin yüzeyi etil alkol ile temizlenmiştir. Deneyler esnasında oda sıcaklığı 24°C olup ortamın nemi %43 ile %51 arasında değişim göstermiştir. Aşınma deneyleri sonrasında oluşan aşınma izlerinin mikroyapıları, NIKON EPIPHOT 200 marka optik mikroskop ile incelenmiştir.

Şekil 7.34 - 7.36'da uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi grafikleri verilmektedir. Buna göre; değişen altlık malzemeye göre sürtünme katsayısının değişimi farklılık göstermektedir. AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelikleri için kaplama ortamlarına ve uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısı değerlerinde aşırı bir değişim görülmemektedir.

Alümina (Al₂O₃) bilyeye karşı yapılan aşınma deneyleri neticesinde katkısız Cr-N değişik oranlarda titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin sürtünme katsayısı değerlerinin aşınma yükünün artışına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Artan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısında bir düşüş meydana gelmezken; değişik oranlarda titanyum katkılı numunelerde artan titanyum katkısına bağlı olarak sürtünme katsayısı değerlerinde düşük miktarlarda artmalar meydana gelmiştir.

Farklı aşınma yüklerinde yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri Tablo 7.5'te verilmektedir.



Şekil 7.34. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede değişik oranlarda Ti katkısı ile kaplama yapılmış AISI 1020 çeliğine ait uygulanan yüke bağlı olarak değişen sürtünme katsayısı grafiği



Şekil 7.35. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede değişik oranlarda Ti katkısı ile kaplama yapılmış AISI 4140 çeliğine ait uygulanan yüke bağlı olarak değişen sürtünme katsayısı grafiği



Şekil 7.36. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede değişik oranlarda Ti katkısı ile kaplama yapılmış AISI P20+Ni çeliğine ait uygulanan yüke bağlı olarak değişen sürtünme katsayısı grafiği

Numune - % Katkı	Hız (m/s)	Yük (N)	Sürtünme Katsayısı µ
Kathara Or N	0,1	2,5	$0,541 \pm 0,018$
AISI 1020		5	$0,669 \pm 0,042$
71151 1020		10	$0,676 \pm 0,060$
	0,1	2,5	$0,555 \pm 0,028$
%1 11 Katkili Cr-11-N AISI 1020		5	$0,680 \pm 0,031$
71151 1020		10	$0,695 \pm 0,013$
	0,1	2,5	$0,674 \pm 0,016$
%5 11 Katkili Cr-11-N AISI 1020		5	$0,730 \pm 0,049$
71151 1020	-	10	$0,742 \pm 0,017$
	0,1	2,5	$0,670 \pm 0,039$
AISL 4140		5	$0,682 \pm 0,024$
AISI +1+0		10	$0,704 \pm 0,044$
		2,5	0,687 ± 0,019
%1 11 Katkili Cr-11-N AISI 4140	0,1	5	$0,701 \pm 0,018$
71151 +1+0		10	$0,736 \pm 0,026$
	0,1	2,5	$0,760 \pm 0,014$
%5 11 Katkili Cr-11-N AISI 4140		5	$0,789 \pm 0,030$
71151 +1+0		10	$0,804 \pm 0,025$
	0,1	2,5	$0,602 \pm 0,028$
Katkısız Cr-N ∆ISI P20±Ni		5	$0,639 \pm 0,029$
AIST 120 TH		10	$0,712 \pm 0,037$
	N 0,1	2,5	$0,615 \pm 0,034$
%1 11 Katkili Cr-11-N ∆ISI P20±Ni		5	$0,685 \pm 0,038$
AISI F 20+INI		10	$0,738 \pm 0,045$
	N 0,1	2,5	$0,693 \pm 0,023$
%5 11 Katkili Cr-Ti-N AISI P20⊥Ni		5	$0,720 \pm 0,043$
		10	$0,745 \pm 0,025$

Tablo 7.5. 1000°C sıcaklıkta 2 saat sürede değişik oranlarda Ti katkısı ile kaplama yapılmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin 0,1 m/s hızda 250 m mesafede değişik yükler altında alümina bilyeye karşı oluşan sürtünme katsayısı değerleri

Tablo 7.5'te de görüldüğü üzere titanyum katkı miktarının artışına bağlı olarak sürtünme katsayısının çok küçük değerlerde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum; artan titanyum katkı miktarının yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve yüzey pürüzlülüğünün de aşınma deneylerinden elde edilen sürtünme katsayılarının çok küçük değerlerde artmasına sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 7.37 - 7.42'de kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinde ve deneylerde de kullanılan bilyelerde aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınma oranının yüke göre değişimi verilmektedir. Aşınma miktarlarının hesaplanması için kaplanmış numunelerin aşınan bölgelerinin profilometre yardımıyla aşınma derinlikleri ve çapları bulunmuştur. Bulunan değerlerden aşınan bölge hacimleri hesap edilmiştir. Deneyde kullanılan bilye için ise aşınan bölgenin çapı bulunmuş ve bu değer yardımıyla aşınan bölgenin hacmi geometrik olarak hesaplanmıştır.

