

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TERMOREAKTİF DİFÜZYON (TRD) YÖNTEMİYLE
FERRO TİTANYUM KAPLANAN ORTA KARBONLU
ÇELİĞİN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Yasin Buğra YILDIRIM
Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

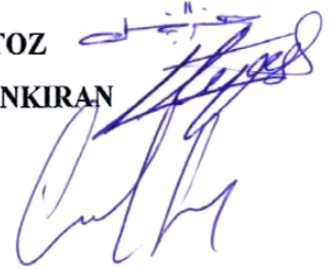
TERMOREAKTİF DİFÜZYON (TRD) YÖNTEMİYLE FERRO TİTANYUM
KAPLANAN ORTA KARBONLU ÇELİĞİN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yasin Buğra YILDIRIM
(121131105)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22.08.2016

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.08.2016

Tez Danışmanı : Yrd. Doç Dr. Soner BUYTOZ
Diğer Juri üyeleri : Yrd. Doç Dr. İlyas SOMUNKIRAN
Yrd. Doç Dr. Yakup SAY



AĞUSTOS-2016

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden başlayarak duruşu ve bilgisi ile bana rol model olan , beni hep olumlu bir şekilde teşvik ederek , önce hayal etmemi sonra çalışmamı sağlayan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ 'a ve hep bir adım öteye gitmemi isteyerek olumlu tavsiyelerde bulunan Prof. Dr. Bülent KURT hocama teşekkür ederek, mutluluğun gölgeleri olmasını dilerim.

Maddi ve manevi olarak benim hep yanımda olan beni düşünen yaşam sebeblerim annem ve babam Nuran-Mithat YILDIRIM 'a ve karındaşım Yasemin Kübra'ya binlerce kez teşekkür ederim.

Yasin Buğra YILDIRIM
ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ	1
2. YÜZEY İŞLEMLERİ	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. CVD	8
2.3. PVD.....	12
2.4. Nitrürleme	13
2.4.1. Nitrürleme Ortamları	15
2.5. Karbürleme (Sementasyon).....	18
2.6. Borlama	19
2.7. Karbonitrasyon(Karbonitrürleme)	21
2.8. Alüminyumlama	21
2.9. Kromlama /Titanyumlama	22
2.10. Silisyumlama.....	24
2.11. Vanadyumlama	24
2.12. Termo Reaktif Difüzyon Yöntemi	25
2.12.1. Giriş.....	25
2.12.2. Karbürleme Ortamı	26
2.12.2.1. Katı Ortamda Karbürleme.....	26
2.12.2.2. Akışkan Yatak Ortamında Karbürleme.....	27
2.12.2.3. Erimiş (Sıvı) Boraks Banyosunda Karbürleme.....	27
2.12.4. Karbürleme Uygulama Alanları.....	28
2.12.5. TRD Kaplamaların Genel Özellikleri	30
2.12.6. TRD Temel Prosesi.....	30
2.12.7. TRD Yöntemi Temel Prensipleri	31

2.12.8.	Kaplama Kutusunun Dizayni	33
2.12.9.	TRD İşleminin Endüstride Uygulama Alanları	35
2.12.10.	TRD İşleminin Üstünlükleri.....	37
2.12.11.	Titanyum Nitrür Kaplamalar.....	38
3.	LİTERATÜR TARAMASI	40
3.1.	Titanyum Elementi ve Alaşımları	40
3.2	TRD İşlemi İle İlgili Çalışmalar	42
3.3.	Elementlerin Malzeme Üzerindeki Etkileri	50
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
4.1.	Giriş.....	53
4.2.	Deneyde Kullanılan Malzemeler	53
4.4.	AISI 4140 Çeliğin Özellikleri	54
4.6.	TRD Kaplama Aparatları	54
4.7.	Numune Hazırlama	55
4.8.	TRD Kaplama İşlemi	55
4.9.	Metalografik Muayene	56
4.10.	X-Işını Analizi	58
4.11.	Mikrosertlik Analizi	58
5.	DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI.....	60
5.1.	Giriş.....	60
5.2.	Kaplanan Numunelerin SEM Mikroyapı ve EDS Analiz Sonuçları.....	60
5.3.	Kaplanan Numunelerin Mikroyapı Analiz Sonuçları	71
5.4.	Kaplanan Numunelerin XRD Analiz Sonuçları.....	78
5.5.	Kaplanan Numunelerin Mikrosertlik Analiz Sonuçları	83
6.	GENEL SONUÇ ve ÖNERİLERİ.....	85
6.1.	Sonuçlar	85
6.2.	Öneriler	86
	KAYNAKÇA	88
	ÖZGEÇMİŞ.....	92

ÖZET

Dünyada her şeyin bir ömrü birde ölçüsü olduğu gibi, makine parçalarının da bir ömrü vardır. Makine parçalarının ve takımların kullanım süreleri yani ömürleri aşınma ve korozyon nedeni ile sınırlıdır. Bu nedenle aşınma ve korozyonun önleme çalışmaları, her geçen gün Dünya pazarında ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak ve takım ömürlerini uzatmak için yeni nesil takım çelikleri üretilmeye çalışılmaktadır. Takımlarda, kullanılan malzemeleri daha pahalı olan yenileri ile değiştirmek yerine, yalnızca yüzeylerinin aşınma, korozyon vb. özelliklerini geliştirmek ise soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşım olarak görülmekte ve bu anlamda çalışmalar yürütülmektedir. Bu sebeple sert seramik film kaplamalar son yıllarda büyük bir gelişim gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, AISI 4140 soğuk iş takım çeliği Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) tekniği kullanılarak sertlik özellikleri kontrol edilerek, bu sayede de takım ömürlerinin uzatılması ve daha dayanıklı malzemeler üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla, 10x10x10mm. boyutunda hazırlanmış numunelerin, yüzeylerine TRD yöntemiyle FeTi ile kaplanarak, sert ve aynı zamanda da aşınma dayanımı yüksek karbür tabakaları oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: TRD, Kaplama, Difüzyon, FeTi, İnce film, TiC

