

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

**KUTU SEMENTASYONU TEKNİĞİ İLE KAPLANAN  
KROM NİTRÜR KAPLAMALARA ÇEŞİTLİ ALAŞIM  
ELEMENTLERİNİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Murat UZUN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ŞEN**

**Eylül 2013**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUTU SEMENTASYONU TEKNİĞİ İLE  
KAPLANAN KROM NİTRÜR KAPLAMALARA  
ÇEŞİTLİ ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Murat UZUN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez ... / ... /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

.....  
**Jüri Başkanı**

.....  
**Üye**

.....  
**Üye**

## ÖNSÖZ

Metallerin yüzey işlemleri alanında kullanılan birçok proses mevcuttur, metallerin yüzey performanslarını daha da arttırmak çeliklerin aşınma ve korozyon dirençlerinin geliştirilmesini sağlamak amacıyla günümüzde birçok kaplama ve yüzey dönüştürme işlemleri uygulanmaktadır. Bu yüzey işlemleri arasında TRD prosesi kullanılarak yapılan kaplamalar şüphesiz ki önemli yer tutmaktadır.

Bu çalışmada, akademik ve teknolojik açıdan önemli bir yüzey dönüşüm işlemi olan CrN kaplamalara çeşitli alaşım elementleri ilavesi (Nb, Ti, V) etkisi, AISI D2 çelik malzemelere uygulanması, kaplama özellikleri ve AISI D2 çelik altlık malzemesi üzerine uygulanan CrN+Me (Nb, Ti, V) kaplamanın yapıları ve 3'lü bileşik oluşturma eğilimleri, oluşan kaplama fazları incelenmiş ve araştırılmıştır. Bu çalışmadaki CrN+Me (Nb, Ti, V) kaplama işlemi, numune hazırlama ve metalografi çalışmaları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir, sertlik ölçümleri, mikroyapı fotoğrafları ve yüzey pürüzlülüğü analizleri Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamın ele alınması ve sonuçlandırılmasında, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren saygı değer hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana her türlü desteği sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ediz ERCENK' e, Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e, de teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Araştırma görevlisi Sn. Eray ABAKAY'a her alandaki desteğinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bana lisansüstü tezimin başlangıcından bitimine kadar tüm gayreti ile her türlü desteği sağlayan dünya tatlısı biricik eşim Pervin UZUN'a saygı ve sevgilerimle teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY.....	xii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

NİTRÜRLEME .....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Nitrürleme için Çelik Seçimi .....	6
2.3. Nitrürleme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar .....	7
2.4. Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları .....	8
2.5. Nitrürleme İşleminin Kullanım Alanları .....	9
2.6. Nitrürleme Yöntemleri.....	9
2.6.1. Gaz nitrürleme.....	9
2.6.1.1. Amonyak ile gaz nitrürleme.....	11
2.6.2. Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme .....	12
2.6.2.1. Tuffride yöntemi.....	13
2.6.2.2. Sursulf yöntemi.....	13
2.6.2.3. Sulfinuz yöntemi .....	14
2.6.3. Toz ile nitrürleme.....	14

2.6.4. Plazma iyon nitrürleme .....	15
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>TERMOREAKTİF DİFÜZYON (TRD) PROSESİ .....</b>	<b>17</b>
3.1. Giriş.....	17
3.2. Proses Karakteristikleri .....	18
3.3. Kullanılan Aktivatörler .....	19
3.4. Kullanılan Altlık Malzemeler.....	19
3.5. Kaplama Prosedürü ve Kaplama Oluşum Mekanizması.....	20
3.6. İşlem Parametrelerinin Etkisi.....	21
3.7. TRD Prosesindeki Temel Prensipler .....	21
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>KROM NİTRÜR (CrN) KAPLAMALAR .....</b>	<b>25</b>
4.1. Giriş.....	25
4.2. Krom Nitür Kaplamanın Karakteristikleri.....	25
4.2.1. Krom nitür kaplamanın aşınma direnci .....	26
4.2.2. Krom nitür kaplamanın darbe direnci.....	27
4.3. Krom Nitür Kaplamanın Uygulama Alanları .....	28
4.4. Kaynak Özetleri .....	30
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>34</b>
5.1. Giriş.....	34
5.2. Deneylede Kullanılan Numuneler .....	35
5.3. Deneylede Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler.....	37
5.4. Kaplama Banyosu ve İşlemi .....	37
5.5. Metalografik İnceleme .....	38
5.6. Sertlik Deneyi .....	38
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>40</b>
6.1. Metalografik İnceleme Sonuçları.....	40
6.2. Sertlik Ölçümleri.....	43

6.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri	44
6.4. X Işınları Difraksiyon Analizi.....	58
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
7.1. Sonuçlar .....	67
7.2. Öneriler .....	68
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ .....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Numune kesit alanı
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
TD	: Termo difüzyon/Toyota difüzyonu
HV	: Vickers sertlik
Ti	: Titanyum
Cr	: Krom
Nb	: Niyobyum
V	: Vanadyum
Mo	: Molibden
TRD	: Termoreaktif difüzyon
CFE	: Karbür oluşturuıcı elementler
NFE	: Nitrür oluşturuıcı elementler
Fe-Cr	: Ferro krom
Fe-Ti	: Ferro titanyum
Fe-Nb	: Ferro niyobyum
Fe-V	: Ferro vanadium
TiN	: Titanyum nitrür
Cr-N	: Krom nitrür
Cr-Ti-N	: Krom titanium nitrür ( 3'lü bileşik ifadesi)
Cr-Nb-N	: Krom niyobyum nitrür ( 3'lü bileşik ifadesi)
Cr-V-N	: Krom vanadyum nitrür ( 3'lü bileşik ifadesi)
SEM	: Taramalı electron mikroskopu
XRD	: Xışınları difraksiyon paternleri
EDS	: Elementel analiz
GPa	: Giga pascal



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yüzey mühendisliği bünyesinden yer alan yüzey işlemleri.....	3
Şekil 3.1. TRD prosesinde, kutu sementasyon tekniğinin akım şeması. ....	24
Şekil 4.1. Çelik sac bükme testinde aşınma ve sürtünme karşılaştırılmalı kesit alanları. ....	27
Şekil 4.2. Dinamik eğme tokluk testinde kıyaslamalı olarak absorbe edilen enerji. ....	27
Şekil 4.3. CrN kaplamanın bakır alaşımlı derin çekmede uygulaması .....	29
Şekil 4.4. CrN kaplamanın Alüminyum enjeksiyon kalıbında uygulaması. ....	29
Şekil 4.5. NbCrN kaplamanın, NbN kaplamanın, CrN kaplamanın ve M2 çeliğin XRD spektral analizi. ....	33
Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları. ....	36
Şekil 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a) pota, (b) potanın kapağı.....	37
Şekil 6.1. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile a) Cr-N, b) Cr-Nb-N(%5Fe-Nb), c) Cr-Nb-N(%15Fe-Nb) d) Cr-Ti-N(%5Fe-Ti), e) Cr-Ti-N(%15Fe-Ti), f) Cr-V-N(%5Fe-V) ve g) Cr-V-N(%5Fe-V) esaslı kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri. ....	41
Şekil 6.2. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile kaplanan Cr-N, Cr-Me-N ( Me: %5Nb, %15Nb, %5Ti, %15Ti, %5V, %15V) kaplamaların knoop sertlik değişimleri.....	43
Şekil 6.3. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile a) Cr-N, b) Cr-Nb-N(%5Fe-Nb), c) Cr-Nb-N(%15Fe-Nb) d) Cr-Ti-N(%5Fe-Ti), e) Cr-Ti-N(%15Fe-Ti), f) Cr-V-N(%5Fe-V) ve g) Cr-V-N(%15Fe-V) esaslı kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri.....	45
Şekil 6.4. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Nb(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	46
Şekil 6.5. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Nb(15%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	49

Şekil 6.6. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Ti(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	51
Şekil 6.7. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Ti(15%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	53
Şekil 6.8. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+V(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	55
Şekil 6.9. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+V(15%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi.....	56
Şekil 6.10. Kaplama ortamına bağlı olarak kaplama tabaka kalınlıklarının değişimi	57
Şekil 6.11. Nitrürlenmiş AISI D2 çelik numunenin x-ışınları difraksiyon paterni ....	58
Şekil 6.12. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN kaplanmış AISI D2 çelik numunenin x-ışınları difraksiyon paterni .....	59
Şekil 6.13.1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Nb(5%), CrN+Nb(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri .	60
Şekil 6.14.1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Nb(5%), CrN+Nb(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri.....	61
Şekil 6.15.1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Ti(5%), CrN+Ti(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri .	62
Şekil 6.16.1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Ti(5%), CrN+Ti(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri.....	63
Şekil 6.17.1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+V(5%), CrN+V(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri .	63
Şekil 6.18. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+V(5%), CrN+V(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri.....	64

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelik türleri.....	6
Tablo 4.1. CrN kaplamanın özellikleri.....	26
Tablo 4.2. TiN ve CrN bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	26
Tablo 4.3. CuSn6 alaşımın işlenmesinde kullanılan CrN kaplama özellikleri .....	29
Tablo 4.4. Al alaşım pres baskı kalıbında CrN kullanımı özellikleri .....	30
Tablo 4.5. Hazırlanan kaplamaların ortalama kalınlıkları ve kimyasal kompozisyonları. ....	31
Tablo 4.6. CrNbN ün çeşitli kompozisyonlardaki özellikleri.....	32
Tablo 5.1. AISI D2 çelik Altlık malzeme kimyasal bileşimi. ....	36
Tablo 6.1. TiNy, VNy ve NbNy Gibbs serbest enerjileri. ....	65
Tablo 6.2. Nb, Fe ve N un çeşitli fazlarının Gibbs serbest enerjileri.....	65
Tablo 6.3. Bazı metal nitrürlerin Gibbs serbest enerjileri.....	66

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Kaplama, Krom nitrür, Vanadyum, Nibobyum, Titanyum, nitrür kaplama, Termo-reaktif difüzyon kaplama, üçlü bileşik

Makine parçalarının ömürleri ve takımların kullanım süreleri aşınma ve korozyon nedenleri ile sınırlıdır. Bu nedenle aşınma ve korozyonun önlenmesi, her geçen gün ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak ve takım ömürlerini uzatmak için yeni nesil takım çelikleri üretilmektedir. Takımlarda kullanılan malzemeleri daha pahalı olan yenileri ile değiştirmek yerine, yalnızca yüzeylerinin aşınma, korozyon vb. özelliklerini geliştirmek ise soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşımdır. Bu sebeple sert seramik film kaplamalar son yıllarda büyük bir gelişim göstermiştir.

Sert seramik film kaplamalar değişik yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin en önemlileri kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleridir. Bu yöntemlerde tesis kurma ve çalıştırma ileri teknoloji gerektirmekte olduğunda oldukça pahalı sistemlerdir. Bu nedenle daha ekonomik fakat aynı sonuçların sağlandığı yöntemler arayışı sonrasında termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle yüksek teknolojiye gerek duyulmadan aynı özellikteki kaplamaları gerçekleştirmek mümkün olmuştur. Bu çalışmada ise TRD yöntemi kullanılarak CrN+Me (Nb, Ti, V) 3'lü bileşikler kaplanmaya çalışılmış ve kaplama sonrasında yapılan mekanik ve metalografik deneyler sonucunda kaplamanın özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı; AISI D2 çeliklerinin yüzeyinde, krom nitrüre Nb, Ti ve V alaşımlarının ilavesi ile kaplama tabakası oluşturarak özelliklerini incelemektir. Çalışma iki aşamalı olup; birinci aşamada, metalografik olarak hazırlanan malzemeler 500-550 °C sıcaklık aralıklarında nitrürleme işlemine tabi tutulmuşlardır. İkinci aşamada ise, nitrürlenmiş yüzeyler 1000 sıcaklıkta 2 saat sürede ferro alaşım(Nb, Ti, V), alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan katı ortamda termoreaktif difüzyon yöntemiyle titanyumlama, vanadyumlama ve niyobyumlama işlemine tabi tutulmuşlardır.

Nitrürleme ve titanyumlama, vanadyumlama ve niyobyumlama işlemleri sonrasında oluşan titanyumkromnitrür, vanadyumkromnitrür, niyobyumkromnitrür tabakalarının yüzey morfolojileri ve faz analizleri, optik, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve x-ışınları difraksiyon analizi yardımıyla yapılmıştır. Aynı şekilde kaplama tabakalarının sertlikleri Vickers indentasyon tekniği ile belirlenmiştir. Sonuç olarak; çeliklerin yüzeylerinde 3'lü bileşik kaplama tabakaları elde edilmiştir.

# **EFFECT OF DIFFERENTLY ALLOYS ELEMENTS IN THE CHROME NITRIDE COATINGS BY THERMO REACTIVE DEPOSITION TECHNIQUE**

## **SUMMARY**

Key Words: Coating, chrome nitride, vanadium, niobium, titanium, nitride coating, thermoreactive diffusion coating, ternary compound

Service life of the machine parts and tools are limited by wear and corrosion in the service conditions. For this reasons, the protection of these materials in the corrosive environment and wear conditions is of major importance, especially for economic reasons. To solve there problems and having more service life, new tool steels with high alloying elements are produced and yet. Instead of changing the tools with new and expensive materials, it is economical to directly solve the problems, that is, changing the surface characteristics of the used materials for improving the corrosion resistance and wear resistance. For these reasons, hard coating technologies have had a great importance in the tool industry.

Hard ceramic films can be produced by different coating techniques. Chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD) techniques have the most important techniques. In this process, coating systems are expensive and know-how is needed for the coating parameters. Because of these, thermo-reactive deposition technique has a major importance due to advantages like; no expensive equipment, no restriction on the dimensions of the coated materials, etc. In this study, CrN+Me (Nb, Ti, V) ternary compound coatings by thermo reactive deposition technique has been studied.

The main goal of this study is to produce chrome nitride+metal(Nb, Ti, V) ternary compound coatings on the surface of AISI D2 steels and investigate mechanical and structural properties of these coating layers. This study includes two steps. First one is nitriding the coated steel because of the formation of nitride base coating on the steel substrate. Second one is the titanising of the pre-nitrided steel substrate to form titanium nitride layer on the pre-nitrided steel substrate. Titanising, vanadising, niobising treatment was carried out at 1000° for 2 hour on the nitrided steel at 575 °C for 2h. Titanising, vanadising, niobising treatment was employed in the powder mixture consisting of ferro-alloys (titanium, vanadium, niobium) alumina and ammonium chloride.

Surface characteristics and phase analysis of titaniumchrome nitride, vanadiumchrome nitride, niobiumchrome nitride coated steels were carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The hardness of the coatings layers are measured by micro-vickers indenter. As a result, ternary compound coatings ) Cr-Nb- N, Cr-Ti- N, Cr-V-N, on the steel substrates was carried out by means of thermo reactive deposition technique.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Korozyon ve aşınma problemlerine çözüm üretmek için son yıllarda yüzey mühendisliği, endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Yüzey işlemleriyle malzemenin sertlik, süneklik, yorulma, sürtünme ve aşınma, oksidasyon ve korozyon, ısısal ve darbesel şok gibi mekanik ve tribolojik özellikleri geliştirilmektedir. Amerikan Ulusal Teknoloji Enstitüsü' nün araştırmasına göre korozyon ve aşınmadan dolayı meydana gelen zarar, gayri safi milli hasılanın %6' sını teşkil ettiği görülmüş ve bu yönde çalışmalara ağırlık verilmesi önerilmiştir. Bu nedenle malzeme tasarımlarında, korozyon ve aşınma gibi özelliklerin göz önünde bulundurulmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır [1,2].

Mevcut geleneksel metal malzemelere daha üstün özellikler kazandırmak amacıyla, toz metalurjisi, vakumda ergitme gibi yeni üretim teknolojileri geliştirilmiş, mevcut geleneksel malzemelerin yüzey kalitelerinin artırılması için laser, kimyasal ve fiziksel kaplamalar gibi yeni yüzey teknikleri geliştirilmiş, ayrıca yeni alaşımlamalar yapılarak daha üstün özelliklere sahip yeni metalik malzemeler elde edilmiştir [3].

Özellikle sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için, birçok yüzey iyileştirme teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden sementasyon, nitrasyon, borlama ve çeşitli yüzey kaplama teknikleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2].

Yüzey işlemleri, en yaygın olarak demir ve demir esaslı ürünler arasında kullanım alanı bulmuştur. Yüzey işlemlerini, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Kaplama, metal yüzeyine bir element veya bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturulması işlemini kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise, yüzeyin içyapısı ve/veya kimyasının değiştirilmesi söz konusudur [4, 5].

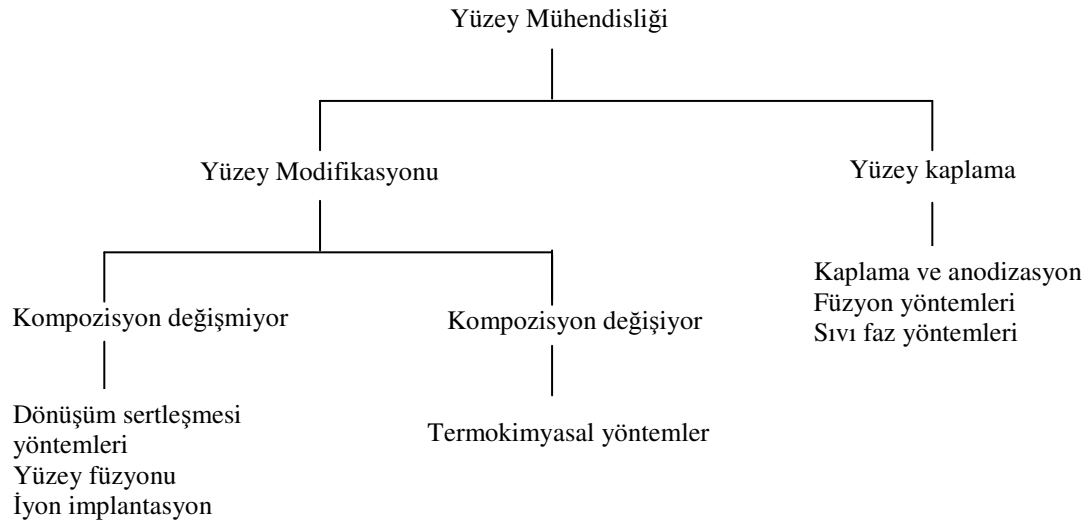
Yüzey mühendisliği ve yüzey işlem teknolojileri son yıllarda önem kazanmış ve endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Birçok endüstriyel uygulamada servisteki bileşenlerin ömürleri yüzey özellikleri ile belirlenmektedir. Malzemelerin çevre ile etkileşimi doğrudan malzemenin yüzeyi ile gerçekleştiği için, malzemelerin yüzey özellikleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların başında, malzemelerin yüzeyinde oluşturulan kaplamalar gelmektedir [2]. Günümüzde mekanik, optik, kimyasal, kuyumculuk ve diğer endüstrilerde kaplamalar, korozyona ve aşınmaya bağlı olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu amaçla fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprey ve difüzyon esaslı kaplama teknikleri, aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı dirençli karbür, nitrür ve borür kaplamaların gerçekleştirilmesinde uygulanmaktadır [4].

Yüzey mühendisliği kapsamında incelenen yüzey işlemleri şematik olarak Şekil 1.1 de gösterilmiştir.

Krom nitrür ve Krom nitrür+3.element alaşımlaması (üçlü faz) kaplama teknolojisinde kullanılan yöntem TD Prosesidir,bu proses;malzeme yapısıyla bileşikler oluşturmak suretiyle yüzey özelliklerinin geliştirilmesine dayanan ve malzeme yüzeyine metal elementlerinin difüze edilmesi şeklinde gerçekleşen bir prosestir [6].

Bilinen en iyi metalleme prosesi TD(Termo Difüzyon/Toyota Difüzyon)'dur. TD prosesi ile malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının kalınlığı 2-20 µm arasında değişmektedir [7]. Krom 1000°C' de bir tuz banyosu içinde çelik yüzeyine yayınmasıyla yüzeyde bu metalin nitrününün elde edilmesi bu yöntemde bir örnektir. Oluşan bu nitrürün kalınlığı 5-12 µm sertliği 20000-3000 HV civarındadır [6].

Metalleme yönteminin uygulanması ve kaplanmasından elde edilen sonuçlara dayanan avantajları; yüksek yüzey sertliği, aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci iken dezavantajları, yüksek uygulama sıcaklığı ve ince işlem görmüş tabakanın elde edilebilmesidir [7].



Şekil 1.1. Yüzey mühendisliği bünyesinde yer alan yüzey işlemleri [7].



## **BÖLÜM 2. NİTRÜRLEME**

### **2.1. Giriş**

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 avantajlarından biridir. Bu sayede malzeme yüzeyinde yüksek sertlik değerlerine ulaşılırken, minimum distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanmış olur [8-12]. Bu yöntem sayesinde çelik yüzeyinde 1 mm' ye kadar sert bir tabaka elde edilirken 1200 HV yüzey sertliğine de ulaşmak mümkündür. Nitrürleme işlemi, çok iyi sızdırmazlık özelliğine sahip ve hassas sıcaklık kontrolü yapılabilen fırınlarda gerçekleştirilir. Fırın atmosferi, sıcaklığı, nitrürleme süresi, çeliğin kimyasal bileşimi, nitrürleme öncesi yapılan ısı işlemler ve çekirdek sertliği gibi parametreler sertleşme derinliğini etkileyen başlıca faktörlerdir [9, 10].

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 [8].

Nitrürleme işlemi sonrasında çelik aşağıdaki özellikleri kazanır [8];

- a. Yüksek yüzey sertliği,
- b. Yüksek sıcaklık sertliği,
- c. Aşınma mukavemetinin artması,
- d. Korozyona karşı dayanıklılık,
- e. Yüksek yorulma mukavemeti ve
- f. 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 oluşturuçu çözeltiler elementleri içeren çeliklere uygulanır. Nitrürleme işleminde, azot konsantrasyonuna, alaşım elementlerine ve sıcaklığa bağlı olarak, yüzeyden iç bölgeye doğru farklı difüzyon bölgeleri ve farklı tabakalar (zon) oluşmaktadır. Bu tabakalar aşağıda kısaca açıklanmıştır [9].