Kullanılan çelik numunelerin yüzeyinde gerçekleştirilen tüm kaplamalar için yükün artışına bağlı olarak aşınma miktarında artış gözlemlenmiştir. Ayrıca aşınma miktarı, kaplama ortamına ilave edilen titanyum miktarına bağlı olarak araştırılmıştır. Bütün kaplama ortamları içerisinde en düşük aşınma %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış numunelerde tespit edilmiştir. Diğer ortamlar için sırasıyla en az aşınan kaplamalar %1 Ti katkılı Cr-Ti-N ve katkısız Cr-N kaplamalar şeklinde devam ettiği görülmüştür. Aşınma deneyi uygulanan tüm çelik numunelerde artan titanyum katkı miktarı ile aşınma oranının düştüğü tespit edilmiştir. Titanyum katkısız Cr-N kaplamalara göre %1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış numunelerin aşınma oranları daha düşük çıkmıştır. Bilyenin aşınma miktarının ise kaplama bileşimi ile aynı oranda hareket ettiği belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada orta frekanslı manyetik alanda sıçratma tekniği ile elde edilen Cr-N ve Cr-Ti-N kaplamaların aşınma deneylerinde çalışmamıza paralel olarak en yüksek titanyum katkısına sahip kaplamaların en düşük aşınma oranı değerlerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan; artan titanyum katkısının aşınma oranı değerlerini düşürücü etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar ile uyum içerisindedir [27].



Şekil 7.37. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI 1020 çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen numune üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği



Şekil 7.38. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI 1020 çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen alümina bilye üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği



Şekil 7.39. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI 4140 çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen numune üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği



Şekil 7.40. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI 4140 çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen alümina bilye üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği



Şekil 7.41. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen numune üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği



Şekil 7.42. Kaplama ortamına değişik oranlarda Ti katkısı yapılarak kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak değişen alümina bilye üzerindeki aşınma miktarının değişimi grafiği

Tablo 7.6 - 7.14'te 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile değişik oranlarda Ti ilave edilmiş kaplama ortamlarında kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerine ait alümina bilyeye karşı, çeşitli yükler altında ve 0,1 m/s hızda aşınma deneyleri sonrasındaki numuneye ait optik mikroyapı fotoğrafları (200 µm ölçekte), SEM görüntüleri (50 µm ölçekte) ve bilyeye ait optik mikroyapı resimleri (200 µm ölçekte) verilmektedir. Mikro yapı resimlerinden; artan yüke bağlı olarak iz genişliklerinin ve iz derinliklerinin artması sebebiyle aşınma miktarının arttığı görülmektedir. Bunun yanında optik mikro yapı resimlerinde kaplanmış numunelerin üzerinde olusan aşınma izlerinde bilyeden geçen alüminanın kaplama üzerine sıvandığı tespit edilmektedir. Burada etkili olan faktör Archard eşitliğinde [71] de yer alan malzemenin sertliği ile yakından ilişkilidir. Gerçekleştirilen Cr-Ti-N kaplamalar alüminadan daha sert kaplamalardır ve alüminanın aşınması burada daha kolay meydana gelmektedir. Bununla birlikte optik ve SEM mikroyapı resimleri incelendiğinde, kaplamaların mikroyapıları üzerinde yer alan tepe bölgelerde kısmi aşınmaların olduğu, bu aşınmaların yükün artışıyla birlikte çukur kısımlara kadar indiği görülmektedir. Ancak bu bölgelerde aşınma deneyleri sonucunda; gerçekleştirilen kaplamaların çelik altlık yüzeylerinden kalkmadığı ve kaplamaların sadece tepe bölgelerinin aşındığı görülmektedir. Deneyler sırasında kaplamaların yüzeyinde krom oksit tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın bilye ve kaplama yüzeylerine sıvandığı belirlenmektedir. Bunun yanında karşı malzemeden kopan partiküllerin de kaplama yüzeyine sıvandığı görülmektedir. Bilye ve kaplama arasında sıvanan krom oksit iki yüzey arasında yağlayıcı etki göstermektedir ve dolayısı ile bu bölgelerde oksidatif adhesif aşınmanın hakim olduğu görülmektedir. Ayrıca aşınan parçacıkların sert olmaları sebebiyle mikro parlatma (polishing) aşınma etkisi belirgin olarak ortaya çıkmaktadır, mikro-abrasif aşınmaların hâkim olduğu ve bazı bölgelerde yorulmalı yüzey çatlaklarının meydana geldiği de görülmektedir. Bu asınma mekanizmaları Şekil 7.51, Şekil 7.49 ve Şekil 7.44'ten anlaşılabilmektedir. Aşınma deneyleri sonucunda bilye yüzeyinde daha çok adhesif ve mikro abrasif karakterli aşınmaların hakim olduğu ortaya çıkmaktadır.

Ezazi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada manyetik sıçratma tekniği ile elde edilen Ti-N, Cr-N ve Cr-Ti-N kaplamaların aşınma deneylerinde çalışmamıza paralel

olarak aşınma mekanizması açısından oksidatif ve abrasif karakterli aşınmanın hakim olduğu sonucuna varmışlardır. Sonuçlar Ezazi ve arkadaşlarının çalışmaları ile uyumludur [15].