SUMMARY

THE RESEARCH OF MICROSTRUCTURE FEATURES OF STEEL CALLED AISI 4140 THAT IS COVERED WITH TITANIUM CARBIDE WITH THE METHOD OF THERMO REACTIVE DIFFUSION (TRD)

As everything in the World has a life and size, machine parts have a life, too. Life cycle of machine parts and tools is limited because of wear and corrosion. Therefore, the effort to prevent wear and corrosion gains a huge importance economically day by day in the World market. New generation tool steels are tried to be produced in order to get rid of these problems and to prolong tool lives. Enhancing the properties of tools' surfaces like wear and corrosion is considered more economic and practical in comparison with changing the materials in the tools with more expensive ones, and works in this sence are performed. Therefore, a huge improvement in hard ceramic coating has been observed in recent years.

In this study, it is aimed to enhance the lives of tools and produce more durable materials by checking the hardness properties using AISI cool work tool steel Thermo – Reactive Diffusion (TRD) technique. For this purpose, the samples in size of 10x10x10mm were coated by FeTi using TRD technique, and at the same time hard carbide layers with high wear resistance were formed.

Key Words: TRD, Kaplama, Diffusion, FeTi, Thin film, TiC

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1. Kaplama malzemesi seçiminde önemli kriter	5
Şekil 2. PVD ve CVD arasındaki farklar	10
Şekil 3. Atmosferik basınçlı Kimyasal buhar çökertme yöntemi.....	11
Şekil 4. Düşük basınçlı kimyasal buhar çökeltme.....	11
Şekil 5. Plazma destekli kimyasal buhar çökertme	12
Şekil 6. PVD buhar biriktirme yöntemi şeması.....	13
Şekil 7. Nitrürleme reaksiyonunun gerçekleşmesi	14
Şekil 8. Nitrürlemenin Kristal yapısını belittiren tablo	14
Şekil 9. Fe-N ikili denge diyagramı.	15
Şekil 10. Borlama şekil grafiği.....	20
Şekil 11. Kutu kromlama / titanyumlama prosesindeki reaksiyon basamaklarının şematik gösterilişi.....	23
Şekil 12. Boraks banyosunda ilave edilen elementlerin 1000 °C’de oksit ve karbür oluşum serbest enerjileri arasındaki ilişki.....	28
Şekil 13. TRD Proseslerinde kutu dizaynları	33
Şekil 14. Farklı durumlarda gömülmüş numuneler.....	35
Şekil 15. Titanyum ile azot arasındaki denge diyagramının gösterimi	38
Şekil 16. Titanyum alaşımlarının sıcaklığa göre çözünme içeriği	42
Şekil 17. Demir - Karbon denge diyagramı	52
Şekil 18. Paslanmaz çelik pota resmi ve kesit görünüşü	54
Şekil 19. Yüksek sıcaklık fırını	55
Şekil 20. Kaplama öncesi ve sonrası numune fotoğrafları.....	56
Şekil 21. Nikon MA 100 ters metal mikroskobu.....	57
Şekil 22. SEM mikroskobu	57
Şekil 24. Mikrosertlik cihazı	59
Şekil 25. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	61
Şekil 26. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	62
Şekil 27. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	63

Şekil 28 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	64
Şekil 29 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	65
Şekil 30. 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	66
Şekil 31 1100 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	67
Şekil 32 1100 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	68
Şekil 33 1100 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları	69
Şekil 34. Ti-C Denge faz Diyagramı.....	71
Şekil 35. 900 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri.....	73
Şekil 36. 1000 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri.....	74
Şekil 37. 1100 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri.....	76
Şekil 38. Difüzyon bölgesinin görünümü	77
Şekil 39. 900 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	78
Şekil 40. 900 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	79
Şekil 41. 900 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	79
Şekil 42. 1000 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	79
Şekil 43. 1000 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	80
Şekil 44. 1000 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	80
Şekil 45. 1100 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	81
Şekil 46. 1100 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	82
Şekil 47. 1100 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları	82

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1. Günümüzde termokimyasal proseslere genel bir bakış	7
Tablo 2. PVD ve CVD arasındaki farklar	9
Tablo 3. Çeşitli Yüzey İşlemleri ile Elde Edilebilecek Sertlik Değerleri	29
Tablo 4. TRD prosesinde işlem sırası	32
Tablo 5. TRD prosesine tabi tutulan takımların uygulamaları	36
Tablo 6. Titanyum alaşımları, mekanik özellikleri ve uygulama alanları	40
Tablo 7. Deney esnasında kullanılan elementlerin % Ağırlık oranları	53
Tablo 8. AISI 4140 Çeliğin kimyasal oranları	54
Tablo 9. Numunelerin Ortalama kaplama tabakalarını belirten tablo.....	76
Tablo 10. Numunelerin Mikrosertlik değerlerini gösteren tablo	83

KISALTMALAR

AISI	: American Iron and Steel Institute
Al₂O₃	: Alümina
B	: Bor
Br	: Brom
°C	: Santigrat derece
C	: Karbon
Cl	: Klor
Cr	: Krom
CrC	: Kromkarbür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DIN	: DEUTSCHES Institut Für Normung
GPa	: Gigapaskal
HRC	: Rockwell C sertliği
HV	: Vickers sertliği
I	: İyot
mm	: Milimetre
MPa	: Megapaskal
N	: Azot
Nb	: Niobyum
NbC	: Niobyumkarbür
nm	: Nanometre
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiO₂	: Silisyum oksit
Ti	: Titanyum
TiC	: Titanyumkarbür
TRD	: Termoreaktif difüzyon
V	: Vanadyum
VC	: Vanadyumkarbür
µm	: Mikronmetre

1. GİRİŞ

1970'li yıllarda Japonya'da geliştirilen ve kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan bir yöntemle takım çeliklerin ömürleri 2 ila 20 kat artırılmıştır. Bu sisteme göre boraks tuz banyosu içine ilave edilen V, Nb, Ti, Ta ve Cr gibi güçlü karbür ve nitrür yapıcı elementler, çelik yüzeyindeki karbon ve azotla birleşerek yüzeylerde metalik karbür, nitrür ve karbo-nitrür tabakalar oluşturmaktadır. Proses bilimsel çevrelerde TRD, endüstride ise TD prosesi olarak bilinmektedir (Yılmaz 2008).