Bileşik zonu (Beyaz tabaka): Nitale bağlanmadığından beyaz tabaka olarak da adlandırılan bu tabaka, yüzeydeki azot konsantrasyonuna bağlı olarak  $\delta\text{-Fe}_4\text{N}$  yada  $\delta\text{Fe}_4\text{N}+\epsilon$  nitrürlerden oluşur. Başlangıç olarak, yüzeyde oluşan ( $\delta\text{-Fe}_4\text{N}$ ) ile açığa çıkarılırken artan N konsantrasyonlarında veya uzun süreli nitrürlemeler de, yüzeyde  $\epsilon$ -nitrürlerin oluşmasından dolayı altta kaldığı için tespit edilememektedir.  $\epsilon$ -nitrürleri; kimyasal çözündürme veya polisajla kaldırılarak  $\epsilon$ -nitrürlerini tespit etmek mümkündür. Ayrıca farklı dağlama reaktifleri uygulayarak ta bu tabakaları görmek mümkündür. Ticari amaçlı kaplamalara 7-20  $\mu\text{m}$  kalınlık beyaz tabakaların elde edilmesi istenmektedir. Ayrıca bu tabaka yağlayıcı özelliğe sahip olduğundan malzemelerde sürtünme katsayısını da azaltır [8].

Difüzyon zonu: Bileşik zonun altında bulunan ve azot içeriğinden oluşan difüzyon tabakasıdır. Miktarı ancak işlem sıcaklığında ki çözünürlük ile belirlenebilir. Yapılan işlemde sonra sıcaklık hızla azaltılırsa azotça aşırı doymuş bir difüzyon bölgesi oluşur.

Yavaş soğutma ile çelik içindeki alaşım elementlerinin oranına bağlı olarak sert nitürler oluşur. Özellikle Ti, Al, Cr, Mo ve W gibi nitür yapıcı alaşım elementleri, değişik sıcaklık aralıklarında metal nitürler halinde çökerek malzemenin tokluğunu artırmaktadır. Eğer çelik içerisinde bu gibi elementler yoksa  $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$  gibi nitürler çökmektedir [8, 12].

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 nitürler oluşturmaktadır. Böylece serbest kalan atomlar, kimyasal potansiyelleri daha düşük olan bölgelere yayılarak karbonca zengin zonlar oluştururlar [8].

## 2.2. Nitürleme İçin Çelik Seçimi

Nitürleme işlemi, ısıl işlem görmüş çeliklere, çok yüksek sertliklerde yüzey oluşturmak, aşınma, yorulma ve korozyona karşı direnç sağlamak amacıyla yapılır. Nitürleme yapmak için seçilecek olan çelikler, karbürleme ve karbonitürleme için seçilen çeliklerden farklı olarak, gerekli mukavemet düzeyine ulaşabilmek amacıyla daha yüksek karbon içerirler. Yapılan nitürleme işlemiyle gerekli sertliğe ulaşabilmek içinse V, Al, Cr, Mo gibi alaşım elementleri gerekir [11]. Tablo 2.1' de nitürleme işleminin uygulandığı bazı çelikler ve ulaşılan en düşük sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Nitürleme işleminin uygulandığı bazı çelik türleri [13]

Nitürleme işleminin uygulandığı çelikler	Knoop (Kg / mm <sup>2</sup> )	En Düşük Sertlik Değerleri (HRc)
AISIS 4131, AISI 4140 AISI 4150	450	45
AISI 4330, AISI 4340 AISI 8640	400	40
Nitralloy 135	1000	70+
AISI H11 Sıcak iş çeliği	1000	70+

Nitrürlenme işleminin yapılacağı çeliklerden en iyi sonuçları, su verilip temperlenmiş çelikler verir. Nitrürlenme 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 [8]. Nitrürlenme işleminde, çelik seçiminde şu noktalara dikkat edilmelidir;

- a) Çeliğin içerdiği alaşım elementleri ve kimyasal bileşim,
- b) Yüksek bir temperleme sıcaklığına sahip olması,
- c) Çeliğin kullanım yeri ve ortam özelliklerine uygunluğu [11].

Ayrıca nitrürlenme için genelde, doğrudan su verilip sertleştirilebilen çelikler seçilmelidir. Isıl işlem ise nitrürlenme öncesi çeliğe uygulanarak, uygun yapının oluşması sağlanmalıdır. Yapılan nitrürlenme 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 [11].

### **2.3. Nitrürlenme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar**

Nitrürlenme işlemi yapılacak olan bir çeliğe, nitrürlenme işleminden önce şu işlemler uygulanmalıdır;

- a) Nitrürlenecek parçalar, nitrürlenme öncesi çok iyi temizlenmeli ve parça yüzeyinde her hangi bir toz ya da tufal olmamasına dikkat edilmelidir.
- b) Parça sıcak dövülmüş yada tornada işlenerek hazırlanacaksa, yüzey düzgünlüğüne dikkat edilmelidir. Düzgün olmayan bir yüzey, nitrürlenme işlemi sonrası bir takım sorunlara yol açabilir. Bu sorunlar; beyaz tabakaların pul pul dökülmesi, çatlaması gibi sonuçlar doğurabilir.
- c) Isıl işlem, sertleştirme ve temperleme, istenilen mukavemet değerlerini sağlamalıdır. Isıl işlem sırasında tane boyutunun büyümemesine dikkat

edilmelidir. Aksi takdirde yapılan nitrüleme işlemi sonrası çok pürüzlü, çatlama hazır bir yapı oluşabilir.

- d) Yapılan ısı işlem sonrasında çeliğe istenilen şekil verilmeli ve yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmelidir.
- e) Nitrüleme esnasında nitrülenecek 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 nişadıyla oluşturulan film tabakasının azotun yayılımını engellemesi için 0,01-0,015 mm olması önerilir. Aksi takdirde eriyen nişadır, nitrülenecek bölgelere yayılabilir. Buda nitrüleme işleminin oluşumunu engelleyebilir [8].

#### **2.4. Nitrüleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları**

Nitrüleme yönteminin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- a) Nitrüleme ile malzeme yüzeyi doğrudan sertleştirildiği için, işlem sonrası malzemeye tekrar tavlama, menevişleme ve sertleştirme yapma ihtiyacı yoktur.
- b) Nitrülenmiş parçaların içyapısı tok, yüzeyi ise oldukça sert ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Ayrıca kayma kabiliyetleri de yüksektir.
- c) Nitrülenmiş parçaların korozyona karşı dirençleri yüksektir.
- d) Nitrüleme ile oluşan tabaka kalınlıkları 500 C' ye kadar ısıtılsalar da özelliğini kaybetmeden aynen kalırlar.
- e) Nitrüleme sertliği uygulanmış makine elemanlarında, yüksek sıcaklık değerleri tatbik edilmediği için çekme ve büzülme olayları görülmez.
- f) Nitrüleme işlemi ile sertleştirilen çeliklerde, diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıklar uygulandığı için minimum düzeyde distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanır [14].

Nitrüleme yönteminin dezavantajı ise; yüksek yüzey zorlamalarının (yüklemelerin) sert tabakanın pullanıp dökülmesine yol açmasıdır. Bunu önlemek içinde malzeme yüzeyine yüksek zorlamalar yapılmamalıdır [14].

## 2.5. Nitrüleme 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 nitrüleme 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 nitrüleme yapılmalıdır [8].

## 2.6. Nitrüleme Yöntemleri

Nitrüleme işlemini çok değişik yöntemler kullanarak gerçekleştirmek mümkündür. Bu yöntemler genel olarak dört ana başlık altında toplanmaktadır [8, 11]. Bunlar;

- a) Fırında veya akışkan yatakta yapılan gaz nitrüleme,
- b) Tuz banyosunda yapılan nitrüleme,
- c) Toz nitrüleme,
- d) Plazma iyon nitrüleme [8, 11].

### 2.6.1. Gaz nitrüleme

Gaz nitrüleme, genellikle amonyak gazı ihtiva eden bir ortamda, nitrüleme için uygun bir sıcaklık değeri elde edilerek ( $500-550^{\circ}\text{C}$ ), bu sıcaklıkta malzeme yüzeyine azotun difüze edilmesiyle yapılan bir yüzey sertleştirme yöntemidir [9]. Bu yöntemde amonyak yaklaşık olarak  $510^{\circ}\text{C}$ ' de



reaksiyonuna göre ayrıştır ve reaksiyon sonunda oluşan atomik azot da çeliğin bünyesine girerek nitrürleme işlemi yapılmış olur [10].

Gaz ile nitrürleme işlemi; 0,2-0,7 mm arasında etkin sertleştirme derinliği istenen çeliklere uygulanır. Yöntemin uygulanması ise hassa sıcaklık kontrolü yapılabilen bir elektrikli fırında yapılır [10]. 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. 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 geçirilmeden önce  $1100^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtılarak kullanılır hale getirilmesi yöntemidir. 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 [8].

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 tespit 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 defa kontrol etmek yeterlidir. Nitrürleme işlemi tamamlandığında kutu, gazın akışını durdurmaksızın,

fırından çıkarılır. Şarj 200 °C' de soğutulduktan sonra gaz veriş kesilmeli ve kutu içinde kalan gaz, kutu açılmadan önce kompresörle uygun bir şekilde dışarı atılmalıdır. Nitrülenmiş malzemeler bu sırada normal olarak, mat gri bir renkte görünür. Bazen mevcut olan sarı, mavi ve pembe gölgeler parçanın nitrülenmesin de bir hata olduğu anlamına gelir. Sistemdeki oksijen mevcudiyetinden ileri gelen çeşitli gölgeler ise gazın tam olarak kurutulmamış olmasından veya kutudaki yada gaz besleyici tüpteki sızıntıdan olmuş olabilir [8].

Ticari çelikler genel olarak kullanılan alaşım elementlerinden Al, Cr, V ve Mo nitritleri, nitrüleme sıcaklığında sabit oldukları için nitrüleme işlemine yararlıdırlar. Bu nitrit yapıcı olarak katsayısına ilaveten, Mo ayrıca nitrüleme sıcaklığında kırılma riskini azaltır. Diğer alaşım elementlerinden Ni, Cu, Si ve Mg gibi elementler ise nitrüleme de çok az etkili olurlar [8].

Gaz nitrüleme, kullanılan gaz ve gaz karışımlarına göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar;

- a. Amonyak ile gaz nitrüleme,
- b. Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrüleme,
- c. Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrüleme.

#### **2.6.1.1. Amonyak ile gaz nitrüleme**

Temel gaz nitrasyon yönteminde, sertleştirilecek malzemenin üzerinde amonyakın yaklaşık 510 C sıcaklıkta akmasına izin verilir. Yönteme göre amonyak;



reaksiyonuyla ayrışır. Reaksiyon sonucu atomik olarak ayrışan azot çelik tarafından absorbe edilir.



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 bit 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 [8].

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  $\epsilon$  tipi karbonitrürler oluştururlar [8].

### **2.6.2. 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 [8]. Bunlar;

- a. Tuffride yöntemi,
- b. Sursulf yöntemi,
- c. Sulfinuz yöntemleridir.

20. yy' ın 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 [8].

#### **2.6.2.1. Tuffride yöntemi**

Alman Degussa firmasının geliştirmiş olduğu ve Ti alaşımlı potalar kullanılarak yapılan nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemde göre; Ti alaşımlı pota içerisindeki tuz karışımına hava enjekte edilerek banyo homojenitesi sağlanmış olur ve aktivitenin artırılmasıyla 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 [8].

#### **2.6.2.2. 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. 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;

- a. Alkali siyanatlar ve karbonatlardan oluşan CR4 denilen temel tuz,

- b. Banyoda sabit bir nitrüleme potansiyeli sağlayan ve organiklerden oluşan CR2 denilen rejenere edici tuz,
- c. Banyonun kimyasal özelliklerini ve parçanın metalurjik özelliklerini koruyan potasyum sülfid' (Ticari  $K_2S$ ) dir [8].

Sursulf yöntemi ile nitrülenen parçaların aşınma, yorulma, tutma ve kavitasyon dirençleri artırılır. Ayrıca banyodaki kükürt oranına bağlı olarak ta; düşük kükürtlü sursulf banyosunda nitrülenen parçaların korozyon dirençleri yüksek olur. Çünkü banyodaki aktif kükürt miktarı parçanın korozyon direnci ile ters ilişkilidir [15].

### **2.6.2.3. Sulfinuz yöntemi**

Bu yöntemde banyoda ki NaCN ve NaCNO' dan başka aktif olarak  $Na_2S$ ' de (Sodyum sülfir) bulunur. Klasik olarak yapılan tuz banyosundaki nitrasyon işleminde azot ve karbon çelik yüzeyi tarafından absorblanır. Sulfinuz işleminde ise kükürdün mevcudiyeti, nitrülenmiş tabakanın sürtünmeye karşı direncini daha da artırır. Böylece sürtünmeye karşı mükemmel direnç elde edilmiş olur. Bazı hallerde de, Sulfinuz 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 [8].

### **2.6.3. Toz ile nitrüleme**

Toz ile nitrüleme işleminde; nitrülenecek malzemeler kutu karbürizasyon yönteminde olduğu gibi kutu içerisine yerleştirilerek nitrüleme işlemi yapılır. Burada yaklaşık olarak, ağırlıkça %15 oranında nitrasyon hızlandırıcı malzeme öncelikle kutu dibine konulur. Daha sonra nitrülenecek 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 nitrüleme 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 [8].

#### **2.6.4. Plazma iyon nitrürleme**

Plazma iyon nitrürleme; düşük basınçlı gaz içeren ve iki elektrot daldırılmış, havası boşaltılmış kaplar içerisinde nitrürleme yapılan bir nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemin patenti 1930' lu yıllarda alınmış olmasına rağmen, pahalı yatırımlar gerektirmesi ve işlemin doğru olarak uygulanması için değişik teknolojik gereksinimler nedeniyle yıllarca büyük çapta endüstriyel uygulamalar için tercih edilmemiştir. Son yıllarda ise özellikle çeliklerin yüzey sertleştirilmesi için plazma iyon nitrürleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 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 [8].

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 [8].

Plazma iyon nitürleme işlemi diğer nitürleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında; difüzyon tabakası, noktasal yük ve darbelere karşı daha fazla direnç ve daha yüksek sertliğe sahip olur. Bunun yanı sıra nitürlenmiş 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 nitürleme demir malzemelerden ve karbonlu çeliklerden yüksek alaşımlı, örneğin paslanmaz çelikler ve takım çeliği gibi çeliklere kadar uygulanabilen bir prosestir [8].

## **BÖLÜM 3. TERMOREAKTİF DİFÜZYON (TRD) PROSESİ**

### **3.1. 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 çöktürme 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 [6, 21].

1970' li yıllarda Japonya' da geliştirilen ve kısaca TRD (Thermo Reactive Difusion) veya TD (Toyota Difusion Process) diye adlandırılan bir yöntemle takım çeliklerinin ömürleri 2 ile 20 kat arttırılmıştır [22, 23].

Termoreaktif difüzyon prosesi; karbür, nitrür ve karbo-nitrür gibi sert ve aşınma direnci yüksek olan tabakaların çelik malzemelerin yüzeyinde oluşturduğu bir metoddur. TRD prosesinde çelik altlık malzemedeki karbon ve azot; titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden veya tungsten gibi karbür veya nitrür oluşturuvcu elementlerle biriken bir tabaka oluşturmak için difüze olur. Difüze

olan karbon ve azot biriken tabakada karbür ve nitrür oluşturu elementlerle altlık malzeme yüzeyinde metalurjik olarak bağlanmış olan karbür ve nitrür kaplamaları yoğun bir şekilde oluşturacak şekilde reaksiyona girer [6].

TRD prosesi geleneksel yüzey sertleştirme metotlarına benzemez. Çünkü geleneksel yüzey sertleştirme metotlarında karbon ve azot, altlık malzemenin yüzeyini sertleştirmek amacıyla dışarıdan difüze edilmektedir. TRD prosesi konvansiyonel difüzyon metoduna benzemesine rağmen, bu proseste altlık malzemenin yüzeyinde kaplama tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir [6].

TRD prosesinde elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarına kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri kullanılarak ulaşılabilmektedir. Kıyaslanacak olursa, CVD kaplamaların kalınlıkları (2,5µm), TRD prosesinde elde edilen kaplamaların kalınlıklarına yakındır [24].

### 3.2. Proses Karakteristikleri

TRD prosesinde sert karbür, nitrür ve karbo-nitrür kaplamalar çeliklere, tuz banyosunda veya akışkan yataklı fırınlarda uygulanabilmektedir. Tuz bantosuna daldırma tekniği ile karbür kaplamalar öncelikle Japonya’ da gerçekleştirilmiştir ve Toyota difüzyon (TD) kaplama ismi altında hemen hemen 30 yıl önce endüstriyel olarak kullanılmıştır. TD prosesinde vanadyum, titanyum, neobyum veya krom gibi karbür oluşturu elementlerin ilavesiyle ergimiş boraks kullanılır. Bu yöntemde karbür oluşturu elementlerin çeliğin bünyesinde bulunan karbonla birleşmesi ile alaşım karbürleri oluşmaktadır. Tabakanın büyümesinin karbon difüzyonuna bağlı olması sebebiyle, ihtiyaç duyulan kaplama hızını sağlamak için proses 800 °C’ den 1250°C’ ye kadar yüksek sıcaklığı gerektirir. 4 ile 7 µm kalınlığında karbür kaplama 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 ostenitleme sıcaklığı seçilebilir ve kaplama işlemi sonrasında doğrudan su verme işlemi gerçekleştirilebilir [6, 24, 25]. 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 [6].

### 3.3. Kullanılan Aktivatörler

Karbür oluşturu elementler (Carbide forming elements (CFE)) ve nitrür oluşturu elementler (Nitride forming elements (NFE)), karbon ve azotla reaksiyona girmek için aktif durumda olmalıdırlar. Karbür oluşturu elementleri ve nitrür oluşturu elementleri, tuz banyosuna daldırma tekniğinde ergiyik tuz içerisinde çözen tipik aktivatörler vardır. Bu aktivatörler akışkan yatak ve kutu karbürleme işleminde de etkilidir. CFE ve NFE' ni içeren boraks ve azalan bor karbür ve alüminyum gibi aktivatörleri banyo aktivatörleri olarak başarıyla kullanılmaktadır. Amonyum klorür, sık sık beraberinde kullanılan alümina tozu ve ferro alaşımlardan oluşan toz karışımları kutu karbürlemede ve akışkan yatak uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

### 3.4. Kullanılan Altık Malzemeler

TRD prosesinde karbon içeren birçok malzeme altık malzemesi olarak kullanılabilir. Çelikler, dökme demirler, kobalt alaşımlar, sementit karbürler, karbür ve metal esaslı sermetler, karbür seramikler ve karbon, karbür kaplamalarda altık malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbon seviyesi düşük olan demir ve nikel alaşımları önce sementasyon işlemine sonra karbür kaplama işlemine tabi tutulabilmektedir. Karbo-nitrür kaplamalar öncelikle nitrürlenmiş çeliklere uygulanabilmektedir. Nitrür kaplamalar, nitrür seramiklere uygulanabilmektedir [13].

Çeşitli takım çelikleri çoğu zaman talaşlı imalatla şekillendirilmektedir. Düşük ve orta karbonlu yapısal çelikler talaşlı imalat elemanı olarak kullanılmaktadır. Kaplamanın bileşimi ve özellikleri genellikle altık malzemenin kimyasal bileşiminden bağımsızdır. Bu sebeple pahalı olmayan ve kolayca işlenebilen malzemeler seçilmektedir [13].



### 3.5. Kaplama Prosedürü ve Kaplama Oluşum Mekanizması

Yüksek sıcaklık tuz banyosu prosesi olan TRD prosesi 850 °C - 1050 °C sıcaklık aralığında ergimiş boraks banyosunda gerçekleştirilmektedir. Kaplama süresi elde edilecek kaplama kalınlığına bağlı olarak 5-15 µm tabaka kalınlığı için çoğu uygulamalarda 0,5-10 saat arasında değişmektedir. Bu sıcaklık aralığı çoğu düşük alaşımli ıslah çelikleri, sementasyon işlemine tabi tutulan çelikler ve çoğu takım çelikleri için uygundur [15, 25].

Parçalar TRD prosesi işlemine tabi tutulmadan önce distorsiyonu ve TRD işlem süresini minimuma indirmek için, ön ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem sonrasında belirli standartlardaki çelikler östenitleme 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. Yüksek hız takım çelikleri ve 1050 °C' nin üzerinde östenitleme sıcaklığı olan diğer çelikler, TRD işlemi sonrasında vakum, koruyucu gaz veya koruyucu tuz banyosunda, tam altlık malzeme sertliğini elde etmek için ısıtma işlemine tabi tutulabilirler [15].

Krom nitrür ve krom karbür gibi, altlık malzemenin üzerine karbür, nitrür ve karbonitrürler şeklinde kaplama tabakaları birikir. Nitrür oluşumları aşağıdaki adımları içermektedir:

- a) Nitrür oluşturu elementler çelik yüzeye nitrürleme ısıtma işlemi ile emdirilerek çelik yüzeyinde nitrür tabakası elde edilir,
- b) Nitrür tabakası banyodan nitrür oluşturu element ve altlık malzemedan varsa nitrür geldiği sürece nitrür oluşum reaksiyonu sürmekte ve tabaka büyümektedir.

Titanyum, vanadyum ve krom, nitrür tabakası yerine çeliğin içerisine katı eriyik oluşturmak için difüze olmaktadır. Katı çözeltili tabakası yüksek sıcaklıklarda düşük karbonlu çeliklerde görülmektedir [15].

### 3.6. İşlem Parametrelerinin Etkisi

Kaplamanın büyüme hızı, altlık malzemede bulunan karbon ve azotla birleşmek için gerekli miktarda kritik değere ulaşan CFE ve NFE sağlayacak aktivatörleri sağlıyorsa, difüzyon vasıtası ile altlık malzemeden kaplamaya karbon ve azot atomlarının sağlandığı ölçüde belirlenebilir. CFE ve NFE' den yeterince bulunduran (örneğin vanadyum karbür kaplama için %10' dan çok Fe-V veya %20 VO ve %5 BC ağırlıkça bulundurulmalı veya krom karbür kaplamalar için %10' dan çok Cr ve %1 NHCl akışkan yatak uygulamalarında gerekmektedir) banyolar gerekmektedir. Bu yüzden banyo bileşimi tek bir faktör olmayıp bunun yanında banyo sıcaklığı, altlık malzemenin cinsi, kaplamanın cinsi ve banyoda bulunan CFE ve NFE miktarları da önemli etkilere sahiptir [13].

