

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

**TERMO-REAKTİF DİFÜZYON (TRD) YÖNTEMİYLE ÇELİK
YÜZEYİNDE Cr (C, B, N) ESASLI KAPLAMALARIN
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercüment ÜNAL

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şaduman ŞEN

Temmuz 2021

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

**TERMO-REAKTİF DİFÜZYON (TRD) YÖNTEMİYLE ÇELİK
YÜZEYİNDE Cr (C, B, N) ESASLI KAPLAMALARIN
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercüment ÜNAL

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

Bu tez 13.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

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

Ercüment ÜNAL

13.07.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecinin her anında bütün bilgi ve birikimini aktarmaya çalışan, çalışmalar esnasında göstermiş olduğu ilgi ve alaka ile benim gelişmeye katkı sağlayan değerli danışmanım Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e ve Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları konusunda tezimin her aşamasında desteklerini esirgemeyen sayın hocam Arş. Gör. Mustafa DURMAZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019-7-24-287 nolu proje kapsamında destelenmiştir. Bu desteklerinden ötürü Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın devam etmesi için bütün fedakarlıkları gösteren, her yere düştüğümde beni tekrardan ayağa kaldıran sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
 BÖLÜM 2.	
ÇELİKLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ	3
2.1. Nitrürleme	4
2.1.1. Nitrürleme yöntemleri	5
2.1.1.1. Gaz nitrürleme	5
2.1.1.2. Sıvı nitrürleme	6
2.1.1.3. Plazma (iyon) nitrürleme	6
2.1.2. Nitrürleme sonrası oluşan yapılar	8
2.1.3. Nitrürleme işleminin uygulama alanları	9
2.2. Borlama	10
2.2.1. Borlama ortamları	10
2.2.1.1. Kutu borlama	10
2.2.1.2. Pasta borlama	11
2.2.1.3. Sıvı borlama	11
2.2.1.4. Gaz borlama	12

2.2.2. Borlama ile çelik yüzeyinde oluşan yapılar	12
2.2.3. Borlama yönteminin avantaj ve dezavantajları	13
2.2.4. Demir-bor denge diyagramında borürlerin oluşumu	14
2.2.5. Metal borürlerin kullanım alanları	17

BÖLÜM 3.

TERMO REAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ	18
3.1. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Banyoları	19
3.2. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminin Özellikleri	19
3.3. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Parametreleri	20
3.3.1. İşlem süresi ve sıcaklığın etkisi	20
3.3.2. Element kaynaklarının etkisi	21
3.3.3. Aktivatörlerin etkisi	22
3.3.4. Altlık malzeme tercihinin etkisi	22
3.3.5. Kaplama sonrası ısıt işlemlerin etkisi	22
3.4. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Ortamları	22
3.4.1. Katı ortamda termo reaktif difüzyon	23
3.4.2. Tuz banyosu ortamında termo reaktif difüzyon	25
3.4.3. Gaz ortamında termo reaktif difüzyon	27
3.5. Literatür Araştırmaları	28

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Çalışmada Kullanılan Altlık Malzeme ve Ön Hazırlık Süreçleri ...	34
4.2. Kaplama İşlemleri ve Numunelerin Sınıflandırılması	35
4.2.1. Borlama işlemi.....	36
4.2.2. Nitrürleme işlemi.....	37
4.2.3. Termo reaktif difüzyon işlemleri	37
4.3. Analizler Öncesi Yapılan Ön İşlemler	40
4.4. Faz Analizi ve Mikroyapı İncelemeleri	40
4.4.1. Faz Analizleri.....	40
4.4.2. Optik mikroskop incelemeleri ve tabaka kalınlığı ölçümleri...	41

4.4.3. SEM incelemeleri ve EDS analizleri	41
4.5. Sertlik Ölçümleri	41
4.6. Daimler Benz Rockwell - C Adezyon Testleri	42
4.7. Korozyon Testleri	43
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	47
5.1. Faz Analizi	47
5.1.1. Borlanmış çelikler	47
5.1.2. CrB kaplanmış çelikler	48
5.1.3. Nitrürlenmiş çelikler	49
5.1.4. CrN kaplanmış çelikler	49
5.1.5. CrC kaplanmış çelikler	50
5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri ve Tabaka Kalınlığı Ölçümleri	51
5.2.1. Borlanmış çelikler	51
5.2.2. CrB kaplanmış çelikler	53
5.2.3. Nitrürlenmiş çelikler	55
5.2.4. CrN kaplanmış çelikler	57
5.2.5. CrC kaplanmış çelikler	59
5.2.6. Tabaka kalınlığı ölçümleri	61
5.3. SEM İncelemeleri ve EDS Analizleri	64
5.3.1. Borlanmış çelikler	64
5.3.2. CrB kaplanmış çelikler	66
5.3.3. Nitrürlenmiş çelikler	68
5.3.4. CrN kaplanmış çelikler	69
5.3.5. CrC kaplanmış çelikler	71
5.4. Sertlik Sonuçları	72
5.5. Kaplama Tabakalarının Adezyon Davranışları	74
5.5.1. CrB kaplanmış çelikler	74
5.5.2. CrN kaplanmış çelikler	75
5.5.3. CrC kaplanmış çelikler	77
5.5.4. Hasar tiplerinin değerlendirilmesi	78

5.6. Kaplamaların Korozyon Davranışları	80
5.6.1. Tafel incelemeleri	81
5.6.2. EIS incelemeleri	84
5.6.3. Korozyon deneyleri sonrası SEM ve EDS analizleri	88
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
6.1. Genel Sonuçlar	98
6.2. Öneriler	100
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	111

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AISI	: Amerikan Çelik Endüstrisi Normu
C	: Karbon
CrB	: Krom Borür
CrC	: Krom Karbür
CrN	: Krom Nitrür
EDS	: Enerji Dağılımlı X- Işınları Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Ekor	: Korozyon Potansiyeli
Hv	: Vickers Sertlik
ikor	: Korozyon Akımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık
TRD	: Termo Reaktif Difüzyon
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
µm	: Mikronmetre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kaplama işlemi neticesinde altlık malzeme üzerinde kaplama tabakasının oluşması [7].	3
Şekil 2.2. Fe-N denge diyagramı	5
Şekil 2.3. Gaz nitrürlemede işlem basamakları	6
Şekil 2.4. Plazma nitrürleme sistemi [9].	8
Şekil 2.5. Nitrürleme sonrası oluşan tabakalar	9
Şekil 2.6. Borlama kutusunun hazırlanması [22].	11
Şekil 2.7. Çok fazlı borür tabakalarının oluşması [31].	13
Şekil 2.8. Wewer ve Muller'in fikirleri sonrası geliştirilen denge diyagramı [33]..	15
Şekil 2.9. FeB ₂ borürlerin dikkate alındığı demir-bor denge diyagramı [33].....	16
Şekil 2.10. Tüm borür yapılarının dikkate alındığı denge diyagramı [33]	17
Şekil 3.1. Değişik işlem sürelerinde (a) 4 saat, (b) 6 saat ve (c) 8 saat kaplama kalınlığının değişimi [47].	21
Şekil 3.2. Tuz banyosu ortamında yapılan kaplamalarda ısıt çevrim diyagramı	26
Şekil 4.1. AISI D2 çeliğinin işlenmesi	35
Şekil 4.2. Borlama banyo bileşenleri ve kutusu	37
Şekil 4.3. Termo reaktif difüzyon kaplamalarda banyo bileşenleri ve kutusu	38
Şekil 4.4. Mikro sertlik ölçümünün şematik gösterimi	42
Şekil 4.5. Adezyon testinde kabul edilebilir ve edilemez hata tipleri.....	42
Şekil 4.6. Korozyon test ünitesi	43
Şekil 4.7. Simüle edilmiş vucut sıvısı çözeltisinin hazırlanması	45
Şekil 5.1. Borlanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	48
Şekil 5.2. CrB kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	48
Şekil 5.3. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	49
Şekil 5.4. CrN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	50
Şekil 5.5. CrC kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	50

Şekil 5.6. Borlama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri.....	52
Şekil 5.7. CrB kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri.....	54
Şekil 5.8. Nitrürleme işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri.....	56
Şekil 5.9. CrN kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri.....	58
Şekil 5.10. CrC kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri.....	60
Şekil 5.11. AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulan (a) borlama, (b) CrB kaplama, (c) nitrürleme, (d)CrN kaplama ve (e) CrC kaplama tabaka kalınlıklarının ölçümü örnekleri	61
Şekil 5.12. AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplamaların tabaka kalınlıkları	63
Şekil 5.13. Borlama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri	65
Şekil 5.14. CrB kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri	67
Şekil 5.15. Nitrürleme işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri	68
Şekil 5.16. CrN kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri	70
Şekil 5.17. AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan CrC kaplama tabakasının (a-b) SEM görüntüleri, (c-f) EDS analizleri	71
Şekil 5.18. AISI D2 takım çeliği ve yüzeyinde oluşturulan kaplamaların neticesinde elde edilen ortalama sertlik değerleri	74

Şekil 5.19. CrB kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüsü	75
Şekil 5.20. CrN kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüsü	76
Şekil 5.21. CrC kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüsü	77
Şekil 5.22. Hasar tipi ve Rockwell-C adezyon testi sonucu (a) CrB, (b) CrC ve (c) CrN kaplama tabakalarında oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüleri.....	78
Şekil 5.23. İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında potansiyel- akım (Tafel) diyagramları.....	81
Şekil 5.24. CrC, CrN ve CrB kaplanmış çeliklerin SBF ortamında potansiyel-akım (Tafel) diyagramlarının kıyaslanması.....	83
Şekil 5.25. İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında potansiyel- akım (Tafel) diyagramlarının kıyaslanması.....	83
Şekil 5.26. SBF ortamında korozyona tabi tutulmuş (a) AISI D2, (b) borlanmış, (c) nitrürlenmiş, (d) CrC, (e) CrN ve (f) CrB kaplanmış çeliklerin Nyquist diyagramları.....	85
Şekil 5.27. İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında Nyquist diyagramlarının kıyaslanması.....	87
Şekil 5.28. CrC, CrN ve CrB kaplanmış çeliklerin SBF ortamında Nyquist diyagramlarının kıyaslanması.....	88
Şekil 5.29. AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri.....	89
Şekil 5.30. Borlanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri.....	90
Şekil 5.31. CrB kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri	92
Şekil 5.32. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri	93
Şekil 5.33. CrN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyon sonrası SEM ve EDS analizleri	95

Şekil 5.34. CrC kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyon sonrası

SEM ve EDS analizleri 96



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi	35
Tablo 4.2. Simule edilmiş vücut sıvısı çözeltisinin içeriği [79].....	44
Tablo 5.1. AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan kaplamaların tabaka kalınlıkları	63
Tablo 5.2. AISI D2 çeliği ile oluşturulan kaplamaların mikro sertlik değerleri ...	73
Tablo 5.3. Korozyon sonuçları	84

ÖZET

Anahtar kelimeler: Krom, Nitrür, Borür, Karbür, Termo reaktif difüzyon, Kaplama, Korozyon.

Çelik malzemeler otomobil, savunma, havacılık, denizcilik, inşaat sektörleri gibi geniş bir yelpazede insanoğlun en önemli yardımcısı olmuşlardır. Kullanım sektörlerine göre çeliklerden beklentiler değişmekle beraber, çeliklerin kullanım şartlarına bağlı olarak birtakım problemlerde ortaya çıkabilmektedir. Ortaya çıkan bu problemler çoğunlukla tekrarlı yükler, kimyasal reaksiyonların etkisi ve mekanik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Bu akademik çalışmada AISI D2 takım çeliğinden imal edilmiş çelik yüzeylerinde termo reaktif difüzyon yöntemi kullanılarak Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakalarının oluşturulması hedeflenmiştir. Bu tez çalışması iki aşamadan meydana gelip, birinci aşamasında metalografik olarak hazırlanmış malzemelerin nitrürleme işlemleri ve borlama işlemleri yapılmıştır. İkinci aşamada ise, nitrürlenmiş, borlanmış ve işlem görmemiş AISI D2 çeliğinin yüzeyleri, içeriğinde ferro-krom, alümina, nişadır ve naftalinden oluşan kaplama banyosunda termo reaktif difüzyon (TRD) yöntemiyle kaplama işlemine tabi tutulmuşlardır. Kaplama verimliliklerinin ortaya çıkarılması adına karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde elde edilen borlama ve nitrürleme ile Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaların özellikleri geniş bir çerçevede analiz edilmiştir. Elde edilen kaplamaların mikro yapı ve elementel analizleri optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve elementel yapı incdemeleri ile incelenirken fazların tespiti için de x-ışınları difraksiyon (XRD) analizinden yararlanılmıştır. Çelik yüzeylerinde elde edilmiş Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaların mekanik fonksiyonları mikro vickers sertlik ölçme metodu ile ortaya çıkarılmış ve ayrıca kaplama tabakalarının korozyon davranışları da simule edilmiş vücut sıvısı (SBF) ortamında incelenmiştir.

FORMATION OF Cr (C, B, N) BASED COATINGS ON THE STEEL SURFACE USING THE TERMO-REACTIVE DIFFUSION (TRD) METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Chromium, Nitride, Boride, Carbide, Thermo reactive diffusion, Coating, Corrosion.

Steel materials have been the most important helpers of human beings in a wide range of sectors such as automobile, defense, aviation, maritime and construction. Although the expectations from steels vary according to the usage sectors, some problems may arise depending on the usage conditions of the steels. These problems are mostly caused by repetitive loads, the effects of chemical reactions and mechanical interactions.

In this academic study, it is aimed to form Cr (C, B, N) based coating layers by using thermo reactive diffusion method on steel surfaces made of AISI D2 tool steel. This thesis study consists of two stages. In the first stage, nitriding processes and boronizing processes of metallographically prepared materials were carried out. In the second stage, nitrided steel surfaces, boronized steel surfaces and samples of AISI D2 steel were subjected to the coating process by thermo reactive diffusion method in the coating bath containing ferro-chromium, alumina, sal ammoniac and naphthalene. Characterization processes have been carried out to reveal coating efficiencies. The properties of Cr (C, B, N) based coating layers by boronizing and nitriding obtained on the surface of AISI D2 steel material have been analyzed in a wide frame. While the microstructure and elemental analysis of the obtained coatings were examined by optical microscope, scanning electron microscope and elemental structure analysis, x-ray diffraction (XRD) assay was used for phase analysis. The mechanical functions of the obtained Cr (C, B, N) based coating layers were revealed by micro-vickers hardness measurement method and also the corrosion behavior of the coating layers was investigated in the simulated body fluid (SBF) environment.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çelik malzemelerin kullanım ömürlerini ve kullanım verimliliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar insanoğlunun hep ilgisini çekmiş ve bu kapsamda çelik malzemelerin özelliklerinde iyileştirmeler sağlayan birçok değişik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemlerin bazılarında çelik malzemenin yüzeylerinde bir kimyasal bileşim değişikliği olmazken başka yöntemlerde ise bir kimyasal bileşim değişikliği söz konusudur. Çelik malzemelerin yüzeylerinde kimyasal bileşim değişimine yol açan çalışmalarda, malzeme yüzeyinde ana malzemedan farklı bir tabaka oluşumu söz konusudur [1].

Aşınma ve korozyondan kaynaklanan hasarlar ile beraber çelik malzemelerde kalıcı veya performans düşürücü olumsuzluklar meydana gelmektedir. Ortaya çıkan bu olumsuzluklar ile beraber zaten kısıtlı olan hammadde stoğu azalırken, aksayan parçalar ile de sistemlerin bozulması sonucunda zaman ve maddi kayıplar yaşanmaktadır. Bütün bu olumsuzları ortadan kaldırmak veya bozulma sürelerini uzatmak adına çelik malzemeler difüzyonel, kimyasal ve fiziksel çökerme yöntemleri ile kaplanmaya başlanmış, çelik yüzeylerinde aşınmaya, korozyona ve yüksek sıcaklık uygulamalarına dayanıklı, sert, tokluğu yüksek tabakalar elde edilmiştir [2].

Çelik malzemelerin kullanım sürelerinin ve kullanılabilirlik verimlerinin iyileştirilmesinde termo reaktif difüzyon yöntemi (TRD) en önemli yöntemlerden birisidir. Termo reaktif difüzyon yönteminde boraks tuz banyosu ortamına güçlü nitrür yapıcı elementler ile beraber güçlü karbür yapıcı elementler eklenir. Bu işlemler neticesinde sisteme eklenmiş güçlü nitrür ve karbür yapıcılar çelik bünyesinde hali hazırda bulunan karbon ve azot elementleri ile etkileşimi sonrası çelik yüzeyinde karbür, borür, nitrür esaslı kaplama tabakaları elde edilir [3].

Termo reaktif difüzyon ile kaplama yöntemi aslında bir termokimyasal işlem olmakla beraber geleneksel termokimyasal işlemlerinden farklılık gösteren bazı yönleri de bulunmaktadır. Bu yöntemde altlık malzeme olarak tercih edilen çeliğin bünyesindeki karbon ve azot elementlerinin difüzyonu 850- 1250 °C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Difüzyonun ardından karbür ve nitrür kaynağı olarak kullanılan elementler ile birleşerek esas metalle bağlantısı güçlü olan bir kaplama tabakası elde edilir. Oluşan kaplama tabakası altlık malzeme olarak kullanılmakta olan numunenin yüzeyinde meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen işlemlerde karbür ve nitrür yapıcı elementler çelik yüzeyine difüze olarak metalurjik prensipler açısından bağlı bir yapı oluştururlar [4].

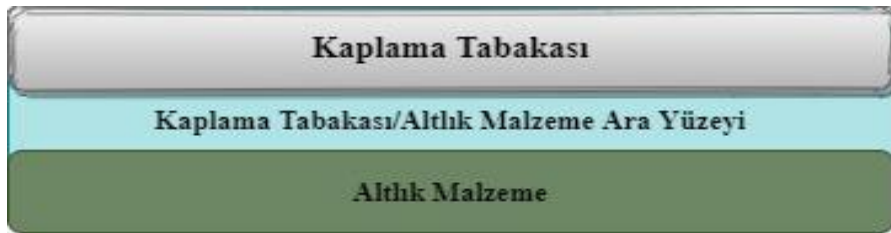
Termo reaktif difüzyon çeliklere birçok özellik kazandırırken işlemler esnasında bazı problemler de ortaya çıkarabilmektedir. Bu problemlerin temelinde çeliğin yüzeyinin alt kısmında yer alan karbür tabakasının işlem esnasında karbürizasyona uğrayarak sertlik değerinde azalmaya sebep olmasıdır. Bu problemlere çözüm olarak geliştirilmiş dubleks metodu ile kaplama öncesi yapılacak karbürleme işlemi ile çelik malzemenin dekarbürizasyona uğrama olasılığı düşürülürken, karbür oluşma ihtimali artmaktadır [5].

Bu tez çalışmasında, metalografik olarak hazırlanmış AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile Cr (C, B, N) esaslı kaplamaların oluşturulması hedeflenmiştir. Kaplama verimliliklerinin ortaya çıkarılması adına karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde elde edilen borlama ve nitrürleme ile Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaların özellikleri geniş bir çerçevede analiz edilmiştir. Elde edilen kaplamaların mikro yapı ve elementel analizleri ile kaplama tabakalarının kalınlıkları optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş olup, faz analizleri için x-ışınları difraktometre cihazından yararlanılmıştır. Elde edilmiş Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaların mekanik fonksiyonları mikro vickers sertlik ölçme metodu ile ortaya çıkarılmış ve ayrıca kaplama tabakalarının korozyon davranışları da simule edilmiş vücut sıvısı (SBF) ortamında potansiyostat/galvanostat cihazıyla incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ÇELİKLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

Çelik malzemelerin, malzeme ortam ara yüzeyinde kimyasal ve veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda yapısında meydana gelen değişiklikleri minimize etmek veya tamamen ortadan kaldırmak için başvurulan en temel yöntemlerden biri çeliklerin ikinci bir metal ile kaplanmasıdır. Kaplama işlemi ile esas malzemenin bir veya birçok özelliği iyileştirilebilmektedir. Çelik malzemelerde geliştirilmek istenilen özelliklere göre farklı kaplama yöntemleri seçilebilmektedir. Kaplama tabakası malzeme ortam ara yüzeyine en yakın bölgedir. Çelik malzemelerin nasıl ve hangi yöntem kullanılarak kaplanacağı malzemenin nerede ve hangi koşullarda kullanılacağı kadar, altlık malzemenin türü ve ekonomik sebepler dikkat edilerek de belirlenir [6].

Kaplama işlemi ile malzemelerin korunması ve malzemenin kullanılabilirlik verimliliklerinde iyileştirme sağlanmaktadır. Kaplama kalitesinin istenilen verimlilikte olmasında bazı önemli hususlar bulunmaktadır. Kaplama işlemi seçilen altlık malzeme üzerine uygulandığından iş parçasını tabaka, tabaka-altlık ara yüzeyi ve altlık olarak üç kısımda inceleyebiliriz. Bu üç bölümün temsili resmi Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Kaplama işlemlerinden elde edilen verimin maksimum seviyelerde olması için kaplama malzemesinin yapışabilirliğinin yüksek olması gerekmektedir. Kaplama işlemleri malzeme, ortam ve kaplama-malzeme ara yüzeyinde meydana geldiğinden birbirleriyle olan etkileşimine dikkat edilmesi de gerekmektedir [7].

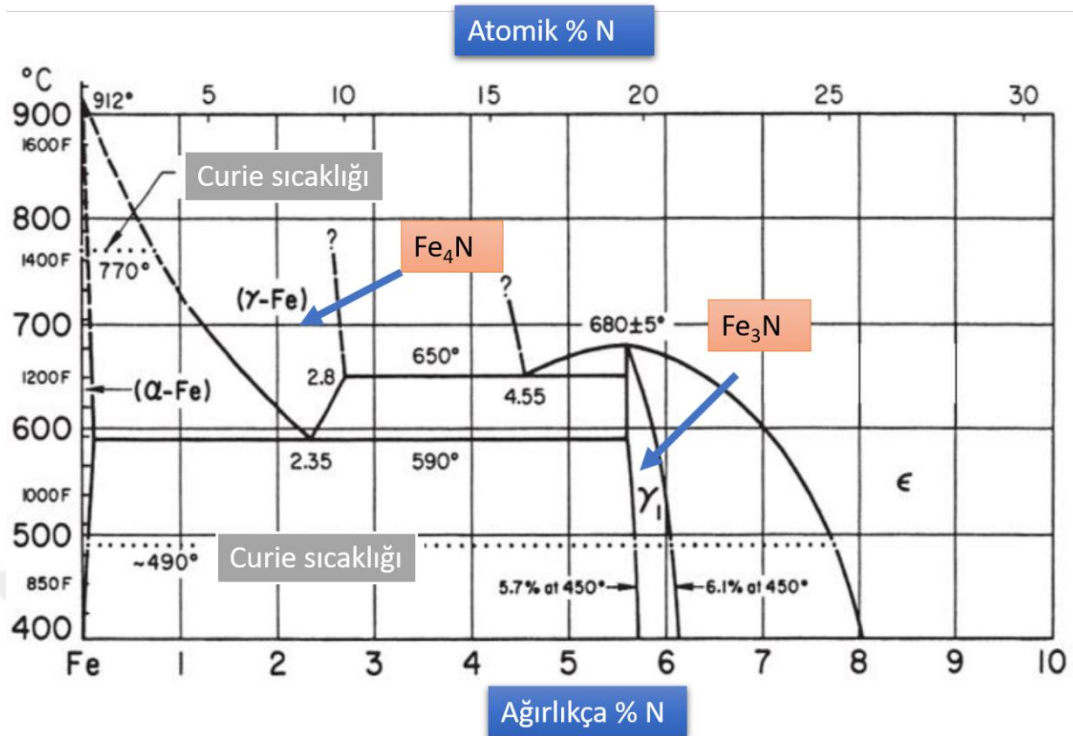


Şekil 2.1. Kaplama işlemi neticesinde altlık malzeme üzerinde kaplama tabakasının oluşması [7].

2.1. Nitrürleme

Nitrürleme, çelik malzemenin yüzeyine ferritik faz bölgesinde yaklaşık olarak 480-650 °C sıcaklık aralığında, azotun difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Borlama, karbürleme ve kromlama gibi yöntemlere nazaran işlem sıcaklık ve zaman aralıklarının düşük olması ile kaplama ısı işlem fırınının çalışma ortam ve çalışma standartlarının kolaylıkla kontrol edilebilir olması nitrürleme işlemini diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinin önüne geçmesine olanak sağlamıştır [8].

Nitrürleme işlemi ile altlık malzemenin korozyon, aşınma, adezyon gibi özellikleri geliştirilirken, çelik yüzeyinde 900-1200 HV sertlikte kaplama tabakası elde edilebilmektedir. Altlık malzemenin yapısında bulunan nitrür yapıcı elementler ve çelik bünyesinde yer alan alaşım elementleri nitrürleme işleminde difüzyon hızını artırır. Nitrürleme gaz atmosferinin, sıcaklığının ve işlem süresinin ayarlanabildiği yüksek hassasiyete sahip fırınlarda yapılmaktadır. Çelik malzemelere nitrürleme işlemini uygulamadan önce Şekil 2.2.'de yer alan Fe-N denge diyagramı detaylıca incelenmelidir. Azot içeriğinin %0,1 olduğu durumda azotun demir içerisine difüzyonu oldukça güç olduğundan alfa-demir oluşumu söz konusuysa azot içeriğinin artmasıyla beraber yapıda Fe_4N ve Fe_3N oluşumu gerçekleşmektedir [9].



Şekil 2.2.Fe-N denge diyagramı

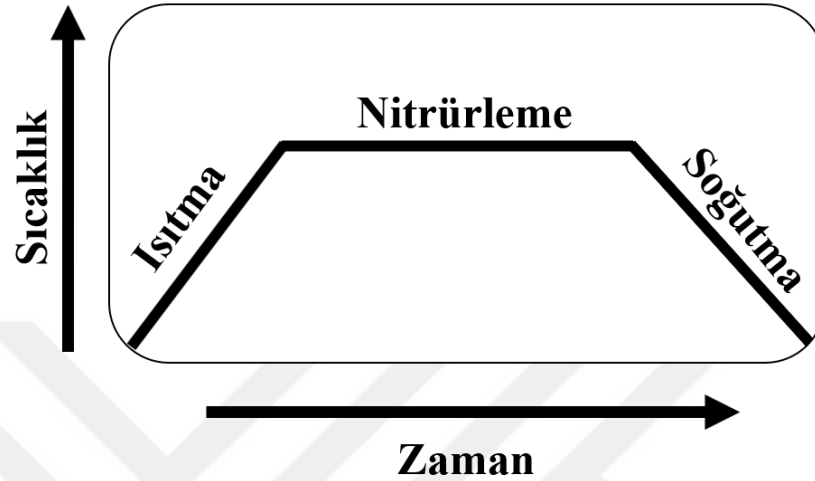
2.1.1. Nitrürleme yöntemleri

Nitrürleme işlemi gaz nitrürleme, toz nitrürleme, tuz banyosunda nitrürleme ve plazma (iyon) nitrürleme olmak üzere çeşitli yöntemler ile birçok çelik değişik malzeme grubuna rahatlıkla uygulanabilmektedir [10].

2.1.1.1. Gaz nitrürleme

Gaz nitrürleme, 450-600 °C sıcaklık aralığında amonyak, hidrojen, azot ve veya karbon monoksit gazı ortamında altlık malzeme yüzeyine azotun difüzyonu ile gerçekleşen bir yüzey işlemidir. Bu işlemde fırın içerisine yerleştirilen çelik malzemeler, kontrollü bir biçimde ısıtılıp azotun çelik yüzeyine difüze olmasının ardından yine kontrollü bir biçimde soğutulur. Şekil 2.3.'de kontrollü ısıtma, nitrürleme sıcaklık aralığı ve kontrollü soğutma bölgeleri gösterilmiştir. Kaplamalar neticesinde elde edilecek kaplama verimliliği işlem zaman aralığına, sıcaklığına ve gaz bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Kaplama işlemleri sonrası altlık malzeme yüzeyinde nitrür esaslı kaplama tabakaları elde edilmektedir. Gaz

nitrlrlemede azotun difuze olması uzun sreler almasına ve sistem maliyetinin yksek olması gibi problemlere rağmen oldukęa gvnenli işlem parametrelerine sahip olması bu yntemi en ok kullanılan yntemlerden biri yapmıştır [11].



şekil 2.3.Gaz nitrlrlemede işlem basamakları

2.1.1.2. Sıvı nitrlrleme

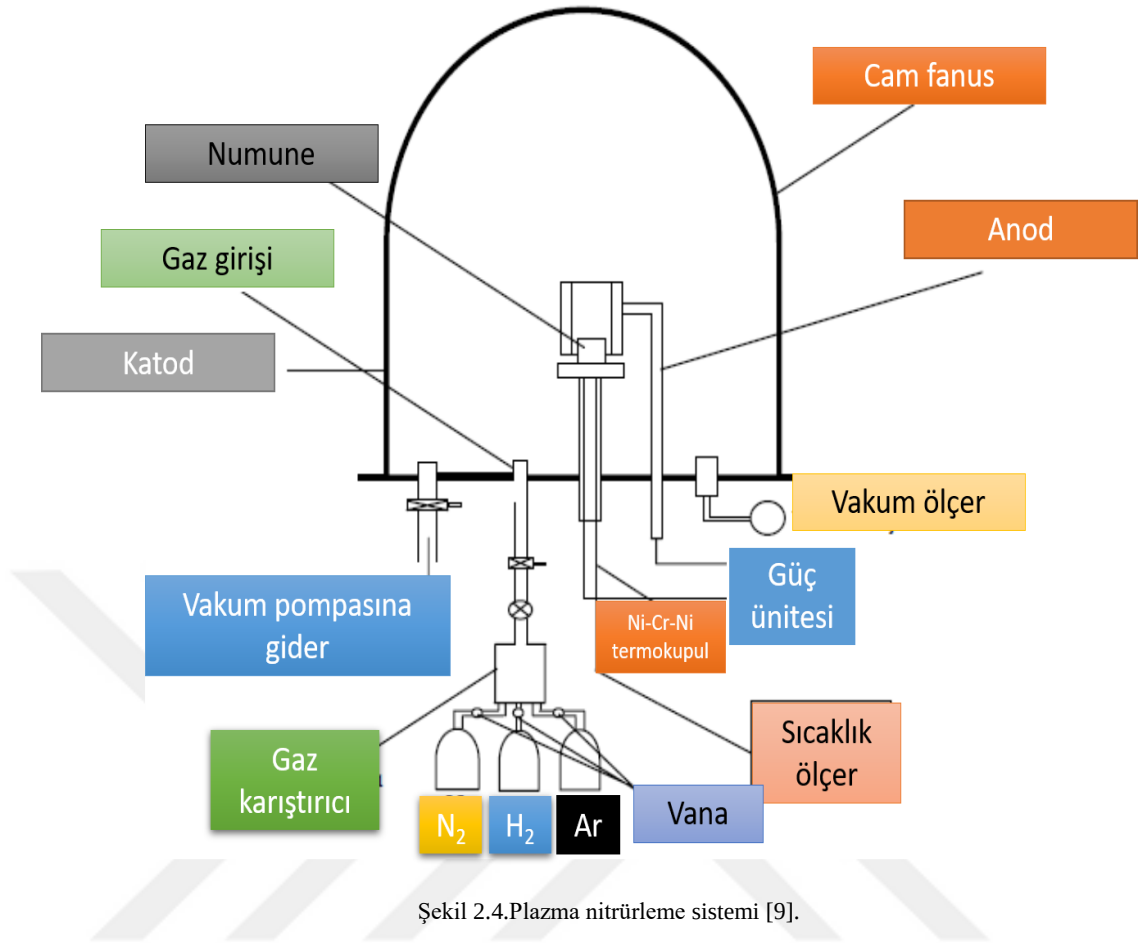
Sıvı nitrlrleme, siyanür ve siyanat içeren tuz ortamında 500-600°C sıcaklık aralığında azotun ęelik yzeyine difuze olması ile geręekleřen bir yzey işlemidir. Tuz ortamının ısı iletkenlik katsayısının ok yksek olması bu yntemin kontrollü ısıtma ortamlarında yapılamamasına yol ağmaktadır. Bu problemle ilişkili olarak altlık malzeme yzeyinde ısı ęatlakların ve ęarpılmaların olmaması adına ęelik bu ortamda uzun işlem srelerinde tutulamamaktadır. Bu yntemde kaplama işlemlerinin ardından ani su verme işlemleri yapılarak ana malzemeye kıyasla aşınma dayanımı oldukęa yksek kaplama tabakaları elde edilebilmektedir [12].

2.1.1.3. Plazma (iyon) nitrlrleme

Plazma nitrlrleme, bir plazma içerisinde yer alan azot iyonlarının malzeme yzeylerine difuze olması sonucu 300-600°C sıcaklıklarda geręekleřen bir yzey işlemidir. Plazma nitrlrleme ynteminin çizemsel şekli şekil 2.4.'de gvsterilmiştir. Bu yntem ile oluşan kaplama tabakası beyaz tabaka ve difüzyon tabakası olarak

adlandırılan iki katmanlı bir yapıya sahiptir. Beyaz tabakanın kalınlığı sistemde kullanılan gaz bileşimlerine ve kaplama öncesi uygulanacak yüzey temizleme işlemlerine bağlı olarak azalabilmektedir. Gaz karışımı içerisinde yer alan hidrojen gaz miktarının artmasıyla beraber azot difüzyonu çeliğin iç bölgelerine kadar devam ederek beyaz tabaka miktarının azalmasına olanak sağlar. Kaplamalarda farklı gazlar kullanılarak kaplama verimlilikleri artırılabilir [13].

Bu yöntem diğer nitrürleme işlemlerine nazaran oldukça kısa çalışma aralıklarında ve düşük işlem sürelerinde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Kaplama tabakalarından elde edilecek verim kaplamalar öncesi yapılacak özenli yüzey temizleme işlemleri ve kaplamalar sonrası değişik ortam ve değişik hızlarda yapılacak su verme yöntemleri ile artırılabilir. İyi bir kaplama tabakasının varlığı kaplama tabakalarının yüzey pürüzlülüğünün düşük olması ile değerlendirilmektedir. Bu yöntemle kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülükleri ise diğer yöntemlere nazaran oldukça düşüktür. Bu yöntem genellikle polimer üreten ve polimer işleyen cihaz merdanelerinin yüzey sertleştirilmesi işlemlerinde, plastik kalıp üretim cihazları ve aksamı ile dişli parçalarında kullanılmaktadır [14, 15].



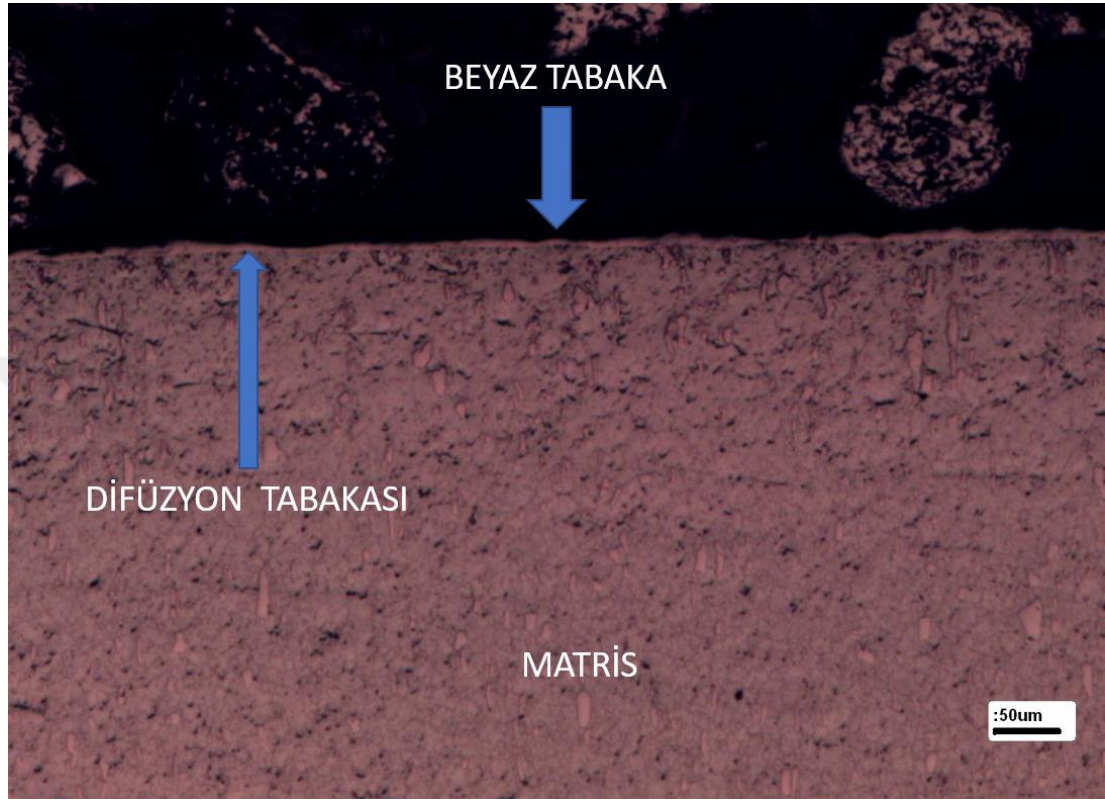
Şekil 2.4. Plazma nitrürleme sistemi [9].

2.1.2. Nitrürleme sonrası oluşan yapılar

Nitrürleme işlemleri neticesinde kaplama işlemine maruz bırakılan çelik malzemenin kimyasal yapısına, işlem süre ve sıcaklığına, fırın koşullarına veya kullanılan gazların bileşimlerine bağlı olarak farklı difüzyonel bölgeler ve kaplama tabakaları elde edilebilmektedir. Bu bölgeleri genel olarak azot içeriğinin oldukça yüksek olduğu beyaz tabaka, difüzyonel bölge ve matris bölgesi olarak isimlendirebiliriz [16].

Beyaz tabaka olarak adlandırılan bölgenin plastik deformasyon özelliği oldukça düşüktür. Bu bölgenin sertlik değeri her ne kadar yüksek olsa da plastik deformasyon özelliğinin kötü olması bu tabakanın nitrürleme sonrası yüksek kalınlıklarda oluşması tercih edilen bir özellik değildir. Bu tabakanın kalınlığı, kaplama ortam şartlarının, süresinin değişimi ve temizle işlemleri ile azaltılabilmektedir. Beyaz tabakadan çelik yüzeyinin iç bölgelerine kadar azotun difüzyonunun devam ettiği bölge ise difüzyonel

bölge olarak adlandırılır. Difüzyonel bölgenin başladığı alanlarda azot difüzyonu oldukça yüksekken alt kısımlarına doğru karbon elementinin oranına bağlı olarak azotun difüzyonu zorlaşarak azotun difüze olmadığı matris bölgesine ulaşılır [17].



Şekil 2.5.Nitrürleme sonrası oluşan tabakalar

2.1.3. Nitrürleme işleminin uygulama alanları

Nitrürleme işlemi çelik malzemeleri aşınma ve korozyon kaynaklı hasarlara karşı daha dayanıklı hale getirmek ve sert yüzeyler elde etmek için kullanılan bir yüzey işlemidir. Bu işlemler azotun difüzyonunu kolaylaştırabilecek, alaşım elementleri açısından zengin olan çelik gruplarına rahatlıkla uygulanabilmektedir. Karbon elementinin azot ile etkileşiminin kısıtlı olması bu yöntemin alaşımsız çelik gruplarına uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Nitrürleme, genellikle tekrarlı yüklere sıklıkla maruz kalan makine dişli, çark ve milleri ile korozyon aşınma dayanımının yüksek olması gerektiği takım çeliklerinde sıklıkla kullanılmaktadır [18].

2.2. Borlama

Borlama, bor atom parçacıklarının yüksek sıcaklıklarda altlık malzeme yüzeyine difüze olarak borür katmanların oluştuğu termo kimyasal bir yüzey işlemidir. Borlama banyosunda bor kaynağı olarak bor karbür, diboran veya borik asit, sistem etkinleştirici olarak susuz boraks veya potasyum tetrafloroborat, dolgu malzemesi olarak ise alüminyum oksit veya silisyum karbür kullanılmaktadır [19].