TRD kaplama yöntemi aslında bir termokimyasal işlemdir. Ancak geleneksel termokimyasal işlemlerden biraz farklıdır. Kaplama yönteminde çelik altlıktaki karbon ve azot yüksek sıcaklıkta (800 - 1250 °C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun, gözeneksiz ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir. Altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında belirgin bir sınır vardır. Ancak, işlem yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği için karbür oluşturu elementlerin ana metal içine difüzyonu söz konusudur. Bu da metalurjik olarak bağlı bir yapı oluşturmaktadır. TRD metodunun dezavantajı ise çelik yüzeyinin altındaki karbür tabakasının işlem sırasında karbürizasyona uğrama ihtimalidir. Bu olay sonrasında sertlik ve yüzeyin yükleme kapasitesi azalmaktadır. Bu dezavantaj geliştirilen “dubleks metodu” ile ortadan kaldırılmıştır. Doubleks metodunda yüzey önce karbürizasyona uğratılıp sonra kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Böylece dekarbürizasyondan korunurken karbür oluşma oranı artmaktadır (Matijevic and Stupnisek 2009).

Malzeme biliminin gelişimine paralel olarak iç yapı ile mekanik ve fiziksel özellikler arasında kurulan bağlar ve bunların bilinçli olarak uygulanışı günümüzde kullanıla gelen yüzey işlemlerini de beraberinde getirmiştir. Tabii ki bu işlemler en yaygın kullanım alanını çağımızın metali olan demir ve demir esaslı ürünler arasında bulmuştur. Yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri (yüzey modifikasyonu) olarak iki sınıfa ayrılabilir. Kaplama, metal yüzeyine element ya da bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturma işlemi kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin içyapısı ve/veya kimyasının değiştirilmesi söz konusudur (İpek 1996).

Bu kadar yüksek kayıpların oluşu, buna paralel endüstrinin gelişimi, dayanıklı ve kararlı malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu amaçla son yıllarda özellikle seramik esaslı malzemeler büyük ilgi çekmektedir. Fakat bunlarda, tüm mekanik özelliklere, konvansiyonel malzemeler gibi cevap verememekte, hammadde üretimi ve şekillendirmedeki zorluklar fiyatın yüksek oluşuna sebep olmaktadır. Bu sebeple mümkün olduğu kadar ucuz ve gerekli yapısal özellikleri sağlayan, buna karşılık yüzey özellikleri gelişmiş malzemelerin üretilmesi ağırlık kazanmıştır (Kon 2006).

TRD prosesinde elde edilen kaplama tabaka kalınlıkları kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri kullanılarak ulaşılabilir. Kıyaslanacak olursa CVD kaplamaların kalınlıkları (2,5 µm), TRD prosesinde elde edilen kaplama kalınlıklarına yakındır (Arai 1991).

AISI M2 ve H13 çelikleri çözünmüş Fe-Nb ve Al içeren boraks banyosunda kaplama tabakası oluşturulmuş ve iki numunede de NbC bileşikli kaplamaların oluştuğu ve kaplamanın sertliği yaklaşık olarak 2300 HV olarak ölçülmüştür (Oliveira vd. 2005).

Düşük basınç serbest temas termo - reaktif difüzyon metodu kullanılarak çelikler üzerine krom karbür kaplanmış ve karbür tabakaları çoğunlukla Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ ve Cr₂N bileşiklerinden oluşmuştur (Wei 2005).

Yüzey işlemleri sonrası parçanın çalışma ömrünü belirleyen önemli etkenlerden birisi de işlem sonucu oluşturulan tabaka kalınlığıdır. Kalınlık birkaç milimetreyi bulabileceği gibi, 1 mikrondan incede olabilir. Genellikle kaplama kalınlığı arttıkça parçanın kullanım ömrü artar. Ancak ince kaplamalar aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı daha çok tercih edilirler:

- İnce kaplamalar yüzey girinti ve çıkıntılarını tam olarak yansıtır. Taşlama gibi son safha işlemlerine gerek kalmaz.
- Sıcaklık değişimlerine bağlı olarak oluşan genleşme ve büzülmelemlerden daha az etkilenir.
- Ana parçanın esnek olduğu durumlarda, bükülmelemlerden kaynaklanan çatlaklar görülmez (İpek 1996).

Her üç yöntemle elde edilen kaplamaların uygulama alanları birbirine benzerdir ve kaplama kalınlıkları ise 5-15 µm arasındadır. Ancak CVD ve PVD için gerekli olan aletler pahalı ve karmaşıktır. Ayrıca üretim hızları da düşüktür. Difüzyonel prosesler için daha

basit ekipmanlar yeterlidir. Ve kaplama maliyeti CVD ve PVD'ye göre daha düşüktür. Ayrıca bu tip yöntemle elde edilen kaplama tabakası ile altlık arasında yapışma problemleri oluşmaz (İpek 1996).