SEM mikroyapı incelemeleri neticesinde aşınan yüzeyler üzerinde yapılan EDS çalışmalarında Şekil 7.43 - 7.51'den de görüldüğü üzere, oksijen ve krom piki EDS alınan her bölgede çıkmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere hakim olan aşınma mekanizması oksidatif aşınmadır. Bununla birlikte Ti içeren kaplamlarda Ti da bulunmaktadır. Aşınma sırasında hem kromun hem de titanyumun oksitlendiği fikrini hakim kılmaktadır. Bu elementlerin yanında aluminyum piklerinin görülmesi bilyeden kopan parçacıkların kaplama yüzeyine transfer olduğu ve sıvandığını göstermektedir. Kaplama yüzeylerinde görülen çatlakların da daha çok sıvanan ürünler üzerinde olduğu ve tekrarlı yüklere bağlı olarak geliştiği ve oksitlenen bölgelerin tekrar eden dönel hareketler neticesinde geliştiği düşünülmektedir. Bununla birlikte bölgesel olarak incelendiğinde kaplama yüzeyinde tepe noktaların mikro abrazif olarak aşındığı ve çukur kısımlarda biriktiği ve sürtünme hareketine bağlı olarak zamanla artan bu ürünlerin yüzeye tutunduğu ve sıvandığu anlaşılı olarak zamanla artan bu ürünlerin yüzeye tutunduğu ve sıvandığı anlaşılı olarak zamanla artan bu ürünlerin yüzeye tutunduğu ve sıvandığı anlaşılmaktadır.


Tablo 7.6. Cr-N kaplanmış Ti katkısız AISI 1020 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri

Tablo 7.7. Cr-N kaplanmış Ti katkısız AISI 4140 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri





Tablo 7.8. Cr-N kaplanmış Ti katkısız AISI P20+Ni çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri

Tablo 7.9. Cr-Ti-N kaplanmış %1 Ti katkılı AISI 1020 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri





Tablo 7.10. Cr-Ti-N kaplanmış %1 Ti katkılı AISI 4140 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri

Tablo 7.11. Cr-Ti-N kaplanmış %1 Ti katkılı AISI P20+Ni çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri





Tablo 7.12. Cr-Ti-N kaplanmış %5 Ti katkılı AISI 1020 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri

Tablo 7.13. Cr-Ti-N kaplanmış %5 Ti katkılı AISI 4140 çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri





Tablo 7.14. Cr-Ti-N kaplanmış %5 Ti katkılı AISI P20+Ni çeliğinin değişik yükler altında oluşan aşınma izlerinin mikroyapı görüntüleri



Şekil 7.43. Katkısız Cr-N kaplanmış 1020 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.44. %1 katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 1020 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.45. %5 katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 1020 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-f) EDS analizleri.



Şekil 7.46. Katkısız Cr-N kaplanmış 4140 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.47. %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 4140 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.48. %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 4140 çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.49. Katkısız Cr-N kaplanmış AISI P20+N çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.50. %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.



Şekil 7.51. %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI P20+Ni çeliğinin 5 N yük altında Al₂O₃ bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.

7.7. Korozyon Deneyleri

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneyleri Gamry marka potansiyostatgalvanostat korozyon hücresi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da grafit kullanılmıştır. Kaplanmamış altlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020, AISI 4140 çeliklerinin sadece 0,785 cm² 'lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0,5 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltinin pH değeri 5,51'dir. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri elde edilmiştir. Bu değerler Ag/AgCl referans elektroda karşı elde edilen değerlerdir.

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 Ekor değerinin sıfıra yakınlığı malzemenin korozyona direncinin yüksek olduğunun göstergesidir. Aynı şekilde korozyon akımı değerinin düşmesi korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir [73, 74]. Yapılan deneyler sonucunda çıkarılan akım-potansiyel eğrilerinden korozyon direnci değerlerinin kaplama malzemesinin türüne göre değiştiği görülmektedir. 0,5 M NaCl ortamında atlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri Tablo 7.15'te ve Şekil 7.52 - 7.57'de verilmektedir.

Numuneler	I _{Kor}	E _{Kor}
Altlık AISI 1020 çeliği	945,2 nA	-1,110 V
Nitrürlenmiş AISI 1020 çeliği	94,85 nA	-1,097 V
Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliği	130,5 nA	-478,1 mV
%1 Ti ilaveli Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliği	62,80 nA	-647,8 mV
%5 Ti ilaveli Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliği	8,47 nA	-513,9 mV

Tablo 7.15. 0,5 M NaCl ortamında atlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri

Korozyon hızı korozyon akımı ile incelenebilir. I_{kor}, tafel eşitliği ile hesaplanan ve korozyon direncinin kinetiğini tespit etmede bir gösterge olarak kullanılabilen bir ifadedir. Korozyon akımı ne kadar küçükse korozyon direnci o kadar yükselir [75]. Tablo 7.15'ten ve Şekil 7.57'den de görüldüğü gibi korozyon akımı; AISI 1020 çeliği için kaplanmamış altlıkta 945,2 nA dir ve yüzeyde oluşturulan kaplama tabakalarına bağlı olarak bu değer sırasıyla nitrürlenmiş 94,85 nA, titanyum katkısız Cr-N kaplanmış 130,5 nA, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 62,80 nA, %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 8,47 nA şeklinde değişmektedir.

 I_{kor} değerlerine baktığımız zaman çelik altlığa göre nitrürlenmiş çeliğin korozyon akımı yaklaşık olarak %10,04' ü kadar, Cr-N kaplanmış çelik için %13,81' i kadar %1 Ti katkılı Cr-Ti-N için %6,65' i kadar ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N için %0,9' u kadar bir akım değerine sahip olduğu görülmektedir. Değerlerden de görüldüğü üzere en düşük korozyon akımı en yüksek korozyon direncini ifade ettiğine göre %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalar en iyi sonucu vermektedir.