Birçok difüzyon işleminde olduğu gibi, kaplama tabaka kalınlığında (d) zaman ve sıcaklığın etkisi aşağıdaki eşitlikle elde edilmektedir. (Denklem 3.1)

$$d^2/t = D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; d:kaplama kalınlığı (cm), t: zaman (sn), D: büyüme hızı sabiti (cm/sn), D: D' nin sabit terimi (cm/sn), Q: aktivasyon enerjisi (Kj/mol), T: sıcaklık (K) ve R: gaz sabitidir. Sıcaklık genellikle çelikleri sertleştirme sıcaklığı olan 800-1250 °C civarında seçilir [15].

Altlık malzemedeki karbon ve azot konsantrasyonu büyüme hızında olumlu etkiye sahiptir. Ancak, matristeki toplam miktar doğrudan etkiye sahip değildir. Örneğin; çeliklerde ostenit matriste karbon miktarı toplam karbon miktarına eşit değildir [15].

### 3.7. TRD Prosesindeki Temel Prensipler

TRD prosesinde iş parçasının içine gömüldüğü toz karışımları temel olarak üç bileşenden oluşmuştur. Bunlar; kaplama element kaynağı (verici malzeme, örneğin Fe-Cr, Fe-V, Cr, Fe-Ti, Fe-Nb), karışım tozlarının birbirleriyle sinerleşmesini önlemek için inert bir dolgu maddesi (Al<sub>2</sub>O) ve bir aktivatör (genellikle NH<sub>4</sub>Cl) [17].

Yukarıda belirtilen temel üç bileşenin dışında TRD prosesinde naftalin( $C_{10}H_8$ ) de karbon kaynağı olarak ve çelik yüzeyinin oksitlenmesini engellemek amacıyla kullanılabilir.

TRD prosesi gibi termokimyasal difüzyon yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin optimal çözümleri, parametrelerin birbirine göre ayarlanması deneysel çalışmalar sonucu olmaktadır. Bu parametreler aşağıda sıralanmıştır;

- a. Aktivatör miktarı,
- b. Difüzyon sıcaklığı,
- c. Difüzyon süresi,
- d. Verici malzemenin miktarı,
- e. Numune malzemesinin yapısı (alaşım elementleri, karbon içeriği),
- f. Son işlemler (ısı işlemler) [15].

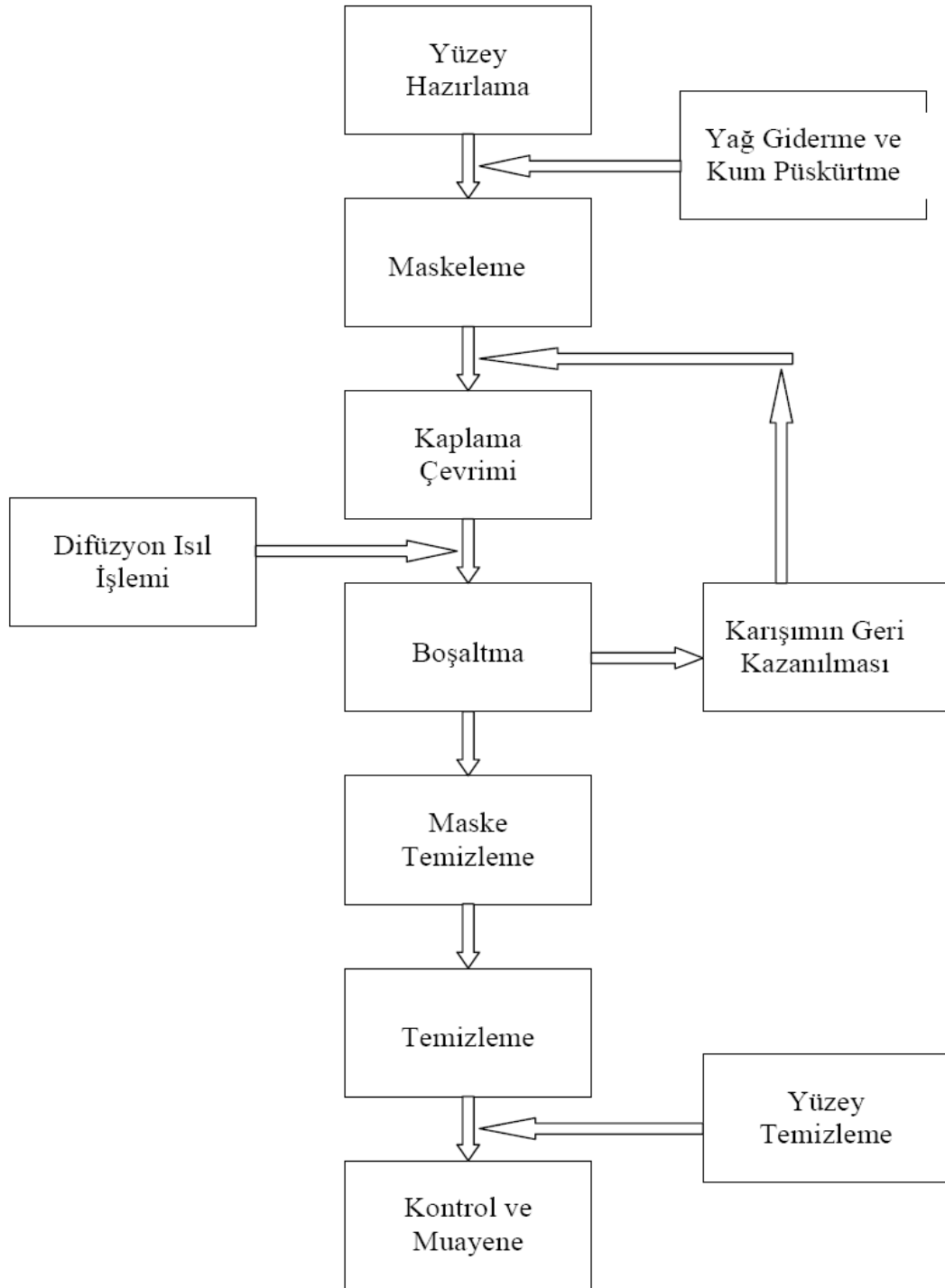
Difüzyonal kaplama işlemleri bir kutu içerisinde 900-1000 °C' de ki bir fırında genellikle 2-5 saat süreyle uygulanır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu tozları içinde olmaktadır. Ayrıca fırın dışında soğutma şeklinde yapılan çalışmalarda mevcuttur [16].

TRD prosesinde verici (kaynak) olarak genellikle bulunması kolay ve ucuz olan ferro alaşımlar kullanılmaktadır. Ferro alaşımlar mümkün olan en yüksek teröre sahip olanları seçilir. Ayrıca ferro alaşımlara nazaran daha pahalı fakat saflığı yüksek metal tozları ile çalışmak da mümkündür. Karışım bileşenlerinin önemli bir elemanı da aktivatörlerdir. Aktivatör; izotermal ısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile reaksiyona girer ve uçucu metalik halojenürleri oluştururlar. Bu şekilde aktif gaz ortamı sağlanmış olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür tuzları (NaF, Cl, MgF, Br,  $NH_4F$  vb.) kullanılır. Aktivatör seçiminde, kullanılan altlık malzemesinin cinsi ve aktif gaz ortamını oluşturacak ferro alaşım elementinin kısmi basıncı rol oynar [15, 16].

Proseste kullanılan altlığın karbon içeriğine bağlı olarak, düşük karbon miktarında metalik tabakalar (alüminyum, krom, titanyum, silisyum vb.), yüksek nitrür içeriğinde ise kullanılan ferro alaşımın cinsine bağlı olarak da seramik esaslı tabakalar (krom nitrür, titanyum karbür, vanadyum karbür, titanyum nitrür, vanadyum nitrür vb.) elde edilir [6, 15].

TRD prosesi ile fırında soğutularak üretilen kaplamalar, altlığın mukavemetinin artırılması amacıyla ısı işleme tabi tutulur. Isıl işlemler tuz banyosunda 800-850 °C sıcaklıkları arasında yapılır [15]. Kutu sementasyon tekniğinin genel akım şeması Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmiştir.

TRD için en iyi uygulamalar yüksek aşınma ve kazıma problemlerine maruz kalan çoğu şekillendirme ve kesme takımları, kalıp bileşenleri olan malzemeler, yumuşak çelikler, yüksek hız takım çelikleri, kaplanmış çelikler, paslanmaz çelik, demir dışı metaller, şekillendirme kalıplarıdır. 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 60-65 HRc sertlik elde etmek amacıyla işleme tabi tutulabilmektedir [16].



Şekil 3.1. TRD prosesinde, kutu sementasyon tekniğinin akım şeması [6].

## **BÖLÜM 4. KROM NİTRÜR (CrN) KAPLAMALAR**

### **4.1. Giriş**

Bu bölümde çeşitli çelik yüzeylerinde meydana gelen krom nitür ve krom nitür- 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 nitür ve üçlü bileşikler kaplama erimiş tuz banyolarında meydana getirilmektedir, bu proses TD kaplama prosesi olarak bilinmektedir. TD 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 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 [22, 23].

TD prosesi ile Çelik yüzeylerinde meydana gelen krom nitür, altlık malzemeye son derece yoğun ve kusursuz bir şekilde bağlanmaktadır. Yüzeyde aşırı sertlik değerleri elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen kaplamalar diğer bütün kaplama türlerine göre üstünlük göstermektedirler [18]. Böylece krom nitür ve 3 lü abileşik kaplamalar; yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon direnci, yüksek oksidasyon direnci ve yüksek yüzey sertliği sağlamaktadırlar.

### **4.2. Krom Nitür Kaplamanın Karakteristikleri**

CrN ve 3lü bileşikleri(Ti,Nb,V) kaplamaların sertlikleri oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek kimyasal direnci sayesinde çalıştığı metallere yapışmaz, anti-koroziftir. Diğer kaplamalara göre kalınlığı daha fazladır. CrN 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 CrN için özellikler tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Tablo4.1. CrN kaplamanın özellikleri

Renk	Gümüş
Sertlik	2000-2600 Hv
Kalınlık	3-12 mikron
Kaplama ısı	900-1100 derece
Sürtünme Katsayısı	0,20-0,50
Termal oksidasyon derecesi	700-750
Yüzey pürüzlülüğü (Ra $\mu$ m)	0,1-0,3

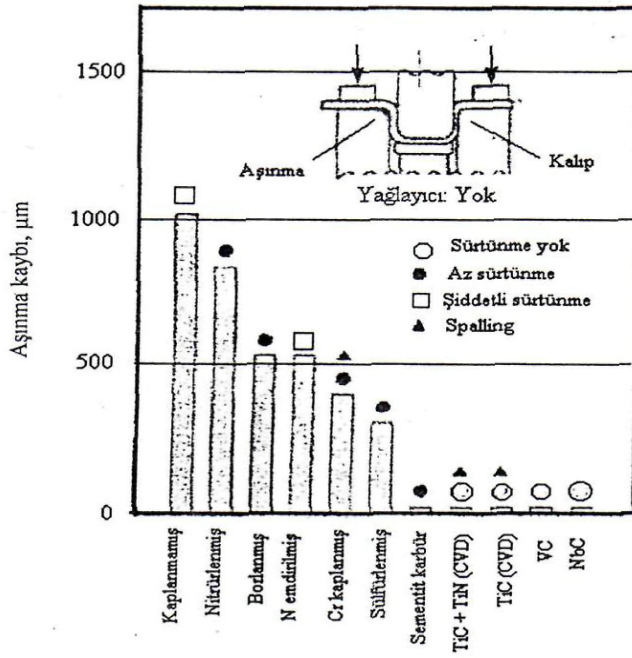
Uygulama alanları: Tornalama, freze, delme, broş, zımba, sıvama kalıpları, alüminyum enjeksiyon kalıpları, plastik enjeksiyon v.b. CrN kaplamalar zamanla TiN kaplamaların yerini almaktadır. Tablo 4.2’de CrN ve TiN ün bazı özellikleri karşılaştırılmalı olarak görülmektedir.

Tablo 4.2. TiN ve CrN bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	TiN	CrN
Renk	Altın renkli	Gümüş/metal
Sertlik Hv0.05	>2400	2000
Maksimum sıcaklık °C	500	600
Maksimum tabaka kalınlığı ( $\mu$ m)	3	15
Sürtünme katsayısı	0.4	0.3
Yoğunluk g.cm-3	5.2	6.1
Abrazif aşınmaya direnç	++	++
Adhezif aşınmaya direnç	++	++
Tribolojik aşınmaya direnç	++	++
Korozyona karşı direnç	+	++

#### 4.2.1. Krom nitrür kaplamanın aşınma direnci

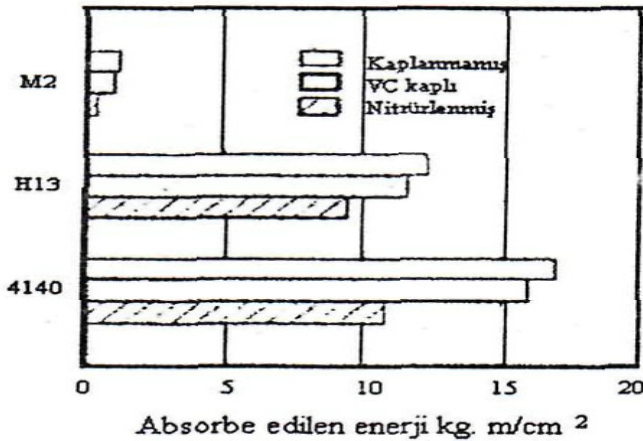
Çeşitli yüzey işlemleri tatbik edilmiş malzemelerin aşınma sonucunda meydana gelen aşınma hasarları kıyaslamalı olarak şekil 4.1’de gösterilmiştir. Krom Nitrür kaplamanın aşınma direnci oldukça yüksektir, kalıpların aşınma ömürlerinin arttırılmasında kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Çelik sac bükme testinde aşınma ve sürtünme karşılaştırılmalı kesit alanları [19]

#### 4.2.2. Krom nitrür kaplamının darbe direnci

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 [6]. Şekil4.2 de görüldüğü gibi tokluk genellikle prosesle etkilenmez.



Şekil 4.2. Dinamik eğme tokluk testinde kıyaslamalı olarak absorbe edilen enerji [6]



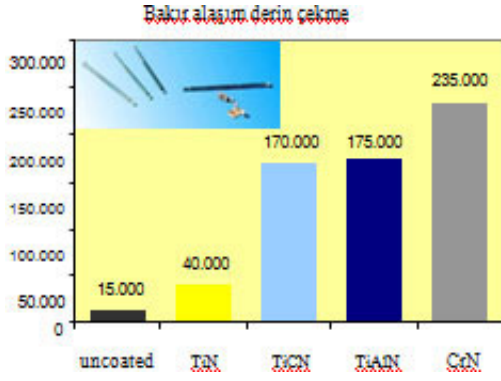
### 4.3. Krom Nitrür Kaplamanın Uygulama Alanları

CrN (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 Micro 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. CrN kaplamaların özellikleri;

- a) Düşük gerilim
- b) İyi yapışma
- c) Yüksek aşınma direnci
- d) Düşük sürtünme katsayısı
- e) Yüksek ısı kararlılığı



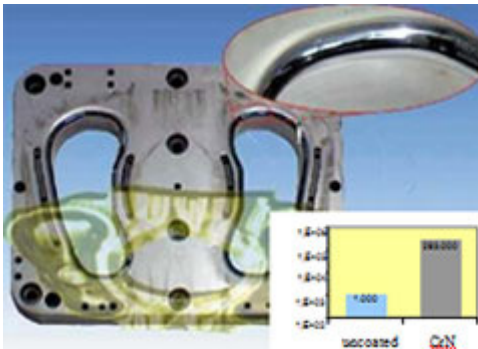
Şekil 4.3. CrN kaplamanın bakır alaşımlı derin çekmede uygulaması

CuSn<sub>6</sub> alaşımın işleminde kullanılan CrN özellikleri tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. CuSn<sub>6</sub> alaşımın işlenmesinde kullanılan CrN kaplama özellikleri

Hız	120strokes/min
Malzeme kalınlığı	1.0 mm
Malzeme	CuSn <sub>6</sub> alaşımı
Yağlama	Yaygın yağlama

CrN kaplama ile 235.000 çevrime kadar dayanabilen malzemeler meydana gelmektedir. TiN kaplamaların 6 katı daha dayanıklı olabilmektedir. Bu durum şekil 4.3'te CrN kaplamanın bakır alaşımlı derin çekmede uygulaması ile gösterilmektedir.



Şekil 4.4. CrN kaplamanın Alüminyum enjeksiyon kalıbında uygulaması

Alüminyum alaşım pres baskı kalıbında CrN kullanımı özellikleri tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Al alaşım pres baskı kalıbında CrN kullanımı özellikleri

Hız:	120 strokes/min
Malzeme kalınlığı	1.2 mm
Malzeme	AlMg5MnW27
Yağlama	Wisura Akamin

Alüminyum alaşımlı pres baskı yapan kalıba uygulana CrN kaplamada 293.000 baskıdan sonra aşınma görülmemektedir. Bu durum şekil 4.4'te CrN kaplamanın alüminyum enjeksiyon kalıbında uygulaması ile gösterilmektedir.

#### 4.4. Kaynak Özetleri

Neogebauer ve ark., [40]. Dövme kalıbına CrN ve CrVN kaplama uygulaması üzerine çalışmışlardır. 1.2365 ( $X_{32}CrMoV_{33}$ ) deney malzemesi üzerine CrN kaplamanın aşınma direncini geliştirdiği sonucuna ulaşmışlardır. CrVN kaplama düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci yanında  $650^{\circ}C$  üzerinde  $V_2O_5$  (vanadyum penta oksit) bileşiği oluşturarak yağlayıcı özelliği ile kalıp ömrünü artırıcı özelliğe kazandığını bildirmişlerdir. Vanadyumun CrN kaplamalar üzerine etkisini dövme kalıpların üzerinde araştırarak daha iyi sonuçların CrVN kaplamalar ile sağlandığını tespit etmişlerdir.

Hones ve ark., 1998, [41]. Püskürtülerek çöktürülebilir krom nitrür üçlü bileşiklerinin sert ince film kaplamaları üzerine yaptıkları araştırmada, üçlü geçiş metal nitritlerin ilginç geniş bir yelpaze de görüntüler olduklarını, farklı fiziksel özelliklere ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabileceklerini vurgulamışlardır. Mo, Ti, W, Nb elementleriyle yaptığı ince film kaplamaların 1-2.5 mikrometre kaplama kalınlığına sahip olduğu belirtmişlerdir. CrMoN ve CrWN pikleri büyürken Cr pikinin azaldığını bildirmişlerdir. CrTiN de kromun gizlenerek CrTiN'ün diğer üçlü bileşiklere göre daha güçlü bileşik yaptığını tespit etmişlerdir. Üçlü bileşiklerin E- modülleri kıyaslamasında Cr/Me 1/1 oranında kullandıkları kaplamalarda CrTiN için;  $E=215\pm 12$  GPa, CrNbN için;  $E=290\pm 20$  GPa, CrMoN için  $E=230\pm 25$  GPa ve CrWN için;  $E=275\pm 10$  GPa olarak bildirmişlerdir. Nanogirinti ölçümlerine göre sertlik karşılaştırmalarında CrWN kaplamanın en yüksek sertliğe ardından sırasıyla CrNbN, CrTiN ve CrMoN olduğunu bulmuşlardır.

Yeşilçubuk, 2010, [42]. Enjeksiyon kalıplarında kullanılan sıcak iş takım çeliklerinin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yaptığı çalışmada; AISI H13 ve bu çeliğin alternatifi olan 'Dievar' çeliği olmak üzere iki farklı çeliği nitrasyon, iki farklı derinlikte borlama, CrN ve TiAl(N)/CrN kaplama uygulamalarına tabi tutmuştur. Borlama uygulanan numunelerde gevrek aşınma davranışı gözlemlenirken diğer numunelerde sünek aşınma davranışı gözlemlendiğini bildirmiştir. En iyi modifikasyon yöntemi korozyon direnci açısından sırasıyla; CrN, TiAl(N)/CrN, erozyon direnci açısından ise sırasıyla borlama, CrN ve TiAl(N)/CrN olduğunu savunmuştur.

Chang ve ark., 2006, [43]. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile elde edilen TiN, CrN, TiCrN, TiCN geçiş metal nitrit ve karbon nitrit kaplamaların tribolojik ve korozyon özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Araştırma sonuçlarında geçiş metal nitrit kaplamaların görülen en çok fazlı kaplama olduğunu bildirmişlerdir. TiN ve CrN gibi iki fazlı kaplamalar ve çok bileşenli kaplamaların üstün özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılabileceğini vurgulamışlardır. TiCrN filmlerde Cr içeriği mikro yapı, sertlik, oksidasyon direncini etkilediği bildirilmiştir. TiCrN kaplamanın sertliğini  $26 \pm 1$  GPa, TiCr(C,N)/a-C nanokompozit kaplamaların 29-31 GPa olarak daha yüksek bir sertlik sergilediğini bildirmişlerdir.