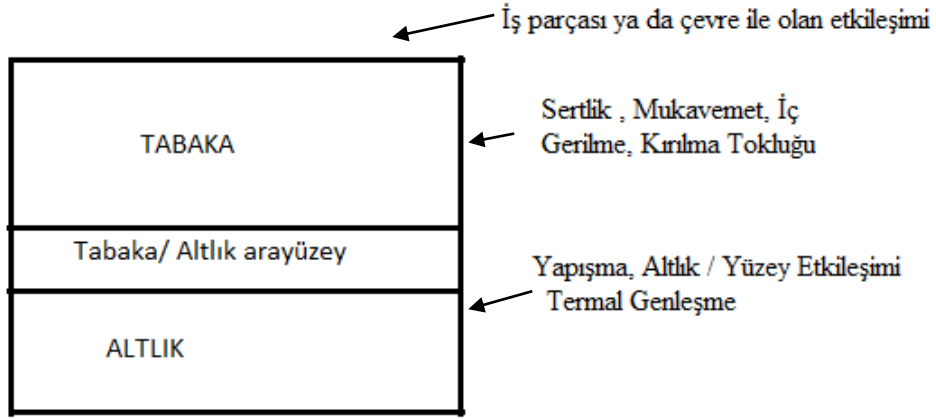
Yaptığımız çalışmada, altlık malzeme olarak kullanılan AISI 4140 soğuk iş takım çeliği malzeme 900 , 1000 ve 1100 °C de 1, 2 ve 3 saat bekletilerek FeTi kaplanmıştır. Kaplanan numuneler, kaplama bölgesi mikro yapısını incelemek için metalografik muayeneye tabi tutulmuştur. Bu amaçla, optik mikroskopi ve SEM incelemeleri yapılmıştır. Kaplama tabakasında oluşabilecek fazlar EDS ve X-Ray analizleri ile belirlenmiştir. Kaplanan karbür tabakaların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla ise kaplamadan AISI 4140 çelik numuneler mikrosertlik testine tabi tutulmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. YÜZEY İŞLEMLERİ

2.1. Giriş

Metal veya alaşımların yüzeylerini korozyona karşı dayanıklı hale getirmenin en sık başvurulan yöntemlerinden biri ikinci bir metal ile kaplamadır. Kaplama, malzemenin hacminden farklı özellikler sahip, yüzeye yakın bölgesi olarak tarif edilebilir. Üretim yöntemleri, kullanım alanı, altlık malzemesi kaplama malzemesi ve ekonomik koşullara bağlı olarak yapılabilen çeşitli kaplama yöntemleri mevcuttur. Malzemedan istenen sertlik , Korozyon dayanımı vb. öncüller değerlendirilerek yapılacak olan kaplamanın türü ve kaplanacak malzeme seçilir ve kaplama işlemi gerçekleştirilir.

Sert kaplamalarla malzemelerin korunması parça ömrünün arttırılmasında kullanılan önemli yollardan birisidir. Pek çok sert malzemeler spesifik ihtiyaçların karşılanması amacıyla en uygun kaplama malzemesi seçiminden bir takım kriterlere gerek vardır. Altlık ile kaplama malzemesinin özellikleri birbirinden farklı oldukları için bu kompoziti sağlarken birtakım avantajlardan vazgeçmek gerekir. Şekil 1’de altlık/tabaka kombinasyonu için gereken önemli kriterler verilmektedir. Burada her biri farklı özellikler içeren üç bölge bulunmaktadır. Birinci bölge altlık yüzeyi olup, yapışma, tabaka ile altlık etkileşimi ve ısı genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilme kritik noktalarıdır. İkinci bölge kaplama malzemesidir. Bu bölgede sertlik, mukavemet, iç gerilme, termal kararlılık, termal iletkenlik gibi özellikleri belirleyen kompozisyon ve mikroyapı özellikleri önemlidir. Son bölge ise kaplama yüzeyidir ve iş parçası ya da çevre ile kaplama malzemesinin etkileşim eğilimi göz önüne alınmalıdır (İpek 1996).



Şekil 1. Kaplama malzemesi seçiminde önemli kriter (İpek 1996)

Termo kimyasal işlemler veya diğer bir adı ile termo kimyasal difüzyon işlemleri kavramı, karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürleme, borlama, vanadyumlama veya niobyumlama gibi birbirinden farklı çeşitli yöntemler ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerin temel amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyon yöntemi ile malzemenin yüzeyinde değişikliğe yol açmaktır. Bu amaçla üretilen tabakalarla, malzemeler özel kullanım amacına uygun özellikler kazanırlar. Bu şekilde düşük alaşımlı veya alaşımsız malzemelerin yüzeyine alaşım elementi biriktirerek uygulanılabilir (Önder, 2012).

Bu yöntemlerden, karbürleme ve nitrürleme en tanınmış yöntemler iken, daha az yaygınlaşmış metal difüzyon yöntemleri (kromlama, vanadyumlama, niobyumlama ve krom-vanadyumlama) vasıtasıyla malzemelerde karbür tabakaları, difüzyon zonları ve karışık kristal yapısına sahip yüzey tabakaları üretilebilir. Termokimyasal yöntemlerin kullanımıyla malzemelerin korozyon dayanımını veya aşınma direncini artırmak mümkündür. Tablo.1’de üretilmek istenen karbür, nitrür veya borür tabakalarının hangi yöntemlerle üretilebilecekleri, işlem sıcaklıkları ve ne tür ortamlarda daha verimli çalıştırılabilecekleri gösterilmektedir. Difüzyonel kaplama proseslerinde, metalik (Ti, V, Nb) veya metalik olmayan (C, N, B) kaplama malzemesi (verici) ile altlık malzemesi arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Taban malzemesi ile tabaka arasındaki bu elementel bir alışveriş sonucu altlık-kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşur (Önder, 2012).

Difüzyonel kaplama prosesinde, difüze olan elementin atom çapına bağlı olarak, iki türlü yüzey modifikasyonu söz konusudur. Bunların ilki, küçük çaplı atomların altlık malzemesine difüzyonu sonucu arayer katı eriyik veya bileşik (harici tabaka) oluşumudur.