 E_{kor} korozyon potansiyeli açısından ele aldığımızda AISI 1020 çeliğinin yüzeyine gerçekleştirilen Cr-N ve Cr-Ti-N kaplamalar korozyon potansiyelini

yükseltmektedir. Nitrürlenmiş çelik altlık malzemeye yakın bir potansiyel değeri sergilerken en yüksek potansiyel değerini titanyum katkısız Cr-N kaplama sergilemiştir. Ti katkısı Cr-N'ün potansiyel değerini bir miktar düşürmekle birlikte Ti katkısı arttıkça potansiyelin Cr-N kaplamanın değerine yaklaştığı görülmüştür.



Şekil 7.52. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş altlık AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.53. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.54. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.55. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.56. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.57. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş altlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 ve % 5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı

0,5 M NaCl ortamında atlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri Tablo 7.16 'da ve Şekil 7.58 - 7.63'te verilmektedir.

Tablo 7.16. 0,5 M NaCl ortamında atlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri

Numuneler	I _{Kor}	E _{Kor}
Altlık AISI 4140 çeliği	1,158 µA	-1,119 V
Nitrürlenmiş AISI 4140 çeliği	205 nA	-1,087 V
Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliği	265,9 nA	-819 mV
%1 Ti ilaveli Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliği	213,3 nA	-642,7 mV
%5 Ti ilaveli Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliği	38,85 nA	772 mV

Tablo 7.16'dan ve Şekil 7.63'ten de görüldüğü gibi korozyon akımı; AISI 4140 çeliği için kaplanmamış altlıkta 1,158 µA dir ve yüzeyde oluşturulan kaplama tabakalarına bağlı olarak sırasıyla nitrürlenmiş 205 nA, titanyum katkısız Cr-N kaplanmış 265,9 nA, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 213,3 nA, %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış 38,85 nA dir.

 I_{kor} değerlerine baktığımız zaman çelik altlığa göre nitrürlenmiş çeliğin korozyon akımı yaklaşık olarak %17,70' i kadar, Cr-N kaplanmış çelik için %22,96' sı kadar %1 Ti katkılı Cr-Ti-N için %18,42' si kadar ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N için %3,35' i kadar bir akım değerine sahip olduğu görülmektedir. Değerlerden de görüldüğü üzere en düşük korozyon akımı en yüksek korozyon direncini ifade ettiğine göre %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalar en iyi sonucu vermektedir. AISI 4140 çeliği ve bu çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakaları AISI 1020 çeliğine göre daha yüksek korozyon akımına sahip ancak yüzey işlemleri sonucunda altlık malzemeye göre sırasıyla nitrürlenmiş, Cr-N kaplanmış, %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış çeliklerin korozyon davranışları korozyon akımı değerleri açısından benzer davranışlar göstermişlerdir.

E_{kor}, korozyon potansiyeli bakımından AISI 4140 çeliği altlık malzeme ile nitrürlenmiş çelik hemen hemen aynı potansiyel değerlerine sahipken Cr-N ve Cr-Ti-N kaplamalar korozyon potansiyeli değerlerini yükseltmişlerdir. Cr-N kaplamalarda potansiyel değeri %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalarda en yüksek iken %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalarda ve titanyum katkısız Cr-N kaplamalarda sırasıyla daha düşük potansiyel değerleri gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere TRD tekniği ile yapılan kaplamalarda çelik bileşimi kaplama karakteristiği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çelik içinde yer alan alaşım elementleri kaplama tabakası içinde etkin rol oynayarak kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Çelikler arasındaki bu farklı sonuçlar AISI 4140 çeliğinin sahip olduğu yaklaşık %1 Cr ve %0,2 Mo elementlerinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi Mo kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı elementler içinde yer almaktadır.

Hsu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada PVD esaslı Cr-N, Ti-Cr-N, Ti-N ve çelik malzeme için %3,5' luk tuzlu su (NaCl) ortamında yapılan deneylerde çalışmamıza paralel olarak Ti-Cr-N kaplamalar en yüksek korozyon direnci sergilemektedir [76]. Sonuçlar Hsu ve arkadaşlarının çalışmalarıyla uyum içindedir.



Şekil 7.58. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş altlık AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.59. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.60. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.61. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel)



Şekil 7.62. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı



Şekil 7.63. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş altlık, nitrürlenmiş, titanyum katkısız Cr-N, %1 ve % 5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin potansiyel – akım (Tafel) diyagramı

0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde kaplanmamış altlık, nitrürlenmiş, titanyum katksız Cr-N, %1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerinin korozyon deneyleri sonrasında yüzeylerinde oluşan mikroyapı değişimleri ve element analizleri optik mikroskop ve SEM-EDS incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen optik ve SEM mikroyapı incelemeleri AISI 1020 çeliği için Tablo 7.17'de, AISI 4140 çeliği için Tablo 7.18'de verilmektedir. SEM-EDS incelemeleri ise AISI 1020 çeliği için Şekil 7.64 - Şekil 7.67'de ve AISI 4140 çeliği için de Şekil 7.68 - Şekil 7.72'de verilmektedir.