Hazırlanan kaplama toz bileşimi ve altlık malzeme 600-1200 °C’lerde 1-4 saat arasında değişiklik gösteren işlem sürelerinde ısı tepkimelere maruz bırakılarak altlık malzeme yüzeyinde FeB ve Fe₂B esaslı kaplama tabakaları oluşmaktadır. Fe₂B nispeten daha düşük sıcaklıklarda çelik yüzeyinde birikirken FeB fazının oluşumu daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun sürelerde gerçekleşmektedir [20].

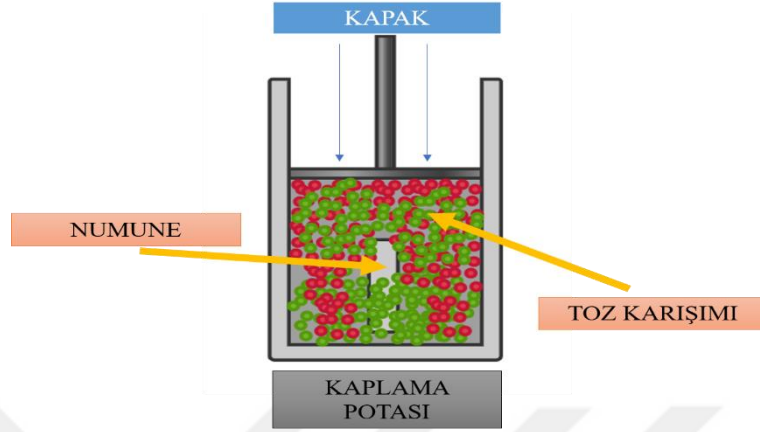
2.2.1. Borlama ortamları

Altlık malzeme yüzeyinde borür esaslı kaplama tabakaları kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama şeklinde oluşturulabilmektedir [21].

2.2.1.1. Kutu borlama

Bu yöntemde hazırlanan kaplama banyosu ve altlık malzeme 700-1200 °C’lerde ve 2-12 saat süren işlem zaman aralıklarında ısı tepkimelere maruz bırakılmaktadır. Kapsama işlemleri bu sıcaklıklarda özelliklerini yitirmeyecek çelik kutularda (potalarda) yapılmaktadır. Hazırlanan banyo bileşimleri ile altlık malzeme kaplama kutularına yerleştirilmesine müteakip kutu üstleri kapatılmalıdır. Kutu borlamada bor sağlayıcı olarak bor karbür, ferro-bor ve amorf borun yanı sıra ekabor 1, ekabor 2 vb. gibi ticari bor sağlayıcılar da kullanılabilmektedir. Şekil 2.6.’da kutu borlama kutusunun şekli ve altlık malzemenin kutu içerisindeki konumu gösterilmiştir. Bor banyosu için gerekli olan akışkanlık alüminyum oksit ve silisyum karbür tarafından karşılanırken sistemde reaksiyon etkinleştirici madde olarak ise sodyum tetrafloroborat, amonyum klorür veya baryum florür kullanılmaktadır. Kutu borlama yönteminin basit prensiplere

dayanması ve işlem kolaylığı diğer borlama ortamlarının önüne geçmesine olanak sağlamıştır [22].



Şekil 2.6. Borlama kutusunun hazırlanması [22].

2.2.1.2. Pasta borlama

Bu yöntemde bor karbür, silisyum karbür ve potasyum fluoroborat içeren kaplama toz bileşimi pasta (macun) benzeri bir kıvama sahip olacak şekile getirilerek altlık malzeme yüzeyine püskürtülmektedir. Öncelikle malzemenin yüzeyine uygulanan macun 100-250°C’ de kurutulur, kurutma işleminin tamamlanmasından sonra 700-1200°C sıcaklıklarda 1-10 saat işlem sürelerinde koruyucu gaz ortamında (amonyak, azot vb.) bekletilmektedir [23].

2.2.1.3. Sıvı borlama

Bu yöntemde altlık malzeme, 850-1250°C gibi yüksek sıcaklıklarda sıvı formdaki kaplama banyosu içerisine daldırarak borür esaslı kaplama tabakaların oluşması sağlanmaktadır. İşlemin yüksek sıcaklıklarda daldırma yöntemi ile gerçekleşmesi, kaplama esnasında patlama, dökülme, yanma gibi problemleri beraberinde getirmektedir. Sıvı ortamda borlamanın başarıyla uygulanabilmesi için sıvı formdaki kaplama banyosunun bileşiminde ısıl iletkenliği yüksek ve çelik malzeme yüzeyine kolaylıkla difüze olabilecek elementler bulunmalı ve ayrıca kaplama banyosunun homojen karışması zaruridir. Borlama işleminin ardından kaplama banyo artıklarının altlık malzeme yüzeyine yapışarak birikmesi kaplama verimliliğinin düşmesine neden

olsa da diğer yöntemlere nazaran kaplama tabakalarının daha kalın olması bu yöntemi hala tercih edilebilir yapmaktadır [24, 25].

2.2.1.4. Gaz borlama

Bu yöntemde bor triklorür, diboran ve trimetilborat gibi bor kaynakları argon ve hidrojen gazlarıyla beraber 600-1200 °C sıcaklıklarda altlık yüzeyine difüze olarak borür esaslı kaplama tabakaları elde edilir. Sıcaklık aralığının oldukça geniş olduğu plazma borlamada diğer ortamlarda elde edilemeyen borür kaplama tabakaları bu yöntemle kolaylıkla elde edilebilmektedir [26].

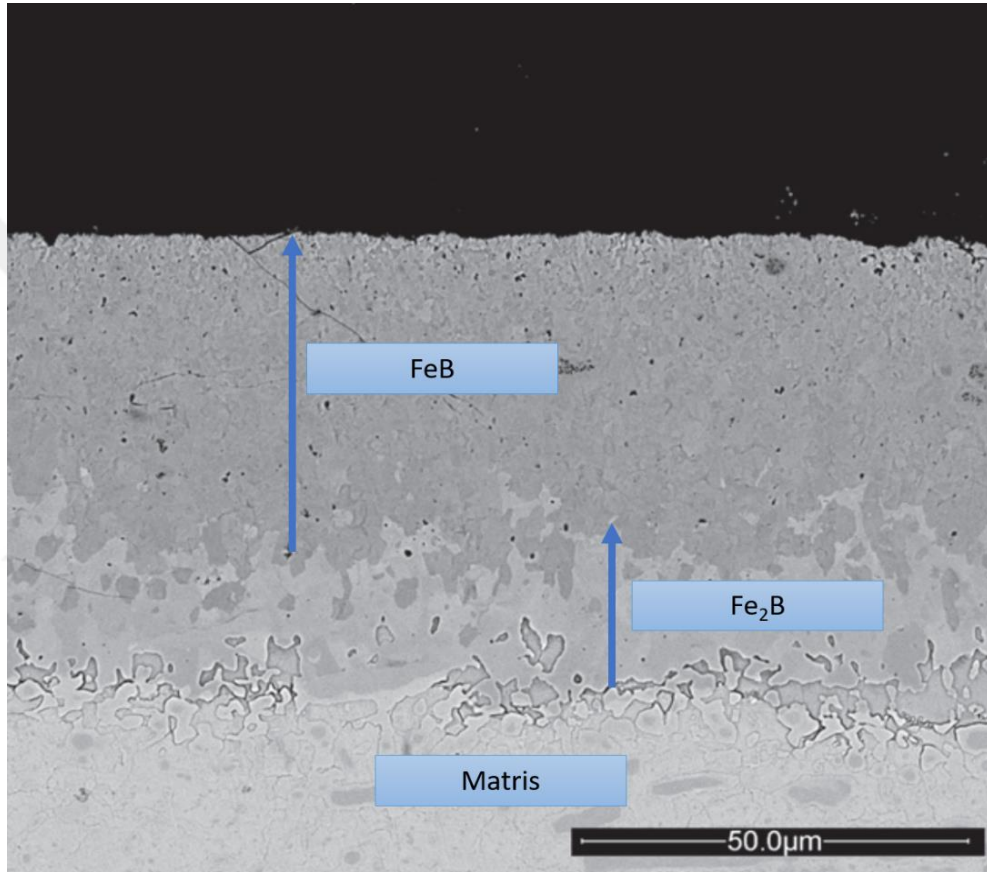
2.2.2. Borlama ile çelik yüzeyinde oluşan yapılar

Kaplama banyosundaki toz karışımları tek fazlı veya çok fazlı bir borür tabakası oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda altlık malzeme yüzeyine difüze olurlar. Altlık malzemenin yapısına, kaplama banyosunun bileşimine ve işlem çalışma sıcaklık ile zaman aralıklarına bağlı olarak borür tabakasının sertlik ve boyutu değişiklik gösterebilmektedir. Altlık malzeme yüzeyinde tek fazlı oluşan borür tabakaları Fe_2B fazından oluşurken çok fazlı tabakalarda Fe_2B ve FeB fazlarının varlığına rastlanılır [27, 28].

Çok fazlı oluşan ($FeB+Fe_2B$) kaplama tabakaları sürekli olarak birbirleriyle etkileşim halindedir. Bu etkileşimler birbirleri üzerinde uyguladıkları itme çekme kuvvetlerinin etkisiyle beraber çok fazlı yapıların bozulmasına, ayrışmasına ve kopmalarına sebep olabilmektedir. Bu tarz problemler tek fazdan oluşan borür tabakalarında yaşanmamaktadır. Ayrıca çok fazlı kaplama tabakalarının kalınlık ölçümleri metalurjik bilgi gerektirmektedir. Kaplamalarda çoğu zaman tek fazlı bir yapının oluşması tercih edilmektedir [29].

Borlama işlemleri sonucu ortaya çıkan borür tabakalarının sertliği, kaplama işlemlerinde kullanılan altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu ile oldukça ilişkilidir. Altlık malzeme bünyesinde yer alan alaşım elementlerinin ısı iletkenlikleri

ile karbon elementinin oranı kaplama işlemlerinde difüzyon hızını arttırarak kaplama ürünlerinden alınan verimi arttırmaktadır. Altlık malzeme yüzeyinde elde edilen borür tabakaları Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Borür tabakalarının sertlik değerleri 1600-2300 HV arasında değişiklik gösterebilmektedir. Borür tabakaları altlık malzemeyi korozyif ortamlarda korozyona karşı dayanıklı hale getirirken, aşınma, yorulma gibi sorunları da minimize etmektedir [30,31].



Şekil 2.7.Çok fazlı borür tabakalarının oluşması [31].

2.2.3. Borlama yönteminin avantajları ve dezavantajları

Bor elementinin her geçen gün değer kazandığı günümüz şartlarında borlama yöntemlerine olan yönelimde hızlanmıştır. Her sistemin sağlamış olduğu bazı avantajlar kadar dezavantajları da bulunabilmektedir.

Borlama yöntemi ile yüzey sertleştirme işleminin sağladığı avantajlar:

1. İşlem zaman aralığı ile işlem sıcaklık aralığının artış göstermesiyle, elde edilen borür tabakaların sertlikleri de artış trendine girerler.
2. Çelik yüzeyinde elde edilen borür katmanları malzemeyi tekrarlı yüklere, aşınmaya ve korozyona dayanıklı hale getirirler. Çelik malzemeye sağlamış olduğu bu özellikler birçok çalışma şart ve ortamında bozunma gözükmeksizin korunabilmektedir.
3. Borlama yöntemi birçok değişik çelik grubunda aynı ortam ve çalışma şartlarında uygulanabilmektedir.

Borlama yöntemi ile yüzey sertleştirme işlemlerinde bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Bunlardan bazıları ise şöyledir:

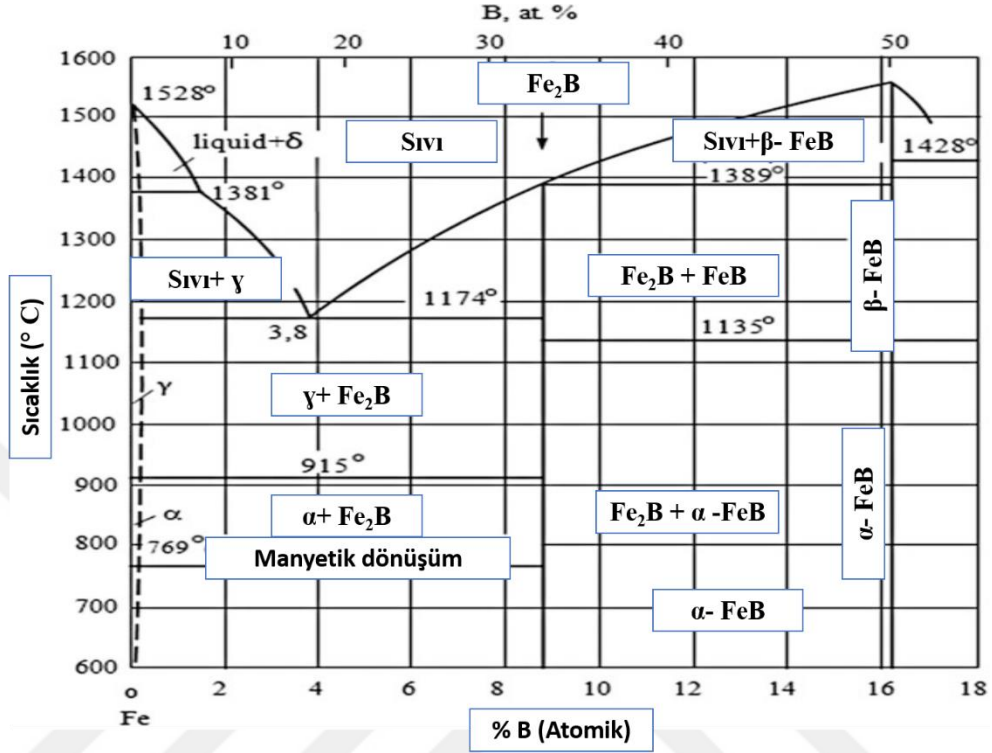
1. Borlama yöntemi ile yüzey sertleştirme işleminin sistem işletme ve hammadde giderleri diğer yüzey sertleştirme işlemlerine nazaran daha pahalıdır.
2. Diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine nazaran pullanma dayanımı düşüktür.
3. Borlama yöntemi ile yüzey sertleştirme işleminde altlık malzemenin boyutlarında hacim genişlemesi olabilmektedir [32].

2.2.4. Demir-bor denge diyagramında borürlerin oluşumu

Bor elementinin demir içerisindeki çözünürlüğü ve çözünen atomların durumları bor-demir denge diyagramları ile açıklanmaktadır. Bor elementi saf demir içerisinde ara yer atom pozisyonunda veya yer alan pozisyonunda bulunur. Demir ve bor elementlerinin atom çaplarındaki farklılık katı eriyik yapma şansı tanımaktadır. Günümüzde bor-demir denge diyagramları ile ilgili birçok araştırmacı tarafından geliştirilmiş fikirler bulunmaktadır [33].

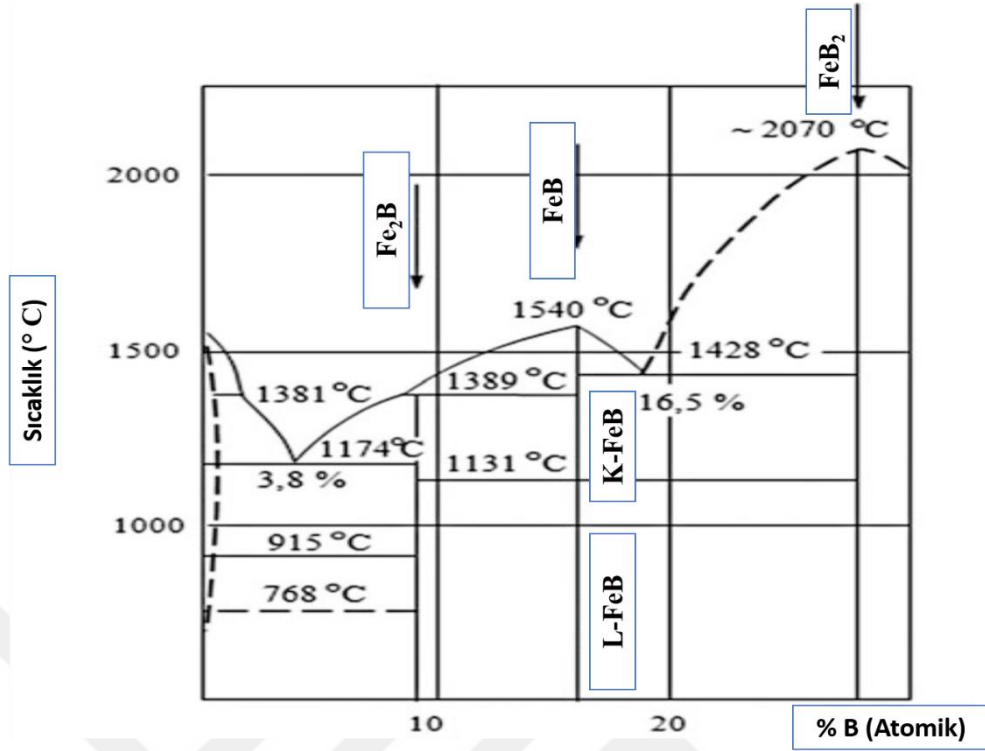
Wever ve Muller termal ve mikroskobik çalışmalar sonucu demir-bor sistemi içerisinde eriyen stabil bir borun varlığını tespit etmiştir [33, 34]. Wever ve Muller tarafından geliştirilen fikirler neticesinde elde edilen demir-bor denge diyagramı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. Bu sisteme göre demir-bor arasında sadece FeB ve Fe₂B fazları oluşmaktadır. Ağırlıkça %9 bor oranına kadar olan süreci “sıkıcı işlemler bütünü”

olarak tanımlandıran çalışmacı %16 bor oranında FeB, %8,83 bor oranında ise Fe₂B fazlarının varlığını açıklamıştır [33, 34, 35].



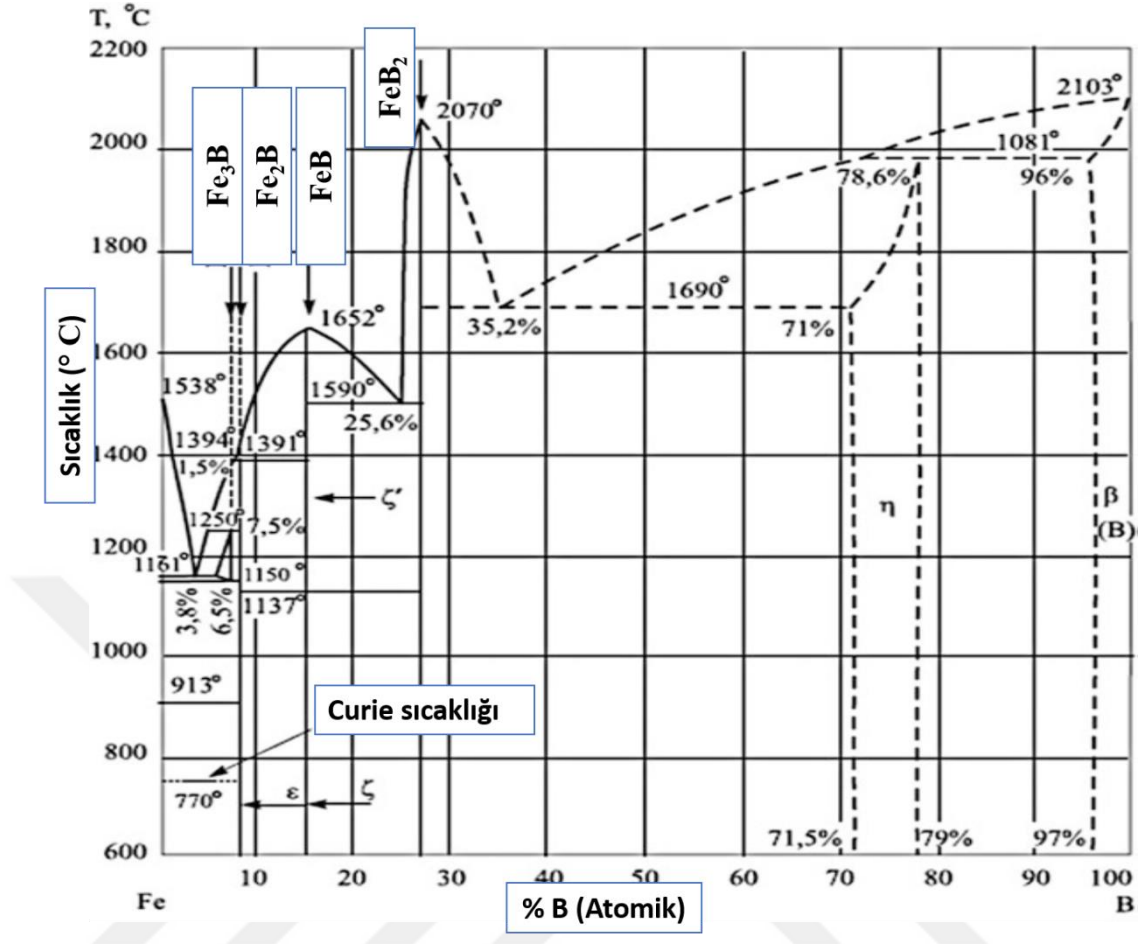
Şekil 2.8.Weyer ve Muller'in fikirleri sonrası geliştirilen denge diyagramı [33].

Yapılan detaylı incelemeler sonrası Voroshnin FeB ve Fe₂B fazlarının yanı sıra FeB₂ fazının varlığına ulaşmıştır [33]. Voroshnin tarafından geliştirilen farklı ötektik noktalarının olduğu bu diyagram Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Bu sisteme göre demir-bor arasında %16 bor oranında FeB₂ elde edilmektedir [33, 34].



Şekil 2.9. FeB₂ bor türlerinin dikkate alındığı demir-bor denge diyagramı [33].

Bu çalışmalardan sonra Khan, Kneller ve Sostarich yaptıkları çalışmalar neticesinde demir-bor arasında yaklaşık 1150 ° C sıcaklıkta Fe₃B fazının varlığına ulaşmışlardır [32]. Borun demir içerisinde çözünmesiyle ilgili verilerin toplanması sonucu Şekil 2.10.'da gösterilen demir-bor denge diyagramı elde edilmiştir [32, 33].



Şekil 2.10. Tüm borür yapılarının dikkate alındığı denge diyagramı [33].

2.2.5. Metal borürlerin kullanım alanları

Altlık malzeme yüzeyinde çeşitli ortam ve sıcaklıklarda borlama işlemleri ile elde edilen borür tabakaları sert, aşınma dayanımları ve yorulma dayanımları da oldukça yüksek yapılardır. Altlık malzeme yüzeyinde birikerek çeliğin işlevselliğini arttıran bu yapılar borlama yöntemlerine olan ilginin başlıca sebebidir. Takım çeliklerinin zor kullanım şartlarında sürekli çalışıyor olmaları bu gruptaki çeliklere ilave yüzey işlemlerinin uygulanmasını zaruri kılmıştır. Borlama yönteminin en çok tercih edildiği çelik grubu olan takım çelikleri bu yöntemle işlevsellik kazanmaktadır. Metal borürler ayrıca aşındırıcı ekipmanlarda, kesme aletlerinde, katot malzemelerinde, kasnak ve dişi aksamalarında ve pota üretim ekipmanlarında da sıklıkla kullanılmaktadır [35 - 37].

BÖLÜM 3. TERMO REAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ

Makine endüstrisinde kullanım sıklığı yüksek olan çelik malzemeler, kullanım ortamları ve kullanım koşullarına bağlı olarak bazı hasarlar alarak bozulmalar göstermektedir. Bu hasarların temelinde korozyon ve aşınma problemleri yatmaktadır. Ortaya çıkan bu hasarların giderilmesi kritik bir öneme sahiptir. Önlenemeyen bu hasarlar başta çelik aksamalara zarar verirken ilerleyen dönemlerde tüm parçalara yansiyabilir ve sistemlere büyük ekonomik zararlar verebilmektedir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması adına birçok çözüm arayışı geliştirilmektedir. Aşınma ve korozyondan kaynaklanan bu sorunlara çözüm olan, sert mekanik kaplamalar ve seramik esaslı kaplamaların önemi artmıştır [1].

Termo reaktif difüzyon yöntemi çelik malzemelerde kullanım ortamlarına ve kullanım koşullarında bağlı olarak gelişebilecek korozyon, aşınma, sertlik kaybı, yorulma, sünekliliğin kaybolması gibi problemlere çözüm bulunması adına Japonya'da geliştirilen bir kaplama yöntemidir. Termo reaktif difüzyon yöntemi ilk kullanıma başlandığı yıllardan itibaren takım çeliklerinin kullanılabilirlik ve kullanım verimliliklerinin iyileştirilmesinde sıklıkla tercih edilen bir yöntem olmuştur [39].

Termo reaktif difüzyon yönteminde çelik malzemede yer alan azot ve karbon elementi kaplama banyosu içerisindeki karbür ve nitrür yapıcı elementlerle beraber çelik yüzeyine difüze olarak metalurjik açıdan altlık malzemeye sıkı sıkıya bağlı kaplama tabakalarının oluşmasını sağlarlar. Difüzyon temelli ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bu yöntemde, çelik yüzeyinde karbür, nitrür, borür veya kompleks kaplama tabakaları oluşarak malzemenin sertlik, aşınma, korozyon dayanımı gibi özellikleri geliştirilir [40].

3.1. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Banyoları

Termo reaktif difüzyon yönteminde kaplama banyosu genellikle üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler element kaynakları, sistem etkinleştiriciler ve dolgu malzemeleridir. Altlık malzeme yüzeyinde oluşturulacak kaplama tabakalarına göre demir-bor, demir-vanadyum, demir-niyobyum, demir-alüminyum vb. gibi element destekleyici metal tozları veya ferro alaşım toz kaynakları kullanılabilir. Kaplama banyosunu etkin hale getirebilecek, aktivatör malzemesi olarak adlandırılan amonyum klorür, sodyum florür, sodyum bromür, amonyum florür vb. gibi tozlar kullanılmaktadır. Tüm bu tozları birbirine bağlayabilecek, sistemi kontrol edebilecek dolgu malzemesi olarak ise alüminyum oksit, silisyum dioksit vb. tozlar kullanılmaktadır [41].

3.2. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminin Özellikleri

Termo reaktif difüzyon yöntemi ile kaplama işlemlerinin yapılmasının birçok üstün yanları bulunmaktadır. Basit bir donanıma ve işlem kolaylığına sahip olan bu yöntemde işlem maliyetleri de oldukça düşüktür. Koruyucu bir atmosfer ortamına gerek olmayan bu sistemde, kullanılan banyo bileşenleri başka kaplama uygulamaları için de tekrardan kullanılabilir. İşlemler esnasında dışarıya zehirli gazların çıkışı ventiletörler veya sızdırmazlık sağlayan şamot çamuru tarafından absorbe edildiğinden dolayı çevreye soluması zor, kirli gaz salınımı oldukça düşüktür [42].

Kaplama işlemleri sonucunda elde edilen kaplama tabakalarının sertlikleri kaplama banyo bileşenleri, işlem süre ve sıcaklıklarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu yöntem ile çelikler üzerinde krom karbür esaslı kaplama tabakaları oluşturulduğunda ortalama 1600 HV sertlik, krom karbür esaslı kaplama tabakaları oluşturulduğunda ortalama 1700 HV sertlik, titanyum karbür esaslı kaplamalar üretildiğinde ise ortalama 3000 HV sertlik değerlerine rahatlıkla ulaşılabilir. Literatür araştırmalarında oluşturulan kaplama tabakalarının korozyon ve aşınma dayanımlarının da altlık malzemeye göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür [43 - 45].

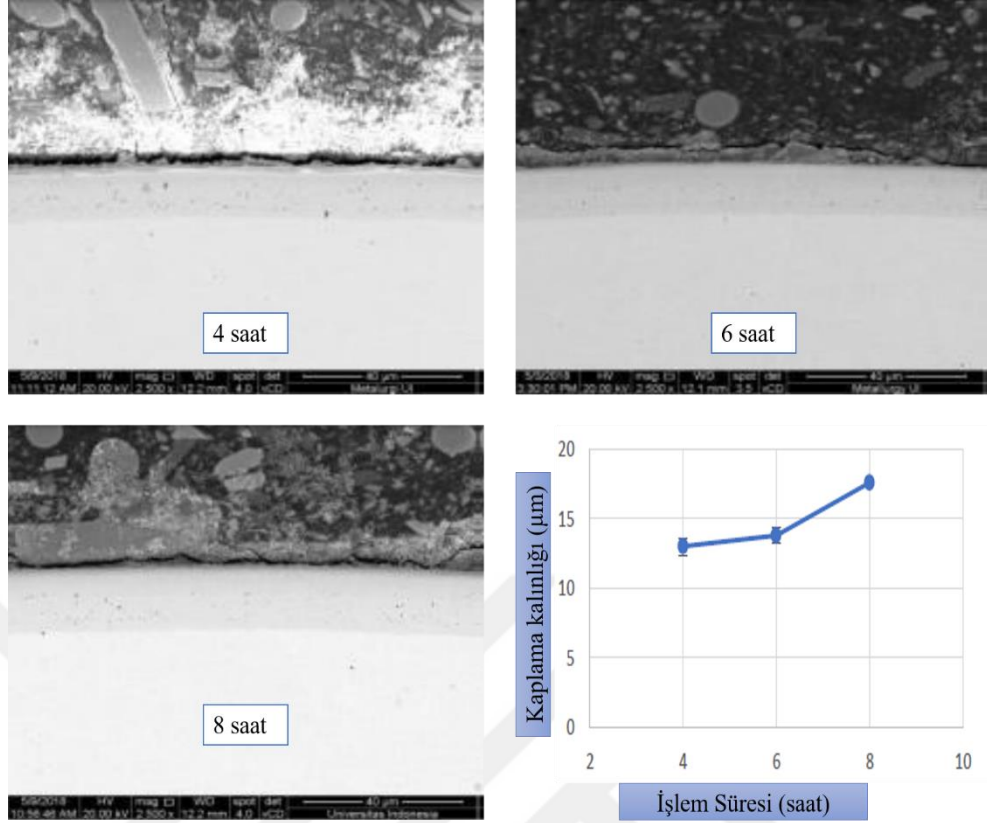
3.3. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Parametreleri

Termo reaktif difüzyon yöntemi özellikle son yıllarda aşınma ve korozyon kaynaklı problemlerin çözümünde sıklıkla başvurulmuş bir yüzey işlemi olmuştur. Difüzyon temelli gerçekleşen işlemlerle elde edilen kaplama tabakasının verimliliği değişebilmektedir. Bu değişkenler:

1. İşlem süre ve sıcaklığı
2. Kullanılan karbür, nitrür, borür kaynak malzemelerinin kalite ve toz büyüklükleri
3. Aktivatör türleri
4. Kaplama işlemleri sonrası yapılacak ısıtıl işlemler
5. Altlık malzeme tercihidir [46].

3.3.1. İşlem süresi ve sıcaklığın etkisi

Difüzyon esaslı kaplamalar genellikle kapalı bir kutu içerisinde 700-2000 °C çalışma sıcaklığı aralığında iki ve on saatlik işlem süreleri aralığında uygulanmaktadır. İşlem sıcaklık ve süre aralıkları doğrudan doğruya elde edilmesi planlanan kaplama tabaka kalınlıklarını ve sertliklerini değiştirebilmektedir. Her bir altlık malzeme için optimum kaplama şartları değişebilmektedir. Maulida [47] SUJ 2 çelik malzemede artan işlem süresinin kaplama tabakası kalınlığına etkisini incelemiştir. Şekil 3.1.'de artan işlem süresinin tabaka kalınlığına etkisi gösterilmiştir. İşlem süresinin artmasıyla çelik yüzeyinde elde edilen kaplamaların kalınlıkları artış göstermiştir.



Şekil 3.1. Değişik işlem sürelerinde (a) 4 saat, (b) 6 saat ve (c) 8 saat kaplama kalınlığının değişimi [47]

3.3.2. Element kaynaklarının etkisi

Termo reaktif difüzyon yönteminde genellikle element kaynağı olarak saf metal tozları veya ferro alaşım tozları kullanılmaktadır. Elde edilmek istenen kaplama türüne göre sisteme demir-alüminyum, demir-vanadyum, demir-titanyum, demir-krom metal tozları veya bu tozların ferro alaşımları eklenerek kaplama tabakaları değiştirilebilir. Kaplama banyosuna yerleştirilen bu tozlar boyutsal kararlılığı yüksek homojen bir yapıda ve sıcaklık ile yapışkanlığı azalmayan tozlardan seçilmelidir. Topaklanma, fazla birikme veya yapışmama problemlerine sahip tozlar kaplama tabakasının üniform olmasına engel olarak, istenilen kaplama tabaka kalınlıklarının ve kaplama sertliklerinin oluşmamasına neden olmaktadır [48].

3.3.3. Aktivatörlerin etkisi

Proseste önemli elemanlardan biri de aktivatör görevi görecektir olan malzemelerdir. Bu aktivatör malzemeler (sodyum florür, klorür, magnezyum florür, bor klorür, amonyum florür vb.) sıcaklığın sabit kalacağı ısıtmalar esnasında ferro alaşım elementleri ile tepkimeye girmeleri sonucunda uçucu metalik halojenürlerin meydana gelmesini sağlayarak aktif gaz ortamını oluştururlar. Sistem içerisinde kullanılması planlanan aktivatör malzemesinin seçimi ise altlık malzeme türü ve ferro alaşım elementlerinin kısmi basınçları hesaba katılarak yapılmalıdır [49].

3.3.4. Altlık malzeme tercihinin etkisi

Kaplama işlemlerinin yapılacağı altlık malzemeler kaplamanın karakterini doğrudan belirlemektedir. Eğer altlık malzemenin karbon içeriği düşük ise metalik kaplamalar elde edilir. Altlık malzeme yüksek karbon oranına sahip ise ferro alaşımın türünü de bağlı olarak seramik esaslı kaplamalar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kaplama sisteminin içerisinde bulunması muhtemel alaşım elementlerine bağlı olarak intermetalik bileşiklerin de eldesi muhtemeldir [50].

3.3.5. Kaplama sonrası ısı işlemlerin etkisi

Termo reaktif difüzyon yöntemi sonrası havada veya kaplama kutusu içerisinde soğutma işlemleri yapılan altlık malzemelerin sertlik ve aşınma dayanımları uygulanabilecek ilave ısı işlemleri ile artırılabilir. Özellikle kesme takım çeliklerinde uygulanabilecek ilave ısı işlemleri ile 2500 HV sertlik değerleri elde edilebilmektedir [51 - 53].

3.4. Termo Reaktif Difüzyon Yönteminde Kaplama Ortamları

Termo reaktif difüzyon yöntemi katı, sıvı veya gaz ortamında genellikle 700- 1300 °C sıcaklık aralıklarında rahatlıkla uygulanabilmektedir. Kaplanacak altlık malzeme,

kaplama banyosu ve elde edilmek istenen kaplama türüne göre ideal kaplama ortamı seçilmelidir [54].

3.4.1. Katı ortamda termo reaktif difüzyon

Bu yöntemde oluşturulmak istenen kaplamaların türüne ve özelliklerine göre değişiklik gösterebilen kaplama banyo bileşenleri altlık malzeme ile beraber bir kutu içerisine yerleştirilerek önceden belirlenen işlem sıcaklık ve sürelerinde kaplama işlemine tabii tutulurlar. 850-1300 ° işlem sıcaklık aralığında ve 1-20 saat işlem sürelerinde uygulanan bu yöntemin banyo bileşiminde element sağlayıcı olarak demir-krom, demir-vanadyum, demir-titanyum, demir-alüminyum gibi metal tozları, aktivatör olarak flor veya klor tozları yükseltgen olarak naftalin, tetrasin, pentasin gibi aromatik hidrokarbonlar, dolgu malzemesi olarak ise alümina, silika veya magnezyum karbonat bileşenleri bulunmaktadır [55].

Hazırlanan banyo içerisine yerleştirilen altlık malzemenin üzeri gaz sızdırmazlığının sağlanması ve oluşabilecek kötü kokuların engellemesi için şamot çamuru ile kapatılmaktadır. Fırın içerisinde yüksek sıcaklığın etkisiyle banyo içeriğinde yer alan bileşenler tepkiye girerek bir gaz ortamı oluşarak çelik yüzeyinde ince bir film tabakası elde edilir. Elde edilecek ince film tabakasının özellikleri ve kalitesi birçok değişkene bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu değişkenler;

1. Metal kaynağı olarak kullanılacak tozların kalitesi,
2. Aktivatör türleri,
3. Dolgu malzemelerine,
4. İşlem sıcaklık ve süreleri.
5. Kaplama kutularının bileşimlerine veya tasarımlarına
6. Altlık malzemelerinin kaplama kutusu içerisindeki konumudur [56].

Termo reaktif difüzyon yönteminde katı ortamda yapılacak kaplama işlemlerinde sisteme element destek malzemesi olarak ferro-alaşım tozları veya metal tozları kullanılmaktadır. Bu element kaynak sağlayıcılar yüksek tenör oranına sahip alaşım

tozları veya saf metal tozlarından tercih edilmelidir. Yüksek kaliteli element kaynak tozlarının metal yüzeyine difüzyonu daha kolay gerçekleştiği için daha az miktarda metal tozu ile hem kaplama tekrar maliyetleri azılırken hem de daha yüksek kaplama kalınlıkları ve sertlik değerlerine ulaşılabilir [44, 45].

Kaplama banyosunda metal kaynak tozlarının yanı sıra kullanılacak olan aktivatörler de kaplama kalitesinin belirlenmesinde önemli etkenlerden birisidir. Aktivatör kaynakları, metal kaynak tozları ile yüksek sıcaklığın etkisiyle tepkiye girerek bir kaplama gaz ortamı oluşmasını sağlarlar. Kaynak metal tozları ile etkileşimi daha kolay ve daha hızlı olan aktivatörlerin tercih edilmesiyle işlem süreleri azaltılabilir, kaplama kalitesi iyileştirilebilmektedir [57].

Kapalı bir kutu içerisinde katı ortamda 850-1300 ° işlem sıcaklık aralığında ve 1-20 saat işlem sürelerinde gerçekleşen kaplama işlemleri sonrası altlık malzeme yüzeyinde elde edilecek kaplamaların kalınlık ve sertlikleri sıcaklık ve süre parametreleri ile değişebilmektedir.

Termo reaktif difüzyon yöntemi ile katı ortamda kaplamalar oluştururken genellikle birbiri içerisine geçebilen kutu profil çeliklerinden yararlanılmaktadır. Kutu profil şeklindeki çeliklerin yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde gerçekleşen işlemlerde bozunma, çatlama, yırtılma ve dökülme gibi problemlerinin minimum seviyelerde olabileceği dayanıklı çelik gruplarından imal edilmesi gerekmektedir. Kaplama içerisine yerleştirilen tozlar ile beraber altlık malzemeler kaplama kutusu içerisine rahatlıkla koyulabilecek genişlik ve uzunluklarda ve işlemlerin tamamlanmasının ardından tekrar kullanılacak et kalınlıklarına sahip şekilde dizayn edilmelidir [1, 51, 52, 56].

İşlem parametrelerinden biri de altlık malzemelerin kaplama kutusundaki konumu ve yerleşimidir. Çelik yüzeyinde homojen ve sürekli bir kaplama tabakasının elde edilebilmesi için altlık malzeme kaplama kutularına birçok yönden difüzyona uğrayabileceği bir pozisyonda yerleştirilmeli ve kaplama işlemleri sırasında altlık malzemelerin konumları değişmemelidir [52, 54].