Karbonitrürlemede arayer katı eriyik, nitrürleme ve borlamada ise yüzeyde yeni bir bileşik oluşur. İkinci durumda, benzer şekilde büyük çaplı atomlar yeralan katı eriyik oluştururlar; yüzeyde kromlama ve alüminyumlama da olduğu gibi bir bileşik oluşumu söz konusudur (Üstel, 2006).



Tablo 1. Günümüzde termokimyasal proseslere genel bir bakış (Üstel 2006).

YÖNTEM	DİFÜZE EDİLELEMENTLER	KULLANILAN MADDE				KAPLAMA (°C) SICAKLIĞI	ALTLIK MALZEME						SERTLİK	KULLANIM SAHASI
		TOZ	TOZ BANYOSU	GAZ	PLAZMA		Düşük alaşımlı çelik Düşük alaşımlı çelik	Cr li Çelik	Cr+ Ni Çeliği	Süper alaşım	Dmkm demir	Ti malzeme		
KARBÜRLEME	C	x	x	x	x	850-950	x	x					700-1000	AŞINMA
NİTRÜRLEME	N	x	x	x	x	500-600	x	x				x	700-1500	AŞINMA A SÜRT ÜNME
KARBONİTRÜRLEME	C+N		x	x	x	500-900	x	x					700-1500	
BORLAMA	B	x	x	x	x	800-1050	x	x	x	x			1500-2500	AŞINMA ON OKSİDASY ON KOROZYON
SİLİSYUMLAMA	Si	x		x	x	950-1000	x						-	
ALÜMÜNYUMLAMA	Al	x				750-1200	x	x		x			200-1200	
KROMLAMA	Cr	x				900-1100	x	x		x			1400-2000	AŞINMA KOROZY ON OKSİDA SYON
ÇİNKO DİFÜZYOM TABAKALARI	Zn	x				400-450	x				x		300-400	

2.2. CVD

Kapalı bir kap içinde ısıtılmış olan malzeme yüzeyinin, buhar halindeki bir taşıyıcı gaz ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan ‘katı’ bir malzeme ile ‘kaplanmasına’ ‘kimyasal buhar biriktirme’ (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi denir.

Yöntemin temelinde buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal bir yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeyi amaçlamaktadır. Kimyasal buhar kaplama yöntemi ile metalik, elementler ve seramik kaplanmış ürünler elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu yöntem bir çok sektörde gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır. Hem fiziksel buhar biriktirme hem de kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ileri teknoloji buhar malzemesi üretim tekniklerine girmekte endüstride kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminden önce nikel ve titanyum kaplamalar genellikle kullanılmakta idi. Nikel yöntemi endüstride mond yöntemi titanyum kaplamalar ise van arkel ve kroll yöntemi olarak bilinmektedir. W kaplamalı malzemelerde bu yöntem ile elde edilmiştir.

Kimyasal Buhar Biriktirme yönteminin en büyük avantaj malzeme yüzeyini tam olarak kaplaması ve kaplanmamış herhangi bir bölge bırakmamasıdır. Ayrıca kaplanan malzemelerin yüzeyleri üzerindeki çeşitli parametreler kontrol altına alınabilmektedir. Yüksek ergime sıcaklığına sahip bir çok malzeme bu yöntem ile kaplama işlemi gerçekleştirilebilir. Mesela 3370 °C ergime sıcaklığına sahip olan tunsten malzeme bu yöntem ile kaplamaya müsaittir.

Kimyasal Buhar biriktirme yönteminde malzemelerin aşağıdaki özellikleri kontrol altına alınmakta ve buda bir çok endüstri kolunda kullanımına olanak sağlamaktadır.

- Aşınma,
- Erozyon,
- Korozyon,
- Termal şok direnci,
- Nötron absorpsiyonu
- Elektriksel özellikleri

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde malzeme üzerinde 10 ila 30 mikron bir kaplama tabakası elde edilmekte işlem esnasında genellikle 900 ila 1100 °C arasında bir sıcaklıkta 2 ila 4 saat arasında bir sürede gerçekleştirilmektedir.

Tablo 2. PVD ve CVD arasındaki farklar (Evcin 2006)

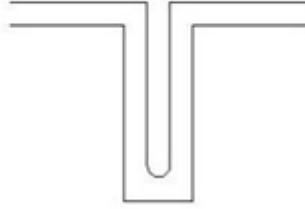
TEKNOLOJİ	ÖZELLİKLER
CVD YÖNTEMİ	• Pahalı yüksek sıcaklıklarda reaksiyon zincirlerine, vakum ortamına ihtiyaç duyar. • Numunelerde sıcaklık ve basınç dayanıklı pahalı numunelerdir. • Numune yüksek sıcaklıklarda bütünlüğünü korumalıdır. • Kullanılan yüksek enerji nedeniyle daha sağlam kaplamalar söz konusudur. • Endüstriyel kullanımları daha yoğundur.
PVD YÖNTEMİ	• Yüksek basınç ortamına ihtiyaç duyar. • Numune basınca dayanıklı olmalıdır. • Numuneler üzerindeki değişiklikler sınırlı olmalıdır. • Kaplamalar fazla dayanıklı değildir. • Dekoratif uygulamalar oldukça yoğundur.

Kimyasal Buhar Çökertme ve Fiziksel buhar çökertme yöntemler bazı bakımlardan birbirlerine benzemektedir. Her iki yöntemde endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

PVD Fiziksel Buhar Çökeltme (Biriktirme)
Yüzeye difüzyon yok. Herşey çarptığı yere yapışır.



CVD Kimyasal Buhar Çökeltme daha tek düze bir yapıya yol açar.
Başlangıç maddesi yüzeye difüze olur.