Elde edilen verilerden de görüldüğü üzere NaCl ortamında kaplanmamış çeliklerde, nitrürlenmiş ve kaplanmış çeliklere oranla daha fazla korozyon meydana gelmiştir (Tablo 7.17 - Tablo 7.18). Kaplanmamış altlık AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerinde optik ve SEM mikroyapı incelemelerinde NaCl ortamında yüzeyde bölgesel çözünmelerin (yüzeyler üzerindeki siyah lekeler) olduğu görülmektedir. Bu çelik yüzeyleri NaCl ortamında kullanıma uygun değildir. Her iki çelik için korozyona uğramış nitrürlenmiş çelik numuneleri ele aldığımızda EDS analizlerinde Şekil 7.65 ve Şekil 7.69'da Fe, N ve O pikleri görülmektedir. Bu çeliklerin yüzeylerinde demir oksit oluşuma söz konusudur. Bu verilerin ışığında gaz nitrürleme sonucu elde edilen nitrür tabakasının NaCl ortamında altlık malzemeyi koruyacak kadar korozyon direncine sahip olamadığı anlaşılmaktadır. Ancak korozyona uğramış nitrürlenmiş çelik numunelerin; korozyona uğramış altlık çeliklere oranla yüzeylerdeki çözünmelerin daha düşük olduğu görülmektedir.

Titanyum katkısız Cr-N kaplanmış çeliklerin 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 Cr ve N piklerinin yüksek şiddetli olarak her analiz noktasında görülmesi bunun göstergesidir (Şekil 7.70).

%1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerinin mikroyapı incelemelerinde ise çok düşük miktarlarda korozyon bölgeleri görülmektedir. %1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliği

için SEM- EDS analizleri Şekil 7.66 - Şekil 7.67'de verilmektedir. %1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin SEM-EDS analizleri ise Şekil 7.71 - Şekil 7.72'de verilmektedir. SEM-EDS analizlerinden de görüleceği üzere nadiren de olsa korozyona uğrayan bölgelerde korozyon ürünü olarak krom oksit oluşumlarının gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak NaCl ortamında Cr-Ti-N tabakasının tamamen bozularak altlık malzemenin açığa çıkması durumu söz konusu değildir. Dolayısı ile korozyon testleri sırasında Cr-Ti-N tabakası numune yüzeyindeki varlığını sürdürerek korozyona karşı altlık malzemeyi koruyucu özelliğini sürdürmektedir. Ayrıca titanyum katkılı Cr-Ti-N kaplamaların titanyum katkısız Cr-N kaplamalara göre daha iyi korozyon direnci davranışı sergilediği görülmektedir. %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalara göre %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamaların daha iyi korozyon direnci davranışı sergilediği optik, SEM mikroyapı incelemelerinden ve SEM-EDS analizlerinden de anlaşılmaktadır.

Numune	Optik Mikroskop Görüntüleri	SEM Görüntüleri
Altlık	<u>и с и с и с и с и с и с и с и с и с и с</u>	
Nitrürlü	1 μη 12	20RU 2000 50M 13 41 861
Katkısız Cr-N		2840 25 <u>66 584m</u> 19.34 SE1
%1 Ti katkılı Cr-Ti-N		
%5 Ti katkılı Cr-Ti-N		an Andrew Arterer

Tablo 7.17. AISI 1020 çeliği ve bu çelik yüzeyinde farklı tür kaplama tabakalarını barındıran numunelerin 0,5 M NaCl ortamında korozyon deneyleri sonrası mikroyapı incelemeleri.

Numune	Optik Mikroskop Görüntüleri	SEM Görüntüleri
Altlık		
Nitrürlü		2014 X500 50mm 15 42 SEI
Katkısız Cr-N		2810 ×589 504m 18 27 SET
%1 Ti katkılı Cr-Ti-N	Оринански странарование и странаров И странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странарование и странар	20.0 x5 00 50 15 41 SE1
%5 Ti katkılı Cr-Ti-N		

Tablo 7.18. AISI 4140 çeliği ve bu çelik yüzeyinde farklı tür kaplama tabakalarını barındıran numunelerin 0,5 M NaCl ortamında korozyon deneyleri sonrası mikroyapı incelemeleri



Şekil 7.64. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası altlık AISI 1020 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.65. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası nitrürlenmiş AISI 1020 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.66. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.67. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.68. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası altlık AISI 4140 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.69. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası nitrürlenmiş AISI 4140 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.70. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası titanyum katkısız Cr-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri


Şekil 7.71. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası %1 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri



Şekil 7.72. 0,5 M NaCl ortamında korozyon sonrası %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplanmış AISI 4140 çeliğinin (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

- AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çelikleri 1000 °C sıcaklıkta 2 saat sürede titanyum katkısız, ağırlıkça %1 ve %5 titanyum katkılı ortamda Cr-N ve Cr-Ti-N kaplamalar başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- Yapılan incelemelerde AISI 1020, AISI 4140 ve AISI P20+Ni çeliklerinin yüzeyinde Cr-N ve Cr-Ti-N esaslı kaplamaların elde edilebildiği görülmüştür.
- Elde edilen Cr-Ti-N kaplamaların homojen ve süreklilik gösteren bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir.
- Yüzeyde oluşan kaplamanın kalınlığı; altlık malzeme türüne ve kaplama süresine ve banyo bileşiminde yer alan titanyum miktarına göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir.
- Artan titanyum katkısına bağlı olarak Ti₂N fazında artış meydana gelmiştir. Bu fazın yanında Cr₂N, CrN ve (Cr₁Fe)₂N_{1-x} fazları da meydana gelmiştir. Titanyum katkısız kaplamalarda Cr₂N ve CrN fazları ana faz olarak görülürken, titanyum katkılı kaplamalarda Cr₂N ve CrN fazları yanında Ti₂N fazı yer almıştır. Ayrıca kaplama banyosunda ki alüminadan geldiği düşünülen Al₂O₃ fazı da bazı kaplamaların faz analizlerinde pikler vermiştir.
- Kaplama bileşimine ilave edilen titanyum Cr-Ti-N kaplamalarının sertliğini arttırıcı etki yaratmıştır. Sertliğin artmasında katkı yapılan titanyumla beraber

yapıda oranı artan Ti₂N, Cr₂N ve $(Cr_1Fe)_2N_{1-x}$ gibi fazlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