3.4.2. Tuz banyosu ortamında termo reaktif difüzyon

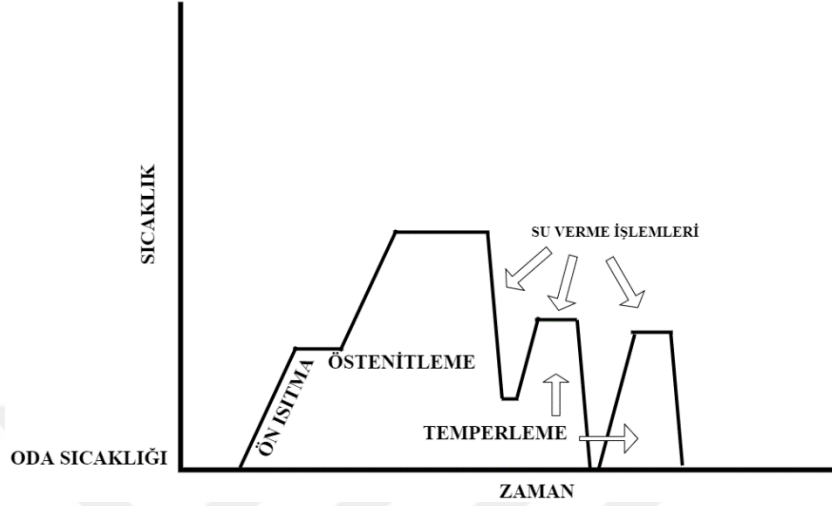
Sıvı boraks banyosunda gerçekleşecek olan kaplama işlemlerinde, kaplama banyosunda, erimiş boraks içerisinde çözünecek saf veya ferro alaşım metal tozları ile beraber kaplama tabakasının büyümesini kontrol eden sodyum florür, sodyum klorür, sodyum borür vb. bileşikleri bulunmaktadır. Boraks banyosu içerisine ilave edilebilecek alüminyum, vanadyum, krom, niyobyum vb. elementler ile kaplama parametreleri değiştirilerek tabakalarının kalınlık ve sertlikleri geliştirilebilmektedir. 800-1100 °C sıcaklıklarda 1-12 saat işlem sürelerinde gerçekleşen tuz banyosu yöntemiyle kompleks kaplama tabakaları elde edilebilmektedir. Elde edilecek kaplama tabakasının özellikleri ve kalitesi birçok değişkene bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu değişkenler;

- a. Kplama işlemlerinden önce veya sonra çeliklere uygulanabilecek ısıt işlemler
- b. İşlem sıcaklık ve süreleri
- c. Kplama banyosuna ilave edilebilecek elementlerin miktarları ve türleri
- d. Altlık malzemesinin türü ve bileşimleridir [1, 38, 41].

Altlık malzemeler kaplama banyo içerisinde birden yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında çarpılma, yırtılma ve yanma gibi problemler ile karşılaşarak kaplama işlem sürelerinin uzamasına neden olur. Bozunan, yırtılan veya çatlayan altlık malzemelerde difüzyon her bölgede düzenli ve hızlı gerçekleşmeyeceğinden homojen kaplama tabakalarının oluşmasını zorlaştırırlar. Homojen ve sürekli bir kaplama tabakasını oluşması için çelik malzemeler kaplama sıcaklığının altında bir sıcaklıkta kontrollü bir ısıtma işlemine maruz bırakılarak altlık malzemenin bozulmasını, çatlamasını minimize ederek difüzyonun her bölgede ve hızlı bir biçimde gerçekleşmesine olanak sağlar [38, 41].

Kplama işlemlerinden sonra altlık malzemelere uygulanabilecek birçok ilave ısıt işlemlerle de malzemelerin sertlik değerleri artırılabilir. Şekil 3.2.'de tuz banyo ortamında oluşturulan kaplamaların işlem adımları gösterilmiştir. Tuz banyosu

ortamında yapılan işlemlerde, işlem süre ve sıcaklığı altlık malzemenin türüne ve bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir.



Şekil 3.2. Tuz banyosu ortamında yapılan kaplamalarda ısı çevrim diyagramı

Çeliklerin sertleşebilirlik sıcaklıklarında uygulanması gereken işlemlerde, süre ve zamana bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlık ve sertlik değerleri artırılabilir. Sistem içerisine ilave edilen metal tozları ile işlem süreleri artış gösterirken, kaplama işlemleri öncesi ön ısıtma veya ısıtma işlemleri ile kaplama süresi kısaltılabilir [1, 38].

Tuz banyosu ortamında karışık kompleks kaplama tabakaları elde edilebilir. Literatür araştırmalarında çalışmacılar kaplama banyosuna niyobyum, alüminyum, krom, bor, vanadyum, titanyum gibi elementleri değişen zaman ve sürelerde ilave ederek kompleks kaplama tabakaları elde etmişlerdir. İlave edilen elementin miktarına ve türüne bağlı olarak kaplama tabakalarının yapıları, sertlik değerleri, korozyon ve aşınma dayanımları artırılabilir [1].

Tuz banyosu yöntemi genellikle alaşım elementi içeriği yüksek olan karbonlu çelik gruplarına uygulanabilir. Yüksek alaşımlı karbonlu çeliklerin türüne bağlı olarak kaplama banyosu içerikleri altlık malzeme yüzeyine daha kolay veya daha zor difüze olarak kaplama tabakasının kalınlık ve sertlik değerlerini değiştirebilir [38].

3.4.3. Gaz ortamında termo reaktif difüzyon

Gaz ortamında yapılan termo reaktif difüzyon yönteminde yüzeyi kir, pas ve çapaklardan arındırılmış altlık malzeme, elde edilmek istenen kaplamanın türüne bağlı olarak değişiklik gösterebilen karbür, nitrür, borür vb. kaynakları ile beraber aktivatörler 800-1100°C sıcaklıklarda azot, hidrojen gibi gazların yardımıyla akışkan bir yatak içerisinde geçirilmesi ile yapılmaktadır [1, 3, 4, 5].

Termo reaktif difüzyon işlemlerinin katı bir ortamda yapıldığı biçimine büyük bir benzerlik gösteren bu yöntemde ısı farklılıklarından kaynaklanan çatlama, yırtılma gibi problemler bulunmamaktadır. Sistemin gaz basıncının çok iyi ayarlanmış olması gerekmektedir. Elde edilecek kaplama tabakasının özellikleri ve kalitesi birçok değişkene bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu değişkenler;

1. Kaplama banyo içerikleri
2. İşlem sıcaklık ve süreleri
3. Kullanılan gaz veya gaz karışımları
4. Gaz basınçlarıdır [3, 5].

Gaz basıncının yüksek olduğu hallerde, gaz akışı yatak sistemlerinin taşınmasına sebep olurken gaz basıncının düşük olduğu haller ise ısı transferinin yetersiz kalmasına sebep olarak istenilen verimde kaplama tabakasının oluşmasına engel olurlar. Bu yöntemde genellikle azot ve oksijen gazlarından biri veya her ikisinin karışımı kullanılmaktadır. Daha az maliyetle benzer kaplama tabakalarının elde edilmesi için genellikle azot gazı tercih edilmektedir [1, 3, 5].

İşlem sıcaklık ve süresi kullanılacak gaz ve gaz karışımlarının akışkanlığını sağlayabileceği süre ve sıcaklıklarda yapılmalıdır. Gaz akışkanlığının yeteri kadar yüksek olmadığı durumlarda homojen ve düzenli bir kaplama tabakası elde etmek oldukça güçtür. Gaz akışkanlığının sağlandığının emin olunduğu sıcaklıklarda yapılan işlemlerde azot, hidrojen veya her ikisinin karışımı akışkan bir yatak ortamından

geçerek kaplama banyo bileşimlerinin altlık malzeme yüzeyine difüze olmasına olanak sağlamaktadır [41, 44, 48].

3.5. Literatür Araştırmaları

Bu çalışma kapsamında borlama, nitrürleme ile beraber termo reaktif difüzyon yöntemi ile Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaları AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde üretilmiştir. Bu çalışmaya fikri ve verisel destek sağlaması adına borlama, nitrürleme ve termo reaktif difüzyon yöntemi ile ilgili literatür araştırılması yapılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde tez çalışma konusuyla benzerliği yüksek olan aşağıdaki akademik çalışmalara ulaşılmıştır.

Sista ve arkadaşları AISI D2 çelik malzemeye 850-1000°C sıcaklık aralığında ve 15-60 dakika süre aralıklarında borlama işlemi uygulamışlardır. Artan işlem süresi ve sıcaklığı ile elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarının arttığı sonucuna ulaşılan çalışmada 25.56, 32.93, 39.96 ve 60.35 μm kalınlığa sahip kaplama tabakaları elde etmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise borlama sonucunda kaplamanın FeB, Fe₂B ve CrB fazlarından oluştuğunu bildirmişlerdir. Borlama öncesi yapılan sertlik testlerinde 646 ± 24 HV olan sertlik değeri borlama ile 1714 ± 200 HV sertliğe ulaştığını raporlamışlardır [31].

Maulida ve arkadaşları, SUJ 2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 980°C’de ve 4-8 saat zaman aralıklarında CrC esaslı kaplama tabakası üretmişlerdir. Çalışmacılar kaplama banyosunda demir-krom, alüminyum oksit ve amonyum klorür tozları kullanmıştır. Elde edilen kaplamaların mikro yapı incelemelerinde CrC kaplamanın SUJ 2 çelik malzeme yüzeyinde düşük gözeneklilik özelliklerine sahip kompakt ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise krom karbür kaplamanın Cr₇C₃ ve Cr₃C₂ fazlarından oluştuğunu açıklamışlardır. Kaplama tabakalarının kalınlıklarının ve sertliklerinin artan işlem süresi ile artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Çalışmacılar kaplama kalınlıklarını 13 μm 13.7 μm ve 17.2 μm olarak kaplama sertliklerinin ise 1738.62, 1738.72, ve 1739.64 HV olduğunu rapor etmişlerdir [47].

Güven ve arkadaşları, GGG-80 çeliği yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 900 ve 1000 ° C’de 1 saat sürede Cr-C-V esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Çalışmacılar kaplama banyosunda element kaynak malzemesi olarak demir-vanadyum ve demir-krom tozlarını sistem etkinleştirici olarak amonyum klorür dolgu malzemesi olarak ise alüminyum oksit kullanmıştır. Kaplama işlemlerinin ardından yaptıkları mikro yapı incelemelerinde Cr-C-V esaslı kaplama tabakasının GGG-80 altlık malzeme yüzeyinde kompakt, pürüzsüz ve homojen bir şekilde dağıldığını tespit etmişlerdir. Çalışmacılar x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarında Cr_2VC_2 , VC, Cr_7C_3 , Cr_2C_3 ve $\text{Cr}_{0.4}\text{VC}_{0.6}$ fazlarının varlığını tespit etmişlerdir. İşlem sıcaklığının artış göstermesiyle elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarının, sertliklerinin ve aşınma dayanımlarının artış gösterme eğiliminde olduğunu bildirmişlerdir [58].

Kılınç ve arkadaşları, AISI D2 çelik malzemeye gaz nitrürleme işlemi yaptıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile de 1000 ° C’de 1 saat sürede Cr-Al-N esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Çalışmacılar kaplama banyosunda ferro krom, amonyum klorür, alüminyum oksit ve alüminyum tozlarını kullanmışlardır. Kaplama işlemlerinin ardından yaptıkları mikro yapı incelemelerinde Cr-Al-N esaslı kaplama tabakasının AISI D2 altlık malzeme yüzeyinde kompakt, pürüzsüz ve homojen bir şekilde dağıldığını tespit etmişlerdir. Kaplama numunelerine yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarında Cr_2N , AlN, Fe_2N ve $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}_{1-x}$ fazlarının varlığını tespit etmişlerdir. Çalışmacılar AISI D2 çeliğinin nitrülenmesi sonrası $79.92 \pm 2.2 \mu\text{m}$ ’lik kaplama kalınlığına ve $920 \pm 20 \text{HV}_{(0,01)}$ kaplama sertliğine Cr-Al-N kaplamalar sonrası ise ortalama $13.2 \pm 1.7 \mu\text{m}$ ’lik kaplama kalınlığına ve $2067 \pm 160 \text{HV}_{(0,01)}$ kaplama sertlik değerlerini elde ettiklerini rapor etmişlerdir [59].

Abakay ve arkadaşları AISI M2 çelik malzemeye gaz nitrürleme işlemi uyguladıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000 ° C’de 1-4 saat süre aralıklarında Nb-Al-C-N esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Çalışmacılar kaplama banyosunda ferro niyobyum, amonyum klorür, alüminyum oksit, naftalin ve alüminyum tozlarını kullanmıştır. Kaplama numunelerine yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarında Nb_2CN , NbN, AlN, Fe_3N ve Mo_2C fazlarının varlıklarına

ulaştıklarını bildirmişlerdir. SEM ve optik mikroskop incelemelerinde kaplama tabakasının AISI M2 çelik malzeme yüzeyine homojen ve kompakt bir şekilde yayıldığı bildiren çalışmacılar kaplama işlem süresinin artmasıyla yüzeyde oluşan kaplama tabaka kalınlığının $6.65 \mu\text{m}$ 'den $9.05 \mu\text{m}$ 'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Çalışmacılar kaplama yüzeylerinde ise $2136 \pm 96 \text{ HK}_{(0:005)}$ ve $2636 \pm 62 \text{ HK}_{(0:005)}$ arasında sertlik değerleri elde ettiklerini rapor etmişlerdir [60].

Castillejo ve arkadaşları AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1020°C 'de 4 saat sürede gerçekleşen işlemler neticesinde Cr-Nb-C esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Çalışmacılar kaplama banyosunda sodyum tetraborat, demir-krom, demir-niyobyum ve alüminyum tozlarını kullanmıştır. Kaplama işlemleri sonucunda $15.7 \pm 0.4 \mu\text{m}$, $13.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ve $14.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ kaplama kalınlıklarına ve $27.62 \pm 2.56 \text{ GPa}$, $21.66 \pm 0.5 \text{ GPa}$, $14.7 \pm 1.1 \text{ GPa}$ kaplama sertlik değerlerini elde ettiklerini bildirmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 ve NbC fazlarının varlıklarına ulaştıklarını rapor etmişlerdir [61].

Islak ve çalışma arkadaşları supap çeliği yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile kompleks nitrür esaslı kaplamalar üretmişlerdir. Kaplama işlemleri sonrası yaptıkları mikro yapı incelemelerinde homojen ve süreklilik gösteren kaplama tabakası elde etmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde BN, FeN, Fe_2N , Fe_3N , FeB, Fe_2B fazlarının varlığına rastlayan çalışmacılar işlem sıcaklığının artmasıyla elde edilen kaplama tabakalarının kalınlık, sertlik ve aşınma dayanımlarının gelişim gösterme eğiliminde olduklarını rapor etmişlerdir [62].

Sen termo reaktif difüzyon yöntemi ile $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ ve artan işlem sürelerinde CrC esaslı kaplama tabakası üretmiştir. Çalışmacı ürettiği kaplamalarının ortalama sertlik değerlerini $1850 \pm 35 \text{ HV}_{(0,025)}$ olarak hesaplarken kaplama parametrelerine bağlı olarak $5.4\text{-}26 \mu\text{m}$ arasında değişiklik gösteren kaplama tabaka kalınlık değerlerini elde etmiştir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise krom karbür kaplamanın Cr_7C_3 ve Cr_3C_2 fazlarından oluştuğunu rapor etmiştir [63].

Ganji ve arkadaşları W1 takım çeliğinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000° C’de 8-12 sat işlem sürelerinde CrC ve VC esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Kaplama işlemleri neticesinde elde edilen kaplama tabakalarında Cr_7C_3 ve VC fazlarının varlığına rastlayan çalışmacılar artan işlem süresi ile beraber kaplama tabaka kalınlığının artış gösterme eğiliminde olduğunu rapor etmişlerdir. CrC kaplanmış numunelerde ortalama 20 μm kaplama kalınlığı, VC kaplamalarda ise ortalama 17 μm kaplama tabakası elde etmişlerdir. Mikro sertlik deneyleri neticesinde CrC kaplamalarda 1782 HV sertlik değeri, VC kaplamalarda ise 1890 HV sertlik değerlerine ulaşmışlardır [64].

Khalaj ve arkadaşları DIN 1.2210 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi 550-700 °C sıcaklıklar arasında ve 1-14 saat süreler zarfında Cr-C-N esaslı kaplama tabakaları üretmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde Cr (C, N) ve $Cr_2(C, N)$ fazlarının varlıklarına ulaşmışlardır [65].

Zong ve arkadaşları, AISI 52100 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 850°C’de ve 2-8 saat zaman aralıklarında CrC esaslı kaplama tabakası üretmişlerdir. Kaplamalar sonrası yapılan optik mikro yapı incelemelerinde kaplama tabakasının AISI 52100 çelik malzeme yüzeyinde homojen, kompakt ve sürekli bir yapıda dağılım gösterdiğini bildirmişlerdir. Artan işlem sıcaklığı ile kaplama tabakasının kalınlığının artış gösterdiği sonucuna ulaşılan çalışmada 3.2 μm ile 8.5 μm arasında değişiklik gösteren kaplama tabaka kalınlıkları elde etmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde Cr_7C_3 ve $(Cr, Fe)_7C_3$ fazlarının varlıklarına ulaşmışlardır. Kaplama işlemleri ile AISI 52100 çeliğinin 723 Hv_(0,025) olan sertlik değeri 1730 – 1920 HV_(0,025) arasında değişiklik gösteren değerlere ulaştığını rapor etmişlerdir [66].

Pan ve arkadaşları 5CrNiMo çelik malzeme yüzeyine 900-1000 °C’de ve 0.5-6 saat zaman aralıklarında tuz banyosu ortamında CrB esaslı kaplama tabakaları üretmiştir. Kaplama banyosunda demir-krom, demir-bor sodyum florür tozları kullanmışlardır. Kaplamalar sonrası yapılan optik mikro yapı incelemelerinde kaplama tabakasının 5CrNiMo çelik malzeme yüzeyinde homojen, kompakt ve sürekli bir yapıda dağılım

gösterdiğini bildirmişlerdir. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise CrB kaplamanın Cr_5B_3 , FeB Fe_2B M_7C_3 fazlarının varlıklarına rastlamışlardır [67].

Oliveira ve arkadaşları AISI D2 çelik malzemeye 800-1000 °C sıcaklık aralığında 4 saat sürede borlama işlemi uygulamışlardır. Borlama öncesi yapılan sertlik testlerinde 672 ± 24 HV olan sertlik değeri borlama işlemi ile 1616 ± 41 HV sertliğe ulaştığını raporlamışlardır. Kaplama tabakalarının x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise borlama sonucunda kaplamanın FeB, Fe_2B , CrB ve Cr_2B_3 fazlarından oluştuğunu bildirmişlerdir [68].

Kul ve arkadaşları AISI 1045 çelik malzemeye 950 °C sıcaklıkta 4 saat sürede borlama işlemi uygulamışlardır. Birçok farklı borlama banyosunda gerçekleştirilen işlemlerde %70 boraks %30 B_4C karışım tozlarında yapılan borlama işleminin sertlik ve kaplama kalınlığı açısından en verimli ortam olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmacılar bu ortamda yaptıkları borlama işlemlerinde 1355 HV_(0,5) sertlik ve 280.1 µm kaplama kalınlığı elde etmişlerdir [69].

Kara ve arkadaşları AISI P20, H13 ve D2 çelik malzemelere 950 °C sıcaklıkta 2 saat sürede borlama işlemi uygulamışlardır. Borlama işlemleri sonrası yapılan sertlik analizlerinde AISI P20 çeliğinin sertliği 1897 HV_(0,5), AISI H13 çeliğinin sertliği 1989 HV_(0,5) ve AISI D2 çeliğinin sertliği ise 1916 HV_(0,5) olarak bildirilmiştir. 950 °C sıcaklıkta 2 saat sürede gerçekleşen borlama işlemleri neticesinde AISI P20 çeliğinde 73 ± 6 µm kaplama kalınlığı, AISI H13 çeliğinde 40 ± 3 µm kaplama kalınlığı ve AISI D2 çeliğinde ise 31 ± 4 µm kaplama kalınlığı elde etmişlerdir. Kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakaların FeB, Fe_2B ve CrB fazlarını içerdiğini raporlamışlardır [70].

Topuz, DIN 1.2842 çelik malzemeyi 850-1050 °C sıcaklıkta ve 1-4 saat sürelerde kutu borlama işlemine tabii tutmuştur. Çalışmacı kaplama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla oluşan kaplama kalınlıklarının arttığını bildirmiştir. 850 °C’ de 1 saat sürede 1819 HV_(0,1) olan sertlik, kaplama süresinin 2 saate çıkmasıyla 2107 HV_(0,1)’e yükselmiştir.

Kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise kaplama tabakalarının FeB, Fe₂B, MnB ve Mn₂B fazlarını içerdiğini raporlamışlardır [71].

Conci ve arkadaşları AISI D2 çelik malzemeye 470 °C sıcaklıkta 1-6 saat süre aralıklarında argon gazı ve değişen nitrojen gaz ilaveleri ile 100 Pa basınç altında plazma nitrürleme işlemi uygulamışlardır. Nitrürleme işlemi sonrası nitrürleme zamanının ve ilave edilen nitrojen gaz miktarının, elde edilen kaplama tabaka kalınlığı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan mikro sertlik analizleri sonrası ortalama 1350 HV sertlik değerlerine ulaştıklarını raporlamışlardır [72].

Poursafar ve arkadaşları AISI D2 çelik malzemeyi 540 °C sıcaklıkta 10-14 saat süre aralığında hidrojen ve azot gaz karışımı ortamında 4.5 Mbar gaz basıncı altında plazma nitrürleme işlemine tabii tutmuşlardır. Kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarının Fe₂₋₃N ve Fe₄N fazlarının varlığını raporlamışlardır [73].

Lee ve arkadaşları yüksek karbonlu çelik malzemeye 550 °C sıcaklıkta 3-6 saat süre aralığında gaz nitrürleme işlemi uygulamışlardır. $230 \pm 15 \text{ HV}_{(0,01)}$ olarak ölçülen sertlik değerinin gaz nitrürleme sonrası $776 \pm 39 \text{ HV}_{(0,01)}$ 'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarının Fe₃O₄, FeN ve Fe₃N fazlarının varlıklarına rastladıklarını raporlamışlardır [74].

Biesuz ve arkadaşları AISI 4140 çelik malzemeye gaz nitrürleme işlemi uygulamışlardır. Kaplamalar neticesinde $670 \pm 10 \text{ HV}_{(0,1)}$ sertlik değeri elde ederlerken kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde ise kaplama tabakalarında Fe₃N ve Fe₄N fazlarının varlığına rastlamışlardır [75].

Park ve arkadaşları, AISI 52100 çelik malzemeye 520 °C sıcaklıkta 10 saat süre boyunca nitrürleme işlemi uygulamışlardır. Kaplamalar sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakalarında Fe₂₋₃N ve Fe₄N fazlarının varlığını raporlamışlardır [76].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma 3 temel kaplama aşamasını içermektedir. İlk aşamada AISI D2 çeliği 530 °C sıcaklık ve 12 saat süreyle gaz nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Gaz nitrürleme işlemine tabii tutulan çelik numunelerin bir kısmına termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C sıcaklık ve 2 saat sürede CrN kaplama işlemi uygulanmıştır. İkinci kaplama aşamasında AISI D2 çeliği, 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sıvı borlama işlemine tabi tutulmuştur. Borlanmış numunelerden bir kısmına termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C sıcaklık ve 2 saat sürede CrB kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise AISI D2 çelik numuneler termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C’de 2 saat süreyle CrC kaplama işlemi uygulanmıştır.

AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür, nitrür, CrN, CrB ve CrC esaslı kaplamaların özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Kaplamaların optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu yardımıyla mikroyapı incelemeleri, kalınlık ölçümleri ve elementel analizleri, x-ışınları difraksiyon analizi ile de fazların tespiti yapılmıştır. Aynı şekilde kaplama tabakalarının mekanik özellikleri mikro sertlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiş olup adezyon davranışları ise daimler-benz rockwell-c adezyon testleri ile belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların korozyon davranışları simule edilmiş vücut sıvısı ortamında incelenmiştir.

4.1. Çalışmada Kullanılan Altlık Malzeme ve Ön Hazırlık Süreçleri

Bu çalışmada altlık malzeme olarak Tablo 4.1.’de kimyasal bileşimi verilen AISI D2 takım çeliği kullanılmıştır. Yuvarlak çubuk profil şeklinde temin edilen AISI D2 çelik malzemesi Şekil 4.1.’de gösterildiği gibi çapı 20 mm kalınlığı ise 5 mm olacak şekilde torna tezgahlarında işlenmiştir.

Tablo 4.1.AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi

Element	Kimyasal Bileşim (%Ağ)
C	1,580
Si	0,33
Mn	0,44
P	0,018
S	0,0003
Cr	11,65
Mo	0,73
V	0,900



Şekil 4.1.AISI D2 çeliğinin işlenmesi

Torna tezgahlarında işlenerek hazırlanan AISI D2 çeliği, kaplama operasyonları öncesi yüzey temizleme işlemlerine tabii tutulmuştur. Bu kapsamda çelik malzemeler 100-1200 gridlik zımparalar yardımıyla yüzey muntazamlığı oluşana dek zımparalanmıştır. Yüzeyleri temizlenen numuneler daha sonra 1 μ ' luk alümina pasta yardımıyla parlatılmıştır. Yüzeyleri metalografik olarak hazırlanan çelik malzemeler daha sonra kaplama işlemlerine tabii tutulmuşlardır.

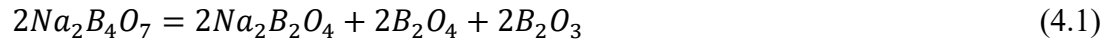
4.2. Kaplama İşlemleri ve Numunelerin Sınıflandırılması

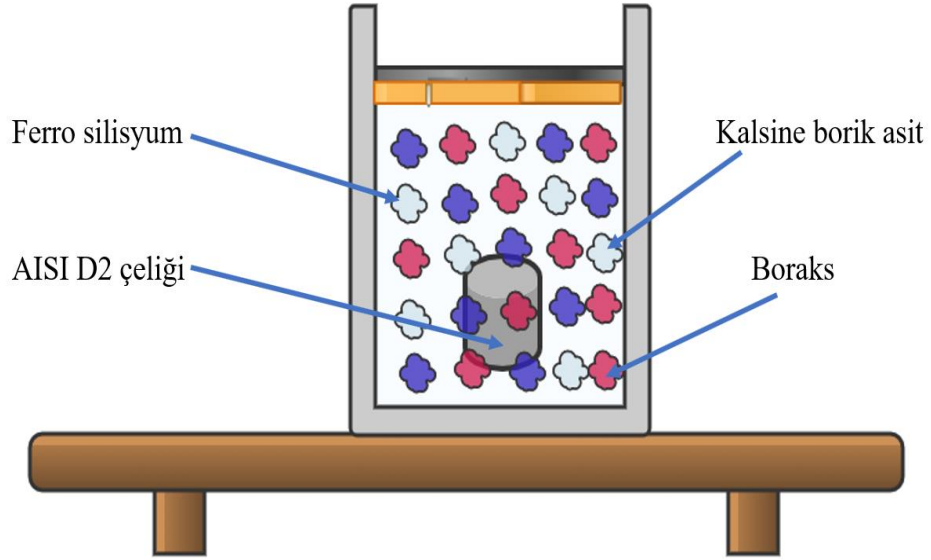
AISI D2 çeliği yüzey pürüzlülüğü giderilene kadar yüzey temizleme işlemleri uygulanan ve gerekli yüzey düzgünlüğü elde edilen numuneler herhangi bir karışıklık yaşanmaması için altı farklı gruba ayrılarak sınıflandırılmıştır. Birinci grupta yer alan çeliklere hiçbir kaplama işlemi uygulanmamıştır. İkinci gruptaki çeliklere 1000°C'de

2 saat süreyle borlama işlemi uygulanmıştır. Üçüncü grupta yer alan çeliklere borlama işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle CrB kaplama işlemi yapılmıştır. Dördüncü grupta yer alan çeliklere 530 °C’de 2 saat süreyle gaz nitrüleme işlemi uygulanmıştır. Beşinci grupta yer alan çeliklere ise nitrüleme işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C’de 2 saat CrN kaplama işlemi yapılmıştır. Altıncı grupta yer alan çeliklere ise sadece termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle CrC kaplama işlemi yapılmıştır.

4.2.1. Borlama işlemi

AISI D2 çelik numunelerin borlama işlemleri sıvı ortamda 1000 °C’de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyosunda kalsine boraks, kalsine borik asit ve ferro silisyum tozları kullanılmıştır. Kaplama banyosunda homojenliğin sağlanması adına kaplama banyo içerikleri özenle karıştırılmıştır. Gerekli homojenliğin sağlandığı banyo bileşenleri ile AISI D2 çeliği Şekil 4.2.’de gösterildiği gibi kaplama kutusu içerisine yerleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinin tamamlanmasının ardından borlama kutuları fırından çıkarılarak numunelerin havada soğutma işlemleri yapılmıştır. Kaplama numunesi yüzeyinde oluşan banyo artıkları ise suda temizlendikten sonra numuneler kurutulmuştur. Borlama işlemleri sırasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [77, 78].





Şekil 4.2.Borlama banyo bileşenleri ve kutusu

4.2.2. Nitrürleme işlemi

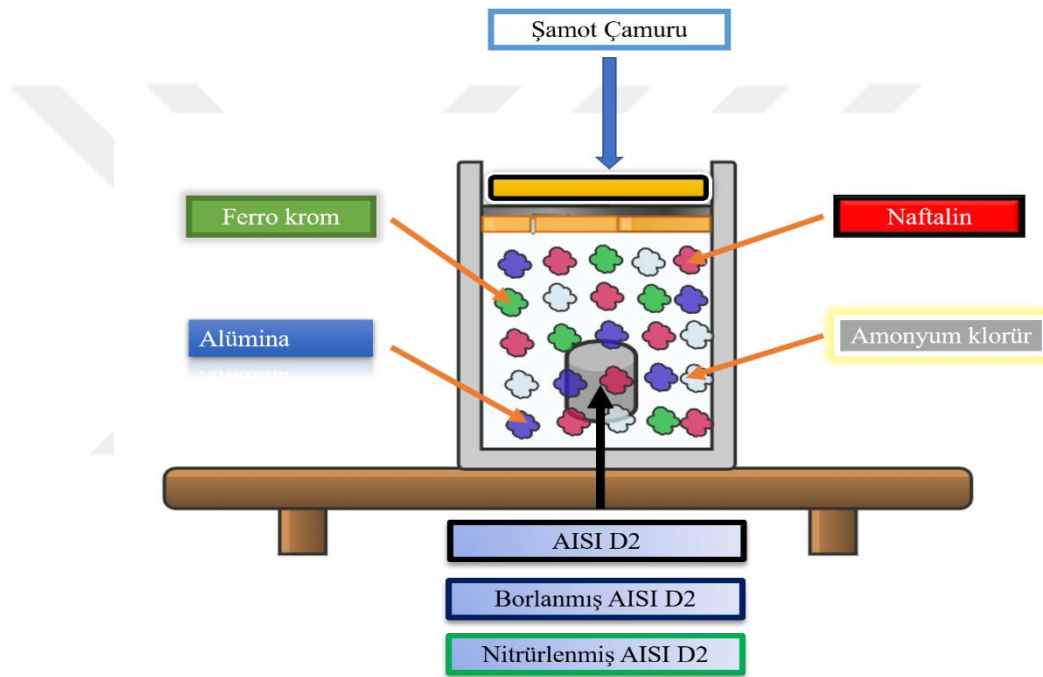
AISI D2 çelik malzeme yüzeyi metalografik yüzey temizleme işlemlerinden geçirildikten sonra numuneler 530 °C sıcaklıkta ve 12 saat süreyle gaz nitrürleme işlemine tabii tutulmuştur. Nitrürleme işlemi esnasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



4.2.3. Termo reaktif difüzyon işlemleri

AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrC, CrN ve CrB esaslı kaplama tabakaları üretilmiştir. Kaplamalar için öncelikle ferro krom, amonyum klorür, alümina ve naftalinden oluşan bir kaplama banyosu oluşturulmuştur. Kaplama banyo bileşenlerinin kaplama kutusu içerisinde homojen bir dağılım göstermesi için özenle ve dikkatle karıştırılmıştır. Gerekli karıştırma işleminin

ardından daha önce borlanmış, nitrürlenmiş ve AISI D2 çeliğine ait numuneler Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi kaplama kutusu içerisine yerleştirilip üzeri ferro krom, amonyum klorür, alümina ve naftalinden oluşan kaplama banyosu ile kapatılmıştır. İşlemler esnasında kaplama kutusu içerisine gaz girişini engellemek ve gaz çıkışını kontrol altına almak için kaplama kutusunun üzeri şamot çamuru ile örtülmüştür. Kaplama işlemlerin tamamlanmasının ardından numuneler fırından çıkarılarak havada soğutulmuştur. Havada soğuma işlemleri tamamlanan numunelerde kaplama banyo artıkları (kalıntıları) alkol içerisinde temizlenip kurutulmuştur.



Şekil 4.3. Termo reaktif difüzyon kaplamalarda banyo bileşenleri ve kutusu

AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrC, CrN ve CrB esaslı kaplama tabakaları üretilmiştir. Kaplamalar esnasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Amonyum klorürün ayrışma reaksiyonları:



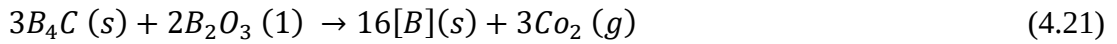
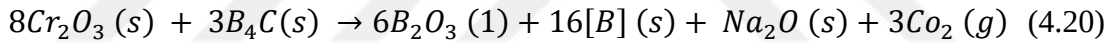
Krom klorür oluşumunda muhtemel reaksiyonlar:



Kromun birikmesi esnasında muhtemel reaksiyonlar:



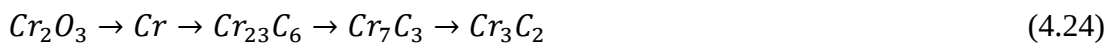
Termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrB kaplamalar esnasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar:



Termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrN kaplamalar esnasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar:



Termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrC kaplamalar esnasında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar:





4.3. Analizler Öncesi Yapılan İşlemler

AISI D2 çeliği yüzeyinde borlama, nitrüleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalar sonrası kaplama tabakalarının mikroyapı inceleme işlemlerine geçilmiştir. Kaplama numuneleri bakalite alındıktan sonra numune yüzeyleri 100-1200 gridlik su zımparaları ile temizlenmiştir. Her bölgede yüzey düzgünlüğünün elde edilmesinden sonra numuneler 1µ' luk alümina pasta yardımıyla parlatılmıştır. Zımpara ve parlatma işlemlerinden sonra çiziksiz, düz, parlak yüzeyler elde edilmiştir. Daha sonra kaplanmış numuneler %2' lik nital çözeltisi ile dağlanmıştır.

4.4. Faz Analizi ve Mikroyapı İncelemeleri

AISI D2 çeliği yüzeyinde borlama, nitrüleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalar sonrası elde edilen kaplama tabakaları metalografik yüzey hazırlama işlemlerinden geçirildikten sonra faz analizleri ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.

4.4.1. Faz analizleri

Borlama, nitrüleme, TRD işlemleri sonucunda elde edilen kaplamalarda oluşan fazların tespiti Rigaku D/MAX-2200/RC model x- ışınları difraktometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. X- ışınları difraksiyon analizi sonrası kaplamada oluşan fazlar MDI JADE 6 programı yardımıyla belirlenmiştir. MDI JADE 6 programında elde edilen verilerin doğruluğu daha sonra Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction programı ile de teyit edilmiştir.

4.4.2. Optik mikroskop incelemeleri ve tabaka kalınlığı ölçümleri

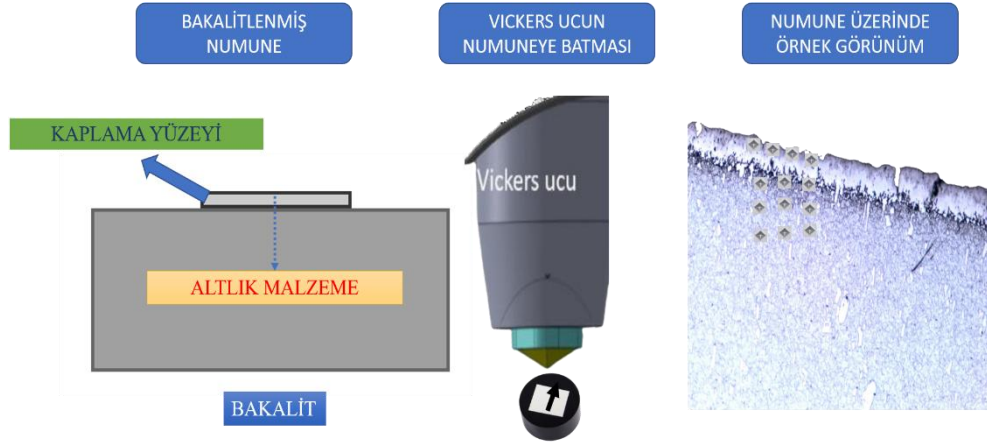
Mikro yapı incelemeleri öncesinde yapılan ön işlemler ile yüzeyleri temizlenen borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplama numunelerinin optik mikroskop incelemeleri için NIKON ECLIPSE L150 optik mikroskop cihazından yararlanılmıştır. Bilgisayar destekli mikroskop cihazında numunelerin farklı büyütmelerde kesitten incelemeleri gerçekleştirilmiş ve mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Çelik yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının kalınlıkları yine aynı cihazın eklentisi yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca kaplama tabakalarının kalınlıkları mikroyapı görüntülerinden Microsoft PowerPoint 2016 programı ile de ölçülerek teyit edilmiştir.

4.4.3. SEM incelemeleri ve EDS analizleri

Ön işlemler ile yüzeyleri temizlenen borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplama numunelerinin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analiz (EDS) incelemeleri için JEOL JSM – 6060 LV markalı taramalı elektron mikroskobu cihazından yararlanılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakalarının elementel analizleri ise taramalı elektron mikroskobu cihazına bağlı Enerji Dağılımı Spektrometresi ile yapılmıştır.