Lee ve ark., 2001, [44]. İyon kaplama yöntemiyle çelik yüzeyleri üzerinde TiCrN kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyonlarını araştırmışlardır. TiCrN kaplamaların,  $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$ ,  $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$  ve  $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$  kaplama kompozisyonları çalışmalarını 700-1000°C'de atmosferik şartlarda oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. TiCrN kaplamaların oksidasyon direncini, TiN ve CrN fazlarının yükselttiğini bildirmişlerdir. Oksit fazlarının her zaman  $TiO_2$  ve  $Cr_2O_3$  ihtiva ettiğini belirtmişlerdir. Oksidasyon sırasında kaplama elementlerinden Ti ve Cr dışa diffüze olarak  $TiO_2$  ve  $Cr_2O_3$  oksit kompozisyonları oluştuğunu vurgulamışlardır. Lee ve ark oluşturulan üçlü bileşiklerin kimyasal kompozisyonlarını ve kaplama kalınlıkları tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Hazırlanan kaplamaların ortalama kalınlıkları ve kimyasal kompozisyonları

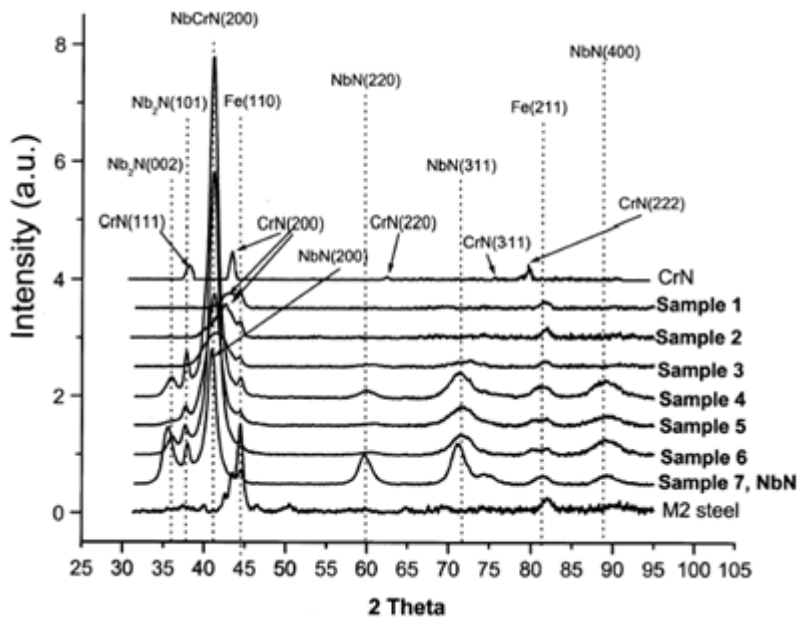
Bileşik gösterimi	Kimyasal Kompozisyon	Kaplama Kalınlığı ( $\mu m$ )
Ti <sub>36</sub> Cr <sub>26</sub> N <sub>38</sub>	35,90Ti-26,15Cr-37,95N	7,8
Ti <sub>33</sub> Cr <sub>35</sub> N <sub>34</sub>	30,64Ti-35,47Cr-33,89N	11,9
Ti <sub>34</sub> Cr <sub>52</sub> N <sub>34</sub>	14,4ti-52,13Cr-33,46N	7,7

Tan ve ark., 2003, [45]. Dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemiyle elde edilen (Nb, Cr)N ince filmlerin depoizasyon ve karakteristiklerini incelemiştirlerdir. Bu kaplamaların özelliklerinin Nb/Cr oranlarının fonksiyonelliğinin etkileri üzerine çalışmışlardır. Aşınma özelliklerine ball-on-disk yönteminde alümina bilyalarla birlikte incelemiştirlerdir. Aşınma sonuçlarında, Cr'ca zengin kaplamaların Nb'ce zengin kaplamalara göre aynı hız ve mesafede yapılan deney sonucu daha düşük sürtünme katsayısı ve daha düşük aşınma oranına sahip olduğu bildirilmiştir. Cr, Nb oranlarına göre kaplama tabakalarının sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma oranları tablo 4.6'da gösterildiği şekilde bildirilmiştir.

Tablo 4.6. CrNbN ün çeşitli kompozisyonlardaki özellikleri

Örnek	Geçerli Hedef		OES %	CrNbN	Sertlik (GPA)	Sürtünme Katsayısı	Aş.Oranı (x10-5mm/m)
	Cr	Nb					
1	2,5	2,0	Cr 70	5:1:4	22	0,4	0,72
2	2,5	3,0	Cr 70	4:1,8:4,2	21	0,52	1,27
3	2,5	4,0	Cr 70	3,7:2,8:3,5	19	0,81	3,08
4	2,5	6,5	Nb 55	0,5:4:5,5	26	0,8-0,9	2,68
5	2	6,5	Nb 55	2:3:5	24	0,9	3,8
6	1,5	6,5	Nb 55	1:3,5:5	26	0,9-1,1	4,54
7	0,0	6,5	Nb 55	0:1:1	28	1	2,16

NbCrN kaplama, NbN kaplama, CrN kaplama ve M2 yüzey kompozisyonlarının değişkenliklerinin XRD spektral analizi Tan ve ark, 2003 tarafından şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. NbCrN kaplamanın, NbN kaplamanın, CrN kaplamanın ve M2 çeliğin XRD spektral analizi

Kovalev ve ark., 2006, [46]. TiN'e alaşımlandırılmış Al ve Cr etkisinin PVD kaplamaların kesme performanslarını inceledikleri çalışmada, TiAlN ve TiAlCr'nin (25:65:10 ve 10:70:20) iki kompozisyonunu karşılaştırmışlardır. Sıcak presleme ile Ti-Cr-Al (100 mm çapında) numuneler hazırlayarak bunlara plazma ark yöntemi ile kaplamalar oluşturmuşlardır ve kaplama kalınlıklarının 3 mikrometre civarında olduğunu bildirmişlerdir. Bu kaplamalarla farklı koşullar (hız, besleme, kesme derinliği, iş parçası malzemesi) altında kesme kalıpları ömürleri test etmişlerdir. Makine parçaları uygulamalarında farklı yüksek performans altında kesme kalıplarının aşınma direncini sağlamıştır. Kaplama kompozisyonlarının üç tipi (TiAlN ve TiAlCr) karşılaştırılmıştır. TiAlN yüksek hız şartlarında TiAlCrN'ye göre daha iyi aşınma direnci gösterdiğini bildirmişlerdir. TiAlCrN'nin düşük kalıp ömrü gösterdiği araştırma sonuçlarında bulunmuştur. Ancak Al'ca zengin (Ti<sub>10</sub>Al<sub>70</sub>Cr<sub>20</sub>)N kaplamalar TiAlN kaplamayla karşılaştırıldığında iki kat daha yüksek kalıp ömrü sağladığı bildirilmiştir. Bu durum; kesme kalıplarının adhesif aşınması, yorulma direnci, oksidasyon özelliği ve freze şartlarının sonlanması üzerine yapılan araştırmalarla ispatlanmıştır.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Giriş

Metal nitrürler, özellikle geçiş metallerinin oluşturduğu metal nitrür bileşikleri, sahip oldukları önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle araştırmacılar tarafından dikkat çekici bir konu olarak benimsenmiş ve araştırma konuları içerisinde önemli yer tutmuşlardır [26, 27]. Yüksek termal, mekanik fiziksel ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle oldukça geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Bazı nitrürler düşük yoğunlukları sebebiyle hafiflik gerektiren bazı özel uygulamalar için teknolojik olarak ilgi çekici bulunmuşlardır [28]. Geçiş metallerinin oluşturduğu metal nitrürler sahip oldukları yüksek sertlik, biyolojik uyumluluk, aşınma ve korozyon dirençleri ve termal kararlılıkları sebebiyle, geçtiğimiz çeyrek yüzyılda ilgi odağı olmuşlardır [29-33]. Günümüzde, vanadyum ve azot sistemi üzerine yapılan çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır. Vanadyum-azot sistemi iki adet kararlı arayer bileşiğine sahiptir, bunlar; hegzagonal yapıdaki P-V<sub>2</sub>N ve kübik yapıdaki 6-VN fazlarıdır [26, 33, 34]. Genel olarak en çok çalışma alanına sahip olan nitrür esaslı kaplama şüphesiz titanyum nitrür kaplamalarıdır [36, 37]. Ancak, diğer nitrürler arasında zirkonyum, niyobyum ve vanadyum nitrür kaplamalar titanyum nitrüre benzer özellikler sergilemektedir [29].

Nitrür esaslı kaplamaların başlıca kullanım sahalarını, onların sahip oldukları mekanik, optik, fiziksel, kimyasal ve manyetik özellikleri sayesinde aşınmaya, korozyona, oksidasyona dayanıklılık gerektiren uygulamalar, optik uygulamalar, elektriksel kontak malzemeleri ve difüzyon bariyerleri oluşturmaktadır. Nitrür esaslı kaplamaların üretilmesinde kullanılan başlıca yöntemler kimyasal buhar biriktirme [37], fiziksel buhar biriktirme [37, 38] ve sputtering yöntemleridir [37]. Ucuz donanım giderleri, koruyucu atmosfer gereksiniminin olmaması, ucuz hammadde

giderleri gibi özelliklerinin yanında, katı veya sıvı ortamda uygulanabilmesi sebebiyle, nitro-vanadyumlama işlemi mekanik uygulamalarda önemli yer tutacak bir tekniktir [39].

Bu çalışmada, termo reaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin; mikro yapı ve kimyasal bileşim, oluşan Cr-N ve Cr-N üçlü bileşik tabakasının morfolojisi ve Nb, Ti ve V elementlerinin Cr-N ile 3lü bileşik yapabilme kabiliyeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla kullanılacak malzemeler, AISI D2 olacak şekilde seçilmiş ve benzer şartlarda Cr-N kaplanarak çelikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. AISI D2 türü yüksek alaşımlı çeliklerin Cr-N ve Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplanması ve kaplama sonucu oluşan sertlikleri, morfolojileri, üçlü bileşik oluşma özellikleri, mikroyapıları optik mikroskop, mikro sertlik cihazı ve SEM ( XRD ve EDS )cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmada öncelikle bahsi geçen çeliklerden 20 mm çapında ve 6 mm kalınlığında numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra bu numunelerin yüzeyleri metalografik olarak zımparalanmış ve parlatılmıştır. Cr-N kaplama banyosu için üçüncü bileşik oluşturacak element kaynağı (ferro niobium, ferro vanadyum, ferro molibden ve ferro titanyum), alümina, nişadır ve naftalinden oluşan bileşim kullanılmıştır. Kaplama işlemi, 1000 °C sıcaklıklarda, 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplanan numuneler metalografik olarak hazırlanarak mikro yapı incelemeleri, mikro sertlik ölçümleri ve SEM de üçlü bileşik yapıları incelenmiştir.

## 5.2. Deneyleerde Kullanılan Numuneler

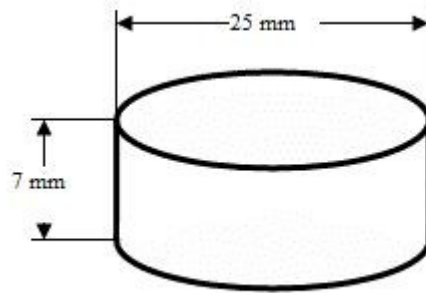
Deneyleerde; Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplamaların, kaplama tabakasının davranışı göstermek için en uygun yapıdaki çelik türü havada su verilmiş AISI D2 çeliği kullanılmıştır. Tablo 5.1'de deneyleerde kullanılan çelik türünün kimyasal bileşimi verilmiştir.



Tablo 5.1. AISI D2çelik Altlık malzeme kimyasal bileşimi

AISI D2, (W.Nr. 1.2379), X153CrMoV12							
Kimyasal kompozisyon (%)	C	Mn	Si	P	S	Cr	V
	1.45-1.60	0.20-0.60	0.10-0.60	Max. 0.030	Max. 0.030	11.00-13.00	0.70-1.00

Metalografik inceleme, üçlü bileşik yapı ve sertlik deneyleri için çapı 25 mm ve kalınlığı 7 mm olan numuneler CNC torna tezgahında kesilerek hazırlanmıştır, numune boyutları şekil 5.1’de gösterilmiştir. Yüzeyleri metalografik numune hazırlama teknikleriyle 60,120, 220, 400, 800 ve 1200 zımpara kademeleri ile sırayla zımparalanmıştır. Son olarak yüzeyleri alkolle temizlenmiştir.

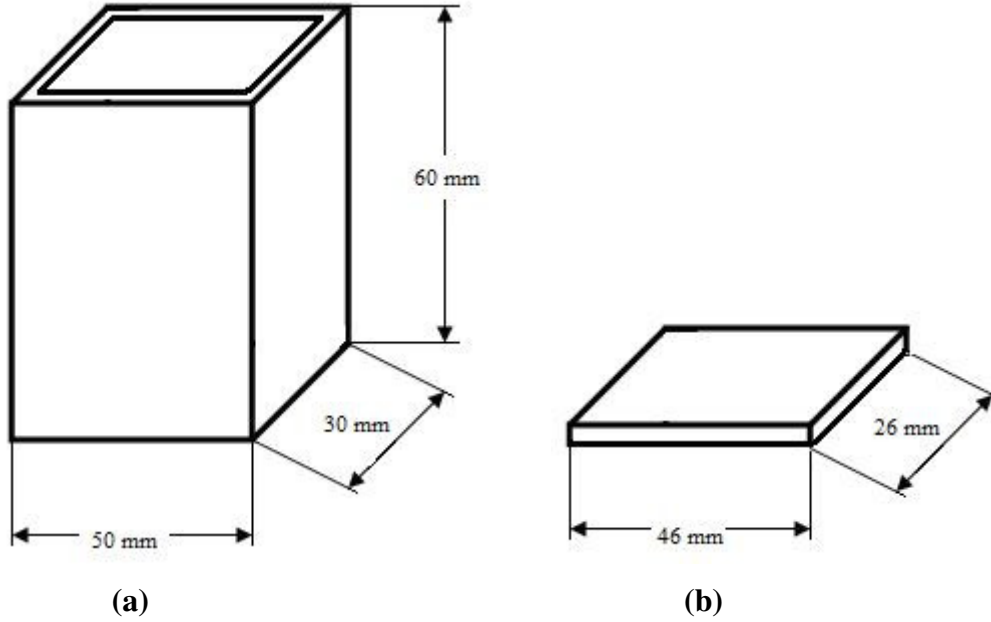


Şekil 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları

### 5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler

Cr-N ve Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplama işleminde elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Fırın atmosferik şartlara açık olup, fırının sıcaklık hassasiyeti  $\pm 1^{\circ} \text{C}$  dir.

Cr-N üçlü bileşik kaplama işleminde 30x50x60 mm boyutların dikdörtgen prizma şeklinde hazırlanmış çelik pota kullanılmıştır. Potanın boyutları Şekil 5.2 de verilmektedir.



Şekil 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a) pota, (b) potanın kapağı

### 5.4. Kaplama Banyosu ve İşlemi

Kullanılan Cr-N üçlü bileşik kaplama banyosu içerik olarak; üçlü bileşik oluşturacak element ferro vanadyum tozu 100  $\mu\text{m}$  altı, ferro titanyum tozu 100  $\mu\text{m}$  altı, ferro niyobyum tozu 100  $\mu\text{m}$  altı,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (inert dolgu malzemesi), amonyum klorür (aktivatör) ve naftalin (karbon verici bileşik) ihtiva etmektedir. Ferro vanadyum öğütülerek 100  $\mu\text{m}$  elek altı tane boyutuna getirilmiştir. Daha sonra belirli oranlarda

ferro vanadyum, alümina ( $Al_2O_3$ ), nişadır ve naftalin olacak şekilde karıştırılmış ve toz karışımı homojen hale gelinceye kadar harmanlanmıştır.

Şekil 5.1 de gösterilen boyutlarda hazırlanan numuneler, en son 1200 gridlik zımpara ile zımparalanarak ardından alümina solüsyon ile parlatılmıştır. Yüzeyler Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Ferro alaşım, alümina ( $Al_2O_3$ ), nişadır(amonyum klorür) ve naftalin ihtiva eden VC kaplama banyosu, hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımının içerisine numuneler birbirlerine ve potaya temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. İşlem sıcaklığına çıkarılan fırına daha önce hazırlanmış olan potalar yerleştirilmiştir. Her deney için yeni bir banyo hazırlanarak kullanılmıştır. Bütün seriler için sıcaklık 1000 °C ve süre 2 saat kullanılmıştır. Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplama işlemi sonrasında numuneler potanın içerisinde iken potalar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Kaplanan numuneler potadan çıkarıldıktan sonra üzerlerindeki kalıntılardan temizlenmek amacıyla su ile yıkanmıştır.

### 5.5. Metalografik İnceleme

Kaplanan numuneler, metalografik inceleme için orta kısımlarından kesilerek bu yüzeyleri görünecek şekilde bakalite alınmışlardır. Bu numuneler 120, 220, 600 ve 1200 grid'lik zımparalama işlemlerinden sonra 1µm'luk alümina pasta kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Metalografik olarak parlatılmış olan yüzeyler %2'lik nitelle dağlanarak mikro yapılar ortaya çıkarılmıştır. Hazırlanan numuneler optik mikroskop ile incelenmiştir. Yüzeye yakın olan Cr-N Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N fazı dağlama ile elde edilen renk farkından dolayı ayırt edilmiştir.

### 5.6. Sertlik Deneyleri

Kaplama tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları, FUTURE-TECH FM-700 mikro sertlik cihazında Knoop sertlik ucu kullanılarak 10gr. Yük altında gerçekleştirilmiştir. Kaplama tabakasının üzerinden üç farklı noktalardan sertlik alınarak ortalama ile Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplama tabakasının sertlik ölçümü yapılmıştır. Oliveira ve arkadaşları, Chicco ve arkadaşları vanadyum ve

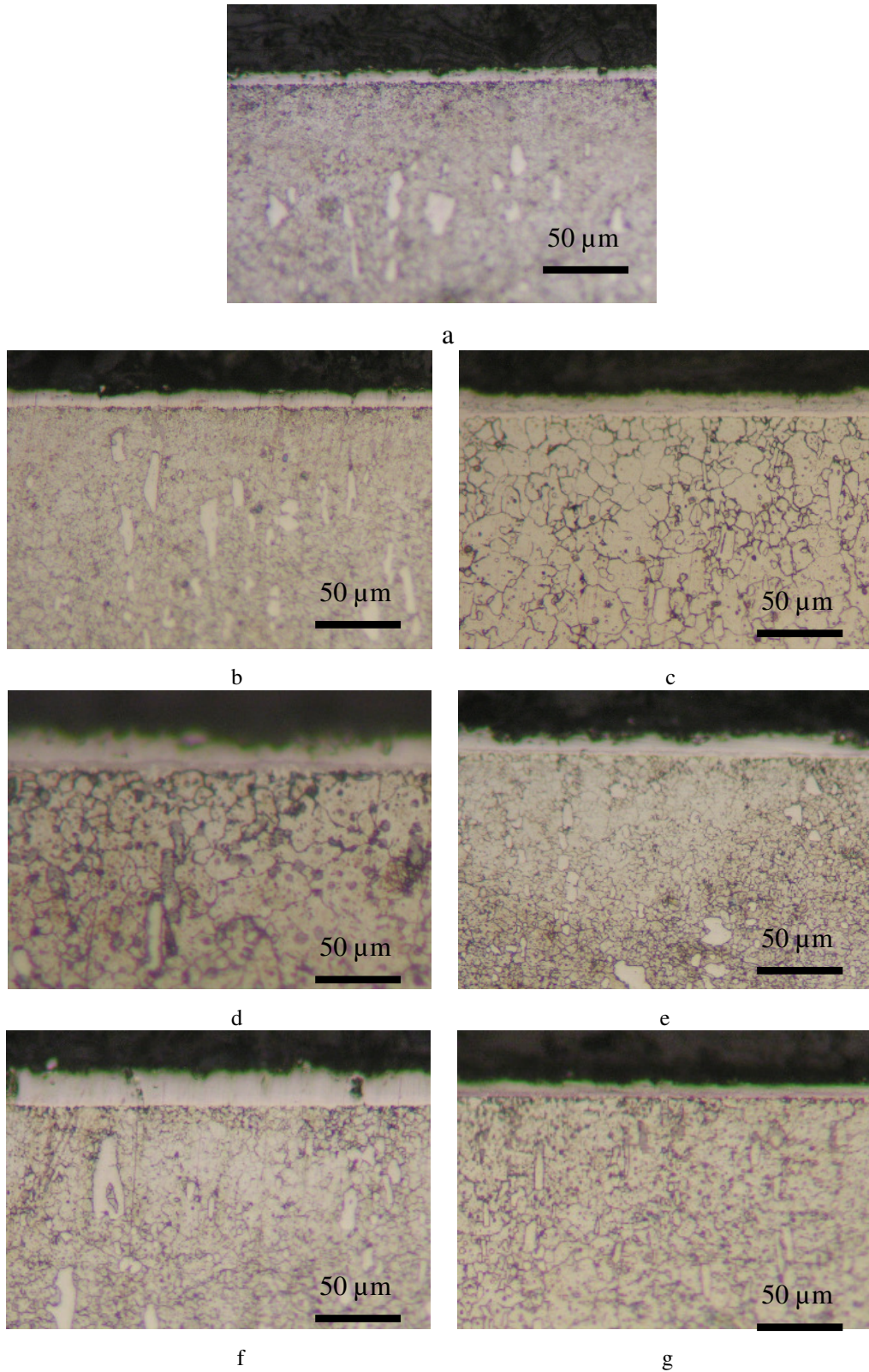
niyobyum nitrürün çok yüksek sertlik değerlerine sahip olduklarını belirtmişlerdir [18, 20].

## **BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR**

### **6.1. Metalografik İnceleme Sonuçları**

Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, TRD metoduyla nitrülenmiş çelikler üzerinde Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplama işlemleri başarıyla elde edilmiştir.

Kaplama işlemleri 1000 °C sıcaklıklarda 2 saat sürelerde ferro-alaşım(Fe-Nb, Fe-Ti, ve Fe-V), alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan toz karışımlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi gaz nitrasyoan tabii tutulan AISI D2 çeliği üzerinde gerçekleştirilmiştir. Cr-N kaplama işleminde kullanılan toz karışımlarına ferro alaşım miktarı %5 ve %15 (ağırlıkça) ilave edilerek kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin kesitten çekilmiş mikro yapıları Şekil 6.1 de görülmektedir.



Şekil 6.1. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile a) Cr-N, b) Cr-Nb-N(%5Fe-Nb), c) Cr-Nb-N(%15Fe-Nb) d) Cr-Ti-N(%5Fe-Ti), e) Cr-Ti-N(%15Fe-Ti), f) Cr-V-N(%5Fe-V) ve g) Cr-V-N(%5Fe-V) esaslı kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri

Şekil 6.1 (a) da 1000 °C'de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulan Cr-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı görülmektedir. Cr-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin optik mikroyapısı incelendiğinde kaplama tabakasının homojen, kompakt ve porozitesiz bir kaplama olduğu görülmektedir.

Şekil 6.1 (b) ve (c) kaplama ortamına sırasıyla %5 Nb, %15 Nb ilave edilmiş toz karışımında 1000 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiş AISI D2 çeliğinin optik mikro yapı görüntülerini göstermektedir.

Şekil 6.1 (b) ve (c) incelendiğinde, Cr-Nb-N esaslı kaplamalar hem %5 Fe-Nb hem de %15 Fe-Nb ilave edilen kaplama ortamlarında üretilmiş Cr-Nb-N esaslı kaplamaların kompakt, homojen ve porozitesiz oldukları görülmektedir. Ancak Nb miktarı arttıkça yüzey kalitesi bozulmaktadır. Nb miktarı arttıkça kaplama tabakasının kalınlığı da artış göstermektedir.