- 3 farklı altlık numune için sertlik değerleri kıyaslandığında; aynı bileşim ve kaplama süresinde AISI P20+Ni çeliğinin sertliğinin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak, yapıda bulunan Mo, Cr vb. gibi alaşım elementlerinin oluşturduğu nitrürlerin etkisi olduğu düşünülmektedir. Sırasıyla en sert kaplamalar AISI 4140 ve AISI 1020 çelikleridir.
- Yapılan incelemelerde ağırlıkça %5 oranında Ti içeren ortamlarda yapılan kaplamalarda en homojen ve ideal kalınlıkta tabakaların elde edildiği görülmüştür.
- Cr-N kaplamalara titanyum katkısı aşınma dayanımını arttırmıştır. En iyi aşınma dayanımı %5 Ti içeren kaplamalarda elde edilmiştir.
- Aşınma deneylerinde artan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısında küçük miktarlarda artmalar gözlemlenmiştir.
- Kaplanan malzemeler bütün bileşimler ve altlık malzeme türleri için mikroabrasif, oksidatif ve adhesif aşınma davranışı gözlemlenmiştir. Ayrıca bazı bölgelerde yorulmalı yüzey çatlaklarının oluştuğu gözlemlenmiştir.
- Farklı yüklerde yapılan aşınma deneylerinde hem bilye hem de titanyum katkısız Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış çeliklerde oluşan aşınma izi kalınlıklarının artan yük birlikte arttığı görülmektedir.
- Oda sıcaklığında ve Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazında cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılarak gerçekleştirilen korozyon deneylerinde altlık, nitrürlenmiş, Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerinin 0.5M NaCl (pH=5,51) ortamındaki korozyon

davranışları belirlenmiştir. Korozyon deneyleri, nitrürlenmiş, Cr-N ve Cr-Ti-N kaplanmış AISI 1020 ve AISI 4140 çelikleri için Tafel eğrilerinin çıkarılması suretiyle gerçekleştirilerek korozyon akımı, potansiyeli ve korozyon hızı değerleri hesaplanmıştır. Kaplanmamış altlık, nitrürlenmiş AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerine göre titanyum katkısız Cr-N, %1 Ti katkılı ve %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalı AISI 1020 ve AISI 4140 çeliklerinin korozyon dirençlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

 AFM çalışmalarında, ortalama yüzey pürüzlülüğü değerinin (Ra) en düşük seviyede titanyum katkısız Cr-N kaplamalı AISI 1020 çeliği yüzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek Ra değerinin ise %5 Ti katkılı Cr-Ti-N kaplamalı AISI P20+Ni çeliği yüzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Artan titanyum katkısının yüzey pürüzlülüğü değerini artırdığı sonucuna varılmıştır.

8.2. Öneriler

- Kaplamaların farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon davranışları incelenebilir.
- Cr-Ti-N kaplamaların korozyon davranışları değişik korozif ortamlar için incelenebilir.
- Cr-Ti-N kapamaların elde edilebilirliği sadece 3 ayrı çelik grubu üzerinde incelenmiştir. Bunun yanında değişik çelik türleri üzerinde de incelemeler yapılabilir.
- Elde edilen kaplamalar için sadece 1000°C sıcaklıkta incelemeler yapılmıştır. Bunun yanında değişik sıcaklıkların kaplamaların üzerine etkileri incelenebilir.
- Cr-Ti-N kaplamalarda sadece titanyum elementinin etkisi incelenmiştir. Farklı bileşimlerle yapısal özelliklerin geliştirilmesine çalışılabilir. Yapıya ilave edilecek farklı alaşım elementlerinin yapısal özellikler üzerindeki etkileri inceleme konusu olabilir.
- Numunelere uygulanan aşınma deneyleri farklı hız ve yüklerde ve farklı ortamlarda yapılabilir. (Sulu, yağlı, kuru, gaz ortamları gibi).
- Daha yüksek Ti oranlarında kaplama işlemleri yapılarak özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilebilir.
- Erosif aşınma deneyleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Üstel, F., Soykan, H. Ş., Çelik, E., ve Avcı, E., Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi, Metalurji Dergisi, (97): 31-37, 1995.
- [2] Özenbaş, M., Yeni Kuşak Sert Kaplamalar ve Elmas İnce Filmler, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, s 355-359, 1995.
- [3] Karakan, M., Gaz karışımlarının iyon nitrürasyon işlemi üzerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s 23-25-41-42, 1998.
- [4] Araı, T., Thermoreactive Deposition/Diffusion Process For Surface Hardening Of Steels, ASM Metals Handbook Vol 4: Heat Treating, ASM International: 1000-1004, 1991.
- [5] İpek, M., Kutu sementasyon yöntemiyle çelik yüzeylerine TiC kaplaması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1996.
- [6] Abakay, E., Termo-reaktif difüzyon (TRD) yöntemiyle çeliklerin Nb-Al-N kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2013.
- [7] Horst, M., Glaser, The application of vanadium carbide- The TD Process, Application of The TD Center, Columbus. Indiana,1991.
- [8] Araı, T., Carbide coating process and application in Japanese cold forging industry, the TD Center, Columbus, Indiana, February, 1996.
- [9] Oliveira, C.K.N., Benass, C.L., Castelett, L.C., Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment, 2006.
- [10] Yalçın T., Ateşok G., Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi, Madencilik Dergisi, 18/2, 1979.
- [11] webelements.com, Erişim tarihi: 12.04.2015.
- [12] Dikeç, F., Çelik Malzeme Standartları ve Seçimi, Yavuz Kırtasiye Büro Donanımları Tic. Ltd. Şti., İstanbul, Aralık, 1987.