4.5. Sertlik Ölçümleri

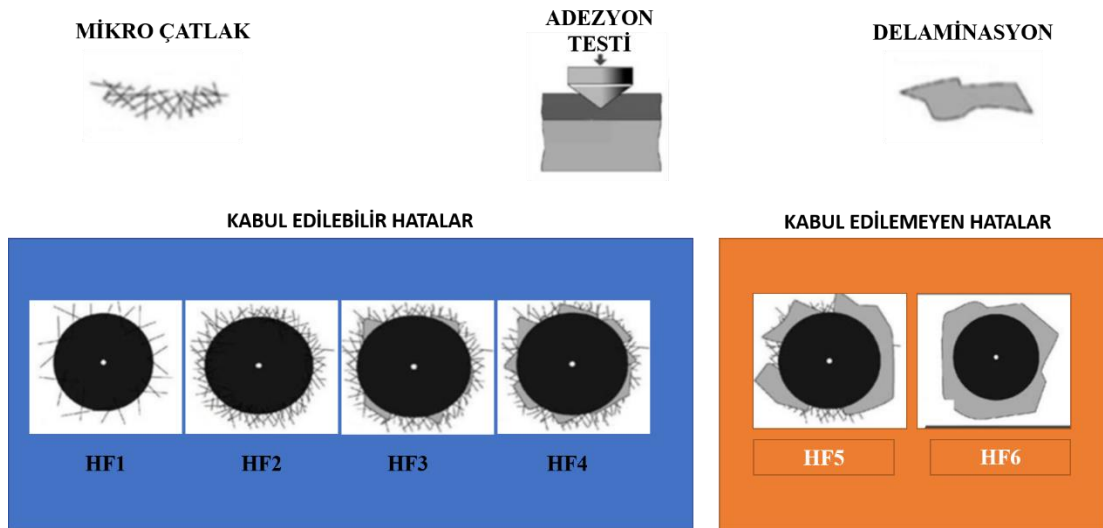
AISI D2 çeliği yüzeyine uygulanan borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplama işlemleri sonrası oluşan tabakaların sertlik ölçümleri vickers indentasyon test tekniği ile FutureTech FM 700 cihazı kullanılarak 10 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.'de bakalite alınmış kaplama numunelerinin mikro sertlik ölçümlerinin şematığı gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Mikro sertlik ölçümünün şematik gösterimi

4.6. Daimler-Benz Rockwell -C Adezyon Testleri

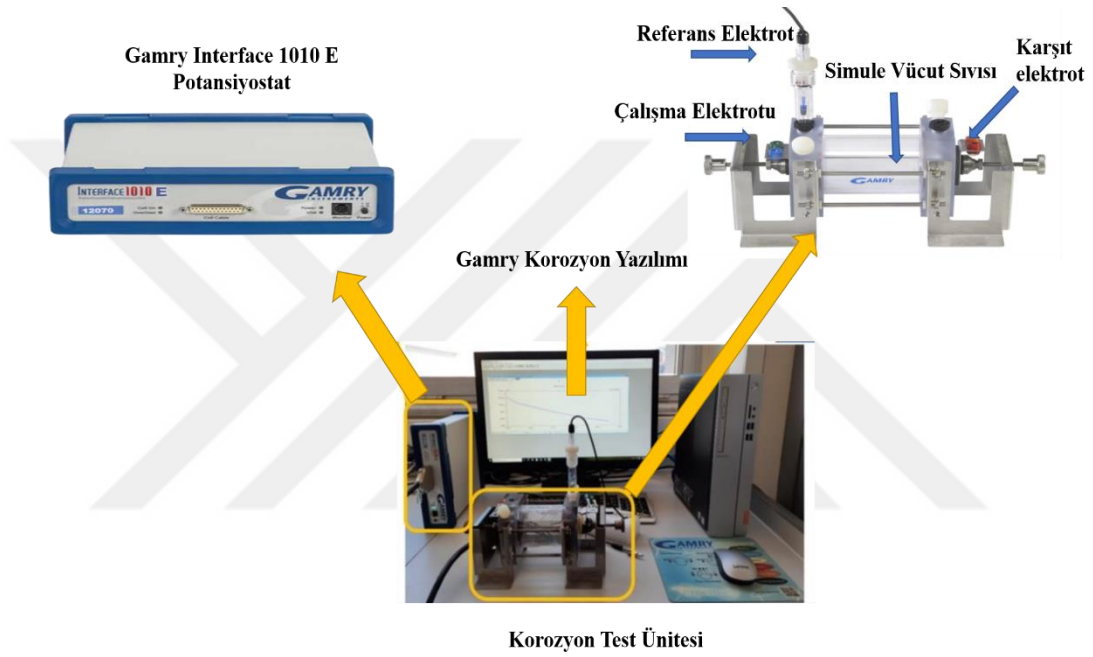
Çeliğin yüzeylerinde oluşturulan CrC, CrB ve CrN esaslı kaplama tabakalarının adezyon testleri 120° konik açığa sahip uç ile 187,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler neticesinde kaplama tabakasında meydana gelebilecek muhtemel hasarlar (çatlak, kırılma ve kaymalar) taramalı elektron mikroskop cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yapılan literatür araştırmaları neticesinde adezyon davranışlarının belirlenmesinde kullanılan kabul edilebilir ve kabul edilemeyen hata tiplerine ilişkin bilgiler Şekil 4.5.'de gösterilmiş olup adezyon testleri sonucunda elde edilen mikro yapılar ile karşılaştırması yapılmıştır.



Şekil 4.5. Adezyon testinde kabul edilebilir ve edilemez hata tipleri [71].

4.7. Korozyon Testleri

Borlanmış, nitrürlenmiş, CrC, CrB ve CrN kaplanmış ve işlem görmemiş AISI D2 çeliğinin korozyon deneyleri Şekil 4.6.'da gösterildiği gibi Gamry marka potansiyostat/galvanostat korozyon cihazı ve hücresi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneylerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılırken yardımcı (karşıt) elektrot olarak ise grafit kullanılmıştır.

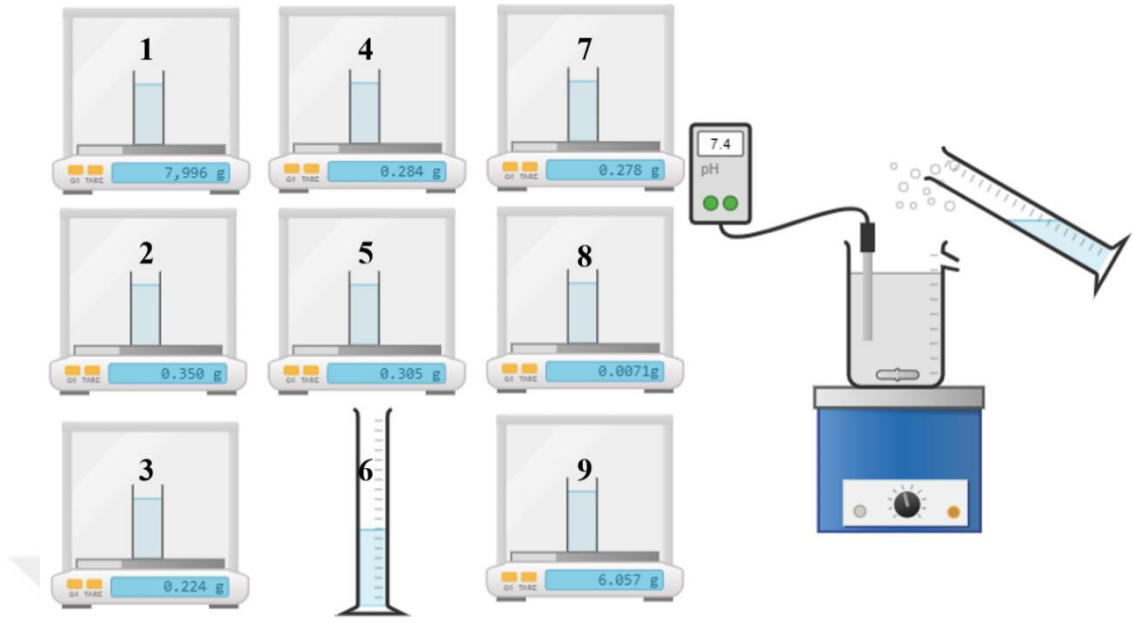


Şekil 4.6.Korozyon test ünitesi

Yapılan literatür araştırmalarında termo reaktif difüzyon yöntemi, nitrüleme ve borlama ile elde edilen kaplamaların korozyon testlerinin genellikle tuzlu su ortamında yapıldığı görülmüştür. Özgün bir çalışma yaparak farklılık ortaya koymak adına bu çalışmada AISI D2 çeliği ile borlanmış, nitrürlenmiş, CrC, CrB ve CrN kaplanmış çeliklerin korozyon dayanımları simule edilmiş vücut sıvısı ortamında incelenmiştir. Tablo 4.2.'de içeriği verilen simule edilmiş vücut sıvısı çözeltisi oluşturulurken işlem sırasıyla reaktif malzemeler Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 37,5°C sıcaklıkta ilave edilmiştir. Simule edilmiş vücut sıvısının pH değeri 7.40'dır. Korozyon testleri sırasında kaplanmış ve kaplanmamış çelik numunelerin sadece 0,2874 cm² 'lik alanı çözelti etkisine maruz bırakılmıştır.

Tablo 4.2.Simule edilmiş vücut sıvısı çözeltisinin içeriği [79].

İşlem Sırası	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ • 3H ₂ O	0,228 g
5	MgCl ₂ • 6H ₂ O	0,305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7,4 için yeteri kadar



Şekil 4.7. Simüle edilmiş vücut sıvısı çözeltisinin hazırlanması

Korozyon testlerinde akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için (-0,5), (+1,5) V aralığında 2mV/sn. tarama hızında çalışılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri Gamry Echem Analyst programı yardımıyla elde edilmiştir. Elde edilen verilerin doğruluğu ise EC-Lab programı ile teyit edilmiştir.

Ayrıca borlanmış, nitrülenmiş, CrN, CrC, CrB kaplanmış ve işlem görmemiş AISI D2 çeliğinin korozyon davranışı alternatif akım empedans (EIS) incelemeleri de gerçekleştirilmiştir. Deneyler 0,01 Hz ile 100000 Hz frekans aralıklarında 20 mV genlik kullanılarak yapılmıştır. Alternatif akım empedans yönteminde numunelerin 0.284 cm² 'lik alanı simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçüm verileri Nyquist eğrileri şeklinde elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinde yüksek empedans değerleri oluşan kubbe (yarım daire) çapıyla doğru orantılıdır. Eğer Nyquist eğrilerinde geniş kubbe çapı elde edilirse bu veri malzemenin korozyona karşı gösterdiği direncin daha iyi olduğuna işarettir [80, 81].

Gerçekleştirilen korozyon testlerinden sonra korozyon ünitesinden özenle çıkarılan numuneler saf su ile durulanıp kurutulmuştur. Korozyona uğrayan kaplanmış ve işlem görmemiş çelik numunelerin mikroyapı ve elementel analiz incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

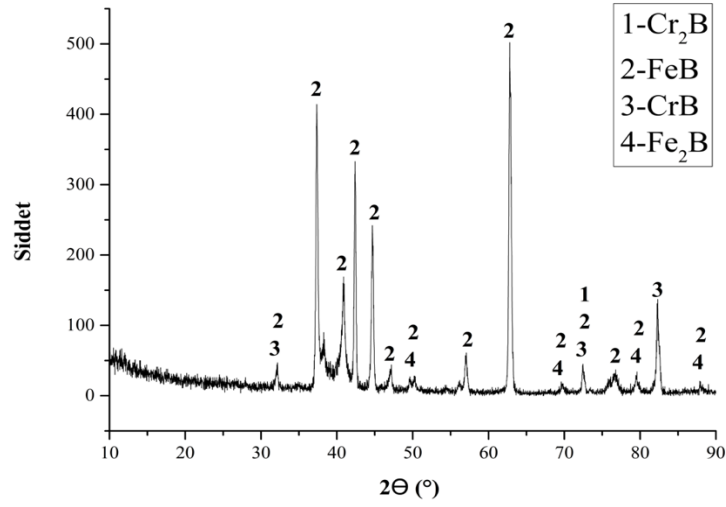
Bu çalışmada AISI D2 çelik yüzeyinde borlama, nitrürleme, CrC, CrN ve CrB kaplamalar başarıyla uygulanmıştır. Yüzeyde oluşan kaplama tabakalarının karakterizasyonu sonucunda elde edilen bulgular aşağıda verimiştir.

5.1. Faz Analizi

Borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN esaslı TRD kaplamalar neticesinde elde edilen kaplamalarda oluşan fazların x-ışınları difraksiyon analizleri Rigaku D/MAX-2200/RC model x-ışınları difraksiyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları difraksiyon analizi sonrası elde edilen fazlar MDI JADE 6 programı yardımıyla incelenmiştir. MDI JADE 6 programında elde edilen verilerin doğruluğu daha sonra Match - Phase Analysis using Powder Diffraction programı ile de teyit edilmiştir. Her bir kaplama tabakasında farklı fazların varlığına rastlanılmıştır.

5.1.1. Borlanmış çelikler

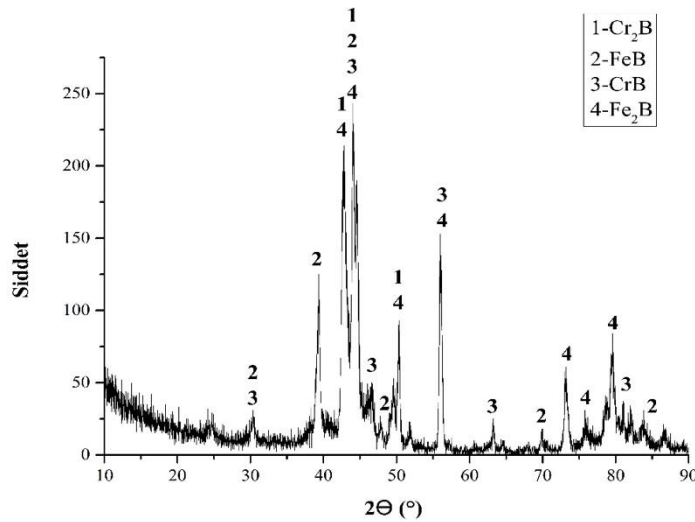
AISI D2 çeliğinin sıvı borlanması sonrası yapılan x-ışınları difraksiyon analizleri neticesinde elde edilen fazlar Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. Borlama sonucu elde edilen kaplama tabakasında FeB, Fe₂B, Cr₂B ve CrB fazlarının varlığına rastlanmıştır. Optik mikroskop, SEM ve EDS analizlerinden de görüldüğü üzere kaplama tabakasında FeB ve Fe₂B fazlarının varlığının diğerlerine göre daha yoğun olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. Borlanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni

5.1.2. CrB kaplanmış çelikler

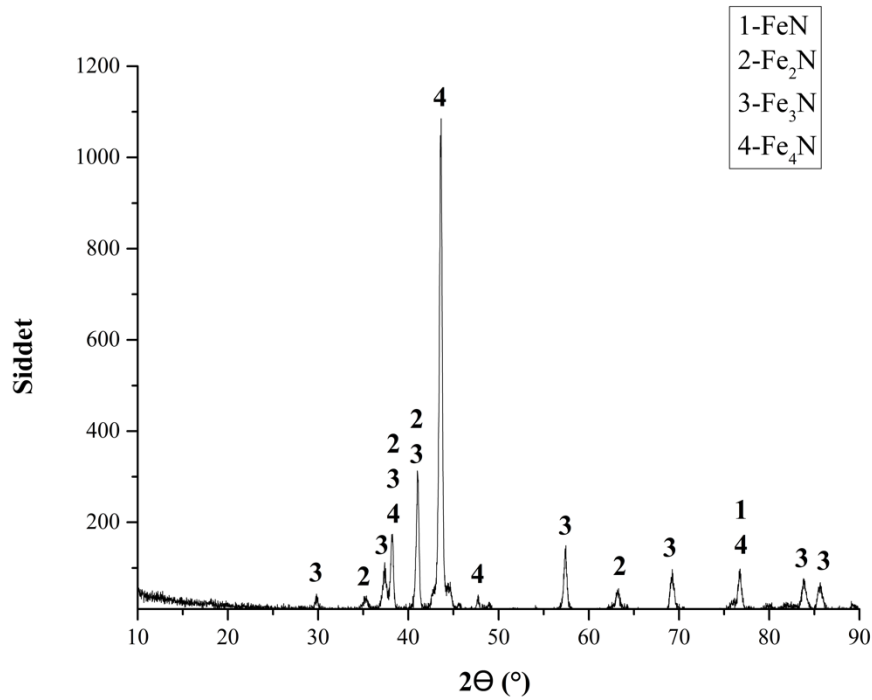
Borlama işleminin ardından AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrB (Krom-borür) esaslı kaplamaların x-ışınları difraksiyon analizleri sonucu oluşan fazların görüntüleri Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Analizler sonucunda yapıda FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₂B fazlarının varlığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2. CrB kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni

5.1.3. Nitr rl nmiş  elikler

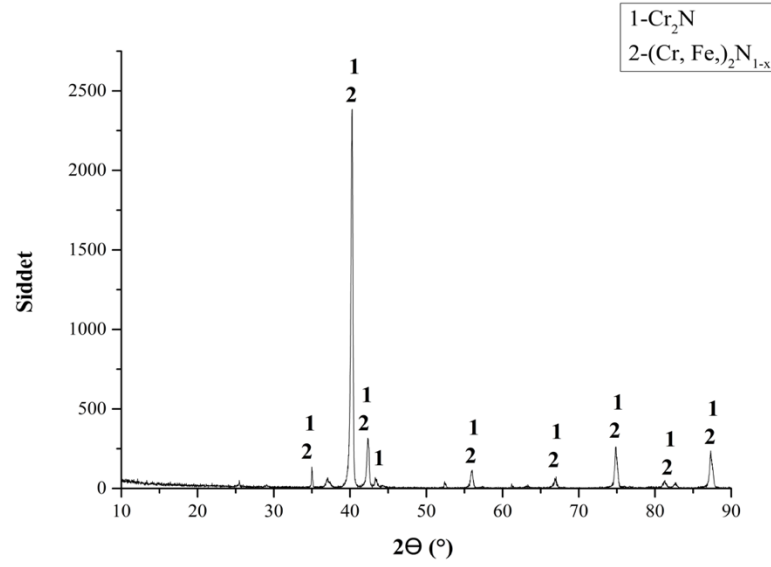
AISI D2  eliğinin gaz nitrürleme işlemleri sonrasında yapılan x- işınları difraksiyon analizleri neticesinde elde edilen fazlar şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Gaz nitrürleme işlemine tabii tutulmuş AISI D2  eliğine ait numunelerde yapılan x- işınları difraksiyon analizleri sonucu oluşan paternlerinde FeN, Fe₂N, Fe₃N ve Fe₄N fazlarının varlığına rastlanmıştır.



şekil 5.3.Nitr rl nmiş AISI D2  eliğinin x-işınları difraksiyon paterni

5.1.4 CrN kaplanmış çelikler

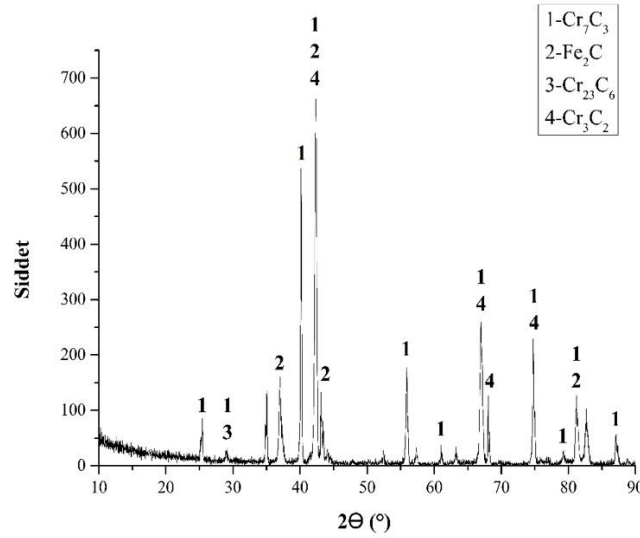
Nitrürleme işleminin ardından AISI D2  elik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrN kaplamalarının x- işınları difraksiyon analizleri sonucu oluşan fazların görüntüleri şekil 5.4.'de gösterilmiştir. CrN kaplamaların x- işınları difraksiyon analizleri sonucu oluşan paternlerinde Cr₂N ve (Cr, Fe)₂N_{1-x} fazlarının varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4.CrN kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni

5.1.5. CrC kaplanmış çelikler

AISI D2 çeliğinin termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrC kaplanması sonrası yapılan x- ışınları difraksiyon analizleri neticesinde elde edilen fazlar Şekil 5.5.'de gösterilmiştir. CrC kaplamaların x- ışınları difraksiyon analizleri sonucu oluşan paternlerinde Cr_7C_3 , Fe_2C , Cr_{23}C_6 ve Cr_3C_2 fazlarının varlıkları tespit edilmiştir.



Şekil 5.5.CrC kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni

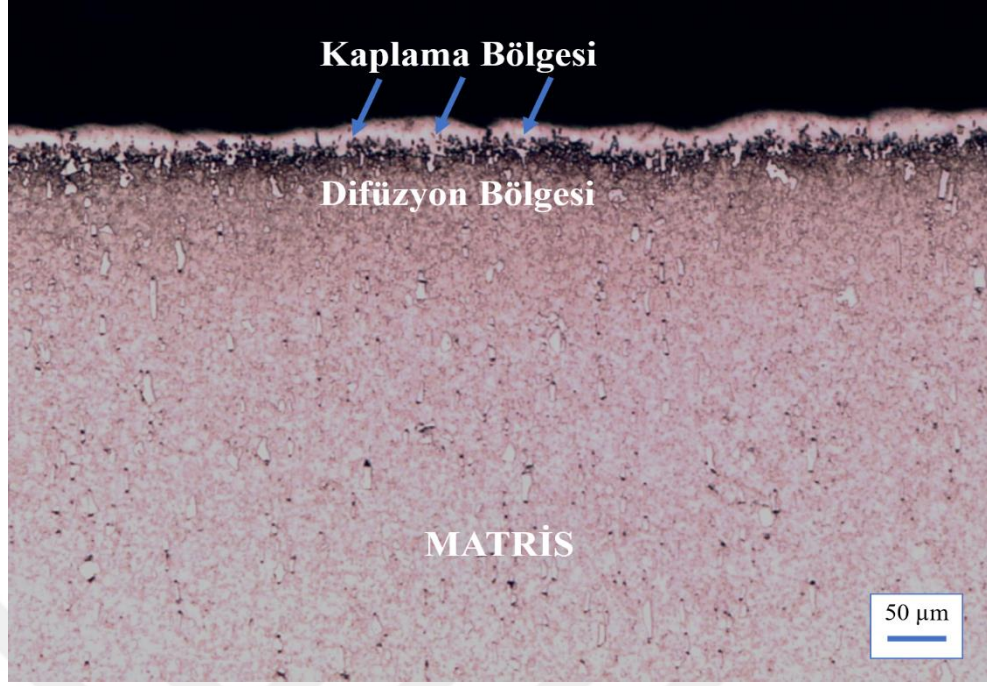
5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri ve Tabaka Kalınlığı Ölçümleri

Borlanmış, nitrürlenmiş, CrC, CrB ve CrN kaplanmış AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan tabakaların optik mikroyapı görüntüleri Şekil 5.6.-5.10. arasında görülmektedir. Mikroyapı incelemelerinde AISI D2 altlık malzemeyle oluşan kaplama tabaka görüntüleri arasında dağlama sayesinde bir renk farklılığı gözükmemektedir. AISI D2 altlık malzeme yüzeyinde borlama, nitrüleme, CrC, CrB ve CrN kaplama işlemleri sonucunda oluşan tabakalar bu renk farklılığı sayesinde matristen kolaylıkla ayırt edilerek belirgin bir biçimde gözükmemektedir.

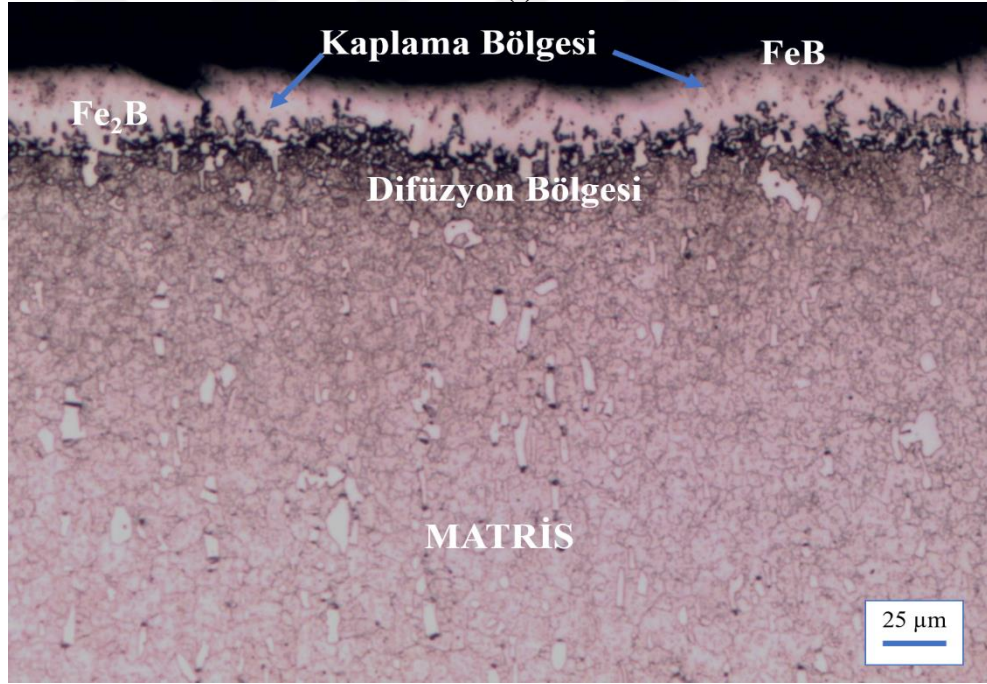
İncelemelerde altlık malzeme olan AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan muhtemel borür, nitrür, CrC, CrB ve CrN esaslı kaplama tabakalarının homojen ve süreklilik gösteren bir yapıda olduğu anlaşılmıştır.

5.2.1. Borlanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyinde sıvı borlama işlemi ile oluşturulan kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Optik mikroyapı incelemelerinde kaplama tabakasının matris bölgesinin üzerinde homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. İncelemelerde elde edilen kaplama tabakalarının çelik yüzeyinde süreklilik gösteren bir yapıda ilerlediği belirlenmiştir. Bu sonuç Sista ve arkadaşlarının AISI D2 çelik malzemeye 850-1000°C sıcaklık aralığında ve 15-60 dakika süre aralıklarında yaptıkları borlama işlemiyle benzerlik göstermektedir. [31].

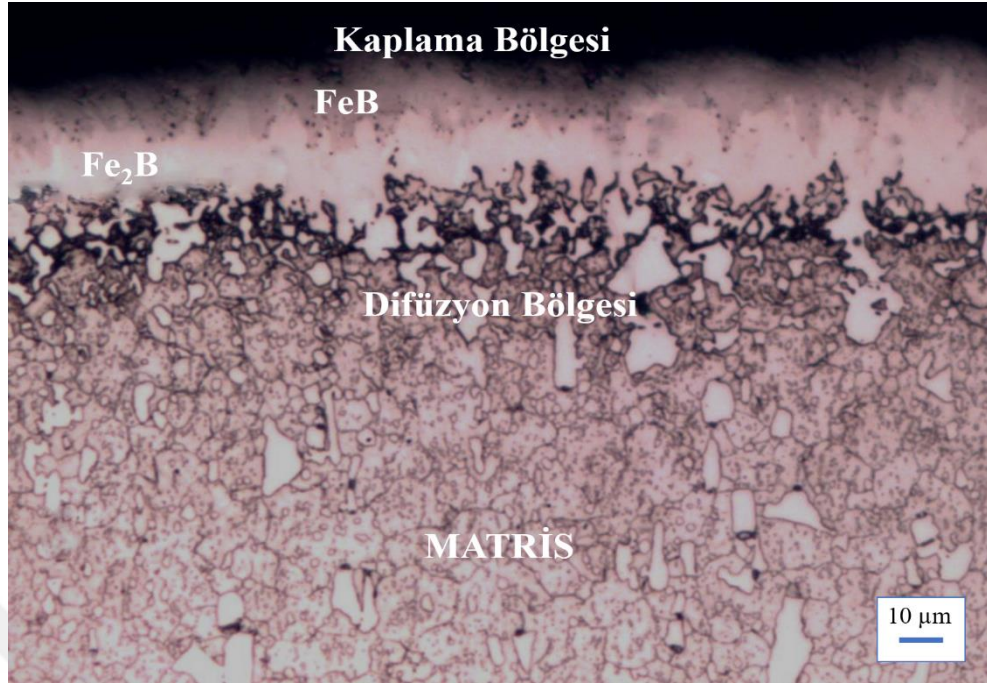


(a)



(b)

Şekil 5.6. Borlama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroyapı görüntüleri



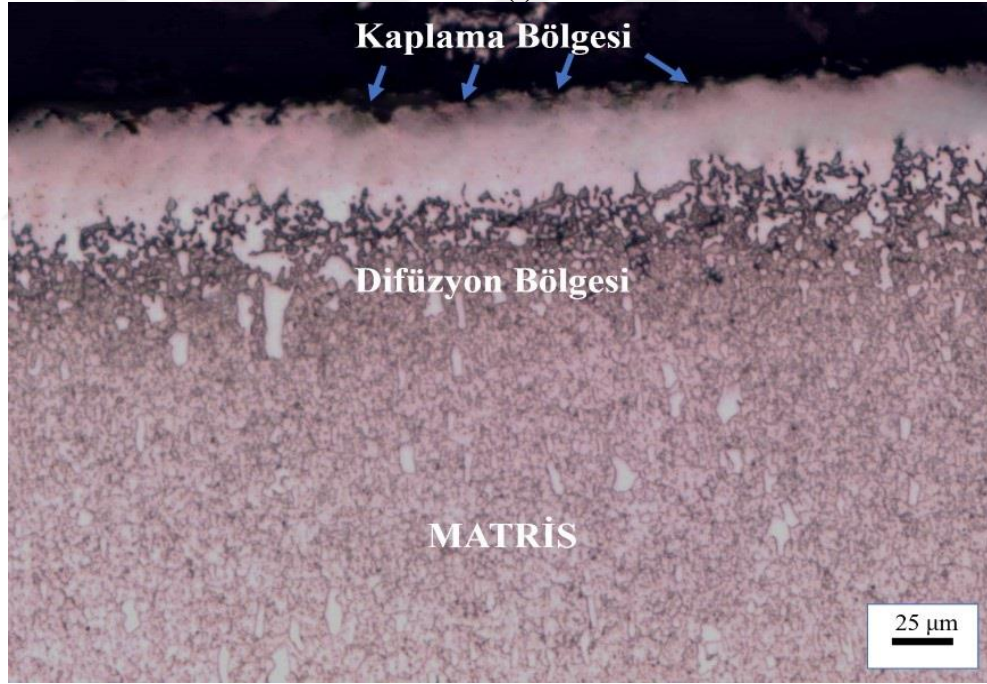
(c)
Şekil 5.6. (Devamı).

5.2.2. CrB kaplanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyinde sıvı borlama işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrB (Krom-borür) esaslı kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri Şekil 5.7.'de gösterilmiştir. Optik mikroyapı incelemelerinde CrB kaplama tabakasının matris bölgesinin üzerinde homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. İncelemelerde elde edilen kaplama tabakalarının çelik yüzeyinde süreklilik gösteren bir yapıda ilerlediği belirlenmiştir. Bu sonuç Pan ve arkadaşlarının 5CrNiMo çelik malzeme yüzeyine 900-1000 °C'de ve 0.5-6 saat zaman aralıklarında termo reaktif difüzyon yöntemiyle oluşturdukları CrB kaplama işlemiyle benzerlik göstermektedir. [67].

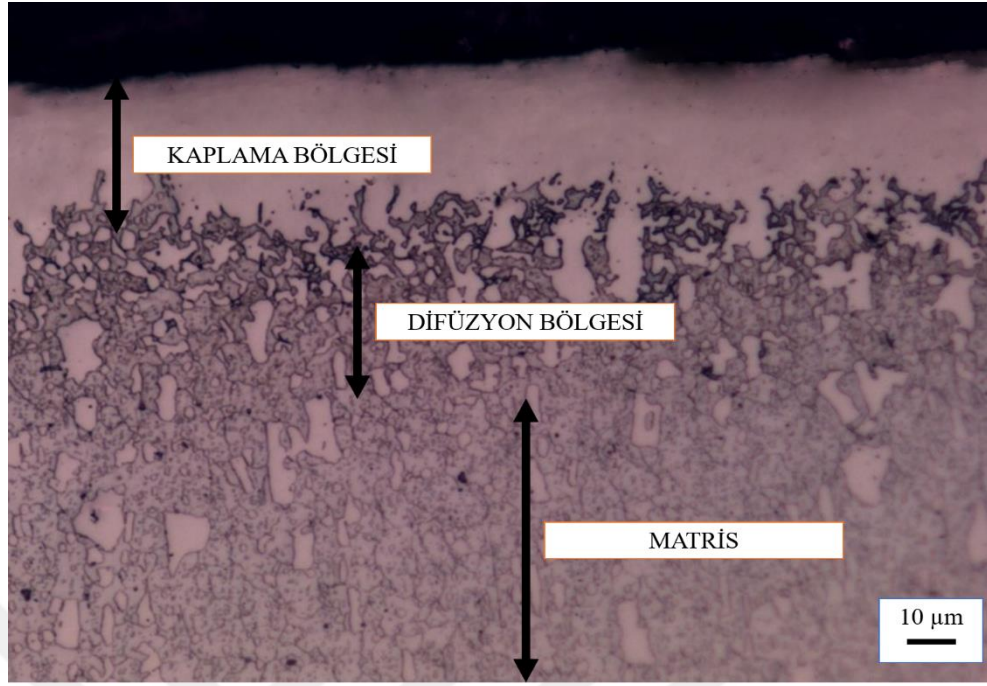


(a)



(b)

Şekil 5.7. CrB kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütmelerde optik mikro yapı görüntüleri

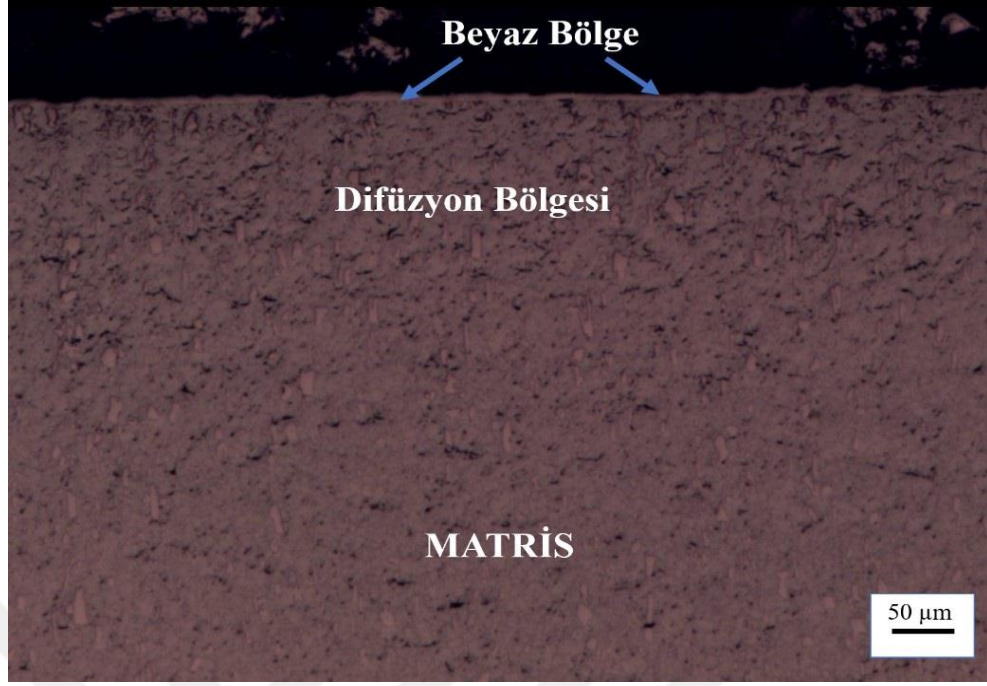


(c)

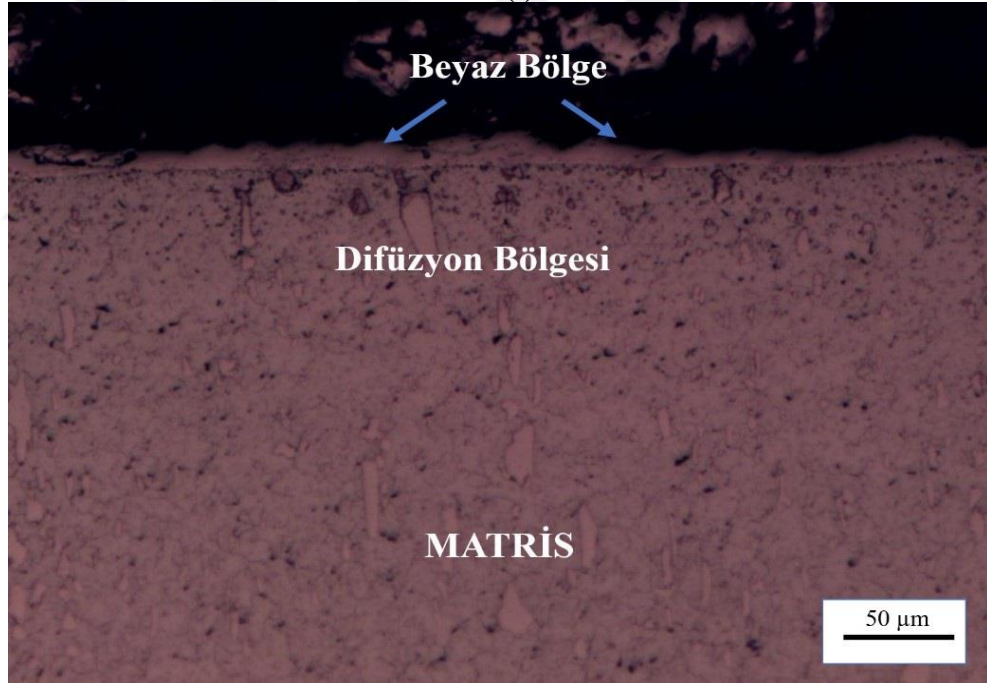
Şekil 5.7. (Devamı).

5.2.3. Nitrülenmiş çelikler

AISI D2 çelik yüzeyinde gaz nitrürleme işlemi sonucu elde edilen tabakaların optik mikroyapı incelemeleri Şekil 5.8.'de gösterilmiştir. Gaz nitrürleme işlemi sonucunda elde edilen kaplama bölgesinin üzerinde beyaz bölgenin (tabaka) oluştuğu görülmüştür. İncelemelerde yapıda beyaz bölgenin yanı sıra difüzyon bölgesinin de oluştuğu belirgin bir şekilde ayırt edilmektedir. Bu sonuç Lee ve arkadaşlarının yüksek karbonlu çelik malzemeye 550 °C sıcaklıkta 3-6 saat süre aralığında uyguladıkları gaz nitrürleme işlemiyle benzerlik göstermektedir [74].

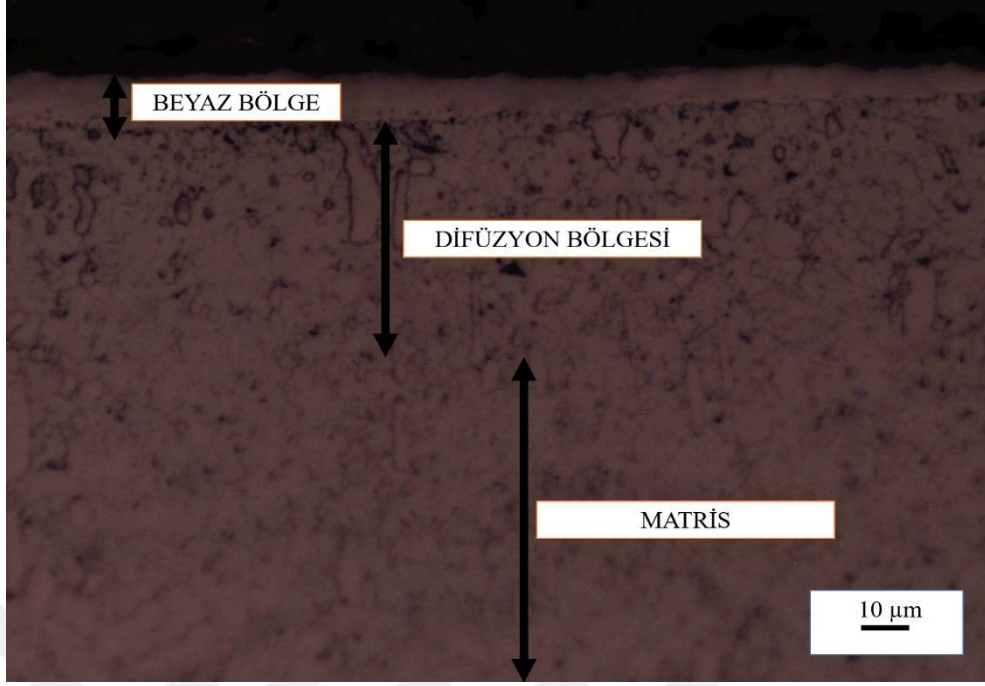


(a)



(b)

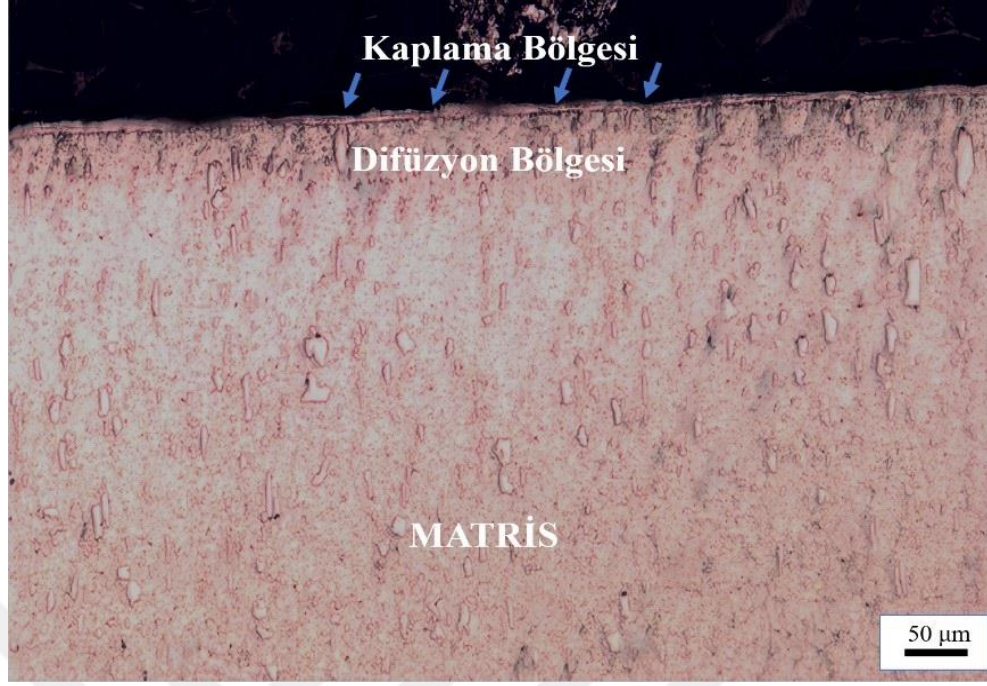
Şekil 5.8. Nitrürleme işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütmelerde optik mikro yapı görüntüleri



(c)
Şekil 5.8. (Devamı).