Şekil 6.1 (d) ve (e) kaplama ortamına sırasıyla %5 Ti, %15 Ti ilave edilmiş toz karışımında 1000 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiş AISI D2 çeliğinin optik mikroyapı görüntülerini göstermektedir. Ancak Ti miktarı arttıkça kaplama tabakasının kalınlığının azaldığı görülmektedir. Şekil 6.1 (d) ve (e) incelendiğinde, Cr-Ti-N esaslı kaplamalar hem %5 Fe-Ti hem de %15 Fe-Ti ilave edilen kaplama ortamlarında üretilmiş Cr-Ti-N esaslı kaplamaların kompakt, homojen ve porozitesiz oldukları görülmektedir.

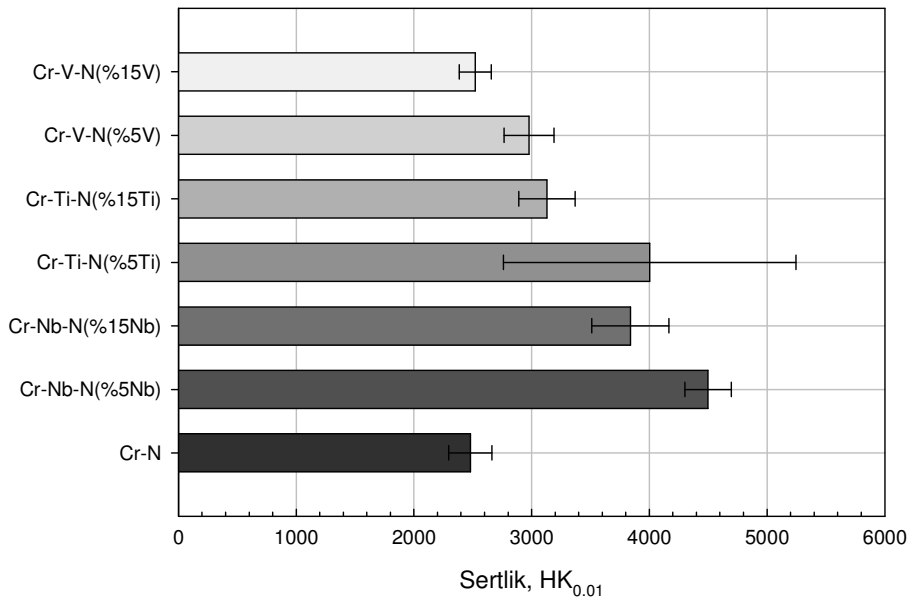
Şekil 6.1 (f) ve (g) kaplama ortamına sırasıyla %5 V, %15 V ilave edilmiş toz karışımında 1000 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiş AISI D2 çeliğinin optik mikro yapı görüntülerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, Cr-V-N esaslı kaplamalar hem %5 Fe-V hem de %15 Fe-V ilave edilen kaplama ortamlarında üretilmiş Cr-V-N esaslı kaplamaların kompakt, homojen ve porozitesiz oldukları görülmektedir.

Genel olarak şekil 6.1 incelendiğinde AISI D2 çeliğinde 1000 C de 2 saat süre ile kaplanmış Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N esaslı kaplamaların başarı ile gerçekleştirildiği, kaplama tabakalarının homojen, kompakt porozitesiz ve düzgün

bir kaplama matris ara yüzeyine sahip olduğu çelik yüzeyinde her tarafın başarı ile kaplandığı görülmüştür. TRD tekniği ile elde edilen bazı nitrür esaslı kaplamalarda, örneğin TiN esaslı kaplamalar gibi [47] dalgalı matris ara yüzeyi Cr-N esaslı kapmalarda ve Nb, Ti ve V ilave edilmiş Cr-N esaslı kapmalarda görülmemiştir. Daha çok düzgün bir ara yüzey morfolojisi gözlemlenmiştir.

## 6.2. Sertlik Ölçümleri

Krom Nitrür kaplama tabakalarının sertlik ölçümleri, AISI D2 çelik numunelerin, Cr-N ve Cr-Me-N üçlü bileşiklerinin (Nb, Ti ve V) kaplama sonrasında kaplama yüzeyinden ve her bir numune için en az beş farklı ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri FUTURE-TECH FM-700 marka mikro sertlik cihazında knoop sertlik ucu kullanılarak 10gr. yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümlerinin sonuçları şekil X'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile kaplanan Cr-N, Cr-Me-N ( Me: %5Nb, %15Nb, %5Ti, %15Ti, %5V, %15V) kaplamaların knoop sertlik değişimleri

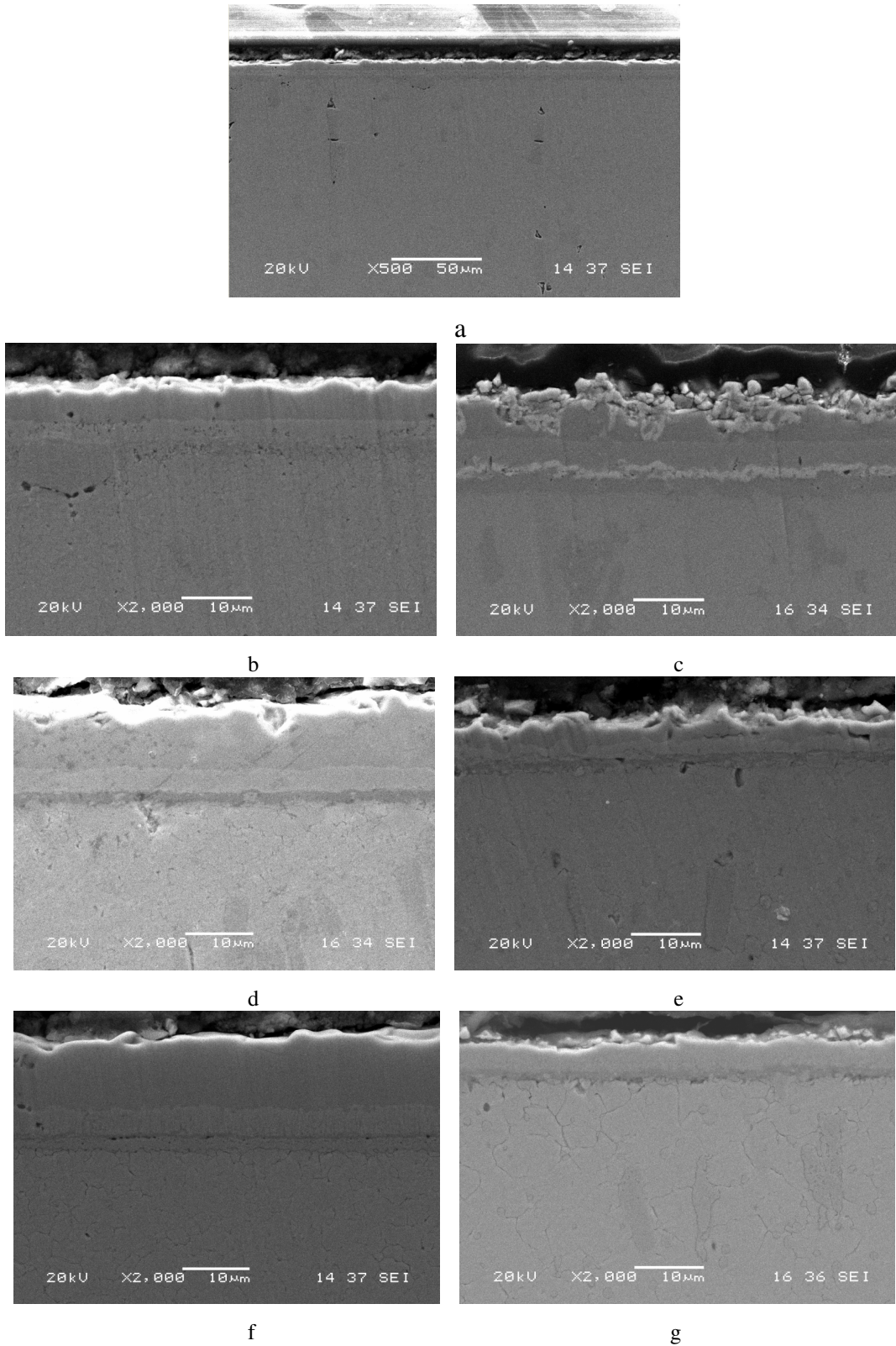
Şekil 6.2 den de görüldüğü gibi, üçüncü elementlerin kaplama ortamına ilave edilmesi sonucunda, katkısız Cr-N kaplamalara göre çok daha sert kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama ortamına ilave edilen üçüncü elementlerin (Nb, T, V) miktarlarının %5 den %15 e çıkarılmasıyla sertlik değeri %5 lik katkıya göre daha



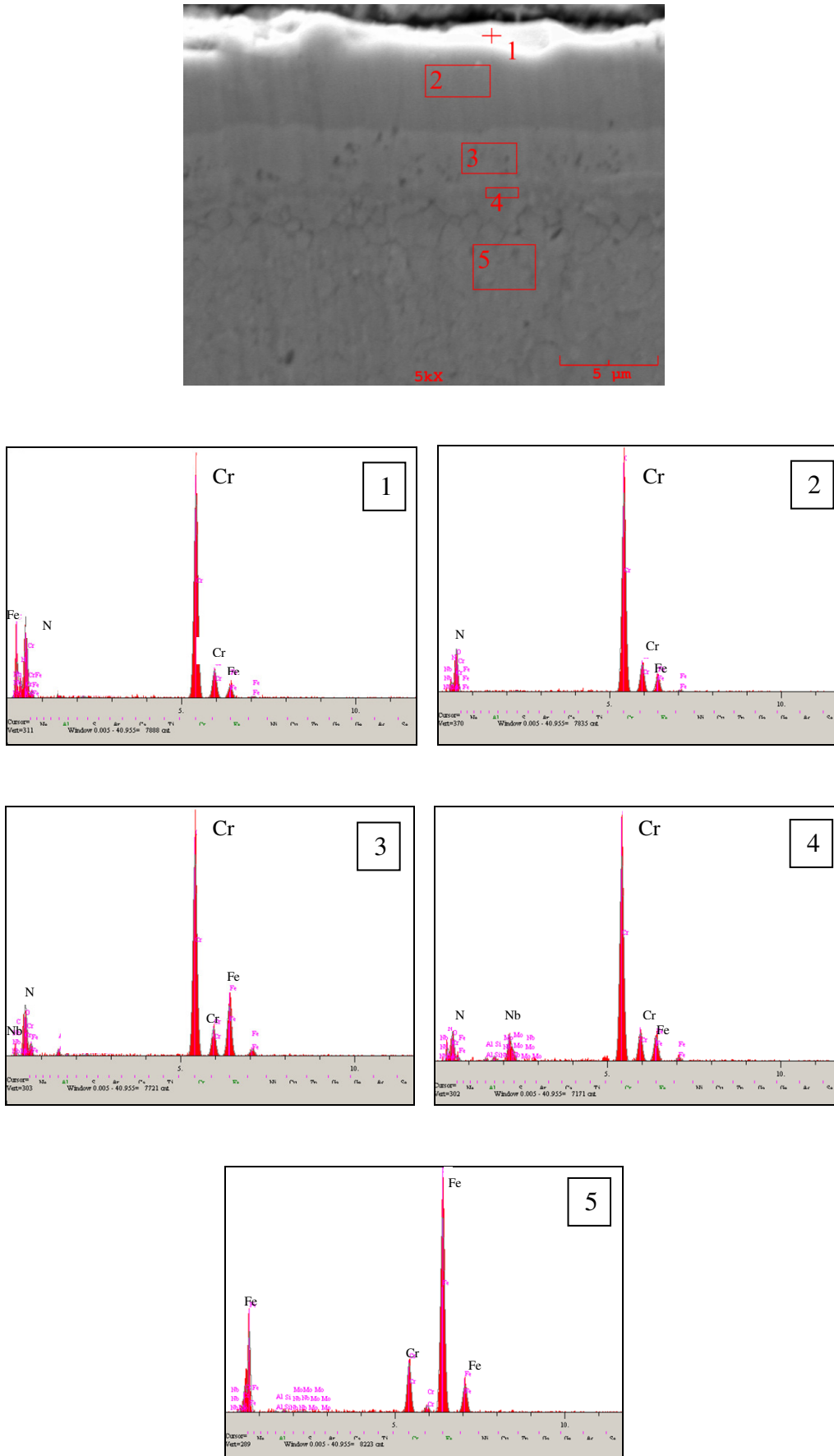
düşük olmuştur. Ancak katkısız Cr-N kaplamalara göre yine de oldukça yüksek değerler sergilemiştir. %5 oranında ilave edilen Nb, Ti ve V elementleri katkısız Cr-N kaplamaların x-ışınları difraksiyonlarına çok yakın görünümde x-ışınları difraksiyon analizleri vermesi, sertlik artışında etkili olan unsurun ilave edilen elementlerin nitrürlerinin oluşmasından çok, Cr-N fazlarının içerisinde kendilerine yer bulmalarıyla bu etkiyi sağladıkları düşüncesini öne çıkarmaktadır. Şekilden de anlaşılacağı üzere katkısız Cr-N kaplamalara göre alaşım elementlerinden %5 ile %15 oranlarında Nb ilavesi sırasıyla %81.4 ile %54.8, Ti ilavesi %61.5 ile 26.2 ve V ilavesi %20.1 ile %17 oranlarında sertlikte artışlara sebep olmuşlardır. Literatürde K.H. Lee ve arkadaşlarını yapmış olduğu çalışmalarda Ti katkılı krom nitrür kaplamalarda 6000 HK<sub>0.01</sub> değerlerine ulaşabildiği görülmektedir [48]. Yapılan çalışmada da standart sapma değerleri içerisinde 5373 HK<sub>0.01</sub> değerleri tespit edilebilmiştir.

### 6.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri

Şekil 6.3' de sırasıyla 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-Ti-N ve Cr-V-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin SEM mikroyapı görüntüleri görülmektedir. SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde optik mikroyapı görüntülerinde görüldüğü gibi düzgün bir kaplama matrisi ara yüzeylerinin hem Cr-N hem de Cr-Me-N (Me: Metal; Nb, Ti ve V) esaslı kaplamalarda oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak kaplama ortamındaki Fe-Nb miktarının %5 ten %15 e çıkarılmasıyla kaplama tabakasının yüzeyinin bozulduğunu pürüzlü bir yapı sergilediğini görmekteyiz. Ferro alaşım miktarını artışına bağlı olarak Cr-Nb-N esaslı kaplamalarda kaplama tabakasının kalınlığının arttığını, buna karşılık Cr-Ti-N ve Cr-V-N esaslı kaplamalarda kaplama tabaka kalınlıklarının azalma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.3. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile a) Cr-N, b) Cr-Nb-N(%5Fe-Nb), c) Cr-Nb-N(%15Fe-Nb) d) Cr-Ti-N(%5Fe-Ti), e) Cr-Ti-N(%15Fe-Ti), f) Cr-V-N(%5Fe-V) ve g) Cr-V-N(%15Fe-V) esaslı kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri

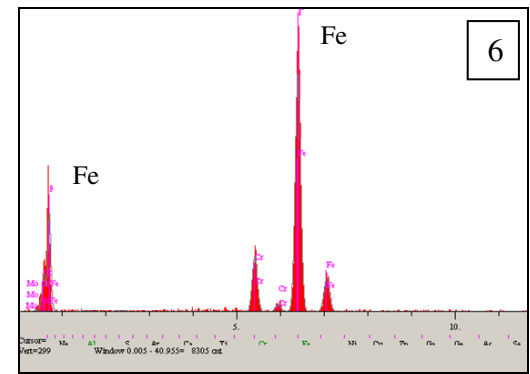
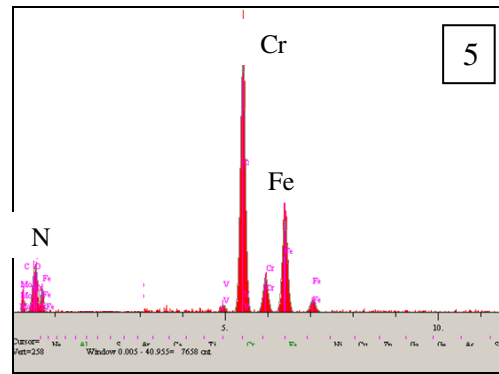
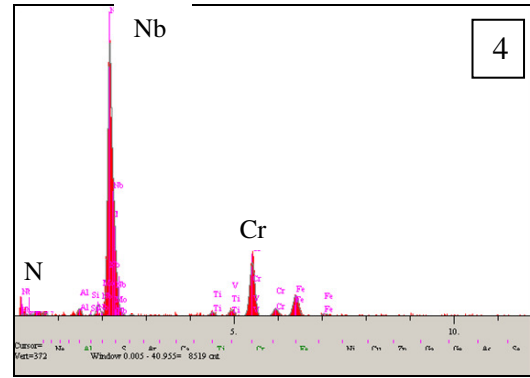
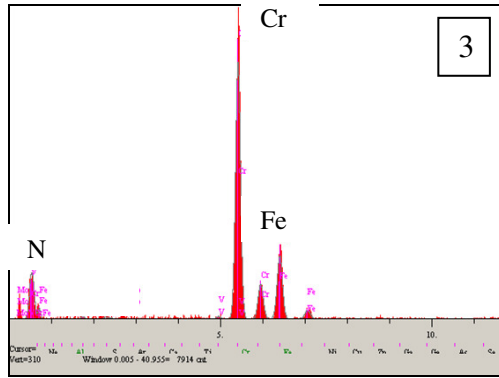
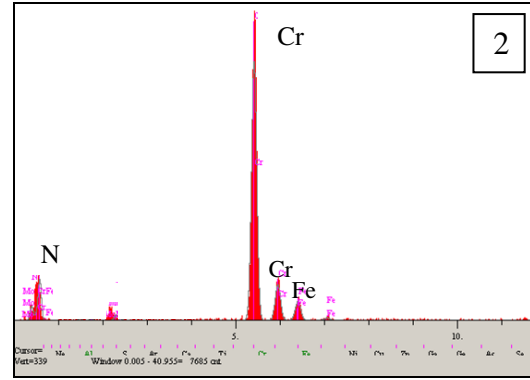
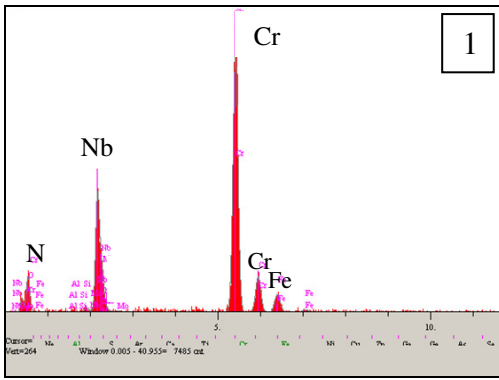
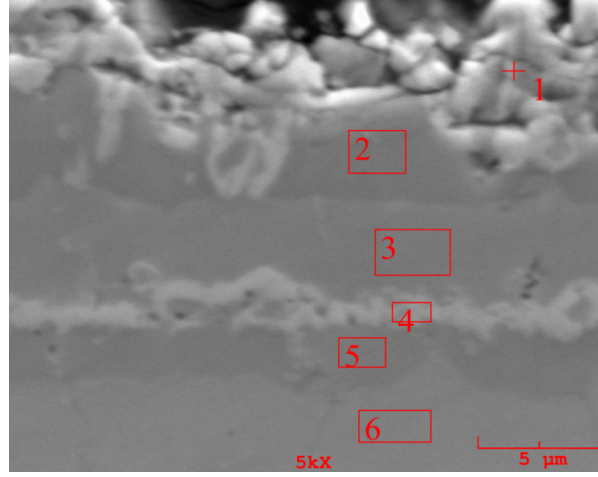


Şekil 6.4. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Nb(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi

1000 °C de 2 saat süre ile CrN+Nb (%5 Nb) alaşımlandırma ile oluşturulan kaplama tabakasının EDS analizleri çeşitli bölgelerden alınmış ve elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4 den de görüldüğü üzere kaplama tabakasının en dış yüzeyinin Cr, N ve O elementlerini içerdiği görülmektedir. Cr'un O e karşı afinitesinin yüksek olması sebebi ile kaplama sonrasında dış yüzeyde kısmen oksitlenmenin olabileceğini söylemek mümkündür. 2 numaralı bölge esasen kaplamanın dış tabakasını oluşturmaktadır ve ağırlıklı olarak Cr ve N elementlerini içermektedir. Bu tabakanın ağırlıklı olarak CrN fazından oluştuğu görülmektedir. EDS analizinde Nb varlığı tespit edilememekle birlikte kısmende olsa Nb elementinin CrN fazı içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. 3 numaralı bölgeden alınan EDS analizi de 2 numaralı bölgedeki EDS analizi ile benzerlik göstermektedir. Ancak bu tabakada Fe miktarı önemli oranda arttığı için Fe, Cr ve N elementlerinden oluşan bir tabakanın burada yer aldığı fikri hakim kılınmaktadır. 4 numaralı bölge geçiş bölgesi olup, Nb'un önemli oranda matrikse difüze olduğu ve Fe, Nb, Cr ve N elementlerinin birlikte bulunduğu bir kaplama tabakasının olduğu görülmektedir. 5 numaralı bölge matriks olup, AISI D2 çeliğinde yer alan Fe ve Cr elementleri burada tespit edilmiştir. Bilindiği üzere atom numarası Na elementinin altında olan elementlerin EDS analizlerinde kuantitatif olarak tespiti sağlıklı olmamakta sadece kalitatif olarak varlıkları tespit edilebilmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere N elementinin varlığı EDS analizlerinde küçük pikler halinde görülmektedir. Ancak kalitatif olarak daha fazla miktarlarda olduğunun söylemek yerinde olacaktır.