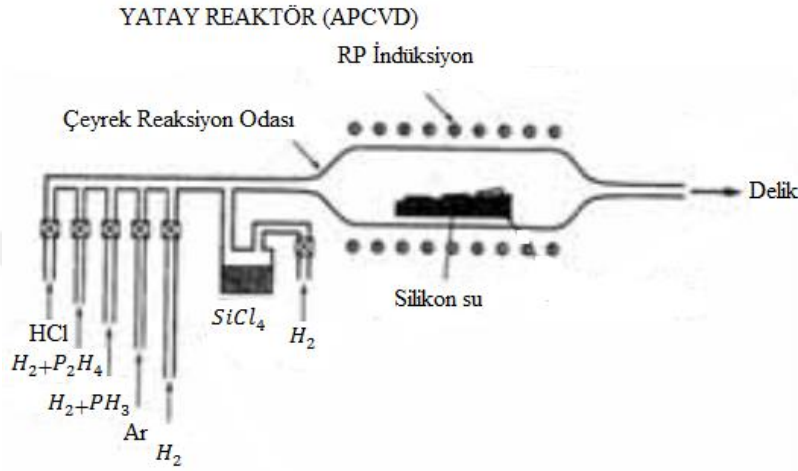


Şekil 2. PVD ve CVD arasındaki farklar (Evcin 2006)

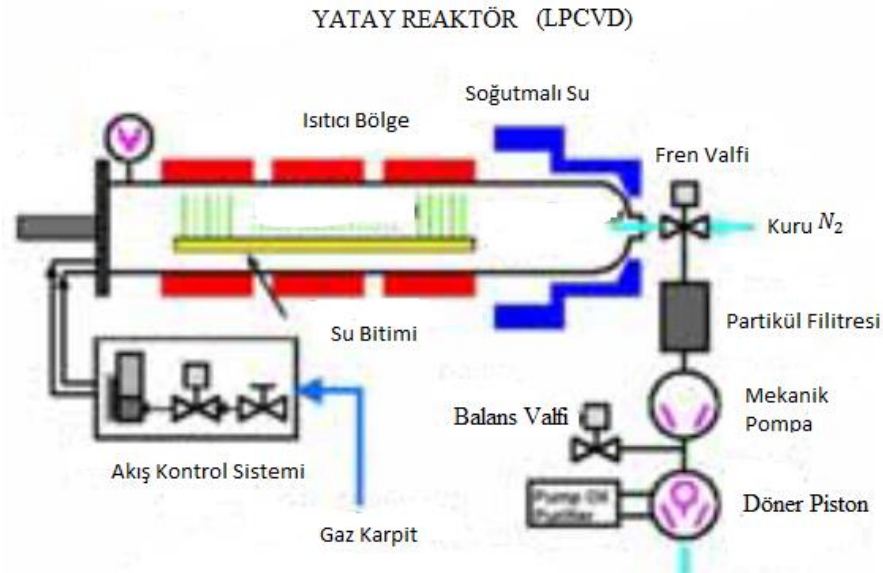
Kimyasal buhar biriktirme yönteminde çeşitli ekipmanlar kullanılmaktadır bu ekipmanları şu şekilde sıralayabiliriz;

- CVD yöntemi birkaç basit alet ve cihaz içerir ;
- Gaz dağıtım sistemi – Reaktör odasına başlangıç maddelerinin sevk edilmesi için.
- Reaktör odası – Çökelmenin olduğu oda
- Kaplanacak maddenin yükleneceği mekanizma – Maddeyi getirip uzaklaştıracak bir mekanizma
- Enerji kaynağı – Başlangıç maddelerinin reaksiyonu/dekompozisyonu için gereken ısı ve enerjiyi sağlar
- Vakum sistemi – Reaksiyon/çökelme için gerekenlerden farklı diğer gazların ortamdan uzaklaştırılması için
- Ekzost sistemi – Reaksiyon odasından uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için

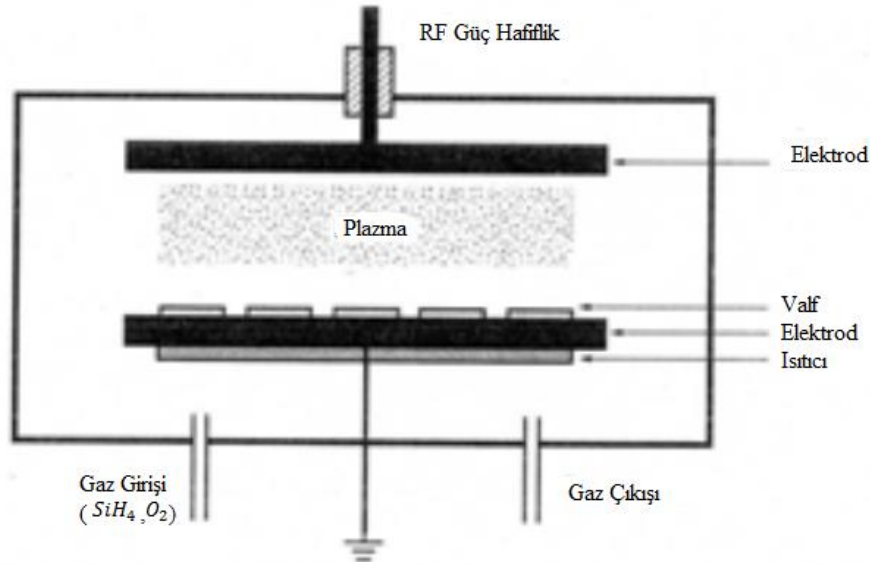
- Ekzost işlem sistemleri – Ekzost gazları çevreye zararlı olabilir. Bu nedenle güvenli bileşikler haline dönüştürmek için
- Proses kontrol ekipmanları – Basınç, sıcaklık ve zaman gibi proses parametrelerinin kontrol ve izlenmesi için gerektirir. (Evcin , 2006)