5.2.4. CrN kaplanmış çelikler

İlk aşamada altlık malzeme yüzeyinde gerçekleştirilen gaz nitrürleme işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile yüzeyde oluşturulan CrN kaplama tabakasının optik mikroyapı incelemeleri Şekil 5.9.'da görülmekte olup tabakanın üniform, düzgün karakterde ve süreklilik gösteren bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç Khalaj ve arkadaşlarının DIN 1.2210 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi 550-700 °C sıcaklıklar arasında ve 1-14 saat süreler zarfında ürettikleri Cr-C-N kaplama işlemiyle benzerlik göstermektedir [65].

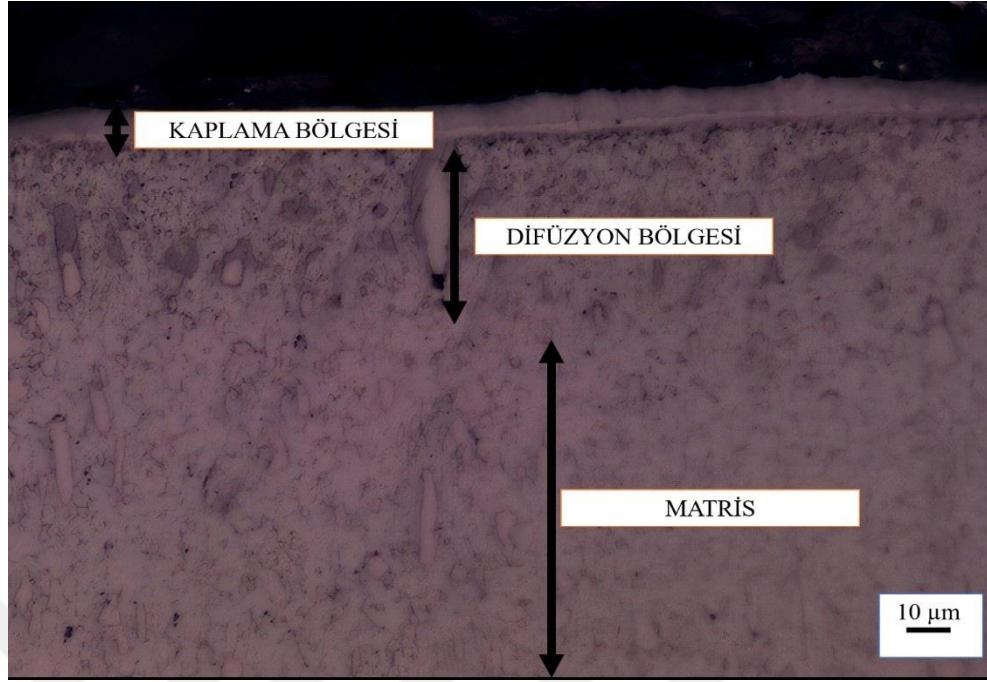


(a)



(b)

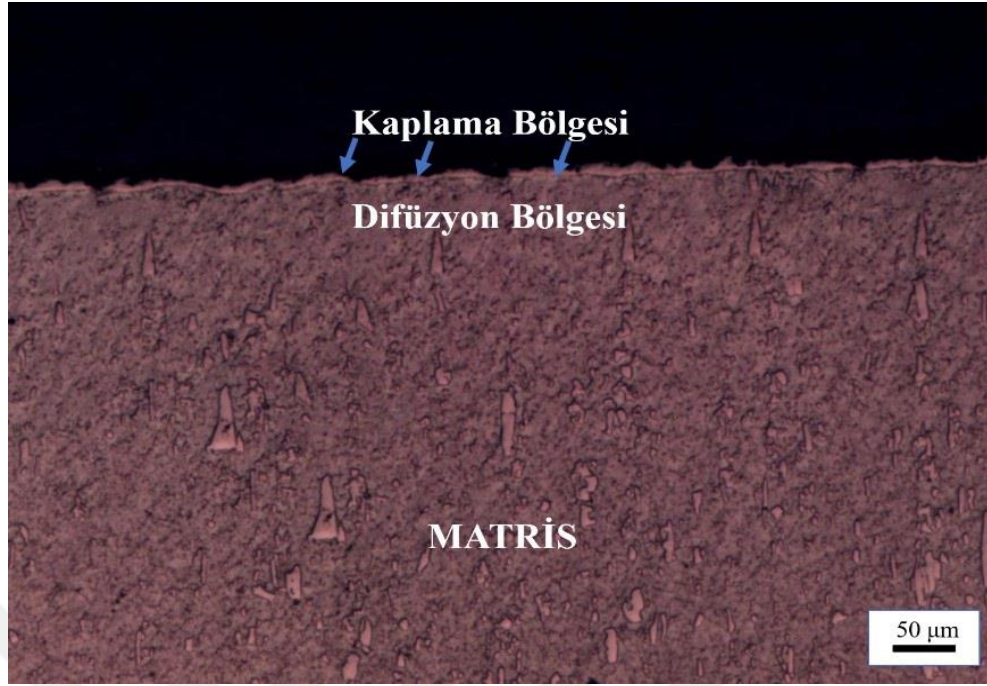
Şekil 5.9. CrN kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütmelerde optik mikro yapı görüntüleri



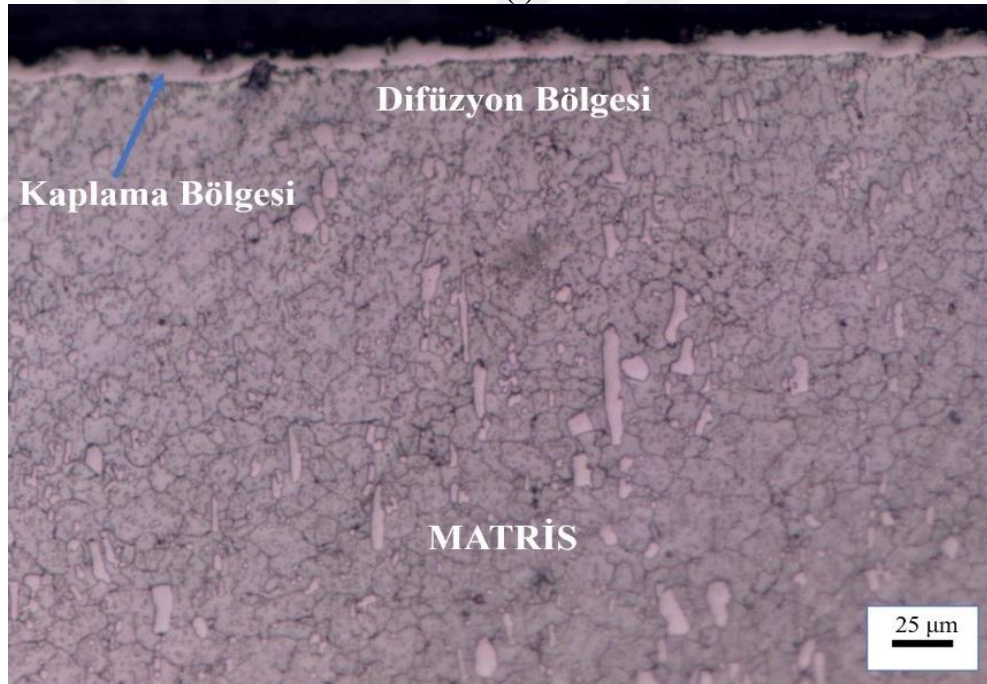
(c)
Şekil 5.9. (Devamı).

5.2.5. CrC kaplanmış çeliklerin mikroyapı incelemeleri

AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrC (Krom-karbür) kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri Şekil 5.10.'da gösterilmiştir. Optik mikroyapı incelemelerinde oluşan CrC kaplama tabakasının altlık malzeme yüzeyinde süreklilik gösteren homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç Zong ve arkadaşlarının AISI 52100 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 850°C'de ve 2-8 saat zaman aralıklarında ürettikleri CrC kaplama işlemiyle benzerlik göstermektedir [74].

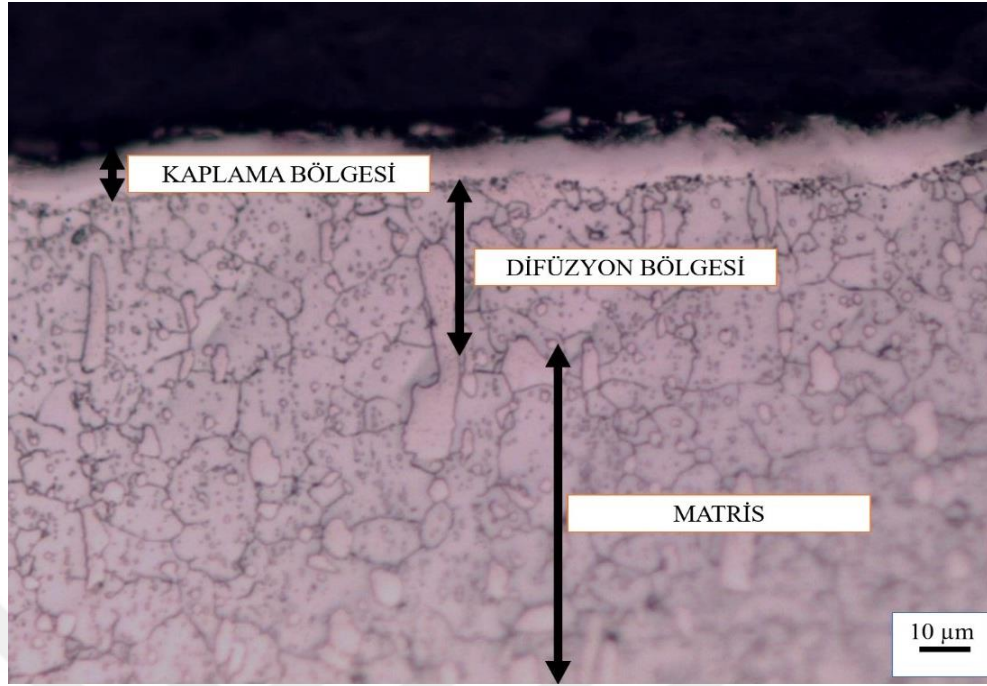


(a)



(b)

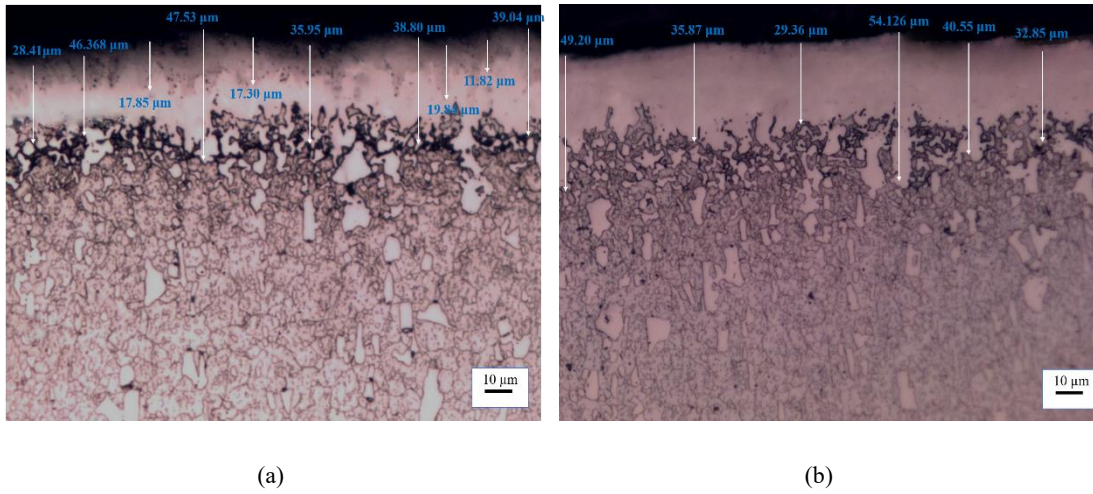
Şekil 5.10. CrC kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının farklı büyütmelerde optik mikro yapı görüntüleri



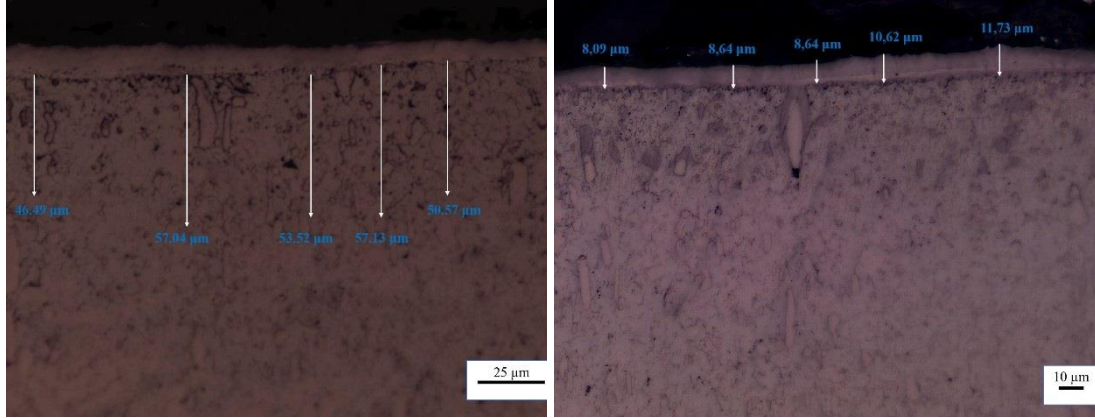
(c)
Şekil 5.10. (Devamı).

5.2.6. Tabaka kalınlığı ölçümleri

AISI D2 çelik yüzeyinde borlama, nitrüleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalarca elde edilen kaplama tabakalarının sürekli ve homojen bir yapı gösterdiği optik mikroskop ve SEM analizleriyle ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen kaplama tabakalarının kalınlık ölçüm yöntemleri Şekil 5.11.'de gösterilmiştir.

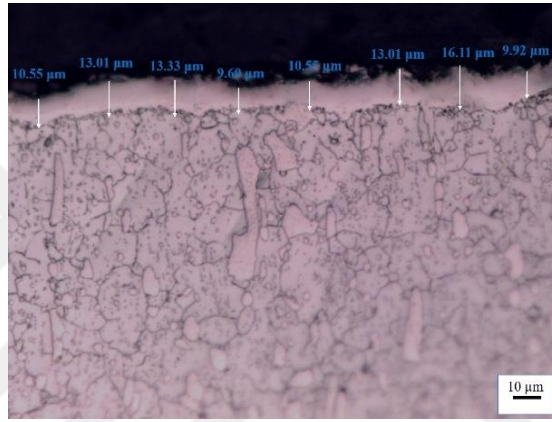


Şekil 5.11. AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulan (a) borlama, (b) CrB kaplama, (c) nitrüleme, (d) CrN kaplama ve (e) CrC kaplama tabaka kalınlıklarının ölçümü örnekleri



(c)

(d)



(e)

Şekil 5.11. (Devamı).

Kaplama tabaka kalınlıkları incelendiğinde AISI D2 çelik yüzeyinde borlama işlemi ile $39,34 \mu\text{m}$, kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Sista ve arkadaşlarının benzer yöntem ile yaptıkları borlama işlemi ile elde ettikleri ortalama $39,96 \mu\text{m}$ 'lik kaplama kalınlığı bu çalışma sonucu ile benzerlik göstermektedir [31]. CrB kaplama sonrası bu çalışmada ortalama $40,32 \mu\text{m}$ kaplama kalınlığı elde edilmiştir bu veri Pan ve arkadaşlarının 5CrNiMo çelik malzeme yüzeyinde ürettikleri CrB kaplamalardan elde ettikleri ortalama $40,54 \mu\text{m}$ 'lik kaplama kalınlığı ile benzerlik göstermektedir [31]. Nitrüleme sonrası bu çalışmada $52,95 \mu\text{m}$ kaplama elde edilmiş olup bu veri Kılinc ve arkadaşlarının AISI D2 çelik malzemeye farklı sürelerde uyguladıkları gaz nitrüleme işlemi ile elde ettikleri kaplama kalınlığı ile büyük benzerlik göstermektedir [59]. CrN kaplama sonrası bu çalışmada $9,54 \mu\text{m}$ kaplama kalınlığı elde edilmiştir bu veri Kılinc ve arkadaşlarının AISI D2 çelik malzemede elde ettikleri $13,2 \mu\text{m}$ 'lik

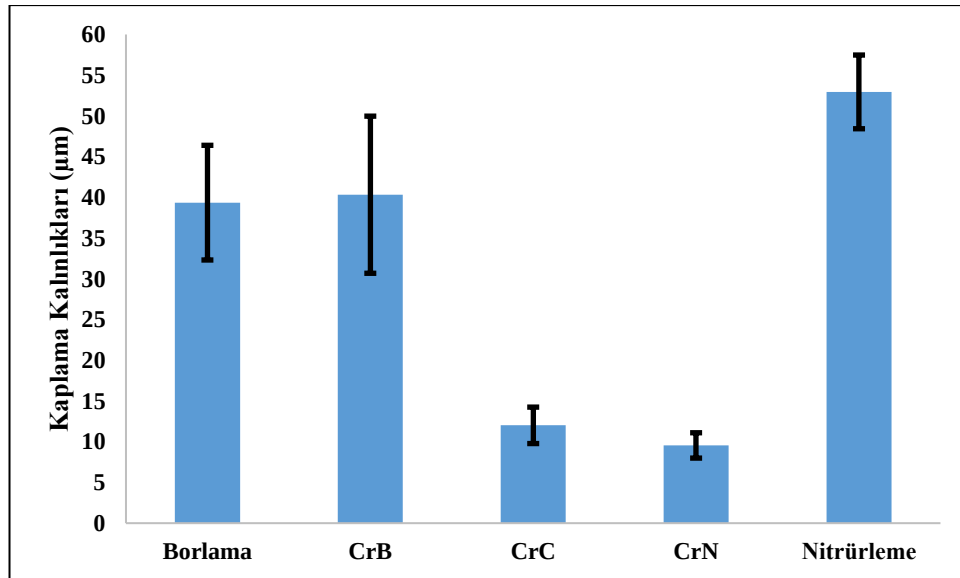
kaplama kalınlığı ile benzerlik göstermektedir [59]. CrC kaplama sonrası bu çalışmada 12,01 μm kaplama kalınlığı elde edilmiş olup bu veri Castillejo ve arkadaşlarının AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 1020 ° C 'de 4 saat sürede elde ettikleri ortalama 13,1 μm 'lik kaplama kalınlığı ile benzerlik göstermektedir [59].

Kaplama tabakalarında yapılan ölçümler neticesinde elde edilen veriler Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1.AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan kaplamaların tabaka kalınlıkları

Kaplama	Tabaka Kalınlığı (μm)
Borlama	39,34
Nitrürleme	52,95
CrC kaplama	12,01
CrN kaplama	9,54
CrB kaplama	40,32

Oluşturulan kaplama tabakalarının kalınlıkları ile yüzeydeki kalınlık değişimleri Şekil 5.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12.AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplamaların tabaka kalınlıkları

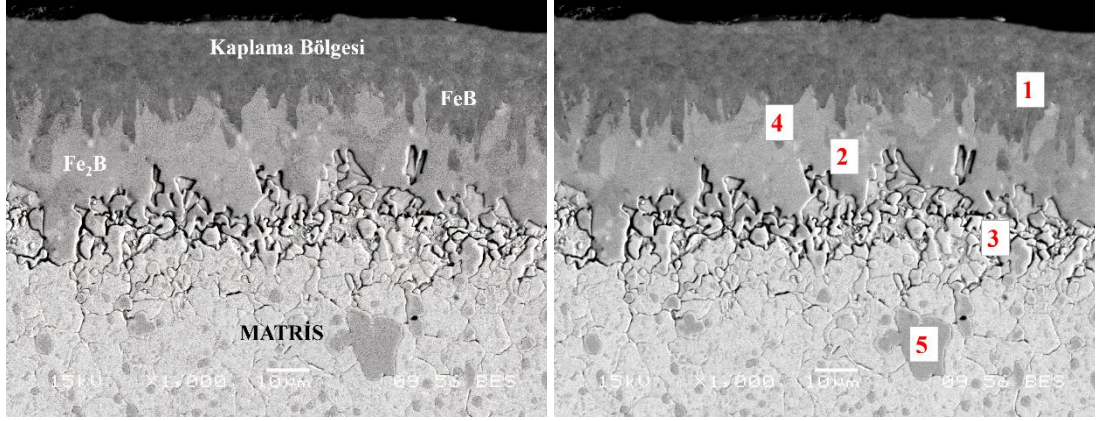
5.3. SEM İncelemeleri ve EDS Analizleri

AISI D2 çelik yüzeyinde borlama, nitrüleme ve TRD yöntemleriyle elde edilen borür, nitrür ve karbür esaslı kaplama tabakalarının taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.13. - 5.18. 'de verilmiştir. Yapılan incelemelerde opti mikroyapı görüntülerine benzer şekilde kaplamaların altlık malzeme yüzeyinde belirli bir düzenle homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Kaplamaların elementel analizleri için taramalı elektron mikroskop cihazına bağlı enerji dağılımı spektrometre (EDS) analizinden yararlanılmıştır.

5.3.1. Borlanmış çelikler

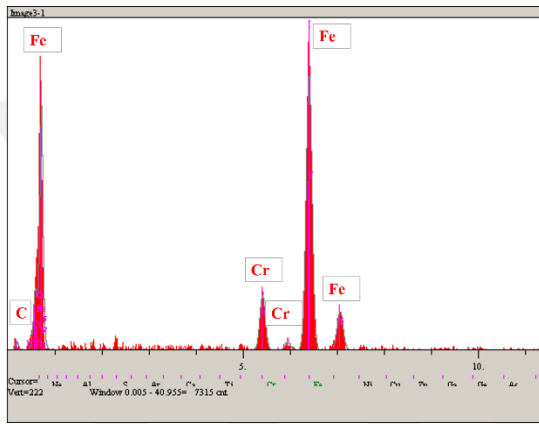
AISI D2 çelik yüzeyinde 1000°C'de 2 saat sürede sıvı borlama işlemi sonucu oluşturulan kaplama tabakasının taramalı elektron mikroskop ve enerji dağılımı spektrometre analizi sonucu elde edilen görüntüler Şekil 5.13.'de gösterilmiştir. Görüntüler literatür çalışmaları ışığında incelendiğinde kaplama tabakasının FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç Topuz ve arkadaşlarının DIN 1.2842 çelik malzemeye 850-1050 °C sıcaklıkta ve 1-4 saat sürelerde kutu borlama yöntemiyle ürettikleri kaplama işlemiyle benzerlik göstermektedir [71].

Taramalı elektron mikroskop analizlerinden elde edilen görüntülerde kaplama tabakasında oluşan FeB fazının Fe₂B faz bölgesinin üzerinde oluştuğu ve çelik malzeme yüzeyinde homojen bir dağılım göstermediği çıkıntılı, tepesel bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Fe₂B faz bölgesi ise çelik malzeme yüzeyinde FeB faz bölgesinin hemen altında homojen bir dağılım göstermektedir. AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde sıvı borlama başarıyla uygulanmış, homojen, sürekli bir kaplama tabakasının altlık malzeme yüzeyinde elde edilmiştir.

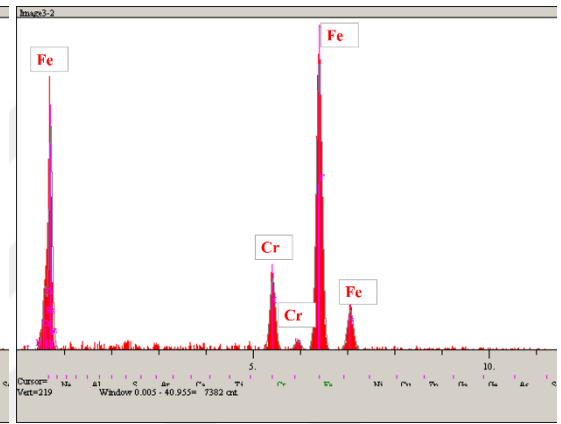


(a)

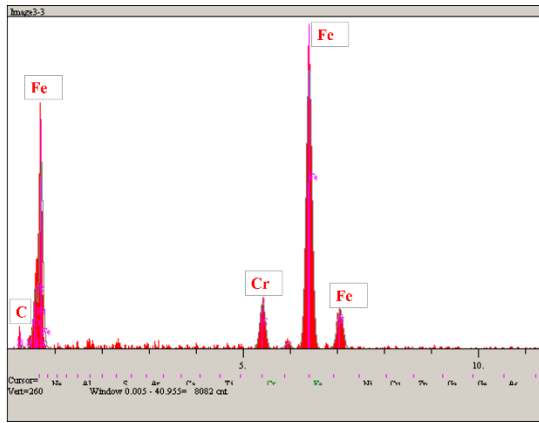
(b)



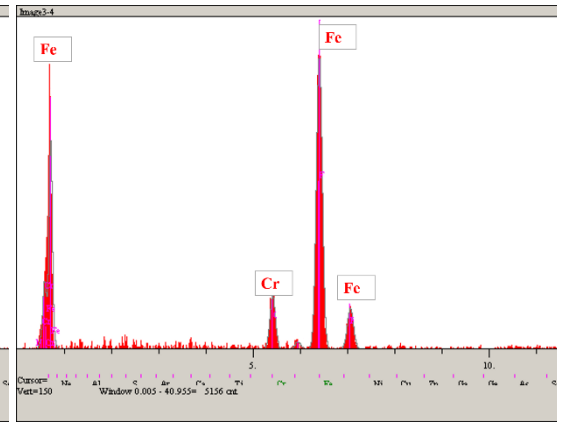
(c)



(d)

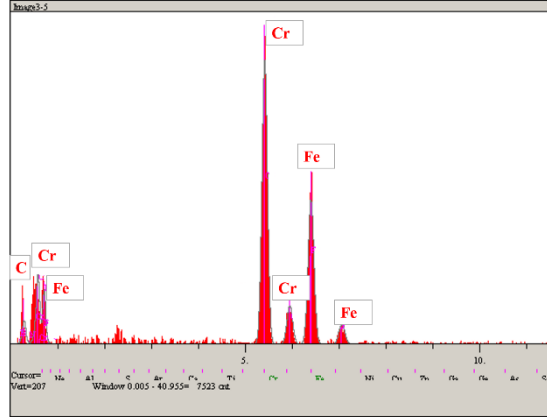


(e)



(f)

Şekil 5.13. Borlama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri

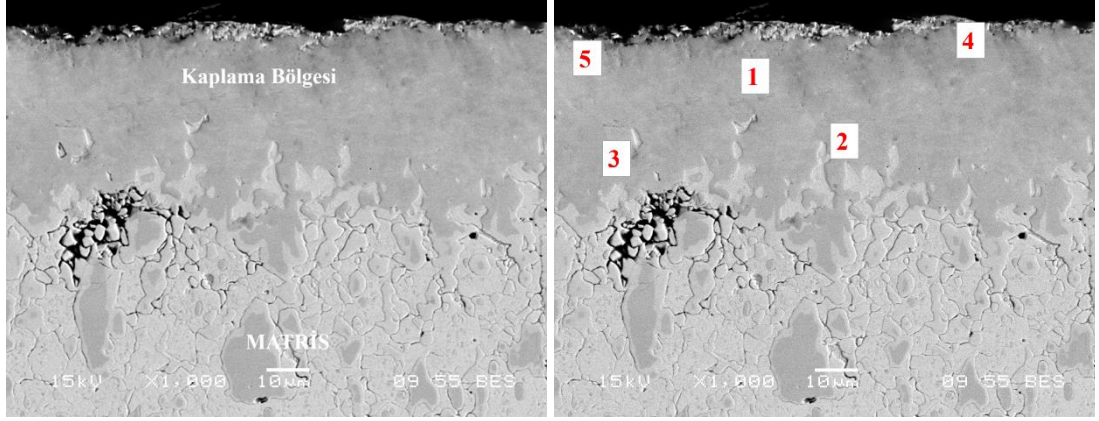


(g)

Şekil 5.13. (Devamı).

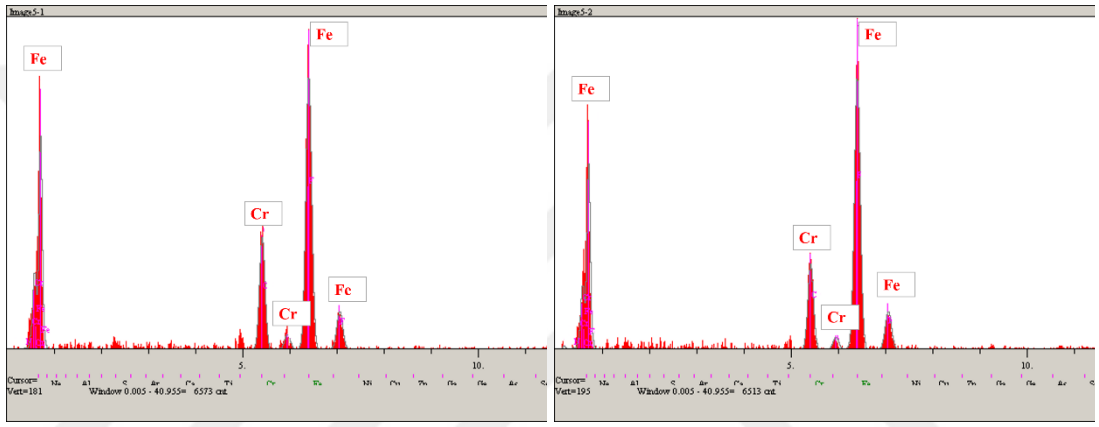
5.3.2. CrB kaplanmış çelikler

Borlama işleminin ardından AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrB (Krom-borür) kaplamalarının taramalı elektron mikroskop ve enerji dağılımı spektrometre analizi sonucu elde edilen görüntüleri Şekil 5.14.'de gösterilmiştir. CrB kaplamaların taramalı elektron mikroskop incelemelerinde kaplama bölgesi ile matris arasında oluşan belirgin bir renk farklılığı sayesinde homojen ve süreklilik gösteren bir kaplama tabakasının elde edildiği anlaşılmaktadır. Kaplama bölgesinin 5 farklı bölgesinden alınan EDS analizlerinde kaplama tabakasında Fe, B ve Cr elementlerinin varlığına rastlanmıştır. Bu sonuç Pan ve arkadaşlarının 5CrNiMo çelik malzeme yüzeyine 900-1000 °C'de ve 0.5-6 saat zaman aralıklarında termo reaktif difüzyon yöntemiyle oluşturdukları CrB kaplama işlemiyle benzerlik göstermektedir [67].



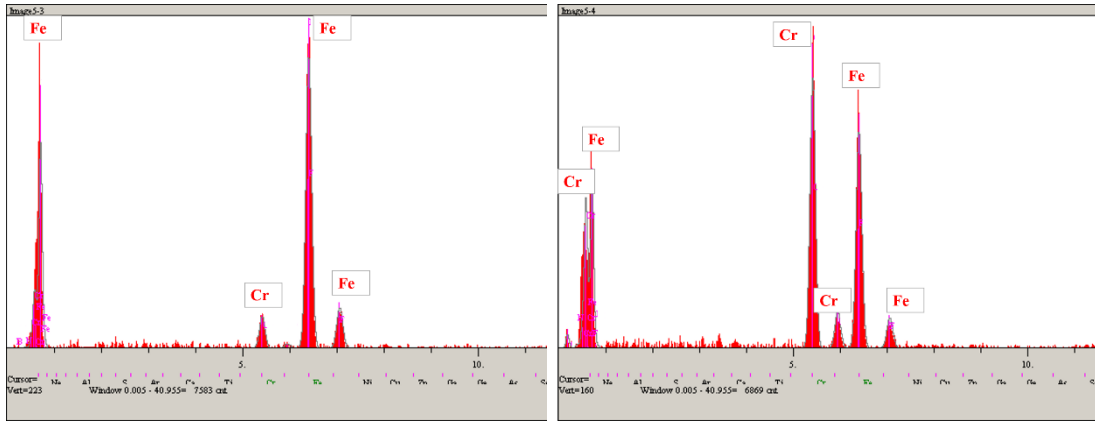
(a)

(b)



(c)

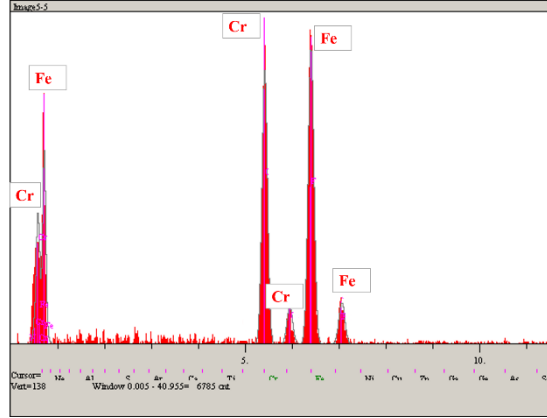
(d)



(e)

(f)

Şekil 5.14. CrB kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c-f) EDS analizleri

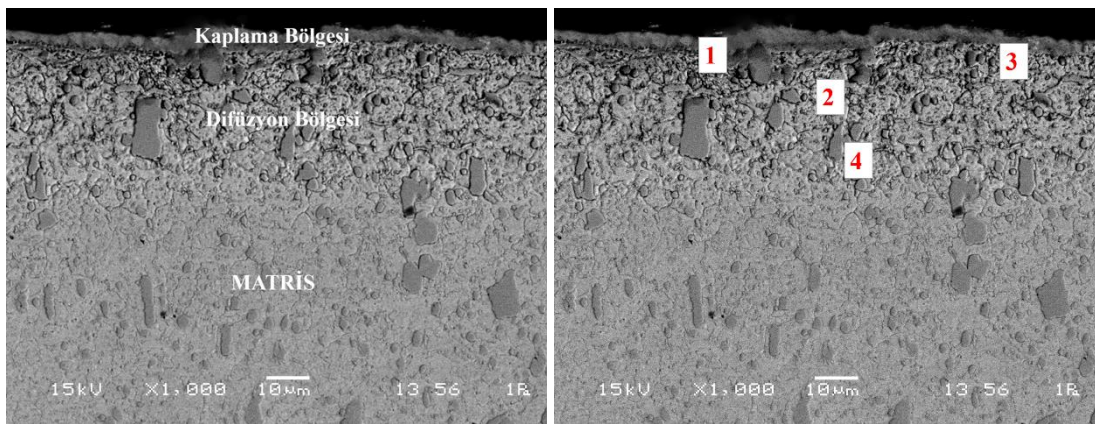


(g)

Şekil 5.14. (Devamı).

5.3.3. Nitrülenmiş çelikler

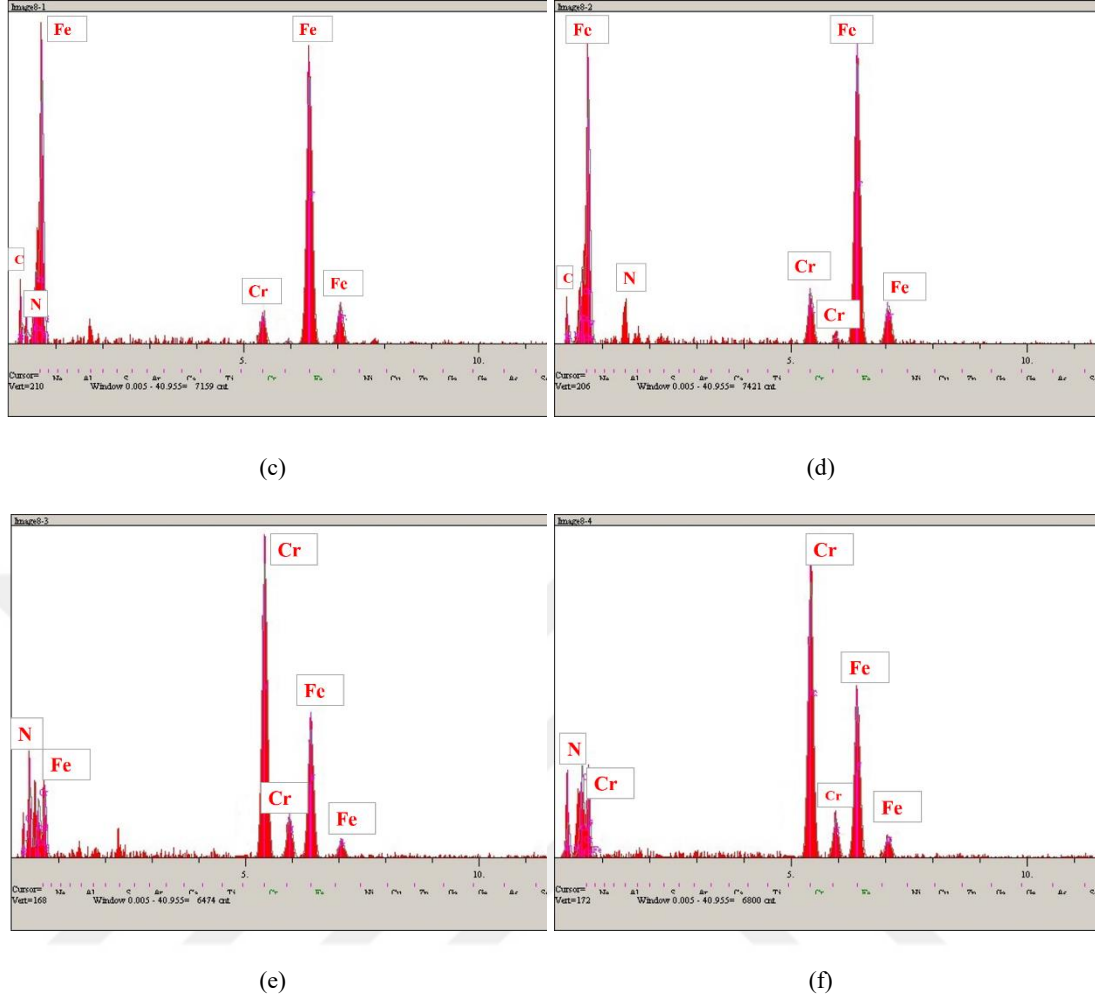
AISI D2 çelik yüzeyinde gaz nitrüleme işlemi ile elde edilen kaplamaların SEM ve EDS analizlerinden elde edilen görüntüleri Şekil 5.15.'de gösterilmiştir. Yapılan incelemelerde nitrür tabakasının altlık malzeme yüzeyinde homojen ve sürekli bir biçimde dağıldığı anlaşılmaktadır. EDS analizleri neticesinde ise kaplama tabakasında Fe, C, N fazlarının varlığına rastlanmıştır. Bu sonuç Biesuz ve arkadaşlarının AISI 4140 çelik malzemeye uyguladıkları gaz nitrüleme işlemiyle benzerlik göstermektedir [75].