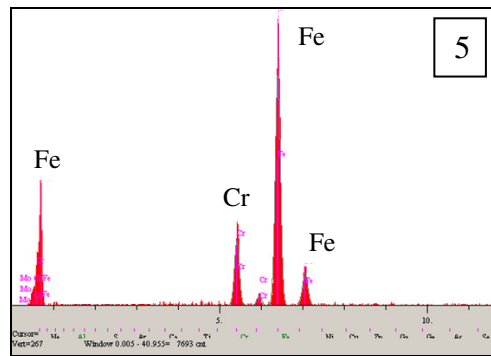
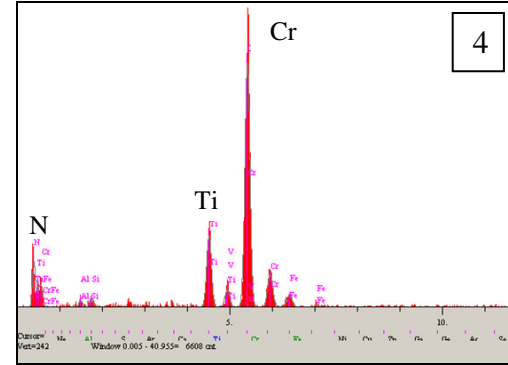
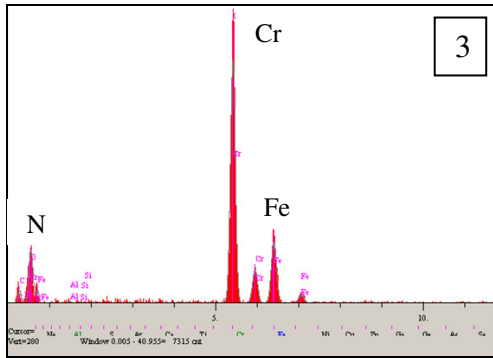
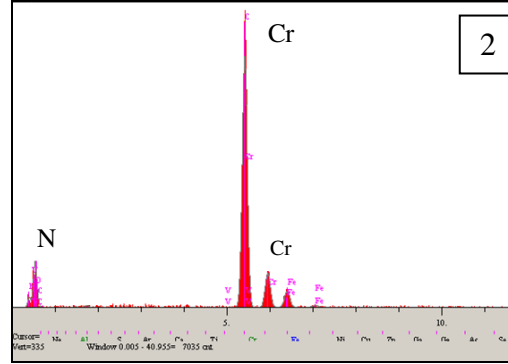
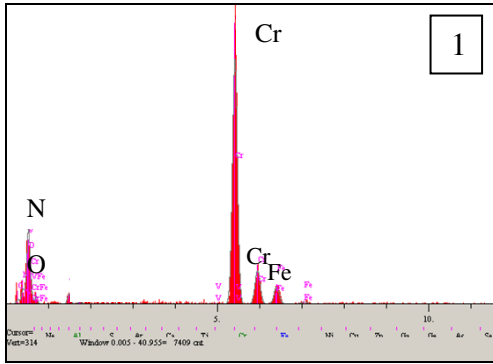
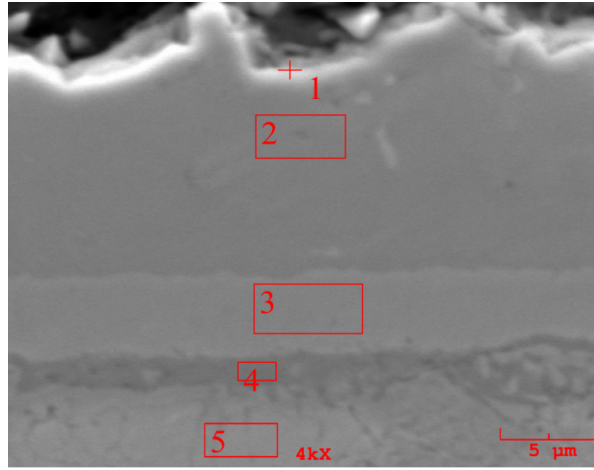
Şekil 6.5 %15Nb ilave edilen kaplama ortamında elde edilen Cr-Nb-N tabakasının SEM mikroyapı görüntüsünü ve EDS analizlerini göstermektedir. Şekil 6.5 incelendiğinde en dış yüzeyde önemli miktarda Nb'un Cr ve N ile birlikte bulunduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere %5 Nb içeren tabakadan farklı olarak dış yüzeyde Cr-Nb-N esaslı bir tabakanın oluştuğu hemen altında yer alan tabakada ise sadece Cr ve N elementlerin varlığı (2 numaralı bölge) bu tabakanın altında Cr-N esaslı bir tabakanın yer aldığını, 3 numaralı bölgesi ise %5 Nb içeren tabaka olduğu gibi Cr-N tabakasının hemen altında Fe-Cr-N esaslı bir tabakanın yer aldığı fikrini hakim kılmaktadır. 4 numaralı bölgede ise Nb elementinin önemli miktarlarda artış gösterdiği ve Nb ile birlikte Cr ve N elementlerinin bulunması bu bölgede Nb-Cr-N esaslı bir fazın oluştuğunu işaret etmektedir. 5 ve 6 numaralı bölge ise daha çok Fe

ve Cr elementlerini içermektedir. 5 numaralı bölgede N'un varlığı kısmen tespit edilmiş olup Fe-Cr-N esaslı bir tabakadan oluştuğu, 6 numaralı bölgenin ise çelik matriksi temsil ettiği görülmektedir.



Şekil 6.5. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Nb(15%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi

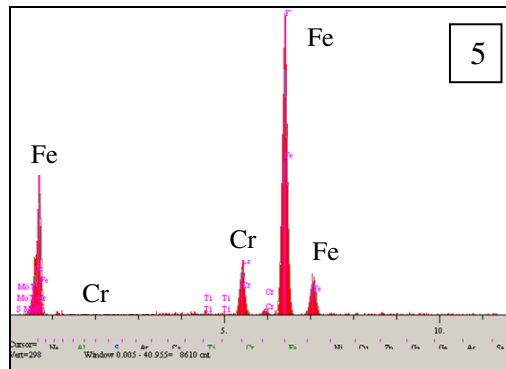
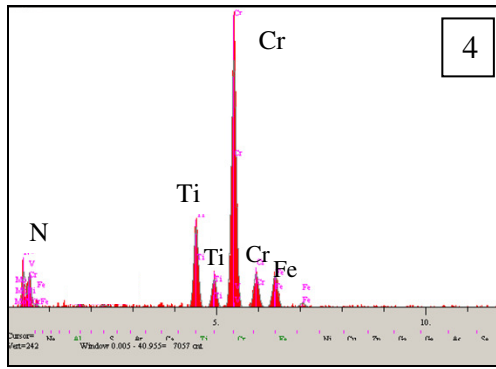
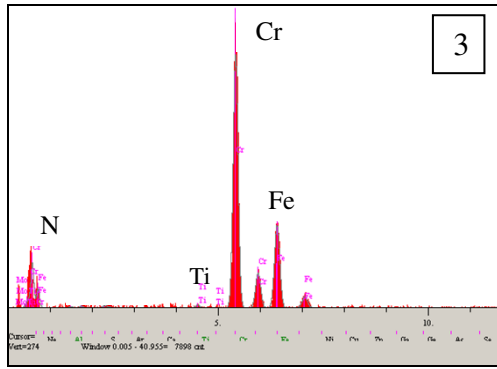
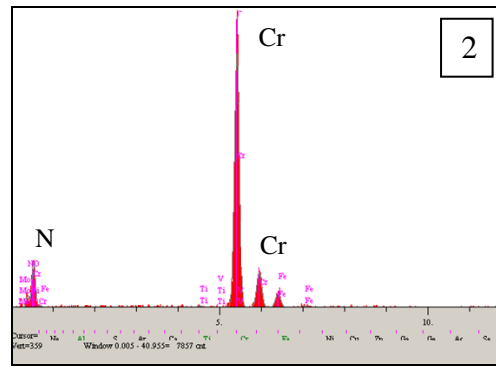
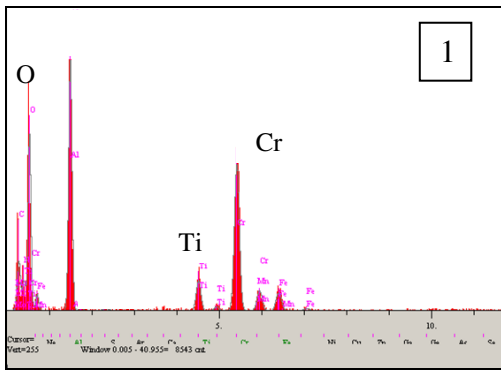
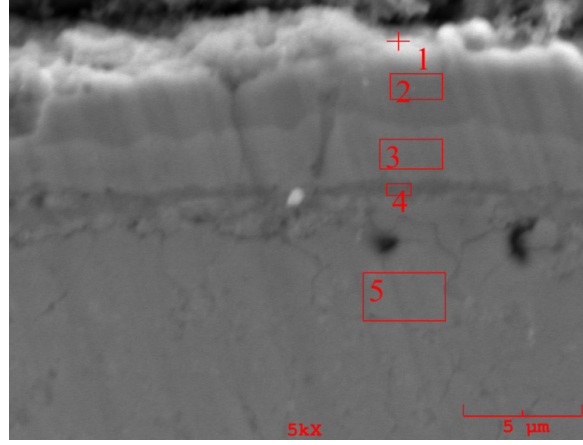
1000 °C de 2 saat süre ile CrN+Ti (%5 Ti) alaşımlandırma ile oluşturulan kaplama tabakasının EDS analizleri çeşitli bölgelerden alınmış ve elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.6 dan da görüldüğü üzere kaplama tabakasının en dış yüzeyinin Cr, N ve O elementlerini içerdiği görülmektedir. Cr'un O e karşı afinitesinin yüksek olması sebebi ile kaplama sonrasında dış yüzeyde kısmen oksitlenmenin olabileceğini söylemek mümkündür. 2 numaralı bölge esasen kaplamanın dış tabakasını oluşturmaktadır ve ağırlıklı olarak Cr ve N elementlerini içermektedir. Bu tabakanın ağırlıklı olarak CrN fazından oluştuğu görülmektedir. EDS analizinde Ti varlığı tespit edilememekle birlikte kısmende olsa Ti elementinin CrN fazı içerisinde çözündüğü düşünülmektedir. 3 numaralı bölgeden alınan EDS analizi de 2 numaralı bölgedeki EDS analizi ile benzerlik göstermektedir. Ancak bu tabakada Fe miktarı önemli oranda arttığı için Fe, Cr ve N elementlerinden oluşan bir tabakanın burada yer aldığı fikri hakim kılınmaktadır. 4 numaralı bölgede Ti'nin önemli oranda arttığı ve Ti ile birlikte Cr ve N elementlerinin birlikte bulunması bu tabakanın Cr-Ti-N esaslı bir tabaka olduğunu göstermektedir. 5 numaralı bölge matriks olup, AISI D2 çeliğinde yer alan Fe ve Cr elementleri burada tespit edilmiştir. Bilindiği üzere atom numarası Na elementinin altında olan elementlerin EDS analizlerinde kuantitatif olarak tespiti sağlıklı olmamakta sadece kalitatif olarak varlıkları tespit edilebilmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere N elementinin varlığı EDS analizlerinde küçük pikler halinde görülmektedir. Ancak kalitatif olarak daha fazla miktarlarda olduğunun söylemek yerinde olacaktır.



Şekil 6.6. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Ti(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi

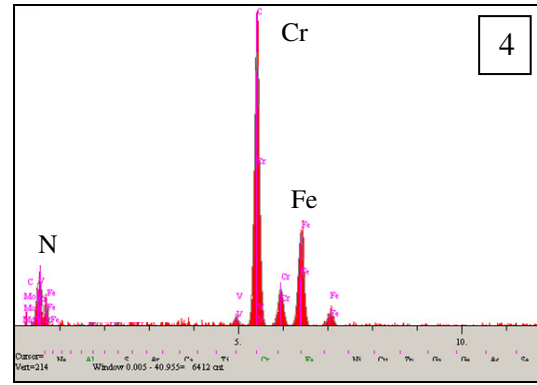
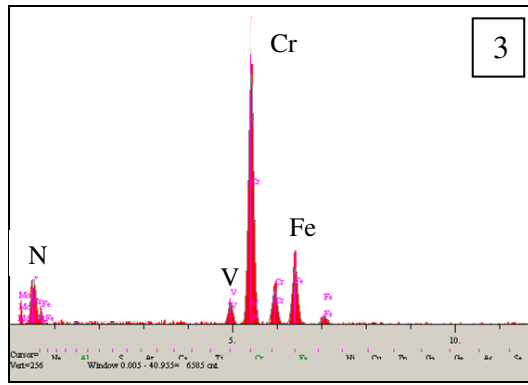
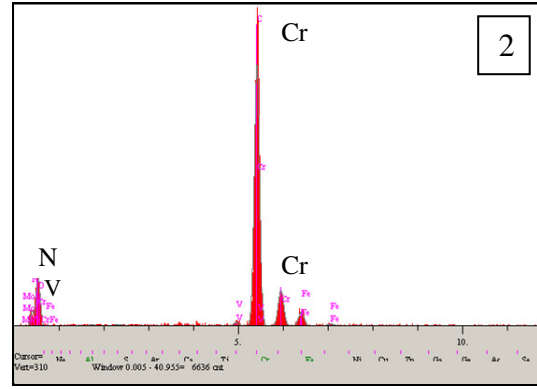
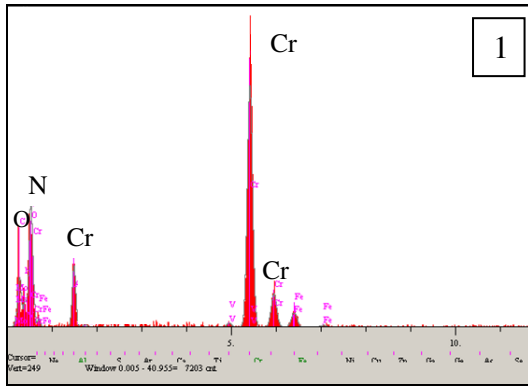
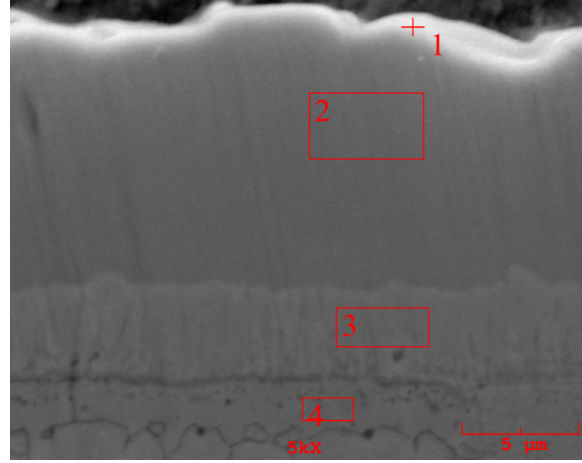


Şekil 6.7 incelendiğinde dış yüzeyde O miktarının yüksek olduğu ancak burada Al'un varlığı kaplama ortamından Alüminanın yüzeyde kaldığı fikrini desteklemektedir. 2 numaralı bölge esasen kaplamanın dış tabakasını oluşturmaktadır ve ağırlıklı olarak Cr ve N elementlerini içermektedir. Kısmen Ti pikinin varlığı da görülmektedir. Bu tabakanın ağırlıklı olarak Cr-N fazından oluştuğu ve bir miktar Ti'yi de içerdiği görülmektedir. 3 numaralı bölgeden alınan EDS analizi de 2 numaralı bölgedeki EDS analizi ile benzerlik göstermektedir. Ancak bu tabakada Fe miktarı önemli oranda arttığı için Fe, Cr ve N elementlerinden oluşan bir tabakanın burada yer aldığı fikri hakim kılınmaktadır, bir miktar Ti bu bölgede de tespit edilmiştir. 4 numaralı bölgede Ti'nin önemli oranda arttığı ve Ti ile birlikte Cr ve N elementlerinin birlikte bulunması bu tabakanın Cr-Ti-N esaslı bir tabaka olduğunu göstermektedir. 5 numaralı bölge matriks olup, AISI D2 çeliğinde yer alan Fe ve Cr elementleri burada tespit edilmiştir. Bilindiği üzere atom numarası Na elementinin altında olan elementlerin EDS analizlerinde kuantitatif olarak tespiti sağlıklı olmamakta sadece kalitatif olarak varlıkları tespit edilebilmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere N elementinin varlığı EDS analizlerinde küçük pikler halinde görülmektedir. Ancak kalitatif olarak daha fazla miktarlarda olduğunun söylemek yerinde olacaktır.

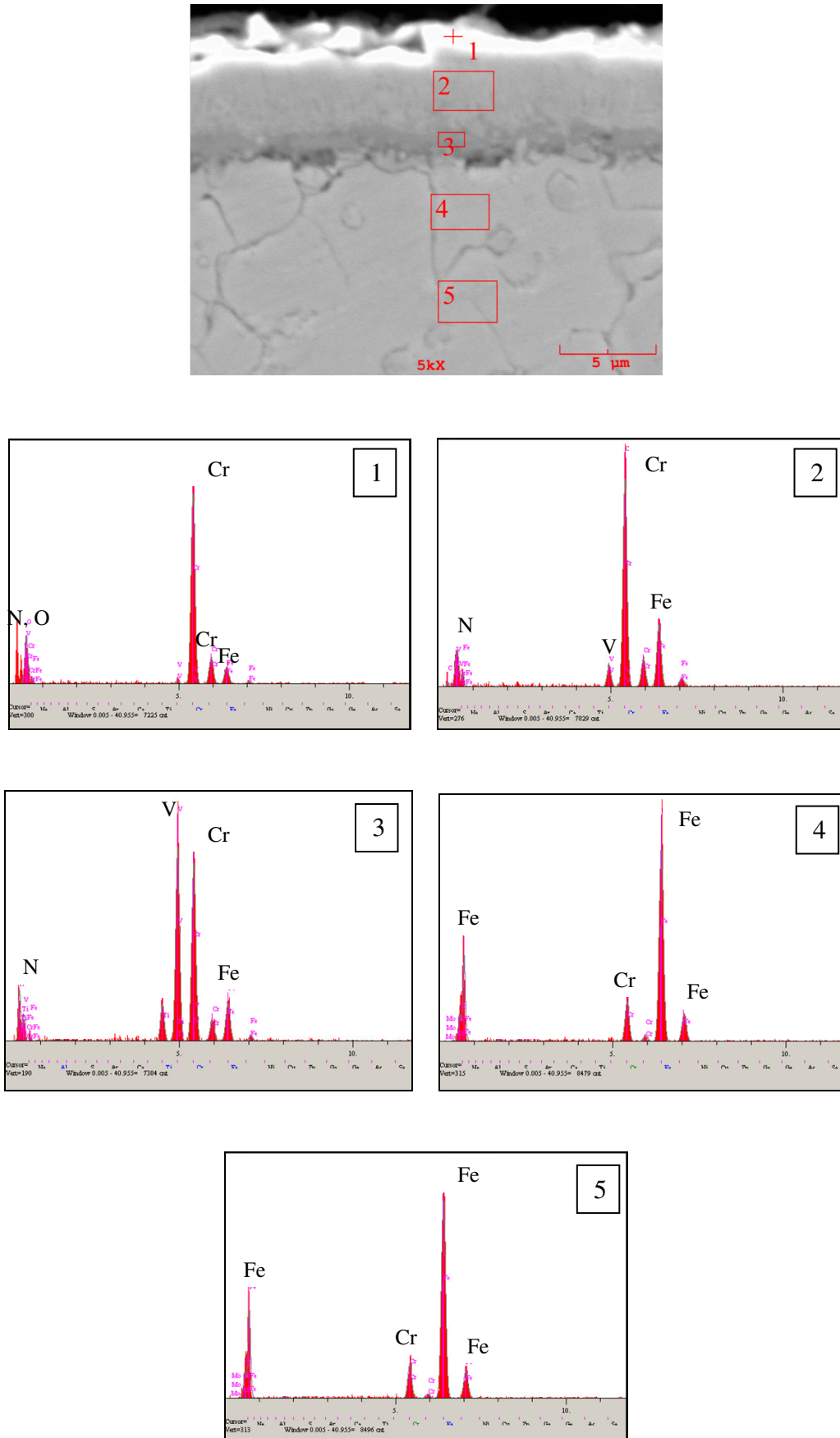


Şekil 6.7. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+Ti(15%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi

1000 °C de 2 saat süre ile CrN+V (%5 V) kaplanmış AISI D2 çeliği (şekil 6.8) ve CrN+V (%15 V) kaplanmış AISI D2 çeliğinde (şekil 6.9) alaşımlandırma ile oluşturulan kaplama tabakasının EDS analizleri çeşitli bölgelerden alınmış ve elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8 ve 6.9 dan da görüldüğü üzere kaplama tabakasının en dış yüzeyinin Cr, N ve O elementlerini içerdiği görülmektedir. Cr'un O e karşı afinitesinin yüksek olması sebebi ile kaplama sonrasında dış yüzeyde kısmen oksitlenmenin olabileceğini söylemek mümkündür. Her iki şekilde de 2 numaralı bölge esasen kaplamanın dış tabakasını oluşturmaktadır ve ağırlıklı olarak Cr ve N elementlerini içermektedir. Bu tabakanın ağırlıklı olarak Cr-N fazından oluştuğu görülmektedir. Ancak EDS analizinde V varlığı tespit edilememekle birlikte kısmende olsa V elementinin Cr-N fazı içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. Kaplama ortamında V elementinin miktarının artışı bu bölgede oluşan tabakada V elementinin pik yüksekliğini arttırmıştır yani tabakada bulunan V miktarı artış göstermiştir. 3 numaralı bölgeden alınan EDS analizi de 2 numaralı bölgedeki EDS analizi ile benzerlik göstermekle birlikte özellikle %15 V içeren banyoda gerçekleştirilen kaplamada V miktarı önemli oranda artmış V-Cr-N esaslı bir tabakanın oluştuğu saptanmıştır. Tabakanın altında matriks fazında Fe ve Cr un varlığı matriksin varlığına işaret etmektedir.



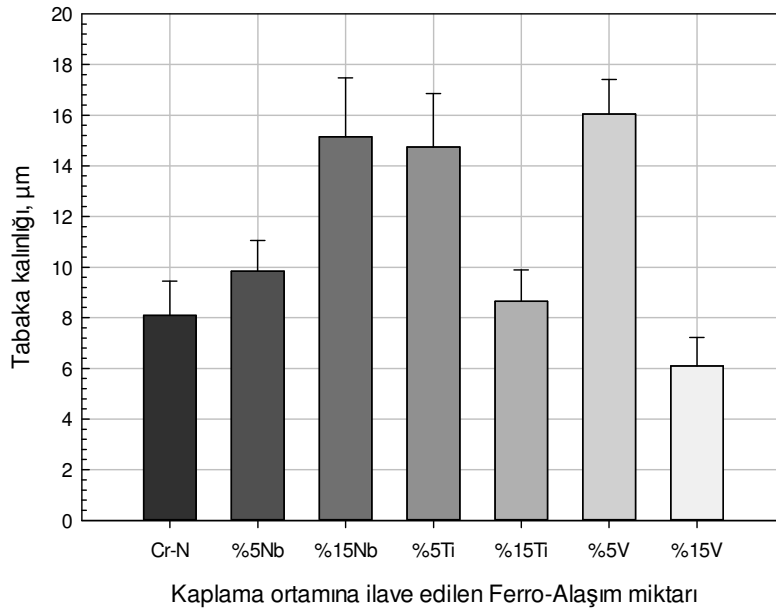
Şekil 6.8. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+V(5%), kaplanmış AISI D2 çelik numunenin EDS analizi



Şekil 6.9. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN+V(15%), kaplanmış AISI D2 çelikin EDS analizi

Genel olarak elementel analiz incelemeleri sonucunda Cr-N esaslı kaplamalara Nb, Ti, V gibi üçüncü elementlerin ilavesi tabakalı yapıların oluşmasına sebep olmaktadır, oluşan tabakalar genellikle Cr-N fazı içerisinde üçüncü elementlerin belirli oranlarda bulunmasına ve mikroyapının değişmesine sebep olmuştur.