Şekil 3. Atmosferik basınçlı Kimyasal buhar çökertme yöntemi



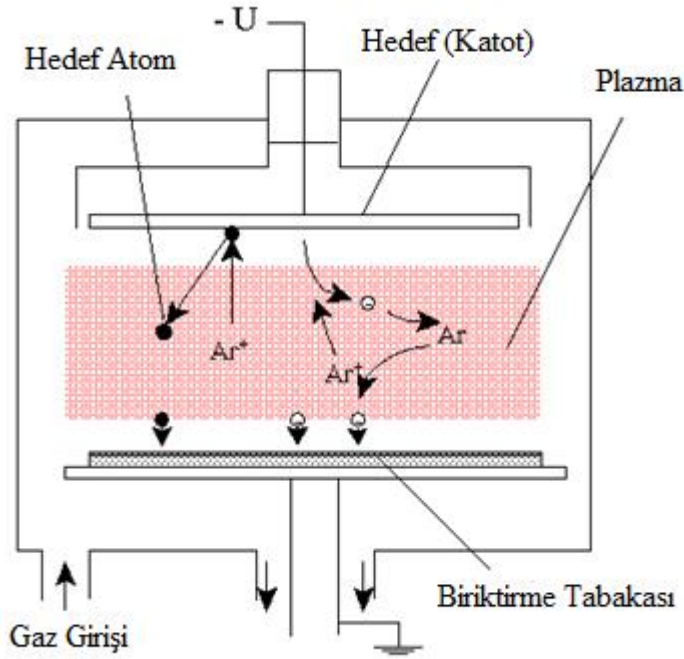
Şekil 4. Düşük basınçlı kimyasal buhar çökeltme



Şekil 5. Plazma destekli kimyasal buhar çökertme

2.3. PVD

Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition) yöntemi 1800' lü yıllardan beri kaplama sisteminde bilinen ancak son 50 yıllarda ülkemizde ve endüstride kendisine yer bulmuş bir yöntemdir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemini basitçe özetleyecek olursak şu şekildedir; Vakumlu ortamda bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilir. Diğer bir deyişle Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi katı haldeki hammaddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir. Fiziksel buhar Biriktirme Yöntemi üzerine çalışmalar ayrıntılı olarak 19. yüzyılın sonlarına doğru vakum teknolojisinin gelişmesi ile daha kapsamlı bir boyuta geçmiştir. Özellikle makina teknolojisinde kullanılan malzemelerdeki aşınmanın artması ise daha da önem kazanmış ve günümüze kadar gelmiştir.

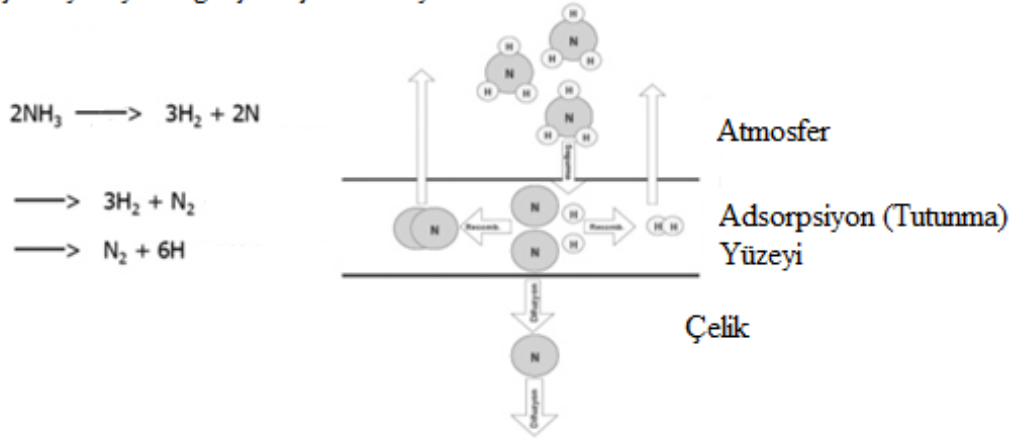


Şekil 6. PVD buhar biriktirme yöntemi şeması

2.4. Nitrürleme

Nitrürleme, demir ve çelik malzemelerin yüzeyine, ferrit fazında 480-540 °C sıcaklık bölgesinde, yayınımla (difüzyonla) azot ilavesinin gerçekleştirildiği bir termokimyasal işlemdir. Azot sağlayıcı ortam olarak tuz banyosu ve gaz atmosferi kullanılabilir. Bu sıcaklıklarda karbonlu çelikler ferritiktir. Nitrürleme işlemi Al, Cr, Mo, Ti ve V gibi nitrür oluşturan elementleri içeren çeliklere uygulanmaktadır.

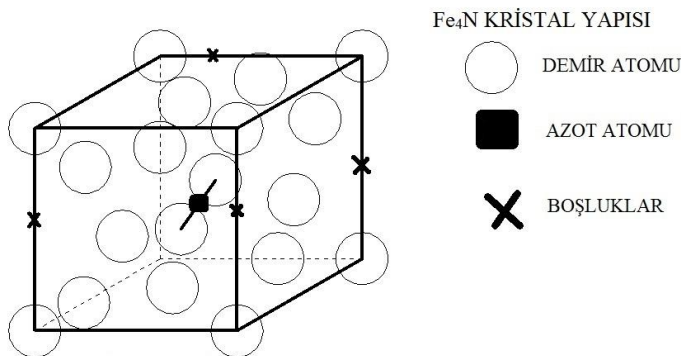
Çelik yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar



Şekil 7. Nitrürleme reaksiyonunun gerçekleşmesi (URL- 1)