(a)

(b)

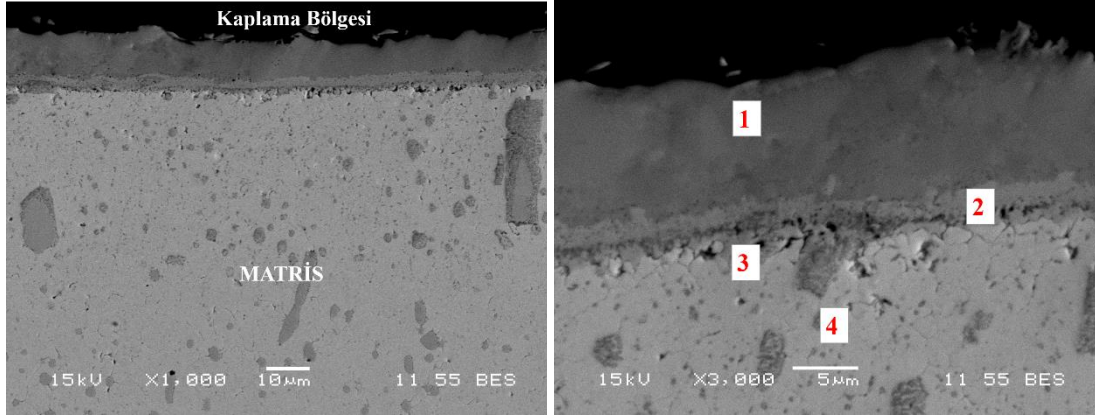
Şekil 5.15. Nitrüleme işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri



Şekil 5.15. (Devamı).

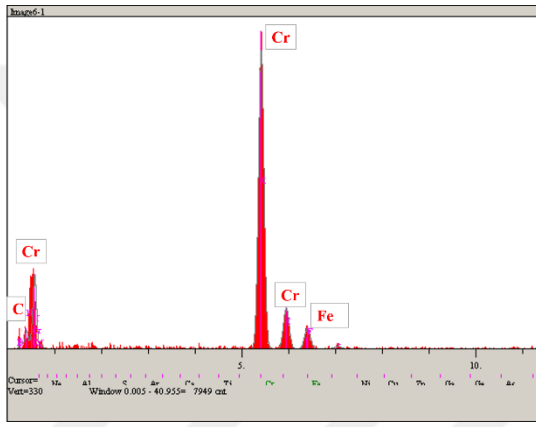
5.3.4. CrN kaplanmış çelikler

Nitrüleme işleminin ardından AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrN (Krom-nitrür) kaplamaların SEM ve EDS analizlerinden elde edilen görüntüleri Şekil 5.16.'da gösterilmiştir. AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan CrN kaplamaların SEM analizlerinde 2 katmanlı bir kaplama tabakasının olduğu görülmüştür. Kaplama tabakasının EDS analizlerinde ise Cr, C ve Fe elementlerinin varlığına rastlanmıştır. Bu sonuç Islak ve arkadaşlarının supap çeliği yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile ürettikleri kompleks nitrür esaslı kaplamalar ile benzerlik göstermektedir [62].

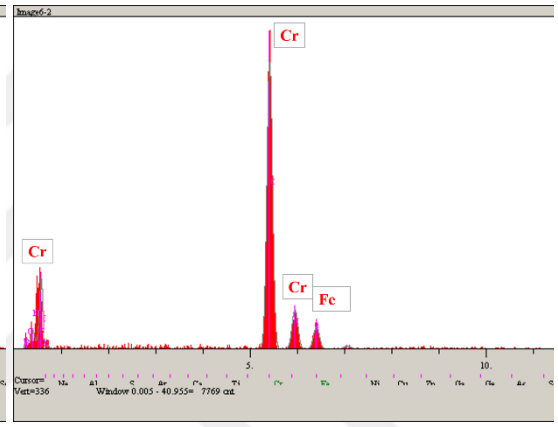


(a)

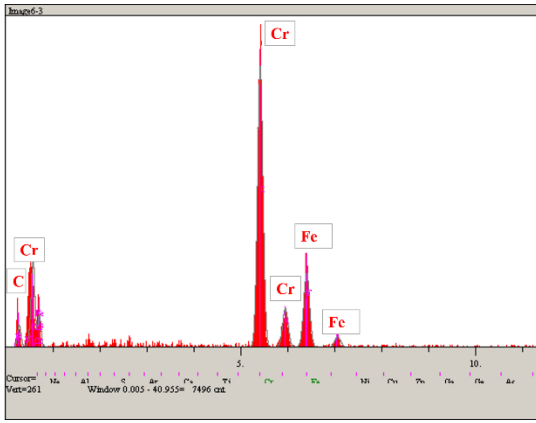
(b)



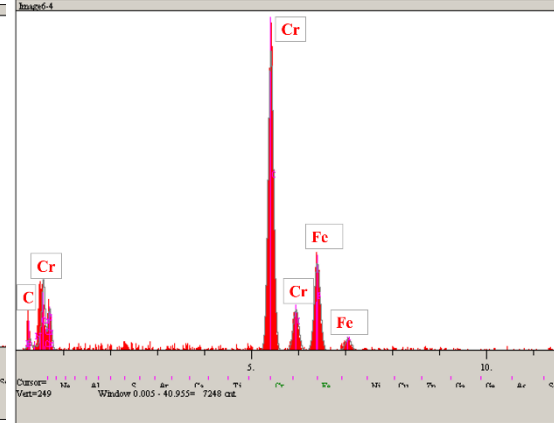
(c)



(d)



(e)

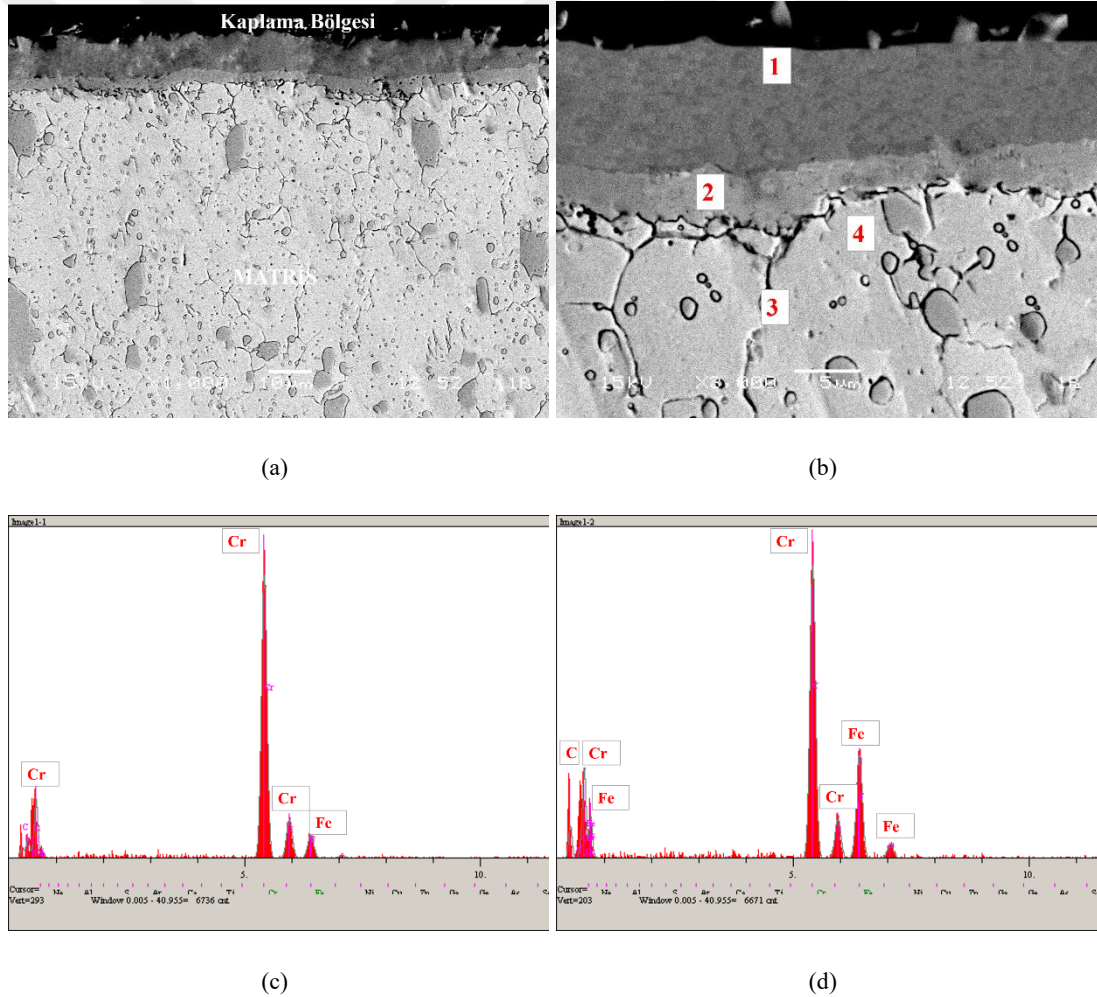


(f)

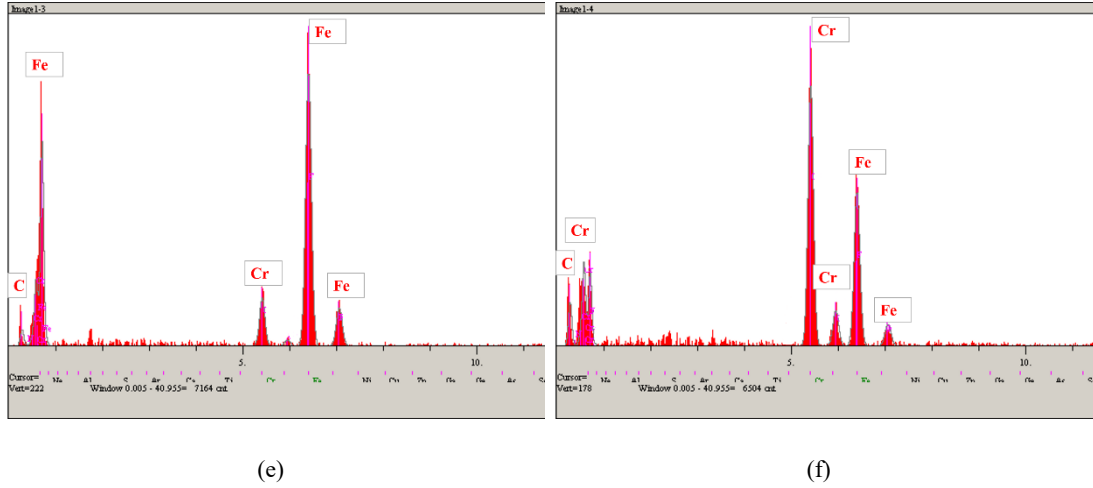
Şekil 5.16. CrN kaplama işlemi sonrasında çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri

5.3.5. CrC kaplanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrC (Krom-karbür) kaplamalarının SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.17.'de gösterilmiştir. CrC kaplamaların SEM analizlerinde 2 katmandan oluşan homojen ve süreklilik gösteren bir kaplama tabakasının varlığı söz konusudur. Kaplama tabakasının farklı bölgelerden alınan EDS analizlerinde ise Cr, C ve Fe elementlerinin varlığına rastlanmıştır. Bu sonuç Günen ve arkadaşlarının GGG-80 çeliği yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile 900 ve 1000 ° C'de 1 saat sürede ürettikleri CrC kaplamalar ile benzerlik göstermektedir [58].



Şekil 5.17. AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan CrC kaplama tabakasının (a, b) SEM görüntüleri, (c- f) EDS analizleri



Şekil 5.17. (Devamı).

5.4. Sertlik Sonuçları

AISI D2 çeliği ile çelik yüzeyinde borlama, nitrüleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalar neticesinde oluşturulan kaplamaların sertlik analizleri vickers indentasyon tekniği yardımıyla belirlenmiştir. Kaplama işlemlerinde altlık malzeme olarak kullanılan AISI D2 çeliğinin sertliği $530 \pm 10 \text{ HV}_{(0,01)}$ 'dir. AISI D2 çeliğine ait numunelerin $530 \pm 10 \text{ HV}_{(0,01)}$ olarak ölçülen sertlik değerleri gaz nitrüleme işleminden sonra sertlik değeri $900 \pm 50.58 \text{ HV}_{(0,01)}$ ' yükselmiştir. Nitrüleme işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrN kaplanmış numunelerin sertlik değeri $1650 \text{ HV} \pm 41.70_{(0,01)}$ 'dir. Bu veriler Kılınc ve arkadaşlarının, AISI D2 çelik malzemede gaz nitrüleme yöntemi ile elde ettikleri $920 \pm 20 \text{ HV}_{(0,01)}$ kaplama sertliği ile Conci ve arkadaşlarının AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde oluşturdukları CrN kaplamaların ortalama 1350 HV sertlik değerleri ile büyük benzerlikler göstermektedir [59, 72].

Borlama işlemi neticesinde sertlik değeri $1683 \pm 120 \text{ HV}_{(0,01)}$, borlama işleminin ardından termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrB kaplanmış numunelerin sertlik değeri ise $1770 \pm 59.36 \text{ HV}_{(0,01)}$ 'dir. Bu veriler Topuz ve arkadaşlarının, borlama yöntemi ile elde ettikleri $1819 \text{ HV}_{(0,1)}$ kaplama sertliği ile Zong ve arkadaşlarının çelik malzeme yüzeyinde oluşturdukları CrB kaplamalara ait ortalama 1850 HV sertlik değerleri ile büyük benzerlikler göstermektedir [71, 82].

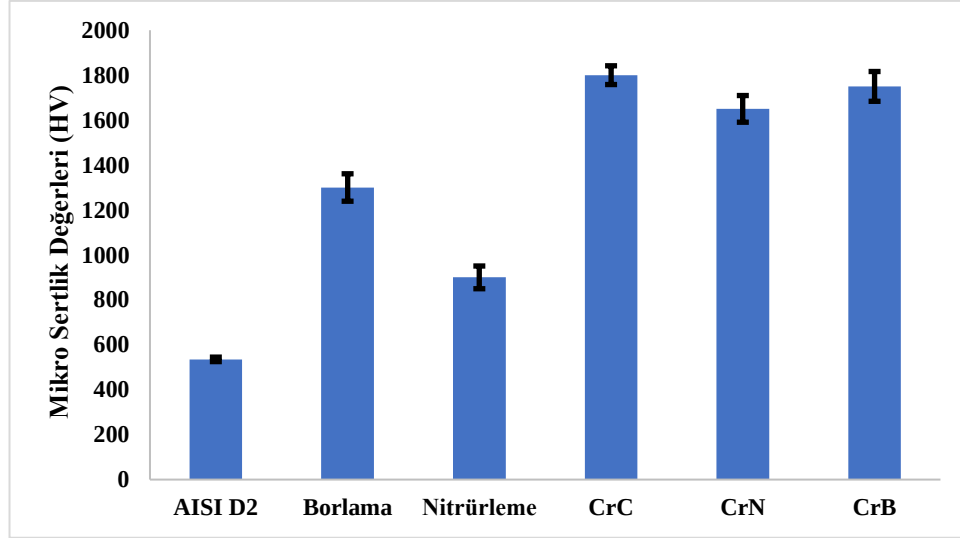
Termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrC kaplanmış numunelerin sertlik değeri $1800 \pm 66.33 \text{ HV}_{(0,01)}$ 'dir. Bu veri Sen'in AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile ürettiği CrC kaplamada elde ettiği $1850 \pm 35 \text{ HV}$ kaplama sertliği ile benzerlik göstermektedir [63].

Gerçekleştirilen testler sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.2.'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalar ile AISI D2 çelik malzemenin sertliği önemli ölçüde artmıştır. Termo reaktif difüzyon yöntemi ile AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan CrC kaplamaların sertlik değerlerinin ise en yüksek değere sahip olduğu anlaşılmaktadır. CrC kaplama sertlik değerleri açısından en verimli kaplama olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.2.AISI D2 çeliği ile oluşturulan kaplamaların mikro sertlik değerleri

Malzeme	Mikro Sertlik Değeri ($\text{HV}_{(0,01)}$)
AISI D2 çeliği	530 ± 10
Borlanmış AISI D2 çeliği	1683 ± 120
Nitrürlenmiş AISI D2 çeliği	$900 \pm 50,58$
Krom-nitrür kaplanmış AISI D2 çeliği	$1650 \pm 41,70$
Krom-borür kaplanmış AISI D2 çeliği	$1770 \pm 59,36$
Krom-karbür kaplanmış AISI D2 çeliği	$1800 \pm 66,33$

AISI D2 çelik yüzeyinde borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplamalar neticesinde elde edilen kaplamaların ortalama sertlik değişimleri Şekil 5.18.'de gösterilmiştir.



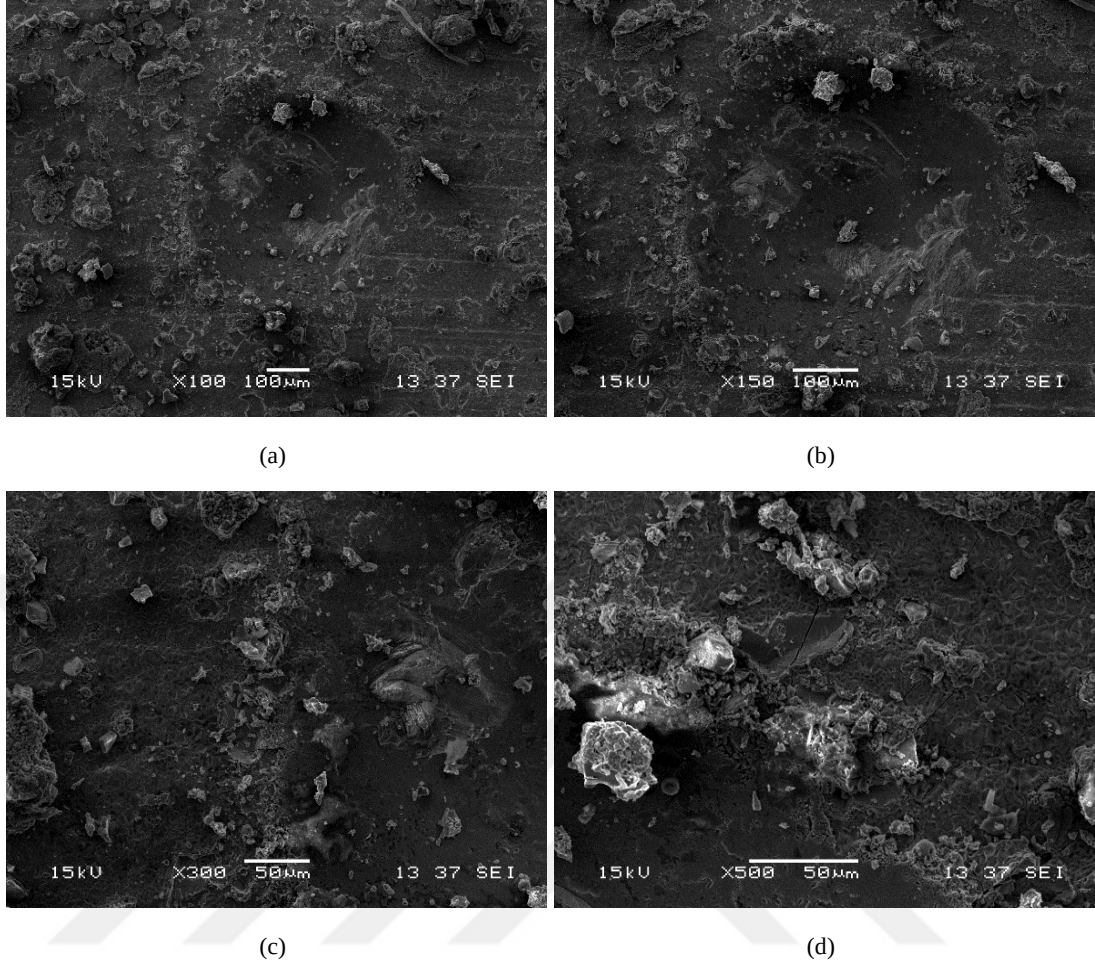
Şekil 5.18. AISI D2 takım çeliği ve yüzeyinde oluşturulan kaplamalar neticesinde elde edilen ortalama sertlik değerleri

5.5. Kaplama Tabakalarının Adezyon Davranışları

Termo reaktif difüzyon yöntemi başta olmak üzere kaplama numunelerinde kaplama tabakalarının altlık malzeme yüzeyi ile birbirine iyi bağlanması ve adezyon dayanımının yüksek olması çok önemlidir. Adezyon dayanımının kötü olması sonucunda kaplama tabakalarında dökülmeler meydana gelerek istenilen özelliklerin belli veya bazı bölgelerde yansıtılamamasına neden olmaktadır. Termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrB, CrC, CrN esaslı kaplamaların adezyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 5.19. - 5.22. arasında gösterilmiştir.

5.5.1. CrB kaplanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyine borlama işlemi yapıldıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrB kaplanmış numunelerin adezyon davranışları 120° konik açığa sahip uç ile 187,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası CrB kaplama numunesinin yüzeyinde oluşan izin görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu sonrası oluşan görüntüler Şekil 5.19.'da gösterilmiştir.



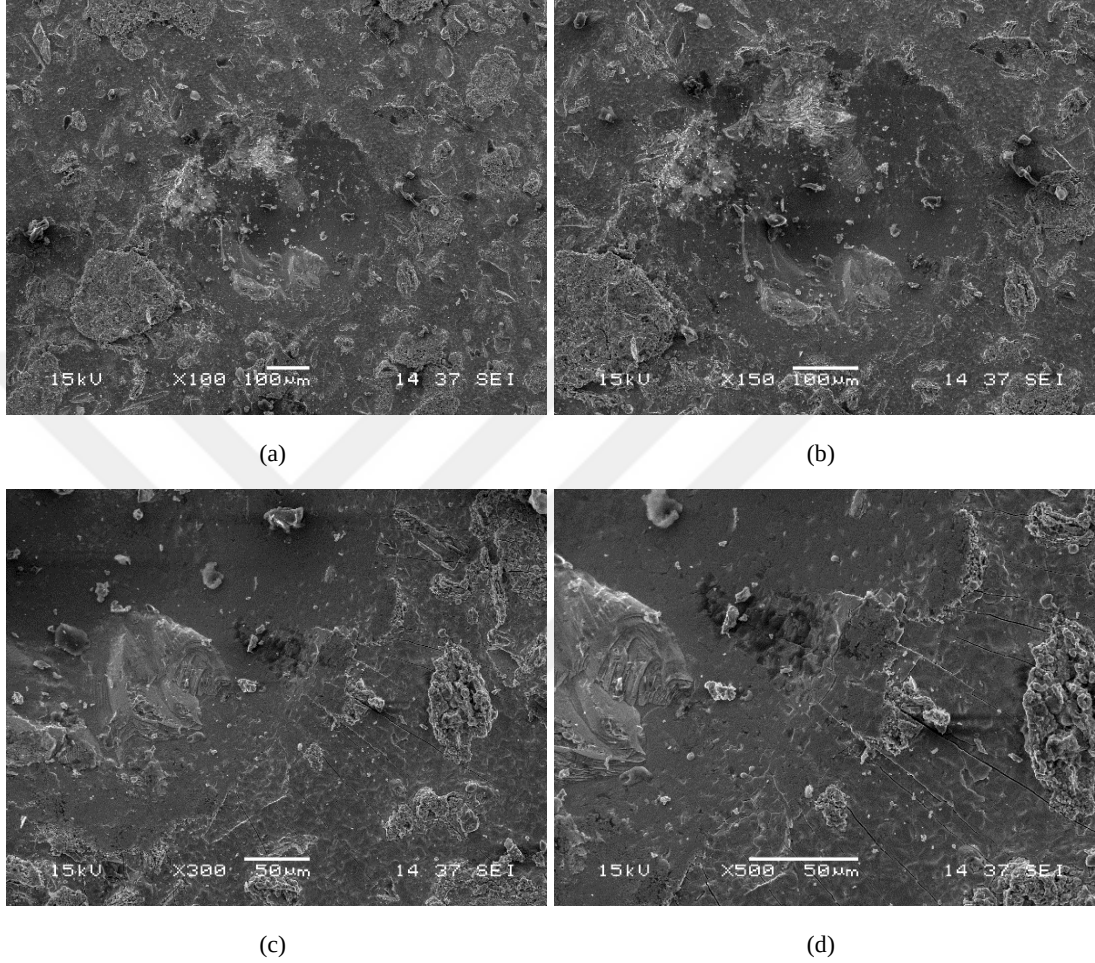
Şekil 5.19. CrB kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüsü

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sonucunda elde edilen görüntüler de CrB kaplamada oluşan çatlağın, oluşturulan iz boyunca yanal tarzda ilerlediği anlaşılmaktadır. CrB kaplamada izin oluşturduğu yanal tarzda ilerleyen bu çatlaklar HF1 kalitesindedir. HF1 kalitesine sahip olan bu çatlaklar CrB kaplama tabakasının altlık malzeme yüzeyine homojen ve sürekli bir şekilde yayıldığına kanıttır. Homojen ve sürekli dağılım gösteren kaplama tabakası AISI D2 çeliğini adezyona karşı dayanıklı hale getirmiştir.

5.5.2. CrN kaplanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyine nitrürleme işlemi yapıldıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrN kaplanmış numunelerin adezyon davranışları 120° konik açığa sahip uç ile 187,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası CrN kaplama

numunesinin yüzeyinde oluşan izin görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu sonrası oluşan görüntüler Şekil 5.20.'de gösterilmiştir.

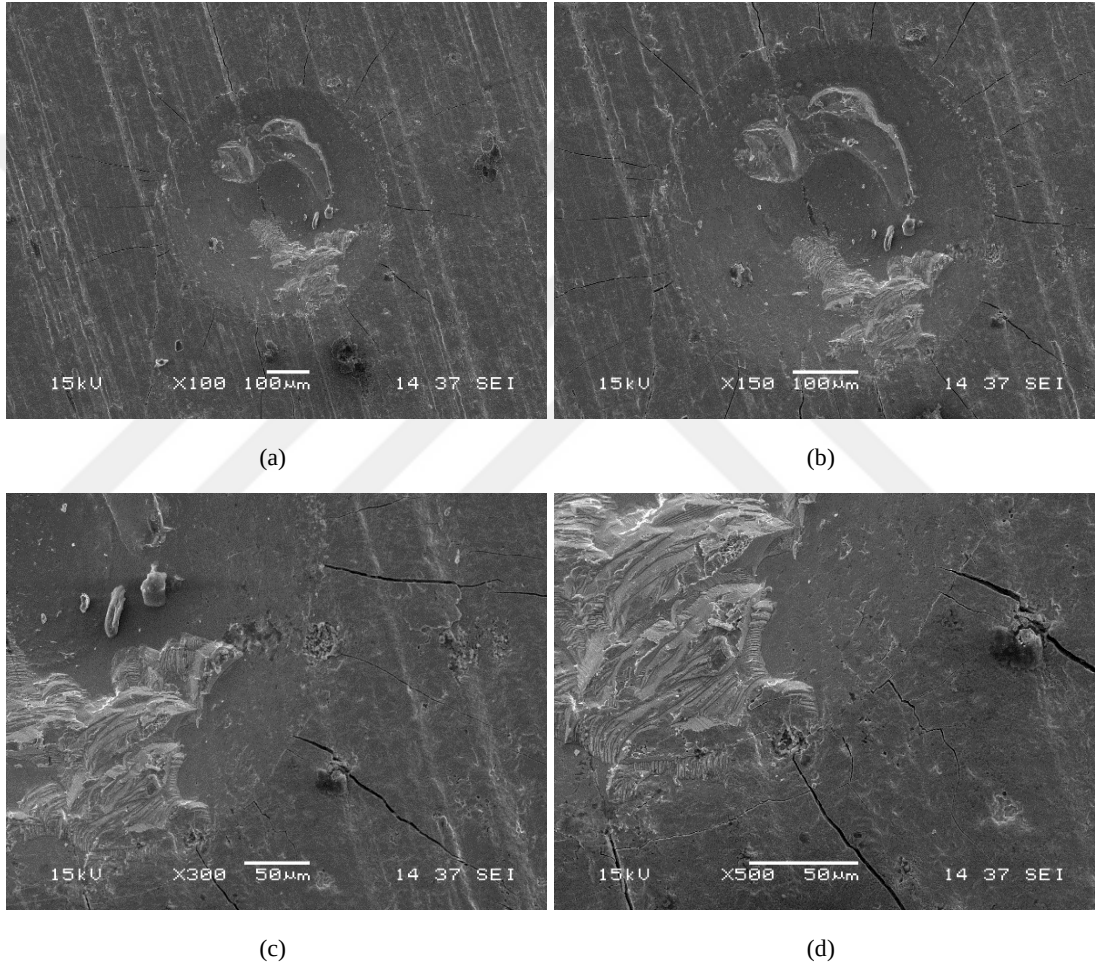


Şekil 5.20.CrN kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlakın SEM görüntüsü

CrB kaplamalara benzer şekilde SEM incelemelerinde CrN kaplamanın mikroyapısında oluşan çatlakın, oluşturulan iz boyunca yanal tarzda ilerlediği anlaşılmaktadır. CrN kaplamada da izin oluşturduğu yanal tarzda ilerleyen bu çatlaklar HF1 kalitesindedir. HF1 kalitesine sahip bu çatlaklar nitrürleme sonrası AISI D2 çeliğinin termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrN kaplama tabakasının altlık malzeme yüzeyine homojen ve sürekli bir şekilde yayıldığına kanıttır. Homojen ve sürekli dağılım gösteren kaplama tabakası AISI D2 çeliğini adezyona karşı dayanıklı hale getirmiştir.

5.5.3. CrC kaplanmış çelikler

AISI D2 çelik yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrC kaplamaların adezyon davranışları 120° konik açığa sahip uç ile 187,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası CrC kaplama numunesinin yüzeyinde oluşan izin görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu sonrası oluşan görüntüler Şekil 5.21.'de gösterilmiştir.



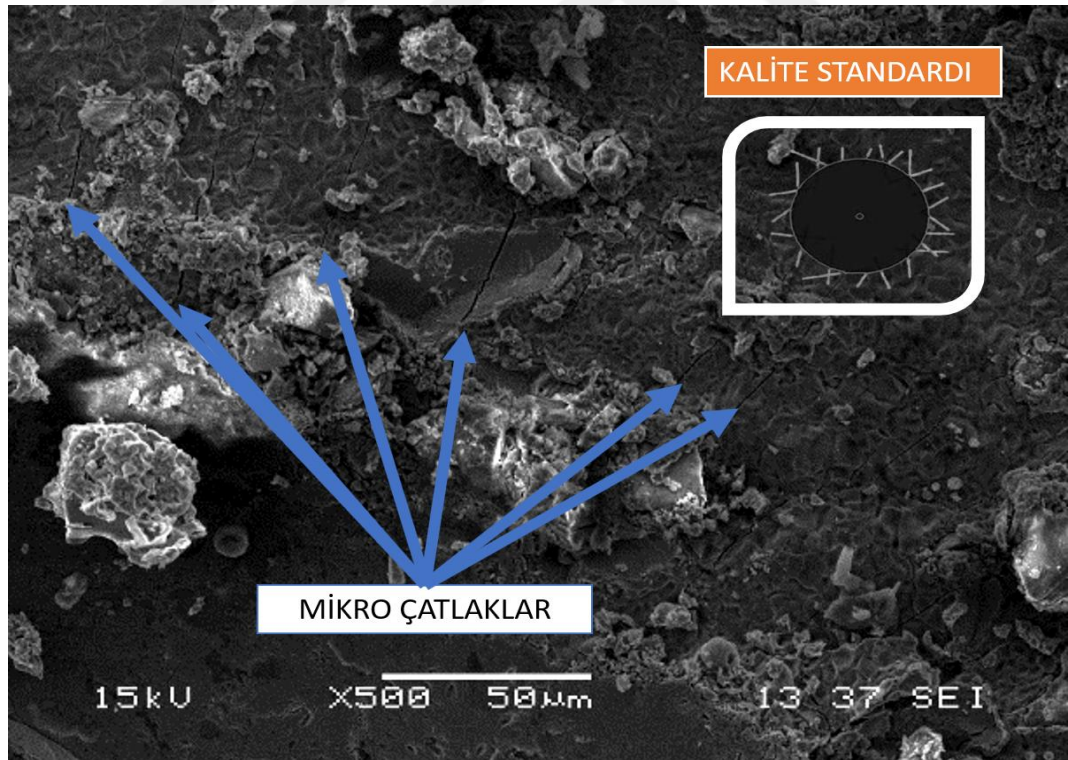
Şekil 5.21.CrC kaplanmış numunenin Rockwell-C adezyon testi sonucu oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüsü

Şekilde verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde CrC kaplamada oluşan çatlak, oluşturulan iz boyunca yanal tarzda ilerleyerek radyal çatlakların oluşmadığı anlaşılmaktadır. CrC kaplamada izin oluşturduğu yanal tarzda ilerleyen bu çatlaklar HF1 kalitesindedir. HF1 kalitesine sahip olan bu çatlaklar AISI D2 çelik yüzeyinde TRD yöntemi ile oluşturulan CrC kaplama tabakasının altlık malzeme yüzeyine

homojen, sürekli ve sıkı sıkıya bağlı bir şekilde yayılarak kaplamada çekme kalıntı gerilmelerinin oluşmadığının kanıtıdır. Homojen ve sürekli dağılım gösteren kaplama tabakası AISI D2 çeliğini adezyona karşı dayanıklı hale getirmiştir.

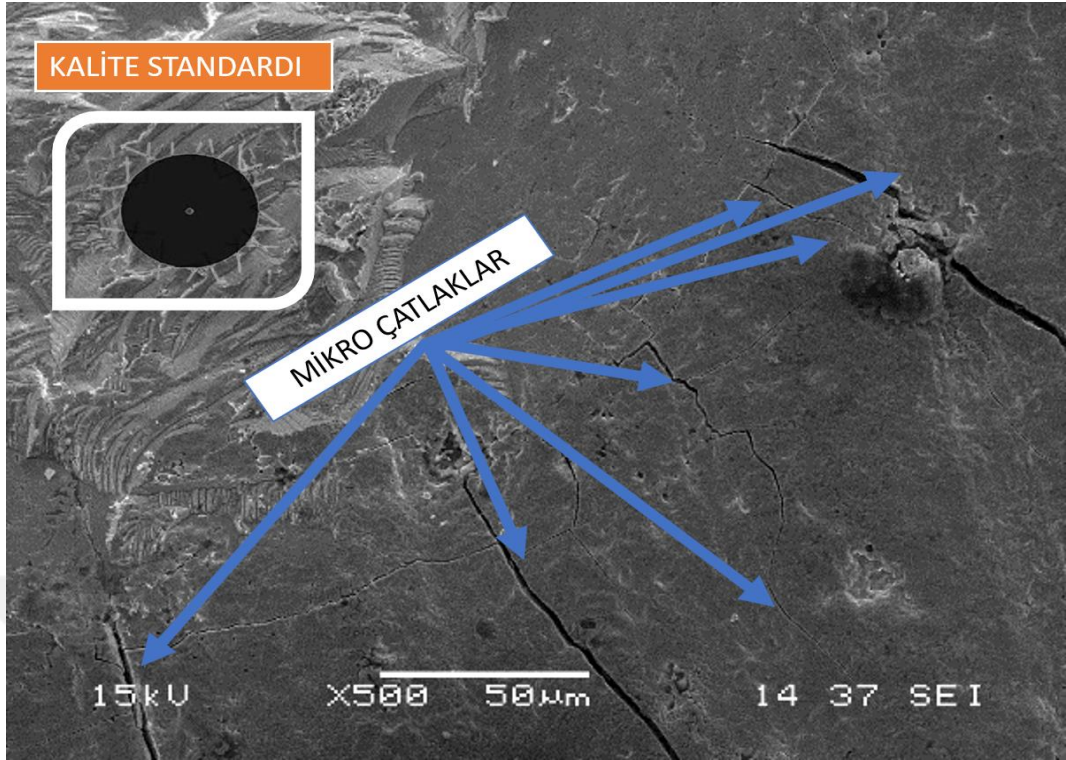
5.5.4. Hasar tiplerinin değerlendirilmesi

AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan CrC, CrN ve CrB kaplamaların adezyon testleri sonucu elde edilen iz çatlağı ve kalite standart benzerliği Şekil 5.22.'de gösterilmiştir. Oluşturulan kaplamaların tamamında HF1 kalitesi elde edilmiştir. Bu kalite göstergesi kaplama tabakalarının homojen dağılım göstererek altlık malzeme yüzeyine biriktiği anlamına gelmektedir. Kaplama tabakasında yanal boşluklar boyunca ilerlemiş kaplama tabakaları radyal çatlak ilerlemesine izin vermemiştir. Bütün kaplama tabakalarının adezyon dayanımı yüksektir.

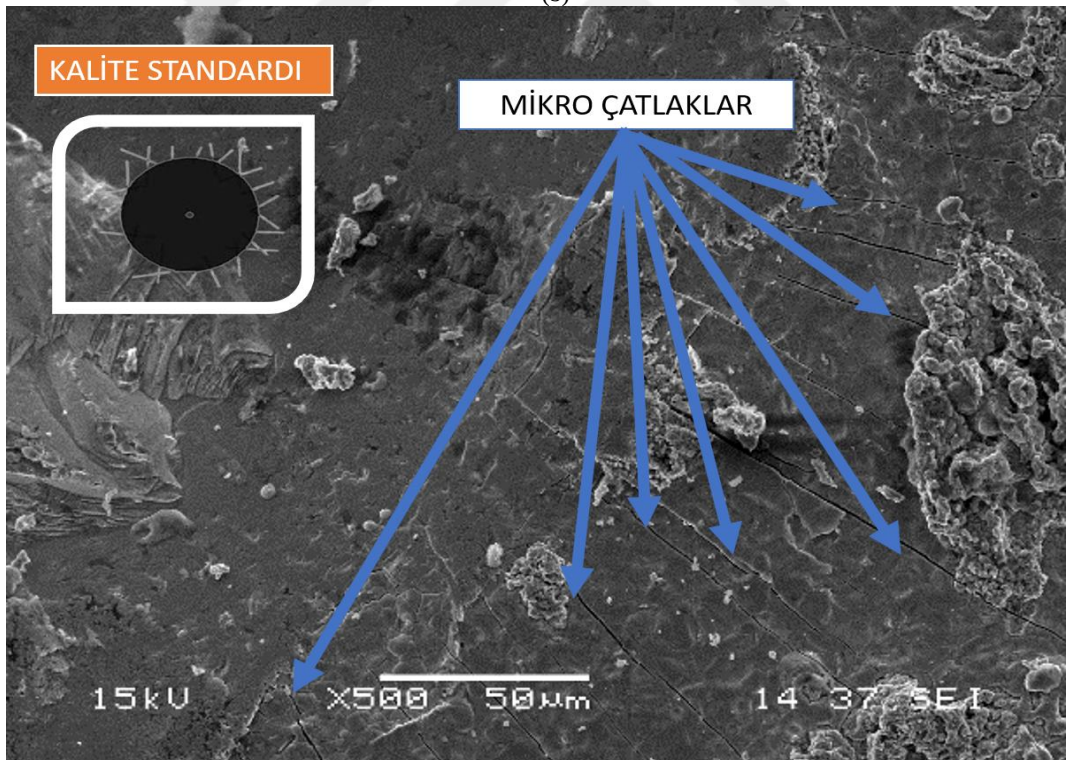


(a)

Şekil 5.22.Hasar tipi ve Rockwell-C adezyon testi sonucu (a) CrB, (b) CrC ve (c) CrN kaplama tabakalarında oluşan iz ve çatlağın SEM görüntüleri



(b)



(c)

Şekil 5.22. (Devamı).