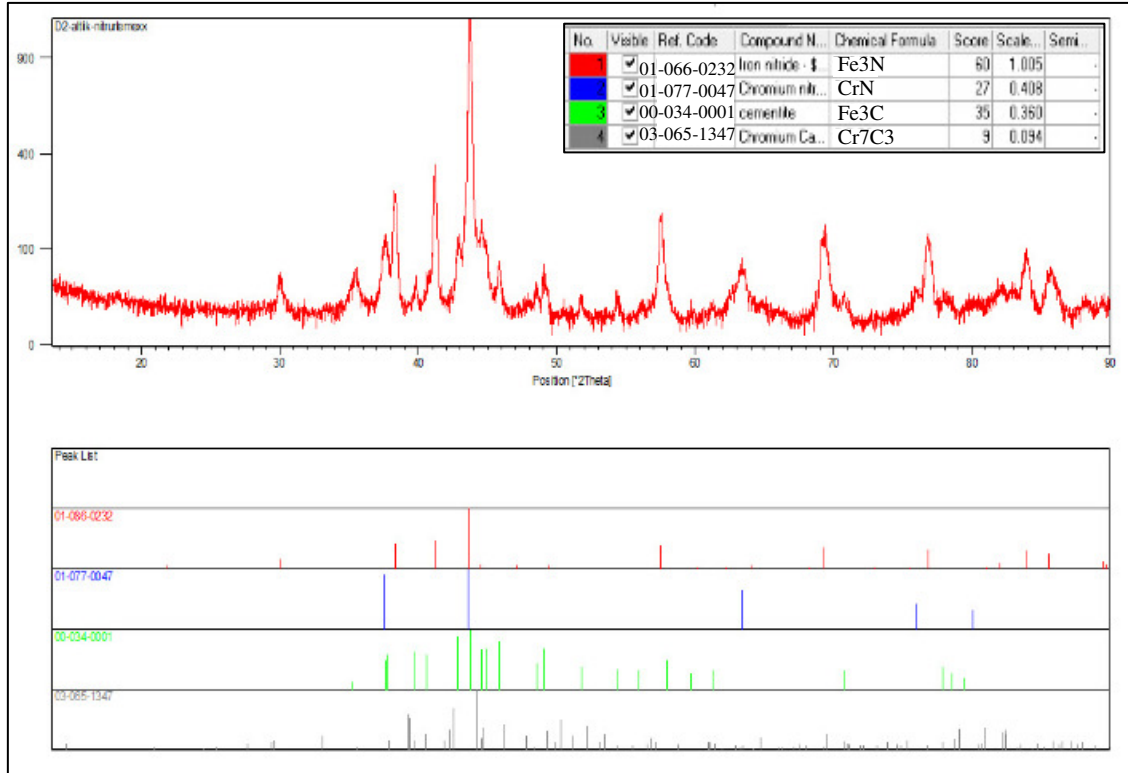
Şekil 6.10 kaplama ortamına ilave edilen Fe-Nb, Fe-Ti ve Fe-V elementlerinin miktarlarına bağlı olarak Cr-Me-N kaplamaların tabaka kalınlıklarının değişimini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere genel olarak alaşım elementi ilavesi tabaka kalınlığının artışına sebep olmaktadır. Ancak ilave edilen ferro alaşım elementinin miktarı arttıkça Nb elementi için tabaka kalınlığı artmakta Ti ve V elementleri için ise tabaka kalınlığı azalma eğilimi göstermektedir. Genel olarak kaplama tabaka kalınlıkları  $6,1\pm 1,12 \mu\text{m}$  ile  $16,05\pm 1,36 \mu\text{m}$  arasında değişim göstermektedir.



Şekil 6.10. Kaplama ortamına bağlı olarak kaplama tabaka kalınlıklarının değişimi

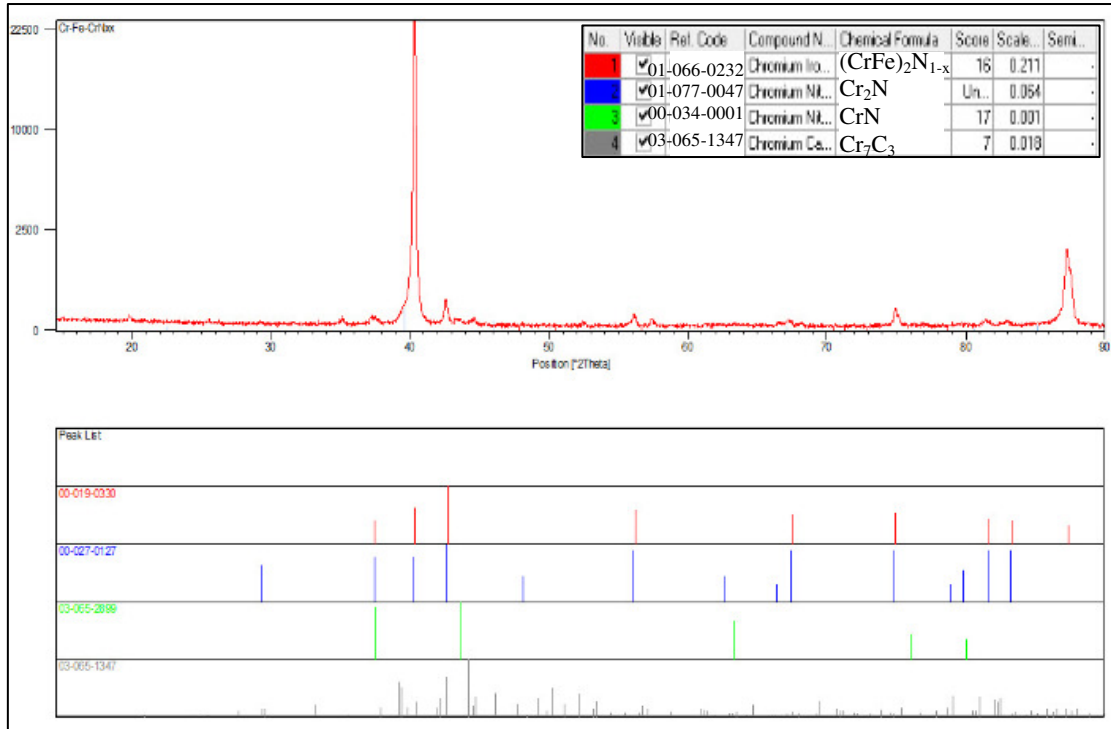
#### 6.4. X Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen nitrürlenmiş, Cr-N ve Cr-Me-N kaplanmış çeliklerde oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. AISI D2 çelik numunelerin 1000 °C sıcaklıklarda ve 2 saat süre ile Cr-N, Cr-Me-N esaslı kaplama işlemine tabi tutulmaları sonucunda elde edilen kaplama tabakalarında oluşan fazlar, Rigaku Dimaks 2200 marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak saptanmıştır. Analiz sırasında Cu K $\alpha$  ışın demeti kullanılmıştır. Nitrürlenmiş ve 1000 °C sıcaklıkta ve 2 saat süre ile Cr-N ve Cr-Me-N kaplanmış numunelerin x ışınları difraksiyon paternleri Şekil 6.11-6.18' de sırası ile verilmektedir.



Şekil 6.11. Nitrürlenmiş AISI D2 çelik numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan nitrür tabakasının x ışınları paterni difraksiyon analizi sonucunda oluşan ana fazın Fe<sub>3</sub>N ve CrN fazlarını içerdiği ve bununla birlikte bir miktar Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>C fazlarının varlığı da tespit edilmiştir (şekil 6.11).



Şekil 6.12. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN kaplanmış AISI D2 çelik numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

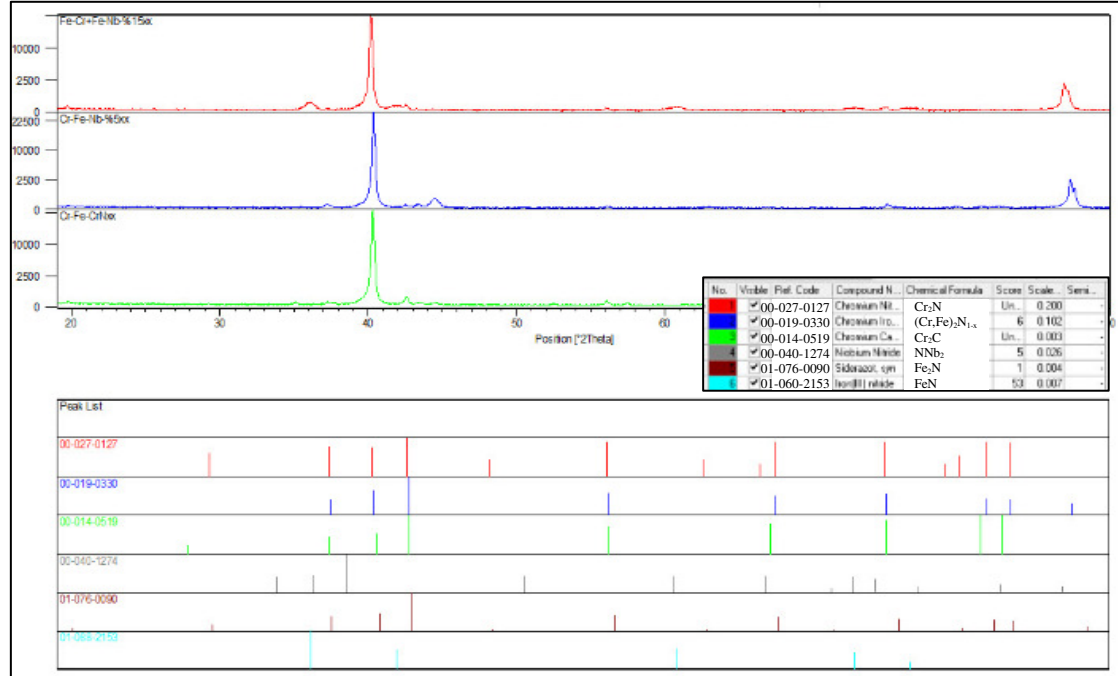
Cr-N kaplanmış AISI D2 çeliğinde ise bulunan fazlar sırası ile  $(Cr-Fe)_2N_{(1-x)}$ , CrN,  $Cr_2N$  ve  $Cr_7C_3$  fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar Şen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile paralellik arz etmektedir [49].

1100°C nin üzerinde yüksek sıcaklık davranışlarında  $Cr_2N$  nin termodinamik davranışı CrN den daha stabildir.

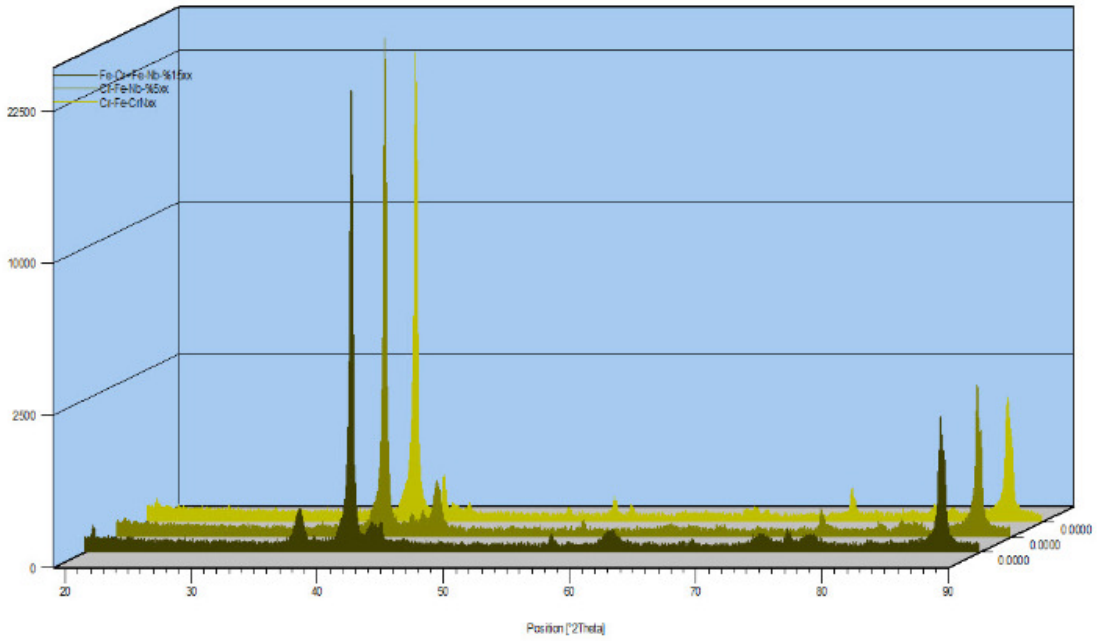
Şekil 6.13 te Cr-N kaplama ile birlikte %5 Fe-Nb içeren ve %15 Fe-Nb içeren ortamlarda kaplama işlemine tabi tutulan AISI D2 çeliklerinin x ışınları difraksiyon analizleri görülmektedir. Analizlerden de anlaşılacağı üzere ana fazın  $(Cr-Fe)_2N_{(1-x)}$  ve  $Cr_2N$  fazlarının yanında  $Nb_2N$  fazının da olduğunu ayrıca bir miktar FeN ve  $Fe_2N$  fazlarının da tespit edildiği görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere Nb elementinin ilavesi niyobyum nitrür fazlarının oluşmasına sebep olmuştur. Difraksiyon paternleri dikkatli incelendiğinde Cr-N fazlarını gösteren piklerin açıl değerlerinin kısmen kaydığı görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere Nb elementinin Cr-N fazları içerisinde çözünerek kafes parametrelerinde kısmi değişikliklere sebep olma ihtimali ağırlık kazanmaktadır. Yani Cr-N fazları



içerisinde Nb elementi kendine yer bularak kaplama tabakasının özelliklerini etkilemiştir.



Şekil 6.13. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Nb(5%), CrN+Nb(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri

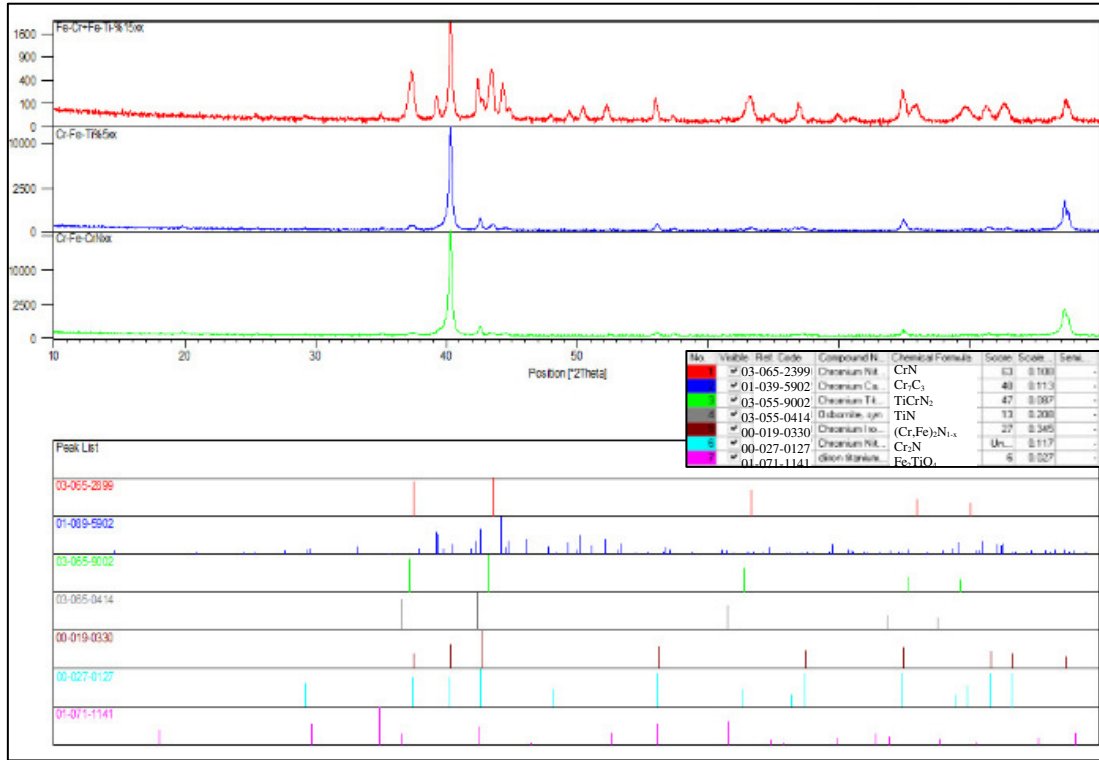


Şekil 6.14. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Nb(5%), CrN+Nb(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri

Şekil 6.14 Cr-N, Cr-Nb-N (%5Nb) ve Cr-Nb-N (%15Nb) kaplamaların difraksiyon paternlerini kıyaslamalı olarak göstermektedir. Difraksiyon paterni dikkatlice incelendiğinde Nb ilavesine bağlı olarak yeni piklerin oluştuğu ve buna bağlı olarak da pik boylarında kısmi değişmelerin görüldüğü saptanmıştır.

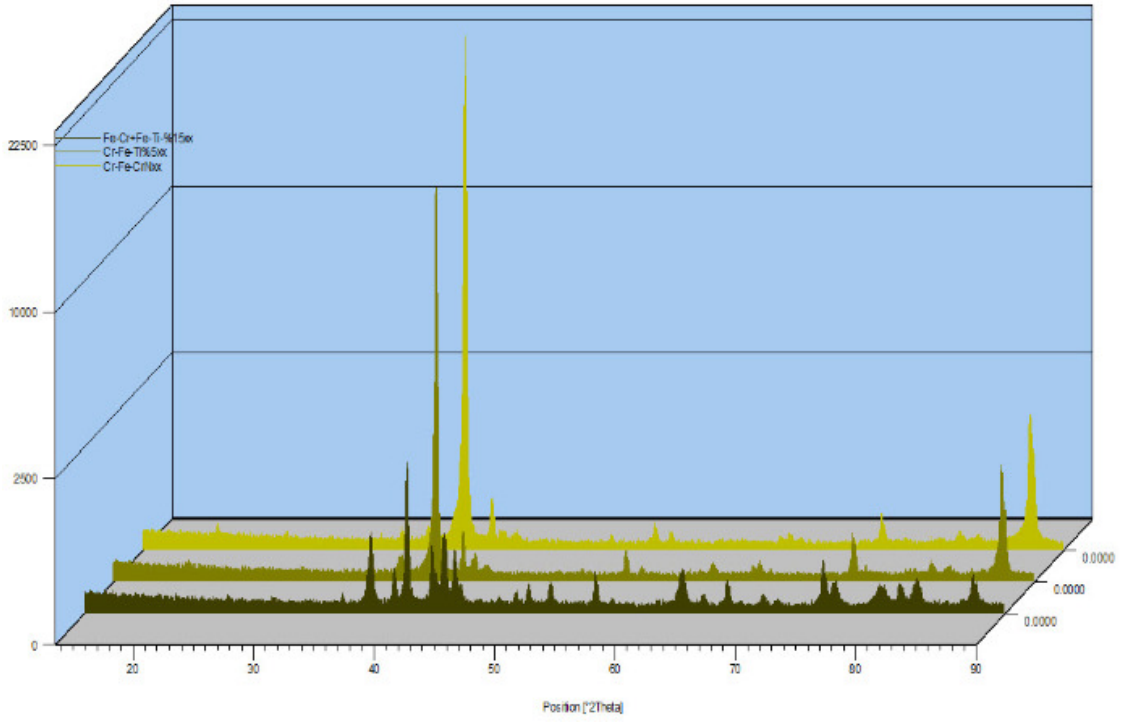
Cr<sub>2</sub>N reaksiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi Denklem 6.1 de gösterilmiştir.

$$\begin{aligned}
 2\text{CrN}_{(s)} &= \text{Cr}_2\text{N}_{(s)} + 1/2\text{N}_{2(g)} \\
 \Delta G &= \Delta G^0 + RT\ln(P_{\text{N}_2}^{1/2}) = -RT\ln(P_{\text{N}_2}^{1/2})_{\text{equil.}} + RT\ln(P_{\text{N}_2}^{1/2}) \\
 &= (127.60 - 0.0994xT) + RT\ln(P_{\text{N}_2}^{1/2}) \quad (\text{kJ/mol})
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

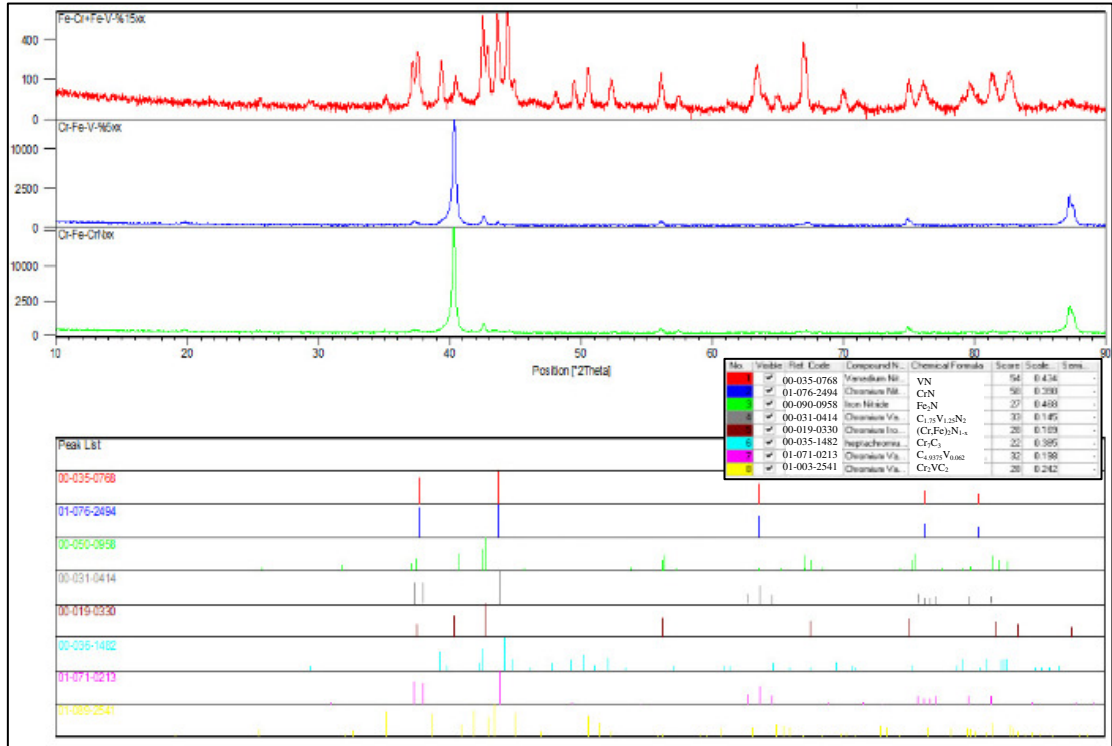


Şekil 6.15. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Ti(5%), CrN+Ti(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri

Şekil 6.15 Cr-N kaplama ile birlikte Cr-Ti-N (%5Ti) ve Cr-Ti-N (%15Ti) kaplamaların x ışınlarını difraksiyon analizlerini göstermektedir. X ışınları difraksiyon analizlerinden de görüleceği üzere Cr-N kaplamalarda yer alan (Cr-Fe)<sub>2</sub>N<sub>(1-x)</sub>, CrN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının yanında TiN, TiCrN<sub>2</sub> fazlarının da tespit edildiği görülmektedir. Şekil 6.16 Cr-N, Cr-Ti-N (%5Ti) ve Cr-Ti-N (%15Ti) kaplamaların x ışınlarını difraksiyon paternlerinin kıyaslamalı olarak göstermektedir. Cr-N kaplamanın ana fazlarına ait olan pik değerleri Ti ilavesine bağlı olarak önemli ölçüde azalma gösterirken ti elementinin bulunduğu fazların pik boyları önemli ölçüde artış göstermiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere Ti etkili bir şekilde Cr-N kaplamaların içerdikleri faz yapılarını önemli ölçüde etkilemekte ve yeni fazların oluşmasına sebep olmaktadır. Şekil 6.15 dikkatlice incelenecek olursa ana fazları gösteren piklerin açıl değerleri kısmen kayma göstermektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere oluşan ana fazların içerisine Ti elementinin katı eriyik olarak girdiği ve kafes parametresini değiştirdiği fikri hakim olmaktadır.