- [13] Asm Handbook Volume 4B, Steels Heat Treating Technologies, Ohio, 2014.
- [14] Totten, E. G., Steel Heat Treatment Handbook, Taylor & Francis, 1:8-33, 2006.
- [15] Ezazı, M.A., Quazı, M.M., Zalnezhad, E., Sarhan, A.D., Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron sputtered Ti/TiN, Cr/Cr and TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings, Ceramics International 40, 15603–15615, 2014.
- [16] Asm Handbook Volume 1, Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys, Desk Edition, Ohio, 2002.
- [17] Brnic, J., Brcic, M., Comparison of mechanical properties and resistance to creep of 20MnCr5 steel and X10CrAlSi25 steel, Procedia Engineering, 100, 84 – 89, 2015.
- [18] Guthrie, R.I.L. ve Jonas, J.J., ASM Metal Handbook Vol 1:Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys, ASM International, 2:329, 1990.
- [19] Sınha, A. K., Physical Metallurgy Handbook, Mc-Graw Hill Publications, 1:47-51, 2003.
- [20] Asm Metals Handbook, Casting, 9 th Edition, Vol. 15, Ohio, 1988.
- [21] Shirinzadeh-Dastgiri, M., Mohammadi, J., Behnamian, Y., Eghlimi, A., Mostafaei, A., Metallurgical investigations and corrosion behavior of failed weld joint in AISI 1518 low carbon steel pipeline, Engineering Failure Analysis, 53, 78–96, 2015.
- [22] Roberts, G., Krauss, G., Kennedy, R., Tool Steels, 5th ed., ASM International, Materials Park, OH, 1998.
- [23] Erdoğan, T., Failure analysis of and a case study of a failed die casting die, International Conferance on Tool Steels for Dies and Moulds, ODTÜ, 2000.
- [24] Asm Handbook Volume 1, Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys, Desk Edition, Ohio, 2002.
- [25] Çimenoğlu, H., Takım Çelikleri, Bölüm 5, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 1997.
- [26] Broeckmann, C., Microstructure and mechanical properties of tool steels, Proceedings of the 5th International Conferance on Tooling, Leoben, 29 Sept.-1st Oct. 1999.

- [27] Zhang, G.A., Yan, P.X., Wang, P., Chen, Y.M., Zhang, J.Y., The structure and tribological behaviors of Cr-N and Cr–Ti–N coatings, Applied Surface Science, 253, 7353–7359, 2007.
- [28] Kükürtçü, E., Östenitik paslanmaz çeliklerin kaynak kabiliyeti ve mekanik özelliklere etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2014.
- [29] Dye, D., Practical nitriding and ferritic nitrocarburazing, ASM International, Ohio, 2003.
- [30] Korwin, M.J., Liliental, W.K., Morawski, C.D. and Tymowski, G.J., Design of nitrided and nitrocarburized materials, in handbook of metallurgical process design, 545-590, Marcel Dekker Inc., New York, 2004.
- [31] Hamzaoğlu, E., Plazma nitrürlemenin WC-Co kesici uçların performansına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.4-25, 2008.
- [32] Dossett, J., ASM Handbook, V.4: Heat Treating, OH: ASM International; p. 376-436, 1991.
- [33] Asil çelik, Takım Çelikleri, Asil Çelik Teknik Yayınları 7, s. 36.
- [34] Akgül, A., 6. Metalurji Kongre ve Sergisi Bildirim Kitabı, Cilt II, s.416 -417.
- [35] Tekin, A., Çelik ve Isıl İşlem, İstanbul, 1987.
- [36] Sarıkaya, Ö., Aşınmaya Karşı Yüzey Mühendisliği Yöntemleri, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.
- [37] Genel, K., İyon nitrürlenmiş AISI 4140 çeliğinin yorulma ve korozyonlu yorulma davranışı, Doktora tezi, İTÜ, 5-19, 2000.
- [38] Tekin, E., Mühendisler İçin Çelik Seçimi, TMMOB Yayınları, Yayın No:119, s. 36-338, Ankara, 1986.
- [39] Aksacı, D., Tuz Banyosunda Nitrürleme İşlemi, Metalurji Dergisi, Sayı 66, s. 47-53, Şubat, 1990.
- [40] Aydın, G.Ç., Plazma nitrürlenmiş H11 sıcak iş takım çeliğinin aşınma davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, pp.17-18, 2009.