5.6. Kaplamaların Korozyon Davranışları

Korozyon deneyleri oda sıcaklığında Gamry marka potansiyostat/galvanostat cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan testlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da grafit kullanılmıştır. AISI D2 çelik malzeme ile AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplanmış numunelerin 0.284 cm² 'lik alanı simule edilmiş vücut sıvısı ortamında oda sıcaklığında korozyona maruz bırakılmıştır. Akım potansiyel eğrilerini elde etmek için (-0,5), (+1,5) V aralığında 2mV/sn. tarama hızında çalışılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrilerinden potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri elde edilmiştir.

Simule edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri esnasında aşağıdaki muhtemel reaksiyonlar gerçekleşmektedir [81, - 83].



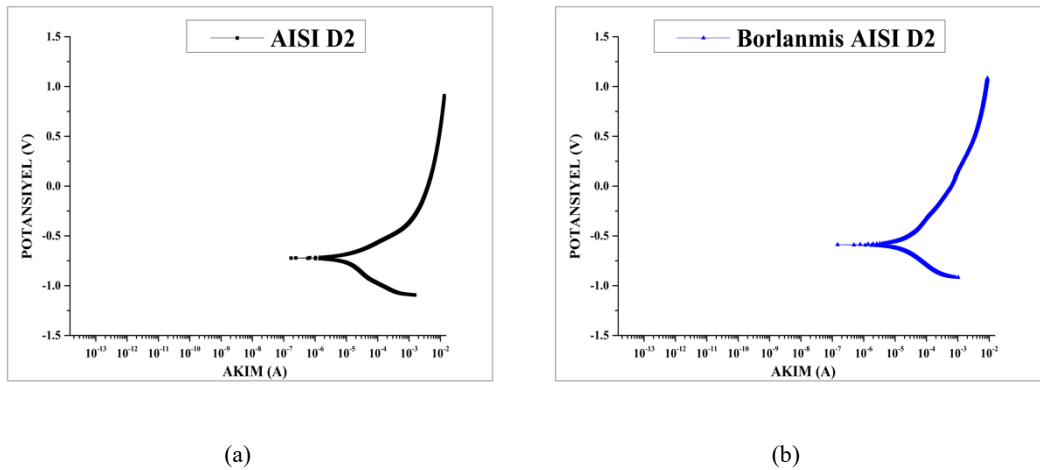
Borlama, nitrürleme, CrN, CrC ve CrB kaplama işlemlerine tabi tutulmuş ve işlem görmemiş AISI D2 çeliklerinin korozyon davranışı alternatif akım empedans metoduyla da incelenmiştir. Deneyler 0,01 Hz ile 100000 Hz frekans aralıklarında 20 mV genlik kullanılarak yapılmıştır. Alternatif akım empedans yönteminde

numunelerin 0.284 cm^2 'lık alanı simule edilmiş vücut sıvısı ortamında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Nyquist eğrileri şeklinde gözükmiştir. Nyquist eğrilerinde yüksek empedans değerleri oluşan kubbe (yarım daire) çapıyla doğru orantılıdır. Eğer Nyquist eğrilerinde geniş kubbe çapı elde edilirse bu veri malzemenin korozyona karşı gösterdiği direncin daha iyi olduğuna işaretir [81, 83].

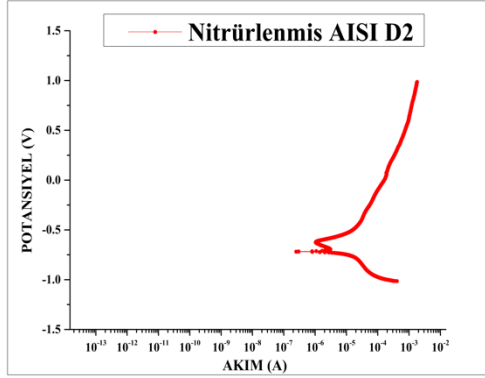
Korozyon testlerinin tamamlanmasının ardından işlem görmemiş ve kaplama işlemleri uygulanmış çelik numunelerin korozyona maruz kaldıkları bölgelerin SEM incelemeleri ile EDS analizleri yapılarak malzemelerin korozyon davranışları ve korozyon ürünleri incelenmiştir.

5.6.1. Tafel incelemeleri

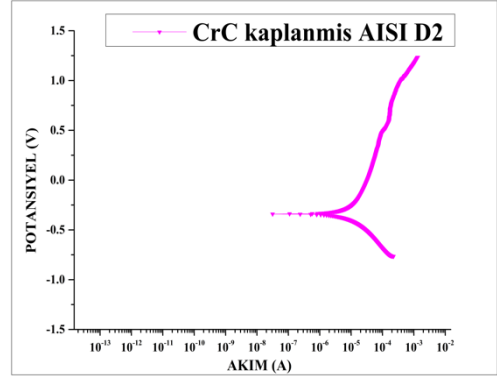
Korozyona maruz bırakılan metalde anodik reaksiyonlar ile beraber eş zamanlı başka katodik reaksiyonlar oluşmaktadır [83]. Korozyon potansiyelleri çoğunlukla bu reaksiyonların sürdüğü Tafel bölgesindedir [84]. AISI D2 çeliği ve borlama, nitrürleme, CrN, CrC ve CrB kaplama işlemlerinin uygulandığı çeliklerin korozyon davranışları aynı ortam ve çalışma şartlarında araştırılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası oluşan tafel eğrileri Şekil 5.23. - 5.25. arasında gösterilmiştir.



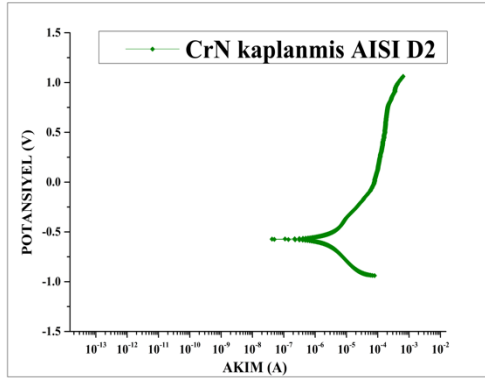
Şekil 5.23. İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında potansiyel- akım (Tafel) diyagramları



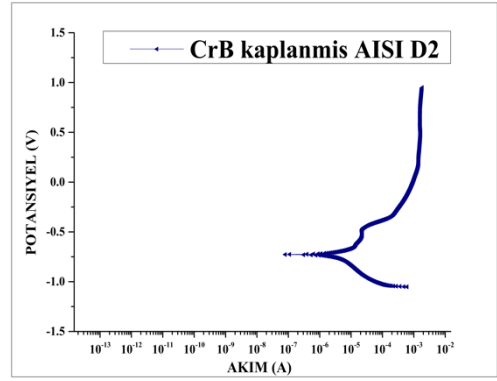
(c)



(d)



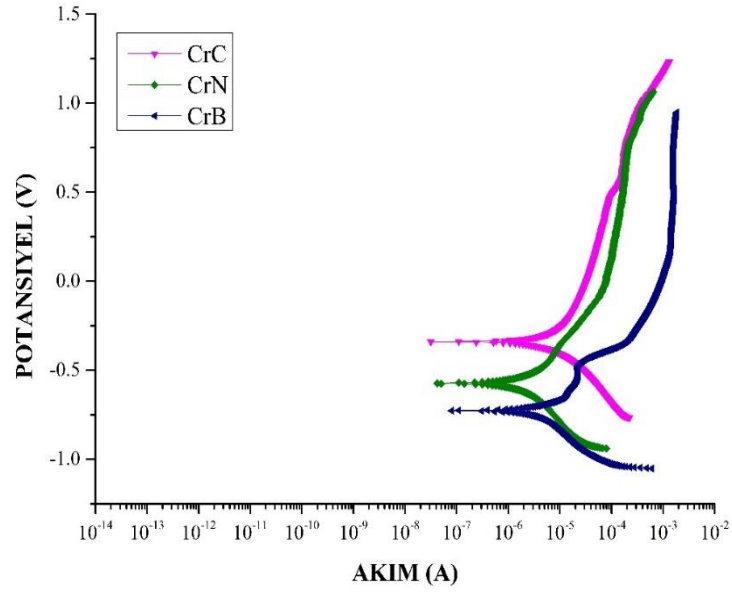
(e)



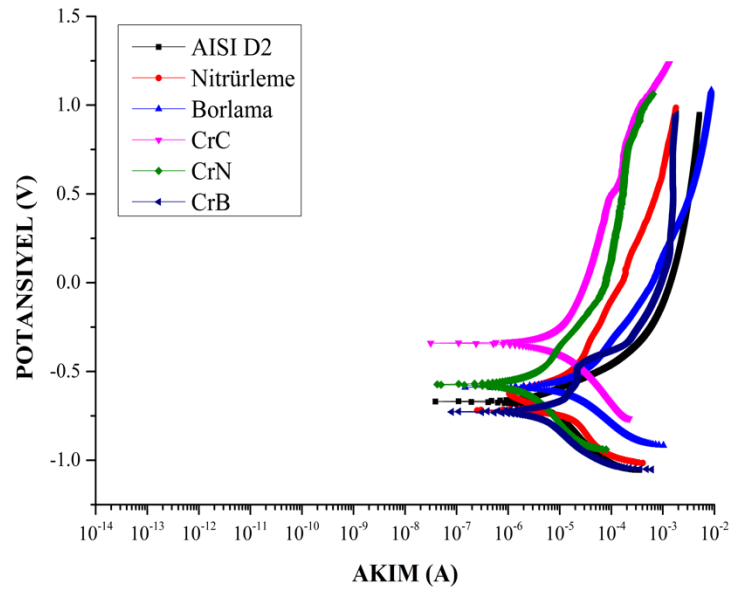
(f)

Şekil 5.23. (Devamı).

Termo reaktif difüzyon yöntemi ile AISI D2 çelik yüzeyinde oluşturulan CrB, CrC ve CrN kaplamaların tafel eğrilerinin kıyaslanması ve korozyon davranışlarının belirlenmesi için bu numunelere ait veriler Şekil 5.24.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.24. CrC, CrN ve CrB kaplanmış çeliklerin SBF ortamında potansiyel-akım (Tafel) diyagramlarının kıyaslanması



Şekil 5.25. İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında potansiyel- akım (Tafel) diyagramlarının kıyaslanması

Simule edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonucunda malzemelerin korozyon davranışları incelendiğinde CrN kaplı numunenin potansiyel değeri Şekil 5.24. ve Şekil 5.25.'de gösterildiği gibi sıfıra daha yakındır. CrN kaplı

numunenin korozyon akım değeri ise Tablo 5.3.'de verildiği gibi daha düşüktür. Tüm bu veriler ışığında termo reaktif difüzyon yöntemiyle CrN kaplı numunenin korozyon direnci diğer numunelere göre daha yüksektir.

Tablo 5.3.Korozyon sonuçları

Numuneler	I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)
AISI D2 Çeliği	8,854 μA	-724,21 mV
Borlanmış AISI D2	12,931 μA	-590,234 mV
Nitrürlenmiş AISI D2	5,456 μA	-559,557 mV
Krom-nitrür kaplanmış AISI D2	2,203 μA	-598,216 mV
Krom-borür kaplanmış AISI D2	5,872 μA	-782,167 mV
Krom-karbür kaplanmış AISI D2	6,205 μA	-340,759 mV

AISI D2 çeliğinin kaplanmamış numunelerinde yapılan korozyon testlerinde Ekor değeri 8,854 μA , Ikor değeri ise -724,21 mV 'dur. Borlanmış numuneler için Ekor değeri 12,931 μA , Ikor değeri ise -590,234 mV 'dur. CrB kaplamalar için bu değerler Ekor 5.872 μA , Ikor değeri ise -782,167 mV 'dur. Nitrürleme sonrası Ekor 5,456 μA Ikor ise -559,557 mV 'dur. CrN kaplamalar için bu değerler Ekor 2,203 μA Ikor ise -598,216 mV 'dur. Numuneler bu potansiyellerden daha pozitif ve daha büyük akım değerlerinde korozyona uğrarlar.

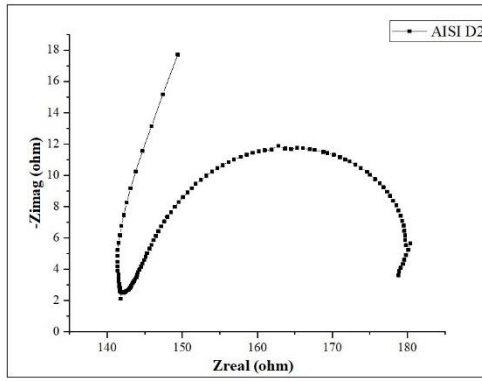
Simule edilmiş vücut sıvısı ortamında gerçekleşen korozyon işlemlerinde AISI D2 çeliğinin borlanmış numuneleri hariç nitrürleme, CrC, CrN ve CrB kaplamalar ile malzeme korozyona dirençli hale getirilmiştir. Kaplamalar içerisinde korozyon açısından en dayanıklı kaplama türü ise CrN kaplamalara aittir.

5.6.2. EIS incelemeleri

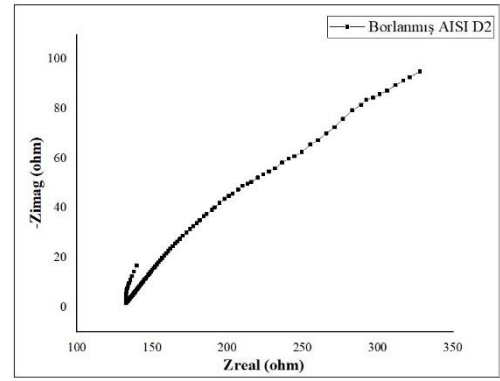
EIS ölçümleri sayesinde oluşturulan bilgiler gerçek empedans ve sanal empedans değerleri arasında çizilen Nyquist eğrileri ile analiz edilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin çapları korozyona maruz bırakılan iş parçalarının korozyon dayanımları hakkında yorum yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Elde edilen Nyquist eğrilerinin çaplarının geniş olması malzemenin korozyon ortamına karşı dayanıklı olduğunun bir göstergesidir. Şekil 5.26. – 5.28.’de AISI D2 çeliği ile beraber nitrürlenmiş, borlanmış, CrN kaplanmış, CrC kaplanmış ve CrB kaplanmış numunelerin Nyquist eğrileri gösterilmiştir.

Şekil 5.26.’da gösterilmiş Nyquist eğrileri incelendiğinde AISI D2 çeliğinde kubbe oluşumu belirgin bir biçimde gözükmemektedir. Kaplama numunelerinden elde edilen Nyquist eğrilerinde ise kubbe oluşma eğilimi gözükmeyle beraber tam bir kubbe oluşumu gerçekleşmemektedir. Kubbe oluşumu tam anlamıyla gerçekleşmese de oluşma eğilimi göstermesi simüle edilmiş vücut sıvısı çözeltisinin kaplamayı geçerek metali korozyona uğrattığını göstermektedir. Elde edilen veriler literatür araştırmaları ile benzerlik göstermektedir [81, 83, 84].

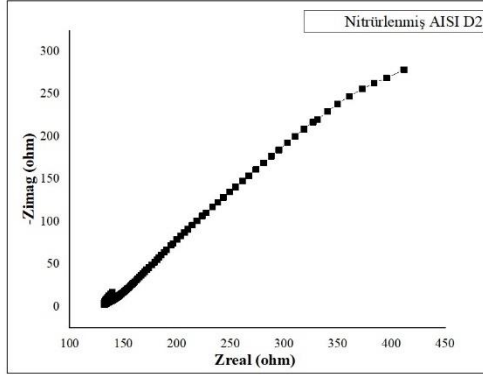


(a)

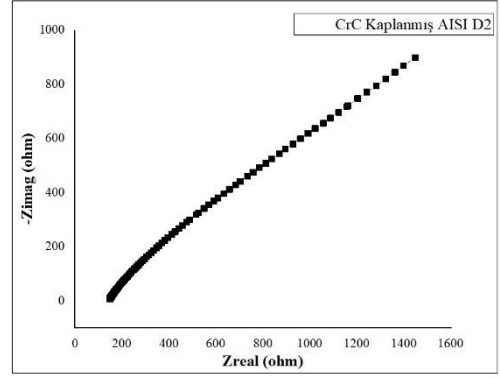


(b)

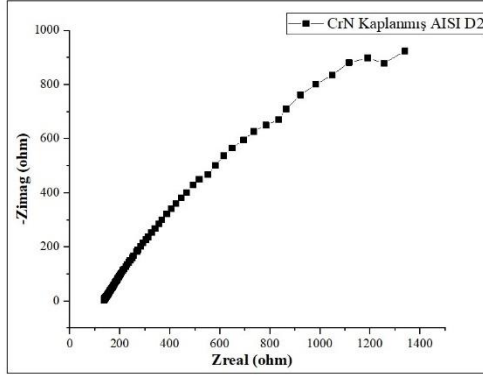
Şekil 5.26.SBF ortamında korozyona tabi tutulmuş (a) AISI D2, (b) borlanmış, (c) nitrürlenmiş, (d) CrC, (e) CrN ve (f) CrB kaplanmış çeliklerin Nyquist diyagramları



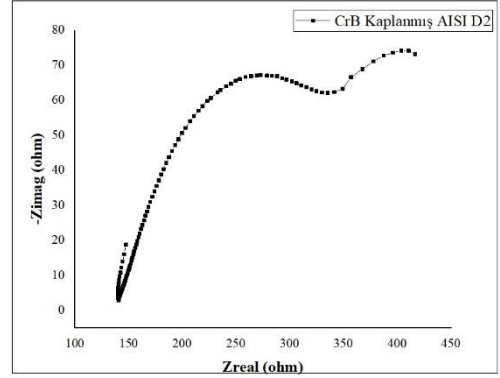
(c)



(d)



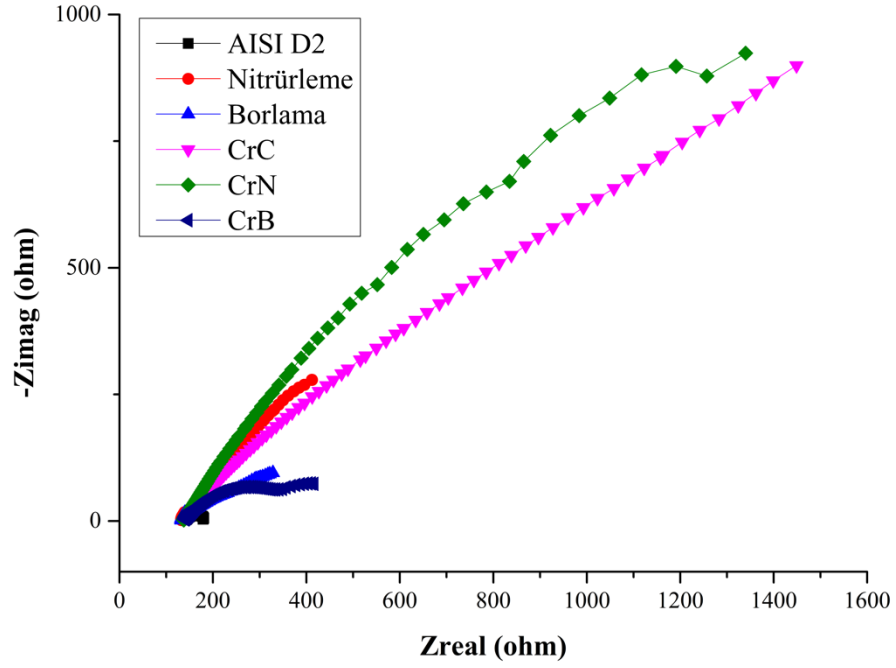
(e)



(f)

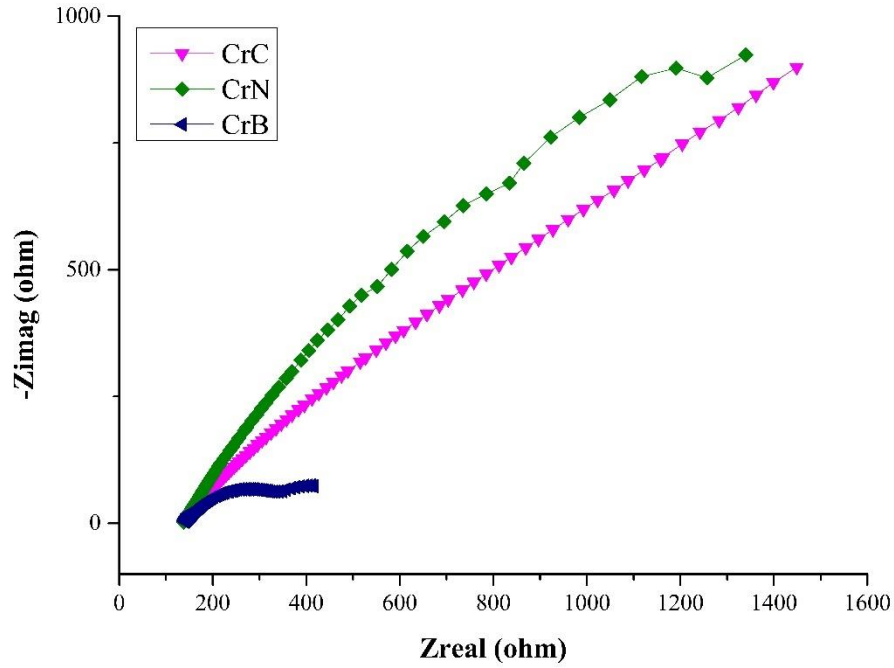
Şekil 5.26.devamı

Şekil 5.27.'de elde edilen Nyquist eğrilerinin kıyaslanması verilmiştir. CrN kaplanmış numuneye ait eğriler incelendiğinde eğri çapının diğer kaplamalar ve AISI D2 çeliğine nazaran daha büyük olduğu ve daha yüksek bir sanal empedans değerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu veriler ışığında CrN kaplama numunesinin korozyon dayanımının AISI D2 çeliğine ve diğer kaplamalara nazaran daha iyidir.



Şekil 5.27.İşlem görmemiş ve yüzey sertleştirilmiş çeliklerin SBF ortamında Nyquist diyagramlarının kıyaslanması

Termo reaktif difüzyon yöntemi ile AISI D2 çelik malzemede oluşturulan CrN, CrC ve CrB kaplamaların alternatif akım empedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin kıyaslanması Şekil 5.28.'de gösterilmiştir. CrN kaplanmış numuneden elde edilen eğrinin çapı diğer kaplamalara göre büyüktür. Bu büyük çap CrN kaplamanın korozyon dayanımının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

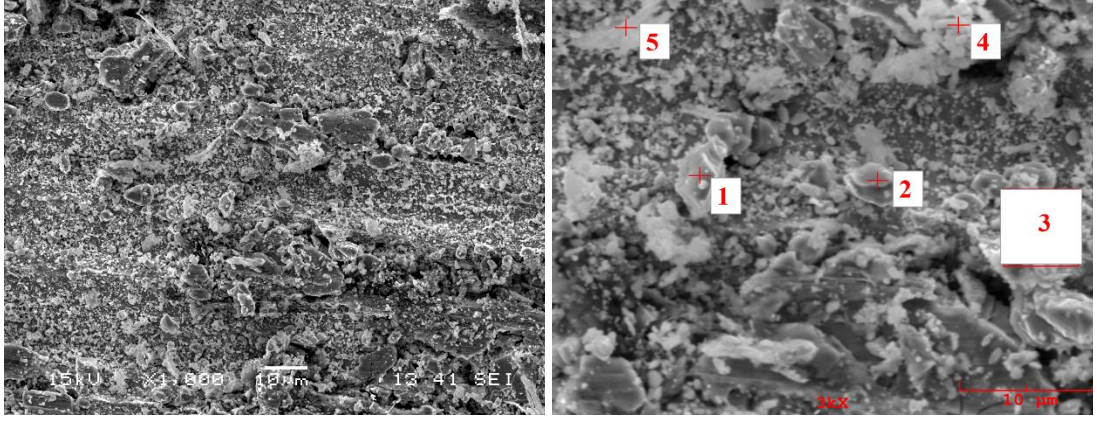


Şekil 5.28.CrC, CrN ve CrB kaplanmış çeliklerin SBF ortamında Nyquist diyagramlarının kıyaslanması

5.6.3. Korozyon deneyleri sonrası SEM ve EDS analizleri

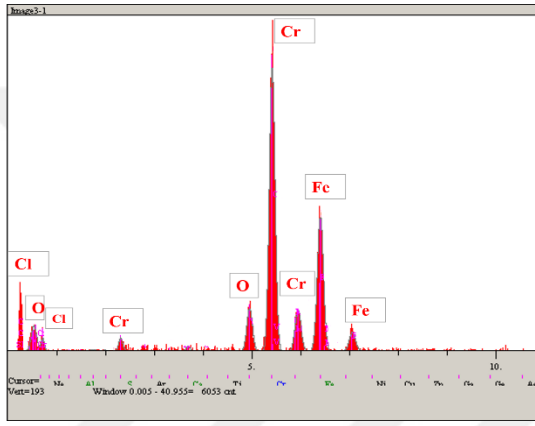
Korozyon testlerinin tamamlanmasının ardından AISI D2 çeliği ile beraber borlama, nitrürleme, CrC, CrB ve CrN kaplanmış numunelerin korozyona maruz kaldıkları bölgelerden taramalı elektron mikroskop görüntüleri ile EDS incelemeleri yapılmıştır.

AISI D2 çeliğinin kaplanmamış numunelerinin simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.29.'da gösterilmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde Cr, Fe, O, P, Cl ve C elementlerinin varlığına rastlanmıştır. Ağırlıklı elementlerin Cr ve Fe olması korozyon ürünü olarak krom oksit ve demir oksit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir.

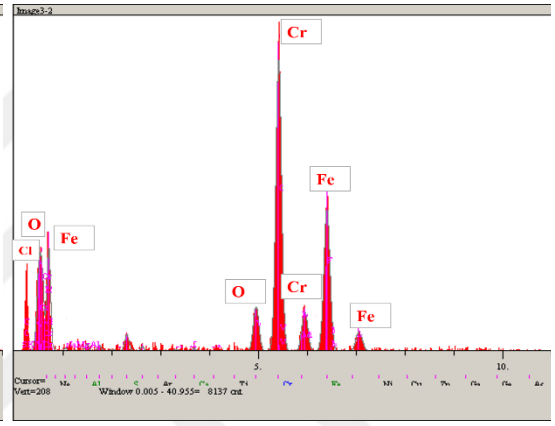


(a)

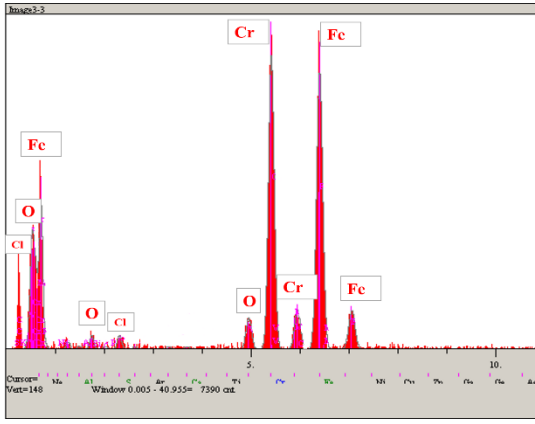
(b)



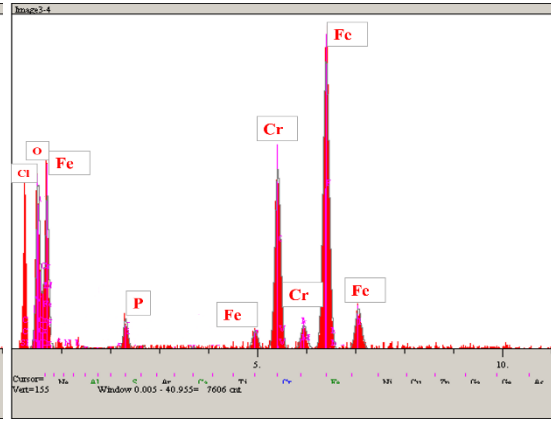
(c)



(d)

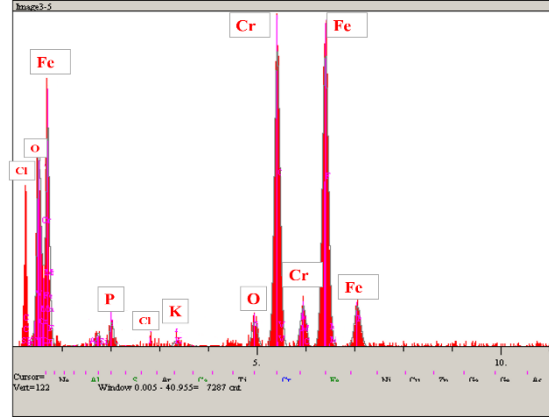


(e)



(f)

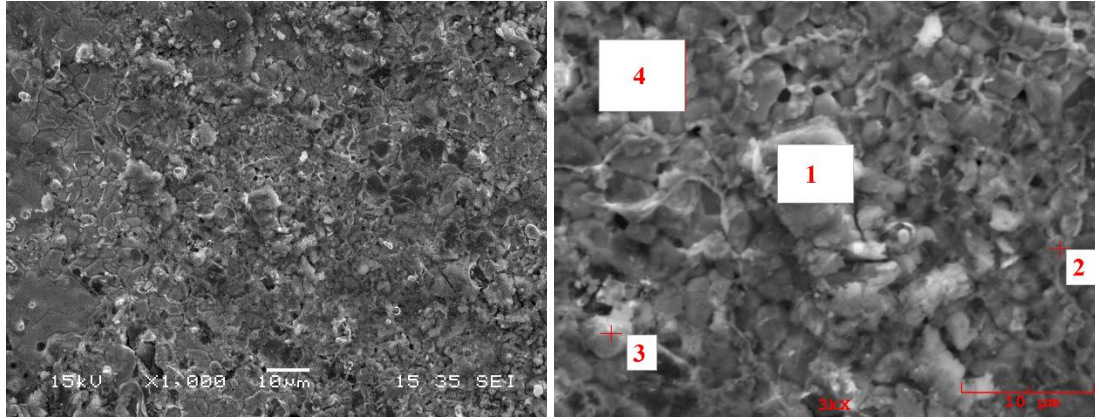
Şekil 5.29.AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri



(g)

Şekil 5.29. (Devamı).

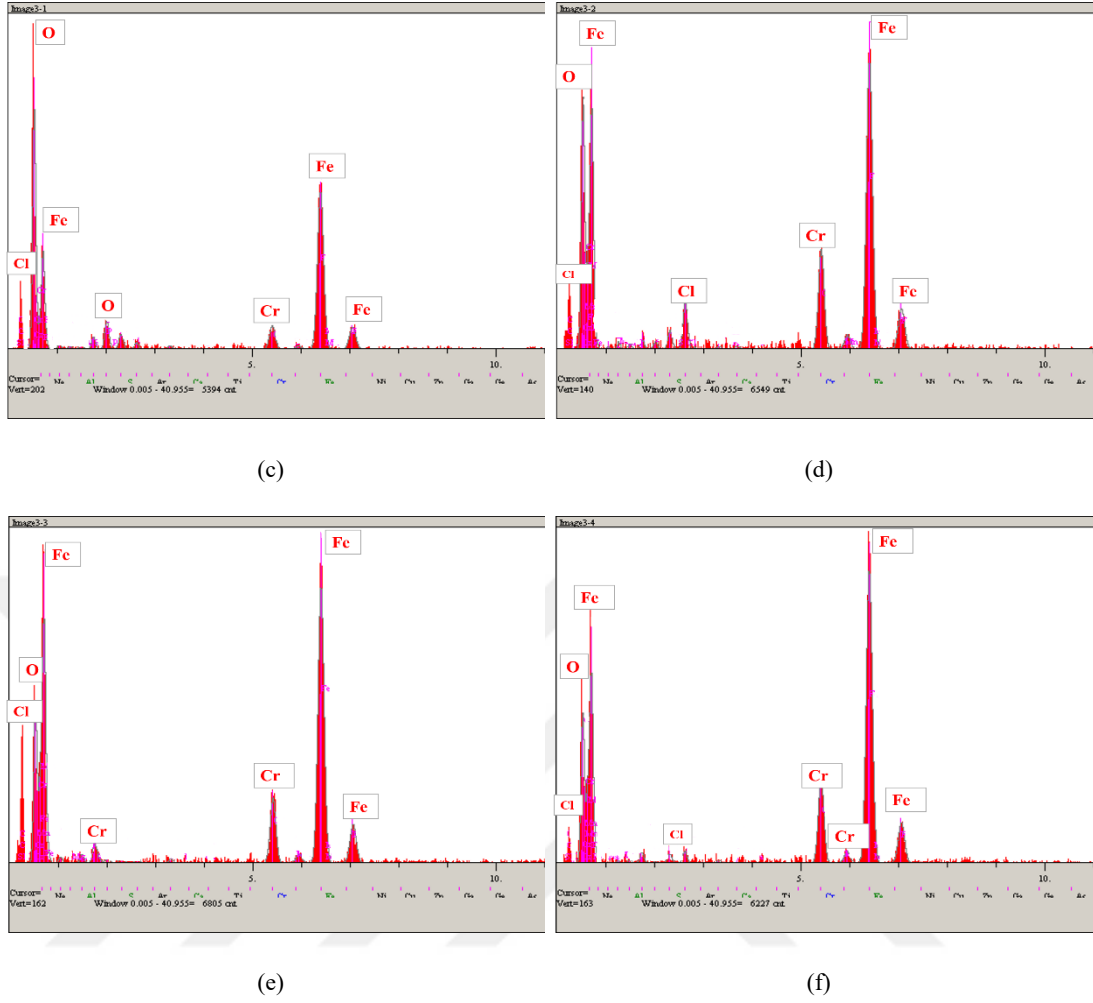
Borlama yapılmış AISI D2 çelik malzemenin simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.30.'da gösterilmiştir. Borlanmış AISI D2 çeliğine ait numunelerde yapılan EDS analizlerinde Cr, Fe, O, Cl ve C elementlerinin varlığına rastlanırken ağırlıklı elementin Fe elementinin olması korozyon ürünü olarak demir oksit oluştuğunu göstermektedir.



(a)

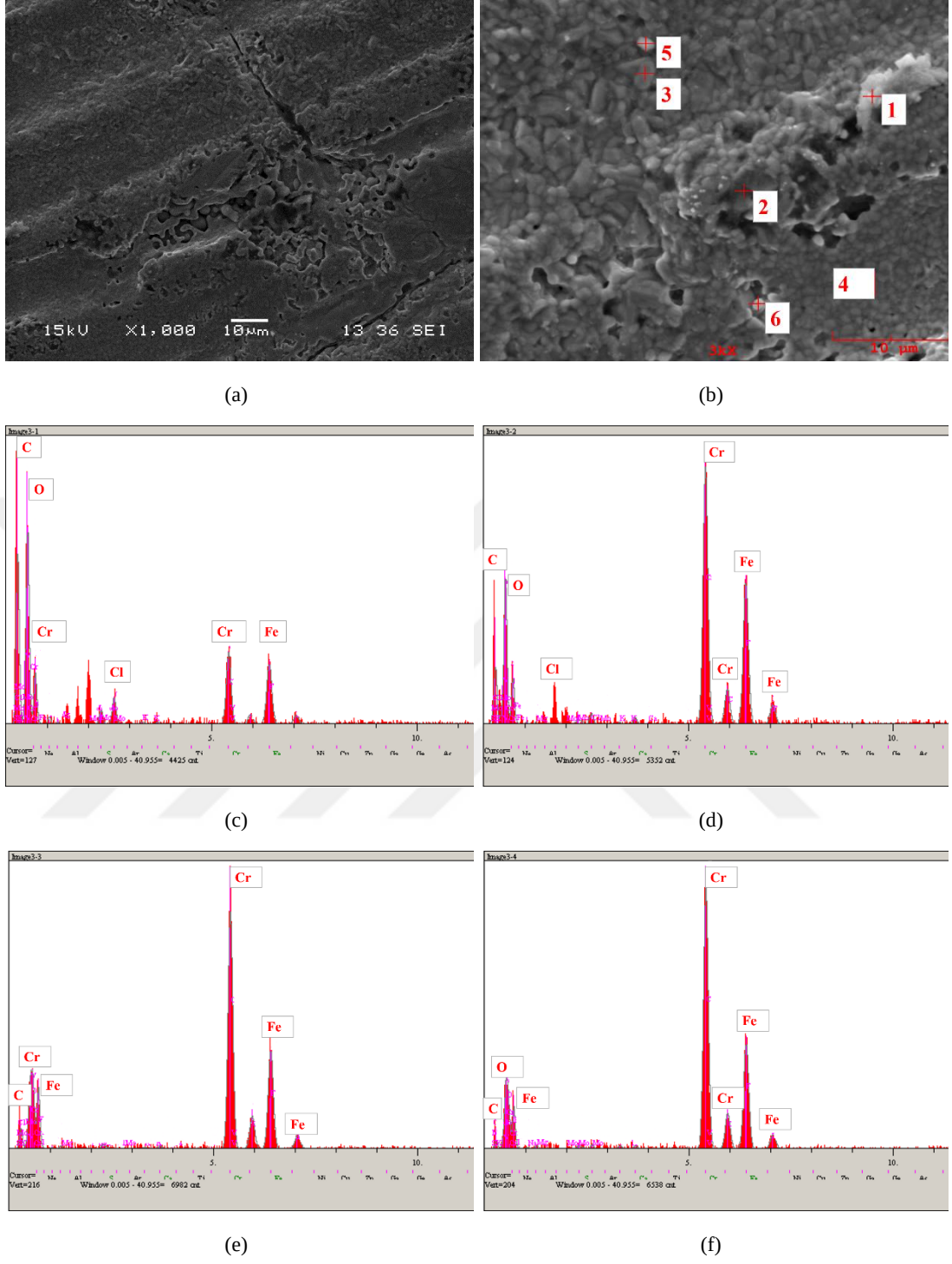
(b)

Şekil 5.30. Borlanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri

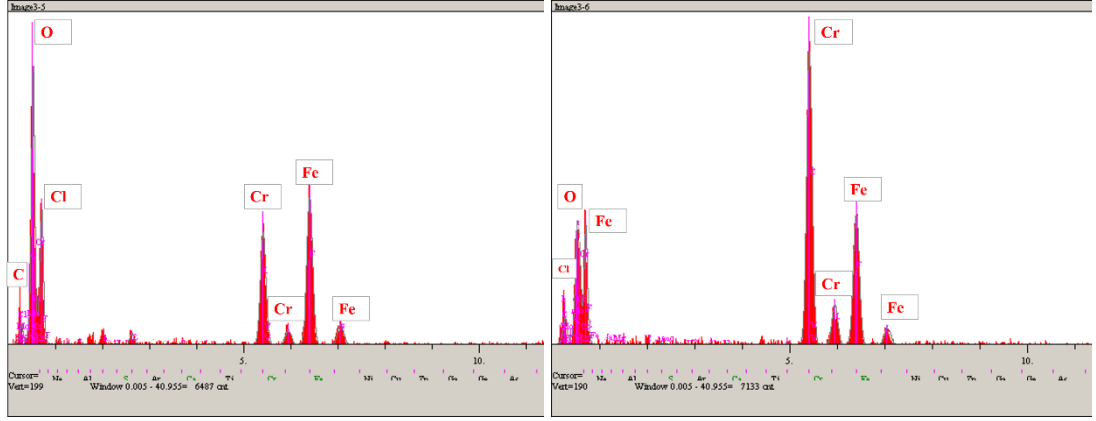


Şekil 5.30. (Devamı).