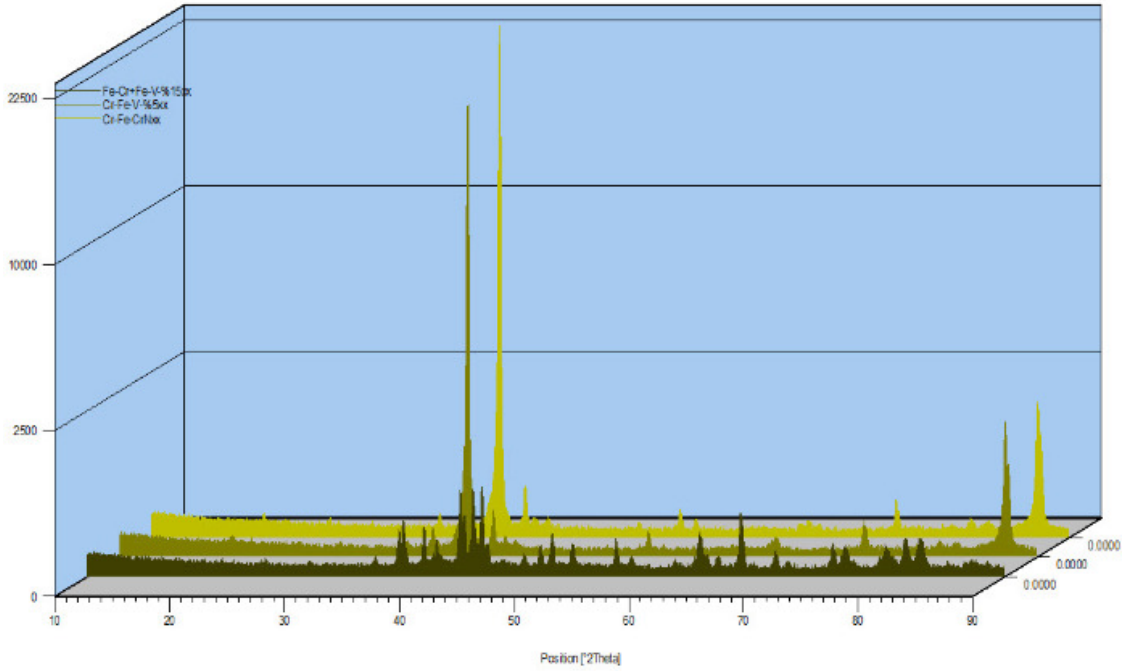


Şekil 6.16. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+Ti(5%), CrN+Ti(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri



Şekil 6.17 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+V(5%), CrN+V(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin x-ışınları difraksiyon paternleri

Şekil 6.17 incelendiğinde V elementinin kaplama ortamına ilavesi ile Cr-N esaslı kaplamalarda  $(\text{Cr-Fe})_2\text{N}_{(1-x)}$ , CrN ve  $\text{Cr}_2\text{N}$  fazlarının yanında VN ve  $\text{Cr}_{1.75}\text{V}_{2.25}\text{N}_2$  fazlarının oluştuğu görülmektedir. Ancak %5 Fe-V içeren kaplama ortamında elde edilen kaplamalarda daha çok Cr-N kaplamalarda benzer bir difraksiyon paterni görülürken Fe-V miktarının artışına bağlı olarak VN ve  $\text{Cr}_{1.75}\text{V}_{2.25}\text{N}_2$  fazlarının oluştuğu ve Cr-N içeren  $(\text{Cr-Fe})_2\text{N}_{(1-x)}$ , CrN ve  $\text{Cr}_2\text{N}$  fazların miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 6.18 bu paternleri kıyaslamalı olarak göstermektedir ve yukarıda açıklandığı üzere %15 Fe-V içeren kaplama ortamında elde edilen kaplamanın içerdiği fazlara ait pikler önemli farklılıklar göstermektedir.



Şekil 6.18 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile CrN, CrN+V(5%), CrN+V(15%) kaplanmış AISI D2 çelik numunelerin 3-D x-ışınları difraksiyon paternleri

Tablo6.1 TiNy, VNy ve NbNy Gibbs serbest enerjileri [50]

T(K)	TiNy			VNy			NbNy		
	yc	$\Delta G_i^*(y_c, T)$ (kJ/mol)	$P_{N_2}(y_c, T)$ (atm)	yc	$\Delta G_i^*(y_c, T)$ (kJ/mol)	$P_{N_2}(y_c, T)$ (atm)	yc	$\Delta G_i^*(y_c, T)$ (kJ/mol)	$P_{N_2}(y_c, T)$ (atm)
1000	-	-	-	0,9512	-111,30	0,00061	-	-	-
1100	-	-	-	0,9279	-100,92	0,000264	-	-	-
1200	-	-	-	0,9034	-90,35	0,000908	-	-	-
1300	-	-	-	0,8784	-79,64	0,002609	-	-	-
1400	0,9999	-189,14	0,000012	0,8531	-68,80	0,006518	0,9437	-71,79	0,007842
1500	0,9994	-179,67	0,000042	0,8279	-57,87	0,014547	0,8908	-61,40	0,014928
1600	0,9975	-169,92	0,000124	0,8028	-46,83	0,029668	0,8441	-52,07	0,025640
1700	0,9914	-159,23	0,000324	0,7778	-35,70	0,056137	0,8067	-43,53	0,041108
1800	0,9766	-146,51	0,000797	0,7531	-24,48	0,099871	0,7772	-35,53	0,062498
1900	0,9505	-131,05	0,001909	0,7287	-13,19	0,16856	0,7536	-27,9	0,090962
2000	0,9151	-112,44	0,004570	0,7046	-1,81	0,27232	0,7344	-20,52	0,127603
2100	0,8742	-92,55	0,010805	0,6903	9,7	0,42414	0,7185	-13,33	0,173441
2200	0,8310	-71,45	0,024696	-	-	-	-	-	-
2300	0,7877	-50,01	0,054166	-	-	-	-	-	-
2400	0,7453	-28,48	0,11391	-	-	-	-	-	-

Tablo 6.1’de Ti-N, V-N ve Nb-N Gibbs serbest enerjileri gösterilmiştir.

Fe-N, Nb-N, Fe-Nb ve Fe-Nb-N fazlarına ait Gibbs serbest enerjileri tablo 6.2 de görülmektedir.

Tablo 6.2. Nb, Fe ve N un çeşitli fazlarının Gibbs serbest enerjileri [51]

sistem	Parametreler (J/mol)
Fe-N	${}^0G_N^{Fe(l)} = 9920 + 47.1 T$ $L_{Nv}^{Fe(l)} = -1240 + 5.9 T$
Nb-N	${}^0G_N^{Nb(l)} = 155500 + 141.1 T$ $L_{Nv}^{Nb(l)} = -173300 - 118.3 T$
	${}^0G_N^{Nb(l)} = -239900 + 89.8 T$ $L_{Nv}^{Nb(l)} = -40000 + 28.1 T$
Fe-Nb	${}^0L_{FeNb}^{v(l)} = 139100 - 87.0 T$ ${}^1L_{FeNb}^{v(l)} = -51570 + 32.0 T$
Fe-Nb-N	${}^0L_{FeNb}^{N(l)} = 4022000 - 1800 T$ ${}^1L_{FeNb}^{N(l)} = -4212000 + 1760 T$ $L_{Nv}^{FeNb(l)} = -30000$

Bazı Metal Nitrürlerin Gibbs serbest enerjileri değerleri Tablo 6.3 te verilmiştir.

Tablo 6.3 Bazı metal nitrürlerin Gibbs serbest enerjileri [52]

Nitrür (Me <sub>x</sub> N <sub>y</sub> )	Kristal sistem	$\Delta G_f^\circ$ (298 K) (kJ/mol)	Vol.misfit (%) $\left( \frac{\left( \frac{M_{Me_xN_y}}{x \cdot P_{Me_xN_y}} - \frac{\Delta T_{wtFe}}{P_{Fe}} \right)}{\frac{\Delta T_{wtFe}}{P_{Fe}}} \right) \cdot 100$
$\beta$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hexagonal	-153	144
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hexagonal	-358	106
AlN	Kubik	-574	77
AlN	Kubik	-	43
TiN	Kubik	-618	64
VN	Kubik	-381	50
CrN	Kubik	-185	52
Y'-Fe <sub>4</sub> N	Kubik	+7 <sup>1</sup>	16

Tablo 6.1, 6.2 ve 6.3 de verilen gibbs serbest enerjileri X ışınları difraksiyon paternlerinde oluşan fazların uygunluğunu desteklemektedir.

## **BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

### **7.1. Sonuçlar**

-AISI D2 çeliğinin Cr-Me-N(Me: Nb, Ti, V) kaplamaları TRD yöntemi ile 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile yapılan kaplama işlemleri başarıyla gerçekleştirilmiştir.

-Kaplama tabakalarına üçüncü elementlerin ilaveleri (Nb, Ti, V) tabakalı bir yapının oluşmasına sebep olmuştur.

-TRD yöntemi ile üretilen Cr-Me-N esaslı kaplamaların faz analizlerinde ilave edilen metalik elementin nitrürlerinin kaplama tabakaları içerisinde yer aldığı ve ayrıca oluşan Cr-N fazı içerisinde katı eriyik oluşturmuş olabileceği x ışınları difraksiyon paternleri ile saptanmıştır.

-Kaplama ortamına ilave edilen ferro alaşımların ve miktarlarının kaplama tabak kalınlıkları üzerinde önemli değişikliklere sebep olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak ilave edilen üçüncü elementler kaplama tabaka kalınlıklarını arttırmakta ancak ilave edilen ferro alaşım miktarı arttırıldıkça kaplama tabaka kalınlığının düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir.

-İlave edilen üçüncü elementler oluşturdukları yeni fazlar ve Cr-N fazları içerisindeki çözünürlükleri sebebi ile kaplama tabakalarının sertliklerinde önemli artışlara sebep olmuşlardır.



## 7.2. Öneriler

-Bu çalışmada AISI D2 çeliğinin termo-reaktif difüzyon (TRD) tekniğiyle CrN kaplamalara Nb, Ti, V elementlerinin etkileri araştırılmıştır. Türkiye’de CrN+Me 3’lü bileşik kaplama hakkında detaylı bir bilgi bulunmadığından CrN+ Me kaplamanın çeşitli çelik malzemeler üzerinde kaplanabilirliği araştırılabilir,

-Cr-N kaplamalara üçüncü elementlerin ilavesinde değişik sıcaklıklar ve sürelerin etkileri incelenebilir. Ayrıca Nb, Ti ve V dışındaki elementlerin etkileri de araştırılabilir.

-Cr-N kaplamalara Nb, Ti ve V’ un değişik oranlardaki ilaveleri sonucundaki etkileri araştırılabilir.

-Bu çalışmaya ilave olarak Cr-N kaplamaların aşınma, korozyon, kırılma tokluğu ve oksidasyon özellikleri üzerine Nb, Ti ve V’ un ve ayrıca diğer elementlerin etkileri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ANONİM, 2008a.  
[www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2002/eylul/makale\\_plazma.htm](http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2002/eylul/makale_plazma.htm)
- [2] ANONİM, 2008b.  
[www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2004/makale\\_plazma.htm](http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2004/makale_plazma.htm)
- [3] ÖZCÖMERT, M., İleri Malzeme Teknolojiler Sektörü Raporu, 2005.
- [4] ŞEN, U., “Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Bor Kaplanması ve Kaplama Özellikleri”, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Eylül 1997.
- [5] ÖĞEL, B., “Metal Yüzeyle Uygulanan İşlemler, Yöntem ve Malzeme Seçimi”, Metalurji Dergisi, pp. 5-10, 1988.
- [6] ÇEĞİL, Ö. , "AISI 8620 Çeliğinin Bor Vanadyumlanması ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran 2002.
- [7] ÇAPAN L., ÖKTEM Z., ÇEP H., “Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çelik yüzeylerin karbür kaplanması” Metal Dünyası Dergisi, Sayı 19,Yıl 2, Kasım 1994.
- [8] DOSSETT, J., ASM Handbook, V.4: Heat Treating, OH: ASM International; 1991. p. 376-436.
- [9] ASİL ÇELİK, “Takım Çelikleri”, Asil Çelik Teknik Yayınları 7, Syf. 36.
- [10] AKGÜL, A., “6. Metalurji Kongre ve Sergisi Bildirim Kitabı”, Cilt II, Syf. 416-417.
- [11] TEKİN, E., “Mühendisler için Çelik Seçimi”, TMMOB Yayınları, Yayın No: 119, Syf. 336-338, Ankara, 1986.
- [12] İPEK, M., “Kutu Sementasyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin TiC Kaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Metalurji Müh., Sakarya, 1996.
- [13] ARAI, T., “Thermoreactive deposition/diffusion process”, ASM Handbook, V.4: Heat Treating. Materials Park, OH: ASM International; 1991. p. 448–53.

- [14] TOPBAŞ, M. A., “Isıl İşlemler”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği, İstanbul, 1993.
- [15] DENİZ, G. “AISI 1010 ve AISI M2 Çeliklerinin Termo-reaktif Difüzyon (TRD)Tekniği ile Titanyum Nitrür (TiN) Kaplanması”,Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Sakarya,Ağustos 2002.
- [16] ASM Handbook, “Heat Treatment”, ASM International Materials Information Society, Vol.4, 1991, PP. 437-447, 1003, 1007, 1009, 1012.
- [17] İPEK, M., “Kutu Sementasyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin TiC Kaplanması” Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 1996.
- [18] OLIVEIRA, C.K.N., BENASSI C.L., CASTELETTI L.C. “Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment”, 2006.
- [19] 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)”, Toronto, Canada 14-16 October, 1985.
- [20] CHICCO B., BORBIDGE W.E., SUMMERVILLE E. Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings, 1999.
- [21] SWAPNIL, V. Shah, NARENDRA B. Dahotre, Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life, 2002.
- [22] HORST M. Glaser, “The Application of Vanadium Carbide- The TD Process”, application of the TD Center, Columbus. Indiana,1991.
- [23] ARAI, T. “Carbide Coating Process and Application in Japanese Cold Forging Industry”, the TD Center, Columbus, Indiana,February,1996.
- [24] KON Ö., “Termo-Reaktif Difüzyon Yöntemi ile TiBCN Kaplanmış WC-Co kesici takımların ve çeliklerin aşınma özellikleri”,SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2006
- [25] LIU X.J., WANG H.C., LI Y.Y., “Effects of Rare Earths in borax salt bathimmersion vanadium carbide coating process on steel substrate”, 2008.
- [26] GALESIC I., KOBESAN B.O., Thin Solid Films, 349, 1999,14.
- [27] DISAVIO FJ., CLARKE S.J., Solid State Mater. Sci., 2,1996,24.1
- [28] VAIDYANATHAN B., AGRAVAL D.K., ROY R., MATER J.. Res. 15,2000,4.
- [29] HUBIER R., Surf. Coat. Tech. 158-159, 2002, 680.

- [30] HONER R., SANJINES R., LEVY F., Surf. Coat. Tech. 94-95,1997, 398.
- [31] LIM J.W., PARK J.S., KANG S.W., J. Appl. Phys. 87,9,2000,4632.
- [32] KANG J. H., KIM KJ., J. Appl. Phys.86,1, 1999,346.
- [33] ANNA E.D., CRISTOFORO A.Di, FERNANDEZ M., LEGGIERI G., LUCHES A., MAJNI G., MENGUCCI P., NANAI L., Appl. Surf. Sci. 186,2002,496.
- [34] MASSALSKI T.B., Binary alloy phase diagram, ASM, Metals Park, OH. 1991.
- [35] SEN U., Vacuum, 75,2004, 339.
- [36] SEN U., Materials & Design, 26,2005,167.
- [37] SEN S. Surf. Coat. Tech. ,2005.
- [38] STINTON D.P., BESMANN T.M., LOWDEN T.A., Am. Ceram Soc. Bull. 67,1998, 350.
- [39] SEN U., Key Eng. Mater. 264-268, 2004, 567.
- [40] NEUGEBAUER R., A. SCHLEGEL. Advanced Process Chains For Tool and Die Manufacturing. Fraunhofer Institute for Machine Tools and Forming Technology IWU, Reichenhainer Str. 88, D-09126 Chemnitz, Germany, Intelligent Computation in Manufacturing Engineering – 4.
- [41] HONES P., R. SANJINEÂS, LEÂVY F.Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatingsThin Solid Films 332 (1998).
- [42] YEŞİLÇUBUK S. A., Enjeksiyon Kalıplarında Kullanılan Sıcak İş Takım Çeliklerinin Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği , Doktora,Ocak 2010.
- [43] CHANG Yin-Yu , YANG Shun-Jan, WANG Da-Yung. Characterization of TiCr(C,N)/amorphous carbon coatings synthesized by a cathodic arc deposition process. Institute of Materials and Systems Engineering, MingDao University, Pitou Shiang, Changhua County 52345, Taiwan. Thin Solid Films 515 (2007) 4722–4726.

- [44] LEEa D.B., KIMA M.H., LEEa Y.C., KWONB S.C. High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. aCenter for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, South Korea bSurface Technology Department, Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010, South Korea Surface and Coatings Technology 141 2001 232\_239.
- [45] TAN J.N. , HSIEH J.H. \* a b. Deposition and characterization of (Nb,Cr)N thin films by unbalanced magnetron sputtering. Institute of Materials Research and Engineering, 3 Research Link, Singapore 117602, Singapore a School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore. Surface and Coatings Technology 167 (2003) 154–160 0257-8972/03/\$ - see front matter \_ 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved. doi:10.1016/S0257-8972(02)00907-6
- [46] KOVALEV A., WAINSTEIN D. L., FOX-RABINOVICH German, YAMAMOTO K. and VELDHIUS S. Impact of Al and Cr alloying of TiN-based PVD coatings on its cutting performance. Surf. Interface Anal. 2006; **38**: 879–882. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/sia.2252.
- [47] SEN U., “Kinetics of Titanium Nitride Coatings Deposited by Thermo Reactive Deposition Technique, Vacuum, 75(4), 2004, 339-345
- [48] LEE K.H., PARK, C.H., YOON, Y.S., LEE, J.J., “Structure and Properties of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)N Coatings Produced by the Ion-Plating Method, Thin Solid Films, 385, 2001, 167-173
- [49] KILINÇ B., SEN U., SEN S., “The Properties of Cr-Al-N Based Coatings Formed on AISI D2 Steel by Thermo-Reactive Diffusion Technique”, Proceedings of The 2<sup>nd</sup> International Congress AP MAS,(Vol.123) April 26-29, 2012, Antalya
- [50] GUSEV A.I, “Nitrogen Partial Pressure of Stoichiometric and Nonstoichiometric Titanium, Vanadium and Niobium Nitrides and Carbonitrides”, Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya 91, GSP-145, 620219 Ekaterinburg, 1998, Russia
- [51] JUNG W.G., KITA Y., TANAKA T., MORITA Z., “ Structure and Thermodynamics of Niobium nitride equilibrium with liquid Fe-Nb-N Alloy”, Transaction of The Japan Institute of Metals Vol. 29. No.9, 1998
- [52] MEKA S.R., “Nitriding of iron-based binary and ternary alloys: microstructural development during nitride precipitation”, Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, 2011, Stuttgart

## ÖZGEÇMİŞ

Murat UZUN, 1984 yılında Bursa'da doğmuştur. 2002 yılında Bursa Süleyman Çelebi Lisesi (Y.D.A)' ni iyi derece ile bitirmiştir. 2004 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında dördüncülük ile mezun olmuştur. Aynı zamanda 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden de mezun olmuştur. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. 2009 yılında Erzurum'da askerliğini tamamladıktan sonra 2010 Temmuz ayında evlenmiştir. 2010 Mayıs ayında Otomotiv sektöründe satınalma müdürlüğü yan sanayi geliştirme mühendisi olarak işe başlamıştır. Halen özel sektörde görevlerine devam etmektedir.