- [41] Çeğil, Ö., Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin yüzeyinde Ti-Al-N esaslı kaplamaların oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [42] Selçuk, B., Borlanmış AISI 1020 ve 5115 çeliklerinin sürtünme ve aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora tezi, s.30-32, 1984.
- [43] Gülmez, T., Ostenitk paslanmaz çelik ortopedik implantların iyon nitrürlemeyle yorulma dayanımlarının arttırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
- [44] Baycık, H., İyon nitrürlenmiş H13 sıcak iş çeliğinin sıcaklık ve zaman ile sertlik değerlerinin değişimi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
- [45] Metin, E., İnal, O., Kinetics of layer growth and multiphase diffusion in ion-nitrided titanium, Metallurgical Transactions, 20A, pp. 1819, 1989.
- [46] Mersin, Harman, F., Çeliğin ısıl işleminin teorik ve pratik esasları, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [47] Thelning, K.E., Çelik ve Isıl İşlem, Bofors El Kitabı, Hakan Ofset, İstanbul, 1984.
- [48] Hoffmann, F.T., Mayr, P., Nitriding and Nitrocarburazing, in Metals Handbook vol.18 Friction, Lubrication, and Wear Technology, pp. 878-883, American Society for Metals, Ohio, 1991.
- [49] Öğel, B., Metal Yüzeylere Uygulanan İşlemler, Yöntem ve Malzeme Seçim, Metalurji Dergisi, pp. 5-10, 1988.
- [50] O'Brien, J.M., Goodman, D., Plasma (Ion) Nitriding, in Metals Handbook vol.4 Heat Treating, pp. 420-425, American Society for Metals, Ohio, 1990.
- [51] Leppanen, R., Jonsson, H., Properties of Nitrided Components- A Result of the Material and the Nitriding Process, Technical Report 1/1999, Hofors, Sweden, 1999.
- [52] Topbaş, M. A., Isıl İşlemler, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği, İstanbul, 1993.
- [53] Çeğil, Ö., AISI 8620 çeliğinin bor-vanadyumlanması ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran, 2002.

- [54] Özbek, İ., Borlama yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performanslarının geliştirilmesi, Doktora Tezi, SAÜ, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Aralık 1999.
- [55] Heat treatment, Metals Handbook., 9th Edition, Vol. 4, pp. 27-226, Ohio, 1981.
- [56] Çapan, L., Öktem, Z., Çep, H., Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çelik yüzeylerin karbür kaplanması, Metal Dünyası Dergisi, Sayı 19,Yıl 2, Kasım, 1994.
- [57] Kon, Ö., Termo-reaktif difüzyon yöntemi ile TiBCN kaplanmış WCCo kesici takımların ve çeliklerin aşınma özellikleri, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2006.
- [58] Rajan, T.V., Sharma, C.P., Sharma, A., Heat Treatment Principles And Techniques, PHI Learning Private Ltd., pp. 143-144, New Delhi, 2011.
- [59] Üstel, F., Çelik Yüzeylerinin Kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, 5:102-106, 2006.
- [60] Araı, T., Thermoreactive Deposition/Diffusion Process, ASM Handbook, V.4: Heat Treating. Materials Park, OH: ASM International; p.448–53, 1991.
- [61] Davis, J. R., Surface Engineering For Corrosion And Wear Resistance, ASM International, 6:116-117, 2001.
- [62] Aria, T., Fujita, H., Sugimoto, Y., Ohta, Y., Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems (Reaction in borax bath and properties of carbide coated steel), Toranto, Canada 14-16 October, 1985.
- [63] Yoon, S.Y., Lee, K.O., Kang, S.S., Kım, 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.
- [64] Sen, U., Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, Materials and Design 26 pp.167–174, 2005.
- [65] Tokmanoğlu, K., Ark Tekniği ile Seramik Kaplamalar, TİNKAP, Metal Yüzey İşlemler Kataloğu, 2003.
- [66] Araı, T., Development of carbide, nitride coatings by thermo-reactive deposition and diffusion. surface modification techniques III, Proceedings of the Third International Conference, Neuchatel, Switzerland, p.587–98, 1989.

- [67] Deniz, G., Termo-reaktif difüzyon (TRD) tekniği ile AISI 1010 ve AISI M2 çeliklerinin titanyum nitrür (TiN) kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2004.
- [68] Lee, D.B., Kıma, M.H., Lee, Y.C., Kwonb, S.C., High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating, Surface and Coatings Technology 141, 232-239, 2001.
- [69] Hones, P., R. Sanjineâs, Leâvy, F., Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings, Thin Solid Films 332, 1998.
- [70] Chang, Y.Y., Yang, S.J., Wang, D.Y., Characterization of TiCr(C,N)/Amorphous carbon coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, Thin Solid Films 515, 4722–4726, 2007.
- [71] Meng, H.C., Ludema, K. C., Wear models and predictive equations: their form and content, Wear, 181-183: 443-453, 1995.
- [73] Dehri, 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.
- [74] Jones, D. A., Principles and Prevention of Corrosion, 1996.
- [75] Rocchini, G., Corrosion Science, 37, 987, 1995.
- [76] Hsu, C.H., Lin, C.K., Huang, K.H., Ou, K.L., Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings, Surface & Coatings Technology 231, 380–384, 2013.
- [77] Vishnyakov, V.M., Bachurin, V.I., Minnebaev, K.F., Valizadeh, R., Teer, D.G., Colligon, J.S., Vishnyakov, V.V., Yurasova, V.E., Ion assisted deposition of titanium chromium nitride, Thin Solid Films, 497, 189 – 195, 2006.
- [78] Meka, S.R., Nitriding of iron-based binary and ternary alloys: microstructural development during nitride precipitation, Max-Planck Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Fatih Kekik, 16.04.1990 tarihinde Bursa ilinin Harmancık ilçesinde doğdu. İlköğretim eğitimini Harmancık ilköğretim okulunda tamamladı. 2008 yılında Bursa Erkek Lisesi (Y.D.A) Fen Bilimleri Bölümü'nden iyi bir derece ile mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2013 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.