Borlama yapıldıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrB kaplanmış AISI D2 çelik malzemenin simule edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.31.'de gösterilmiştir. CrB kaplanmış numunelerde yapılan EDS analizlerinde Cr, Cl, Fe, O ve C elementlerinin varlığına rastlanmıştır. Ağırlıklı element olarak ise Cr elementinin varlığı söz konudur. SEM ve EDS analizleri neticesinde korozyon ürünü olarak krom oksit oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 5.31. CrB kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri

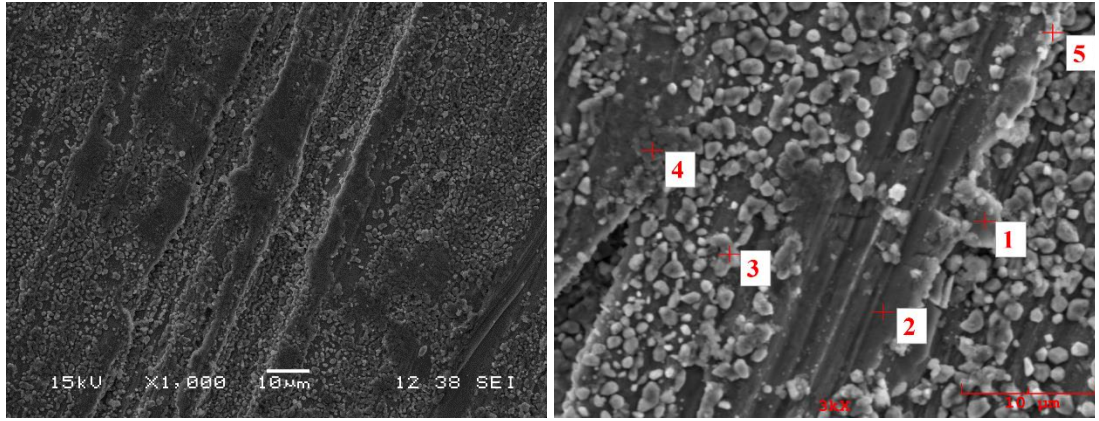


(g)

(h)

Şekil 5.31. (Devamı).

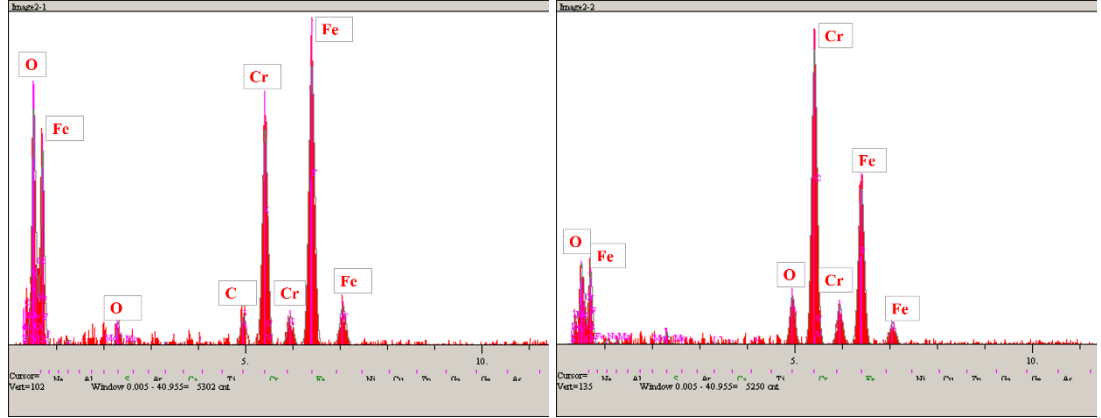
Nitrüleme yapılmış AISI D2 çelik malzemenin simule edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.32.'de gösterilmiştir. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğine ait numunelerde yapılan EDS analizlerinde Cr, Fe, O ve C elementlerinin varlığına rastlanırken ağırlıklı elementlerin Cr ve Fe elementlerinin olması korozyon ürünü olarak demir oksit ve krom oksit oluştuğunu göstermektedir.



(a)

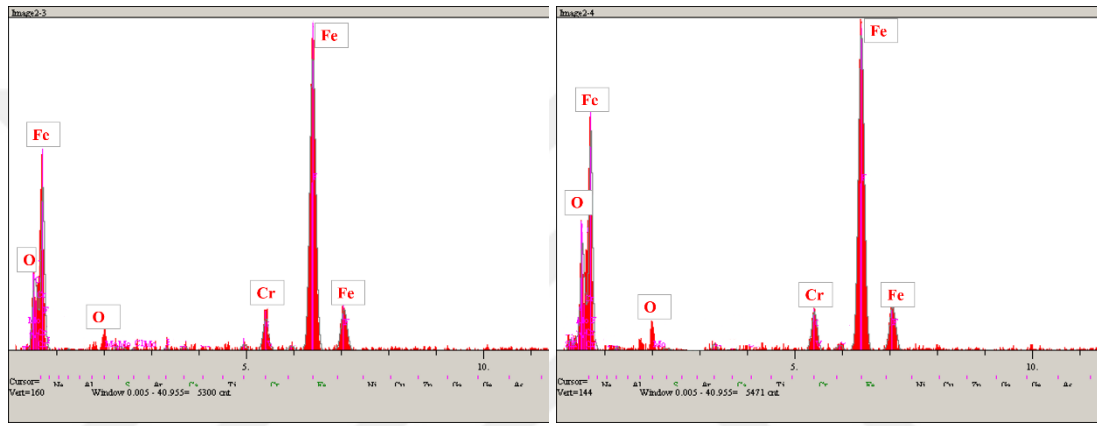
(b)

Şekil 5.32.Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyonu sonrası SEM ve EDS analizleri



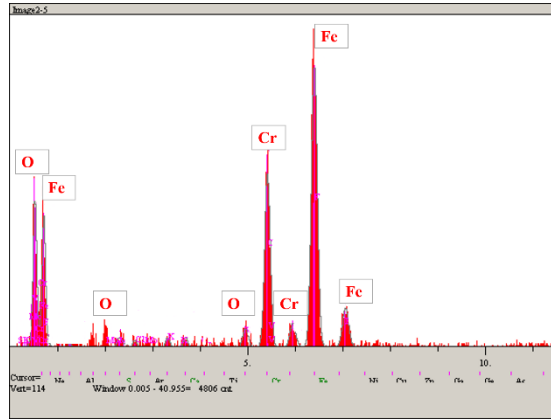
(c)

(d)



(e)

(f)

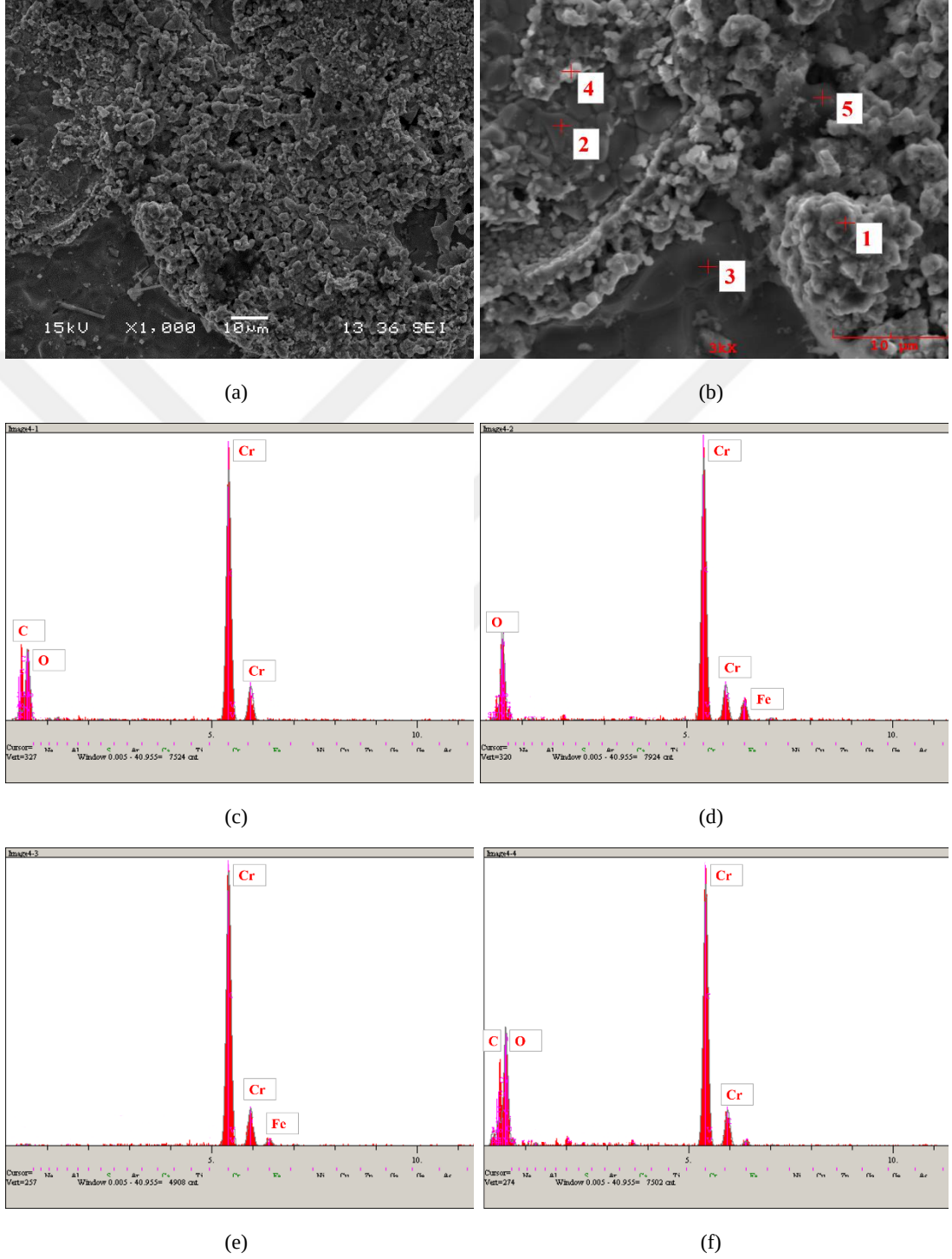


(g)

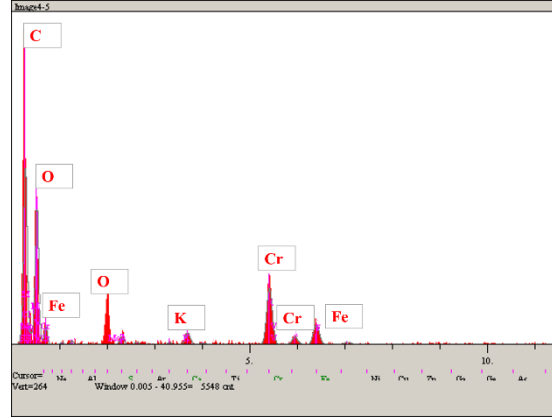
Şekil 5.32. (Devamı).

Nitrüleme yapıldıktan sonra termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrN kaplanmış AISI D2 çelik malzemenin simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.33.'de gösterilmiştir. CrN kaplanmış numunelerde yapılan EDS analizlerinde Cr, Fe, O ve C elementlerinin

varlığına rastlanmıştır. Ağırlıklı elementin Cr olması korozyon ürünü olarak krom oksit oluşumunun gerçekleştiği göstermektedir.



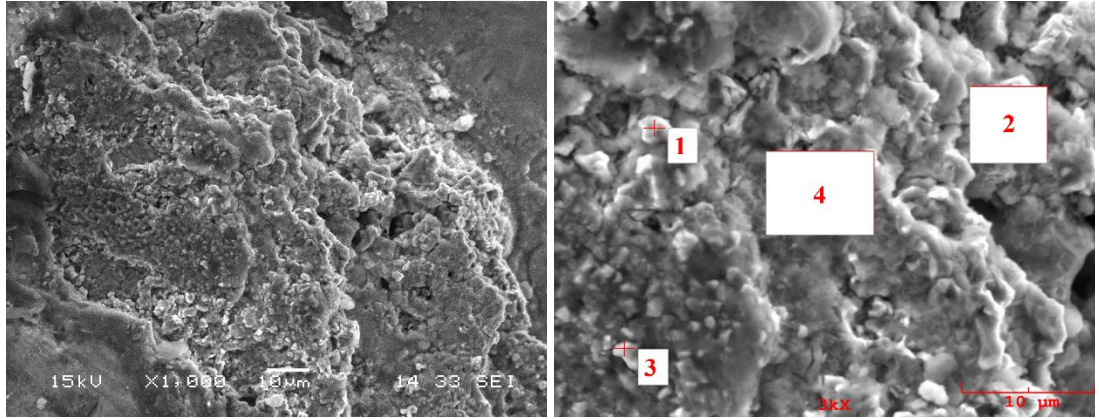
Şekil 5.33. CrN kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyon sonrası SEM ve EDS analizleri



(g)

Şekil 5.33. (Devamı).

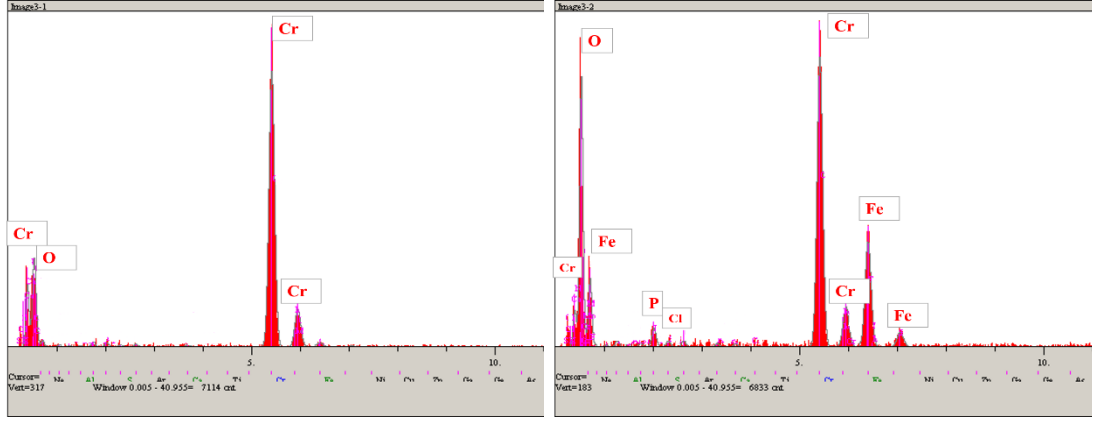
AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrC kaplanmış numunenin simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrası elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 5.34.'de gösterilmiştir. EDS analizlerinde ağırlıklı elementin Cr olması korozyon ürünü olarak krom oksit oluştuğunu göstermektedir.



(a)

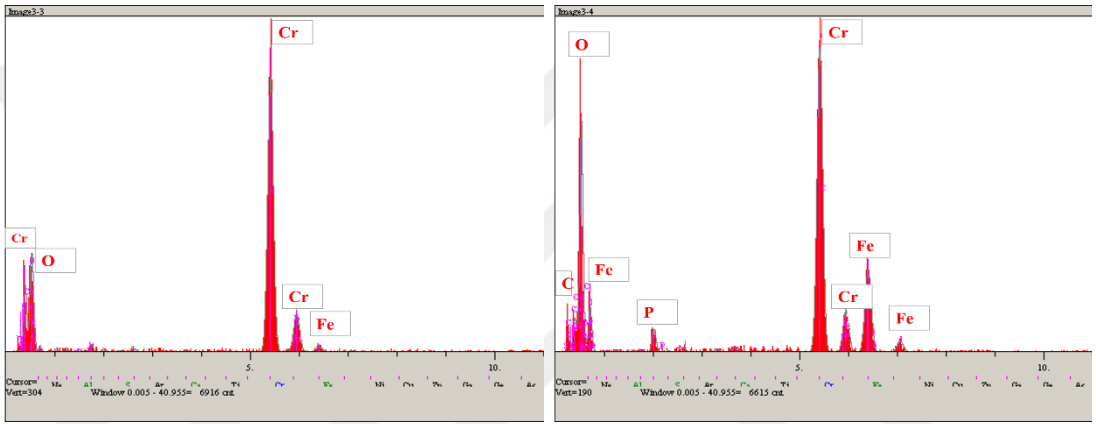
(b)

Şekil 5.34. CrC kaplanmış AISI D2 çeliğinin SBF ortamında korozyon sonrası SEM ve EDS analizleri



(c)

(d)



(e)

(f)

Şekil 5.34. (Devamı).

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile Cr (C, B, N) esaslı kaplamaların oluşturulması hedeflenmiştir. Üç kaplama aşamasından meydana gelen çalışmalarda öncelikle AISI D2 çelik malzemeye nitrürleme işlemleri uygulanmıştır. Nitrürlenmiş çelikler daha sonra termo reaktif difüzyon yöntemi kullanılarak CrN kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İkinci kaplama aşamasında AISI D2 çeliği sıvı ortamda borlanmıştır. Borlanmış numuneler daha sonra termo reaktif difüzyon yöntemi kullanılarak CrB kaplanmıştır. Son kaplama aşamasında ise AISI D2 çeliği termo reaktif difüzyon yöntemi kullanılarak CrC kaplanmıştır.

AISI D2 çeliğinin borlama, nitrürleme, CrB, CrN ve CrC kaplanması sonrası kaplama verimliliklerinin belirlenmesi adına karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Yüzey morfolojisi, kaplama kalınlıkları ve faz analizleri, optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yardımıyla yapılmıştır. Kaplama tabakasının sertliği Vickers indentasyon tekniği ile belirlenmiştir. Kaplamaların adezyon davranışları ise Daimler-Benz Rockwell-C adezyon testi ile belirlenmiştir. Oluşturulan kaplama tabakalarının korozyon direnci ise simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) ortamında analiz edilmiştir.

Yapılan detaylı analizler ile elde edilen sonuçlar şöyledir:

1. AISI D2 çeliğine ait numunelerde borlama ve nitrürleme işlemleri neticesinde borür ve nitrür tabakaları başarıyla elde edilmiştir.

2. AISI D2 takım çeliğine ait numunelerde termo reaktif difüzyon yöntemi ile Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaları başarıyla elde edilmiştir.
3. AISI D2 takım çeliğine ait numunelerde gerçekleşen işlemler neticesinde elde edilen kaplama tabakalarının düz ve homojen bir yapıda olduğu ve belli bir süreklilik göstererek oluştuğu mikro yapı ve SEM analizleri yardımıyla ortaya çıkarılmıştır.
4. AISI D2 takım çeliği ile elde edilen borlama, nitrürleme, CrN kaplama, CrB kaplama ve CrC kaplamaların sertlik analizleri yapıldığında sırasıyla 530 ± 10 , 1683 ± 120 , 900 ± 50.58 , $1650 \text{ HV} \pm 41.70$, 1770 ± 59.36 ve $1800 \pm 66.33 \text{ HV}_{(0,01)}$ sertlik sonuçlarına ulaşılmıştır. Termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrC kaplamaya ait numunelerde en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır.
5. Gaz nitrürleme işlemine tabii tutulmuş AISI D2 çeliğine ait numunelerde yapılan XRD analizleri sonucunda kaplama tabakasında FeN, Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N fazlarının varlığına rastlanmıştır.
6. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle borlama yapılan AISI D2 çeliğine ait numunelerde yapılan XRD analizleri sonucunda kaplama tabakasında FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₂B fazlarına rastlanmıştır.
7. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrN kaplamaların XRD analizleri sonucunda kaplama tabakasında Cr₂N, (Cr, Fe)₂N_{1-x} fazlarına rastlanmıştır.
8. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrB kaplamaların XRD analizleri sonucunda kaplama tabakasında FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₂B fazlarına rastlanmıştır.
9. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle termo reaktif difüzyon yöntemi ile elde edilen CrC kaplamaların XRD analizleri sonucunda kaplama tabakasında Cr₃C₂ ve Cr₇C₃ fazlarına rastlanmıştır.
10. SBF ortamında (pH=7.40) üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilen korozyon deneylerinde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılmıştır. Korozyon deneyleri kaplanmamış AISI D2 çeliği, borlanmış AISI D2 çeliği, nitrürlenmiş AISI D2 çeliği, CrC kaplanmış AISI D2 çeliği, CrN kaplanmış AISI D2 çeliği ve CrB kaplanmış AISI D2

çeliğine ait numunelerde gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri ile Tafel ve Nyquist eğrileri çıkarılarak korozyon akımı, korozyon potansiyelleri her bir numune için teker teker hesaplanmıştır.

11. Altlık malzeme olarak kullanılan AISI D2 çeliği ile nitrürlenmiş, borlanmış, CrC kaplanmış, CrN kaplanmış ve CrB kaplanmış numunelerin SBF ortamında korozyon potansiyel değerleri (Ekor) sırasıyla -724.21, -559.234, -590.234, -340.759, -598.216 ve 782.167 mV olarak hesaplanmıştır.
12. Altlık malzeme olarak kullanılan AISI D2 çeliği ile nitrürlenmiş, borlanmış, CrC kaplanmış, CrN kaplanmış ve CrB kaplanmış numunelerin SBF ortamında korozyon akım değerleri (Ikor) ise sırasıyla 8.854, 5.456, 12.931, 6.205, 2.203 ve 5.456 (μ A) olarak hesaplanmıştır.
13. Simule edilmiş vucut sıvısı ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyleri neticesinde numunelerin korozyon davranışları incelendiğinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile CrN kaplanmış iş parçasının korozyon dayanımının en yüksek iş parçası olduğu belirlenmiştir.
14. Simule edilmiş vucut sıvısı ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyleri neticesinde elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde CrN kaplanmış AISI D2 çeliğinin eğrilerinin daha büyük çapta ve yüksek sanal empedans değerlerinde olduğundan korozyon dayanımı en yüksek olan iş parçası olduğu belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

Bu çalışma kapsamında AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde Cr (C, B, N) esaslı kaplama tabakaları başarıyla elde edilmiştir. Bu kaplamalar sayesinde çelik malzemenin sertlik değeri ve korozyon özelliklerinde iyileştirmeler sağlanmıştır. Günümüz dünyasının vazgeçilmez parçası olan çelik malzemelerin özellikleri termo reaktif difüzyon yöntemiyle geliştirilebilir. Bu kaplamalar sayesinde çeliklerin kullanım ömürleri ve kullanım verimlilikleri artarak ülke ekonomilerine katkı sağlayabilirler. Bu çalışma konusunda araştırmalar yapacaklara aşağıdaki öneriler sunulmuştur.

1. AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi ile Cr (C, B, N) esaslı kaplamaların oluşturulabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada altlık malzeme olarak farklı çelikler kullanılarak Cr (C, B, N) esaslı kaplamaların oluşturulabilirliği araştırılabilir.
2. AISI D2 çelik malzeme yüzeyinde termo reaktif difüzyon yöntemi 1000 °C’de 2 saat sürede elde edilen Cr (C, B, N) esaslı kaplamaların farklı sıcaklık ve farklı sürelerde elde edilebilirliği araştırılabilir.
3. Kaplamaların aşınma dayanımları incelenebilir.
4. Kaplama banyosunda farklı bileşimler eklenerek deney sonuçları ve kaplama verimlilikleri incelenebilir.
5. Elde edilen kaplamaların korozyon dayanımları farklı ve değişik korozyon ortamlarında incelenebilir, korozyon davranışları kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Abakay, E., Termo-Reaktif difüzyon (TRD) yöntemi ile çeliklerin Nb-Al-N kaplanması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [2] Arai, T., Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, ASM Metals Handbook Vol 4: Heat Treating, ASM International, 1000-1004, 1991.
- [3] İpek, M., Kutu sementasyon yöntemiyle çelik yüzeylerin tic kaplanması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1996.
- [4] Khoei, S.M.M, Ergimiş boraks banyosunda çeliklere vanadyum karbür kaplama. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 1992.
- [5] Sinoplu, Ö., Termo- Reaktif Difüzyon (Trd) yöntemiyle titanyum karbür kaplanan AISI D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [6] Meletlioğlu, E., Ti-6Al-4V implant malzemesinin yorulma ve fretting yorulması davranışı üzerine ball burnishing mekanik yüzey işleminin etkisi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [7] Şeşen, F., Çelik yüzeylerinde elektrotermokimyasal ve termokimyasal difüzyon tabakası oluşumuna ve difüzyon tabakalarının özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 2015.
- [8] Erözek, M., Gaz nitrürlemede yıkama kimyasallarının yüzey nitrürleme özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.

- [9] Çelik, A., Karakan, M., Alsaran, A. (2000). GAZ KARIŞIMLARININ İYON NİTRÜRLEME ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2 (2), 87-94.
- [10] Edenhofer B., (1974): “Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding. Heat Treatment of Metals”, 1, p.23-28.
- [11] Chu C.L., Wu S.K., (1996): “Ion Nitriding of Titanium Aluminides with 25-53 at. %Al I Surface and Coating Technology”, 78, pp. 211-218.
- [12] Albarran J.L., Juarez-Islas J.A., Martinez L., (1992): “Nitride Width and Microhardness in H- 12 Ion Nitrided Steel”, Materials Letters, 15, pp.68-72.
- [13] Robino C.V., İnal O.T., (1982): Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels. Material Science and Engineering, 59, 79-90.
- [14] Öztürk, B., Metal Katkılı Karbon Aerojel Üretimi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 2012.
- [15] Metin E., İnal O.T., (1987): “Formation and Growth of Iron Nitrides during Ion Nitriding”, Journal of Material Science, 22, 2783-2788.
- [16] Hudis M., (1973): “Study of Ion-Nitriding”, Journal Appl. Phys., 44 (A), p. 1489-1496.
- [17] Fancey K.S., Leyland A., Egerton D., Torres D., Matthews A., (1995): “The Influence of Process Gas Characteristics on The Properties of Plasma Nitrided Steel” Surface and Coating Tech., 76-77, p.694-699.
- [18] Spalvins, T. 1993. Tribological and Microstructural Characteristics Of Ion-Nitrided Steels; Thin Solid Films, 108, 157-163.
- [19] Sinha A. K., Boriding (Boronizing), ASM Handbook, Vol 4, Heat treating, Materials Park, OH:ASM International, 1991.
- [20] Maragoudakis N. E., Stergioudis G., Omar H., Pavlidou E., Tsipas D.N., Boronitriding of steel US 37- 1, Materials Letters, 57, 949-953, 2002.
- [21] Fang, H. & Zhang, G. & Xia, L.. (2021). Properties and Growth Kinetics of the Boride Layer of a Boriding-Strengthened Fe-Based Powder Metallurgical Material. Strength of Materials. 53. 1-8. 10.1007/s11223-021-00261-7.
- [22] L. Y. Xu, X. C. Wu ve H. B. Wang, “Influence of surface nano-structured treatment on pack boriding of H13 steel,” Journal of Materials Science & Technology, Cilt 23, No 4, 525-528, 2007.

- [23] I. Campos, G. Ramirez, U. Figueroa ve C. V. Velazquez, "Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels," Surface Engineering, Cilt 23, No 3, 216-222, 2007.
- [24] K. Genel, I. Özbek ve C. Bindal, "Kinetics of boriding of AISI W1 steel," Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, Cilt 347, No 1-2, 311-314, 2003.
- [25] Atar, E., E.S. Kayalı ve H. Çimenoglu, Surface "Modification of Ti6Al4V Alloy by Pack Boriding," Tms 2009 138th Annual Meeting & Exhibition-Supplemental Proceedings, Cilt 3: General Paper Selections, 601-606, 2009.
- [26] Yoon, J. H., Jee, Y. K., Lee, S. Y., Plasma Paste Boronizing Treatment of the Stainless Steel AISI 304, Surface and Coatings Technology, 112 (1999) 71-75.
- [27] O. Çulha, M. Toparlı, S. Şahin, ve T. Aksoy, "Characterization and determination of FexB layers' mechanical properties," Journal of Materials Processing Technology, Cilt 206, No 1-3, 231-240, 2008.
- [28] Pertek, A. Kukla, M., Characterization of Complex (B+C) Diffusion Layers Formed on Chromium and Nickel-Based Low Carbon Steel, Applied Surface Science, 202 (2002) 252- 260.
- [29] Hunger, H. J., Löbig, G., Generation of Boride Layers on Steel and Nickel Alloys by Plasma Activation of Boron Trifluoride, Thin Solid Films, 310 (1997) 244- 250.
- [30] Sahin, S, Katı Borlama Yöntemi ile Ferrobor Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999, Manisa.
- [31] Sista, Vivekanand & Kahvecioglu, Ozgenur & Eryilmaz, Osman & Erdemir, Ali & Timur, Servet. (2011). Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 tool steel. Thin Solid Films. 520. 10.1016/j.tsf.2011.07.057.
- [32] Akgün Kayral, S. (2017). TiB2-B4C Kompozit Tozlarının Karbür Borlama Yöntemiyle Üretilmesi. Engineering Sciences, 12 (3), 141-148.
- [33] Krukovich, M. & Prusakov, B. & Sizov, I.. (2016). The Equilibrium Diagram of 'Boron-Iron' Binary System. 10.1007/978-3-319-40012-9_4.
- [34] Toprak, M., Katı Borlamanın Hardox 450 Ve Hardox Hituf Çeliklerin Yüzey Özelliklerine Etkisi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa,2019.

- [35] Biddulph, R.H., Boronizing for Erosion Resistance, Thin Solid film, Vol: 45 (1977) 341- 347.
- [36] Ali, Md & Hossain, Md. Mukter & Islam, A. K. M. & Naqib, S.. (2020). Ternary boride Hf₃PB₄: Insights into the physical properties of the hardest possible boride MAX phase. Journal of Alloys and Compounds.
- [37] Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R: A Novel Approach to Gas Boronizing, Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 87-94.
- [38] Çeğil, Ö., "AISI 8620 çeliğinin Bor- Vanadyumlanması ve yüzey özelliklerinin incelenmesi " Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [39] Yıldırım, Y., " Termoreaktif Difüzyon (Trd) Yöntemiyle Ferro Titanyum Kaplanan Orta Karbonlu Çeliğin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi " Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [40] L. Hao, Z. Jiang, D. Wei, Y. Zhao, J. Zhao, M. Luo, L. Ma, S. Luo, L. Jiang, Tribol. Int. 81, 19 (2015).
- [41] Önder, E., Termoreaktif difüzyon (Trd) yöntemiyle krom karbür ve vanadyum karbür kaplanan Aisi D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [42] Yılmaz, A. N., Kutu sementasyonunda karbürleme süresi, karbürleme sıcaklığı ve aktivatör oranının etkili sementasyon derinliğine etkisi. Karadeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1985.
- [43] Uluköy, A., 21NiCrMo₂ (AISI 8620) çeliğinden yapılmış dişli çarklara karbürleme ile beraber borlama işleminin uygulanması. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [44] Kekik, İ., Termo-reaktif difüzyon (TRD) tekniği ile Cr-Ti-N esaslı kaplamaların gerçekleştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [45] Yılmaz, E., Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin demir alüminid kaplanması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [46] Oruç, Ö., Termoreaktif difüzyon tekniği ile borlanmış WC-Co esaslı kesici takımların karakterizasyonu ve aşınma davranışının incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [47] Maulida, Annida & Ariati, Myrna. (2019). The Effect of Thermo Reactive Diffusion (TRD) Processing Time with Ferrochromium Powder on Carbide Layer Characteristics on SUJ 2 Tool Steel Substrate. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 553. 012019. 10.1088/1757-899X/553/1/012019.
- [48] Ertürk, Ş., Erzincanlı, F., Termokimyasal Yöntemle Bor ve Titanyum kaplı AISI D2 Kesici Takımlarının Kaplama Özelliklerinin ve Talaşlı İşlem Kabiliyetinin İncelenmesi, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(1), 1095-1109, 2020.
- [49] Buytoz, S., AISI 4140 Çelik Yüzeyinde Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Elde Edilen TiC Kaplamasının Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 31 (2), 473-480, 2019.
- [50] Shan, Z.J., Pang, Z.G., Luo, F.Q., and Wei, F.D., (2012). Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique, Surface and Coatings Technology, Vol:206, Number:19–20, pp:4322-4327, dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.057.
- [51] Zhao, Y. and Wang, M., (2009). Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS, Journal of Materials Processing Technology, Vol:209, Num:1, pp:355-359.
- [52] Çeçil, Ö., Şen, Ş., TiN Kaplı AISI D2 Çeliğinin Korozyon Davranışı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3), 285-289, 2014.
- [53] Shao-Yi Lin, Shou-Yi Chang, Yi-Chung Huang, Fuh-Sheng Shieu , Jien-Wei Yeh, Mechanical performance and nanoindenting deformation of (AlCrTaTiZr)NCy multi-component coatings co-sputtered with bias.
- [54] C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, L.C. Casteletti, Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5140 – 5144.

- [55] M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman, J. Vereecken, AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides, *Applied Surface Science*. 144–145 1999. 78–82.
- [56] M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman, J. Vereecken, AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides, *Applied Surface Science*. 144–145 1999. 78–82.
- [57] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Mullenberg (Editor). *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Perkin Elmer corporation. Physical electronic division. 1979.
- [58] Günen, Ali & Çetin, Melik & at.al, (2020). Characteristics and high temperature wear behavior of chrome vanadium carbide composite coatings produced by thermo-reactive diffusion. *Surface and Coatings Technology*. 10.1016/j.surfcoat.2020.126402.
- [59] Kiliñ, Bülent & Sen, Ugur & Sen, S. (2013). The Properties of Cr-Al-N Based Coatings Formed on AISI D2 Steel by Thermo-Reactive Diffusion Technique. *Acta Physica Polonica A*. 123. 271-273. 10.12693/APhysPolA.123.271.
- [60] Abakay, Eray & Sen, S. & Sen, Ugur. (2016). Effect of Aluminum Addition to Nb-Al-C-N Coatings on AISI M2 Steel Obtained by Thermo-Reactive Deposition Technique. *Acta Physica Polonica A*. 129. 653-655. 10.12693/APhysPolA.129.653.
- [61] Castillejo, F.E. & Marulanda, D. & Olaya, J.J. & Alfonso, José. (2014). Wear and corrosion resistance of Niobium-Chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD. *Surface and Coatings Technology*. 254. 10.1016/j.surfcoat.2014.05.069.
- [62] Islak, S., Özorak, C., Sezgin, C., Akkaş, M., Trd Yöntemiyle Supap Çeliği Yüzeyinde Üretilen Kaplamaların Mikroyapı ve Aşınma Özellikleri, *Technological Applied Sciences*, 11(3), 75-85, 2016.
- [63] Şen, S., A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique, *Vacuum*, Volume 79, Issues 1–2, 63-70, 2005.
- [64] Ganji, Omid & Sajjadi, S. & Yang, Z. & Mirjalili, Mostafa & Najari, Mohammad Reza. (2020). On the formation and properties of chromium carbide and vanadium carbide coatings produced on W1 tool steel through thermal reactive diffusion (TRD). *Ceramics International*. 46. 10.1016/j.ceramint.2020.06.326.

- [65] Pouraliakbar, Hesam & Khalaj, Gholamreza & Gomidželović, Lidija & Khalaj, Mohamad-Javad & Nazerfakhari, Mohsen. (2015). Duplex ceramic coating produced by low temperature thermo-reactive deposition and diffusion on the cold work tool steel substrate: Thermodynamics, kinetics and modeling. *Ceramics International*. 41. 10.1016/j.ceramint.2015.03.306.
- [66] Zong, Xiaoming & Jiang, Wenming & Fan, Zitian. (2019). Evaluation of Chromium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Obtained by Thermo-Reactive Diffusion Technique. *Materials Science*. 25. 10.5755/j01.ms.25.1.19094.
- [67] Pan, Chenggang & He, Xiaolong & Wei, Jing & Yang, Hui & Chen, Hong & He, Peng. (2020). Thermodynamics and Kinetics of Borochromized Coatings Prepared on 5CrNiMo Steel by Thermo-Reactive Diffusion. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 73. 10.1007/s12666-020-01963-3.
- [68] Oliveira, Carlos & Casteletti, L.C. & Lombardi, Amadeu & Heck, Stênio. (2010). Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel. *Vacuum*. 84. 792-796. 10.1016/j.vacuum.2009.10.038.
- [69] Kul, M. & Danacı, I. & Gezer, Ş & Karaca, Buse. (2020). Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel. *Materials Letters*. 279. 128510. 10.1016/j.matlet.2020.128510.
- [70] Kara, Rıza & Colak, Fatih & Kayali, Yusuf. (2015). Investigation of Wear and Adhesion Behaviors of Borided Steels. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 69. 10.1007/s12666-015-0698-2.
- [71] Topuz, Polat. (2016). DIN 1.2842 çeliğinin borlanması ile oluşan borür tabakası üzerine borlama sıcaklık ve süresinin etkileri. *Journal of Boron*.
- [72] Conci, Maycoln & Bozzi, Antonio & Jr, Adonias. (2014). Effect of plasma nitriding potential on tribological behaviour of AISI D2 cold-worked tool steel. *Wear*. 317. 188–193. 10.1016/j.wear.2014.05.012.
- [73] Poursafar, Amin & Sabet, M & Pesteei, S & Zarifkar, B. (2006). Influence of Plasma Nitriding on Wear Behavior of AISI D2 Tool Steel.
- [74] Lee, Kyunghoon & Kang, Namhyun & Bae, Jong-Seong & Lee, Chang-Woo. (2016). Microstructural Behavior of Nitriding Compound Layer for Nb-Carbonitride Coating Grown by Thermo-Reactive Diffusion Process. *Metals and Materials International*. 22. 842-848. 10.1007/s12540-016-6014-9.

- [75] Biesuz, Mattia & Sglavo, Vincenzo. (2016). Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel. *Surface and Coatings Technology*. 286. 319-326. 10.1016/j.surfcoat.2015.12.063.
- [76] Park, Kyeongmo & Kim, Junho & Kim, Sunkwang & Kang, Namhyun. (2018). Multilayer-Forming Behavior of Cr Nitrides and Carbides for Thermoreactive Deposition. *Metals*. 8. 400. 10.3390/met8060400.
- [77] Makyta, M. & Matiašovský, K. & Fellner, Pavel. (1984). Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts. *Electrochimica Acta- Electrochim Acta*. 29. 1653-1657. 10.1016/0013-4686(84)89006-4.
- [78] Tkachev, V. & Grigorov, P. & Katkhanov, B.. (1975). Bath for electrolytic boriding. *Metal Science and Heat Treatment - METAL SCI HEAT TREAT-ENGL TR*. 17. 348-350. 10.1007/BF00663405.
- [79] Kokubo, T., Takadama, H., How useful is sbf in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915, 2006.
- [80] Sandoval Amador, Anderson & Rodriguez, J & Montañez, Nerly & Sanabria Cala, Javier & Peña-Ballesteros, D. (2017). Corrosion of Ti6Al4V ELI surfaces texturized by CO 2 laser in SBF. *Journal of Physics: Conference Series*. 935. 012033. 10.1088/1742-6596/935/1/012033.
- [81] Cao, Xin & Jia, Qinggong & Xu, Chunxiang & Zhang, Zhengwei & Ren, Conglin & Yang, Wenfu & Zhang, Jinshan. (2019). Research of Dynamic Corrosion Behavior and Microstructure of Biomedical Mg-Y-Zn-Zr-Sr in SBF Solution after Processing by Solution Treatment. *Advanced Engineering Materials*. 22. 10.1002/adem.201901146.
- [82] Zong, Xiaoming & Jiang, Wenming & Fan, Z.. (2018). A study of the microstructures and performance of chromium boride coatings on AISI 52100 steel. *Materiali in Tehnologije*. 52. 225-229. 10.17222/mit.2017.151.
- [83] Gerengi, H , Kaya, E , Cabrıno, M . (2017). Saf Magnezyumun Biyobozunur Malzeme Olarak Kullanılma Potansiyeli. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 6 (2), 9-25.

- [84] Guo, Pushan & Bagheri, Robabeh & Ren, Tiantian & Yang, Lijing & Xu, Cheng & Lin, Jiajia & Liu, Huinan & Sun, Wensheng & Song, Zhenlun. (2019). Corrosion characteristics of zinc–zirconium alloy in c-SBF and its biocompatibility in vitro/in vivo. *Materials and Corrosion*. 71. 10.1002/maco.201911137.
- [85] Buyuksagis, Aysel & Kayali, Yusuf. (2018). Investigation of Corrosion Behaviours Hydroxyapatite (HAP) coated Ti6Al4V Implants by Using Electrochemical Deposition Method. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*. 18. 807-819. 10.5578/fmbd.67761.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ercüment ÜNAL

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Bursa Celal Bayar Anadolu Lisesi	2013

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

- 1.Termo Reaktif Difüzyon Yöntemiyle CrN Kaplanmış AISI D2 Çeliğinin Yüzey Özellikleri
2. Termo Reaktif Difüzyon Yöntemiyle CrC Kaplanmış AISI D2 Çeliğinin Yüzey Özellikleri

HOBİLER

Balıkçılık, Fotoğrafçılık