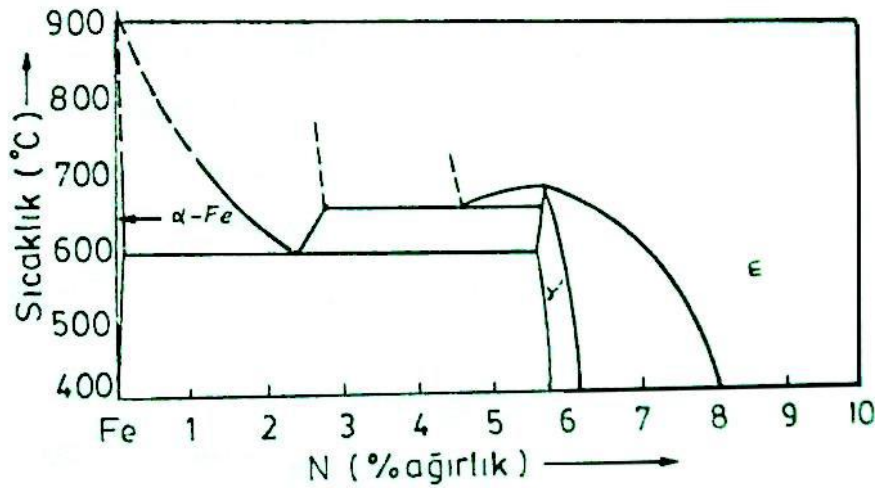
Günümüzde amonyak kullanılarak gerçekleştirilen klasik nitrürlemeden iyon nitrürlemeye kadar değişik birçok nitrürleme süreci endüstrinin çeşitli dalları da krank milleri, takım tezgâhları, kalıplar, kesici takımlar, türbin parçaları, silindirler, vb. makine parçalarının çalışma koşullarını ve daha iyi verim vermeleri için kullanılmaktadır.

FAZLAR	Bileşim	%Ağ (%At) N	Arayer Atomları	Kafes yapısı
Ferrite	Fe	0,10 (0,40)	-	HMK
Austerite	Fe	2,0 (11)	12,4	YMK
Martensite	Fe	2,6 (10)	11,1	Y.M. Tetrag
γ	Fe_4N	5,9 (20)	25	Kübik
ϵ	$\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$	4,5-11,0 (10-32)	22-49,3	Hegzagonal
ζ	Fe_2N	11,4 (33,3)	50	Ortarombik



Şekil 8. Nitrürlemenin Kristal yapısını belitten tablo

Nitrüleme işlemi ile çeliğin geliştirilen başlıca özellikleri, yüksek yüzey sertliği ve aşınma dayanımı, yüksek sıcaklıklarda sertliğin korunabilmesi, yüksek yorulma dayanımı ve paslanmaz olmayan çelikler için iyileştirilmiş korozyon direncidir. Nitrüleme işlemi ile çelik malzeme yüzeyine azot ilavesi gerçekleştirildiğinden, oluşan bileşik tabakasının ve yayılım bölgesinin yapısı, Şekil 9'da gösterilen Fe-N denge diyagramına uygunluk içinde gelişir. Azot, nitrüleme sıcaklığı bölgesinde, arayer atomu olarak demir içinde ağırlık % 0,1 oranına kadar çözünür. Daha fazla azot içeriği ile kimyasal formülü Fe_4N olan γ nitrür oluşur. Eğer azot içeriği %6,1'i aşarsa γ -nitrür ϵ - nitrüre dönüşmeye başlar, ϵ - nitrürün kimyasal formülü Fe_3N olup, sıkı paket heksagonal yapıdadır. % 11 azot oranında ise, Fe-N sisteminde ortorombik ξ - fazı oluşur. Nitrüleme sıcaklıklarında ξ fazı oluşmaz. Bu faz ancak demirin azotla süper doymuş durumlarında ve soğuma sırasında oluşabilir. Bu faz gevrek bir fazdır (Yüksel 1988).



Şekil 9. Fe-N ikili denge diyagramı (İpek 1996).

2.4.1. Nitrüleme Ortamları

Nitrülemede, 500-550 °C gibi düşük sıcaklıkta, yani demir esaslı malzemelerin ferrit faz bölgesinde uygulanan bir prostestir. Nitrüleme öncesi parçaların ısıtma işlem görmesi (su verme + temperleme) ve daha sonra nitrülenmesi gerekmektedir. Nitrüleme; toz, gaz, sıvı ve plazma nitrüleme şeklinde uygulanabilir. Nitrüleme yöntemine bağlı olarak yüzeyde, demir nitrürler ve alıtlığın içerdiği alaşımların elementlerinin nitrikleri oluşur. Aşağıda en yaygın nitrüleme yöntemleri hakkında kısa bilgiler verilmiştir (Üstel 2006).

Gaz nitrüleme ya NH_3 içeren bir gaz atmosferinde yada NH_3 ve endotermik üretilmiş CO , N_2 ve H_2 den ibaret bir gaz karışımı içerisinde yapılır. Gaz nitrülemede, amonyak gazı 500-600 °C sıcaklıkları arasında hidrojen ve azota ayrışır. Açığa çıkan azotun çelik yüzeyine difüze olmasıyla nitrüleme gerçekleşir. Gaz nitrüleme süresi 50-100 saat arasında değişebilir, nitrüleme süresi arttıkça yüzeyin sertliği azalır (Üstel 2006; Evcin 2006).

Tuz banyosunda nitrüleme de ise proses, $570^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki siyanür (CN) banyosunda yapılır. Sıvı nitrülemede azotla birlikte siyanürün bileşimindeki karbonun bir kısmı az da olsa çeliğe yayılır. Isınmanın hızlı oluşu işlem süresini çok kısaltır (1-10 saat). Sıvı nitrüleme de gaz nitrülemede görülen aşın temperleme tehlikesi yoktur. İç kısımlarında belirli bir ıslah durumunu korunması gereken takımlar ve parçalar için genellikle sıvı nitrüleme kullanılır (Üstel 2006; Evcin 2006).

Plazma nitrüleme de, gaz nitrüleme prosesinde kullanılanlardan daha farklı bir donanım kullanılır. İşlem çok iyi vakum edilmiş (0.1-100 mbar) soğuk-duvarlı bir kaplama ünitesinde gerçekleştirilir. İş parçası, katot olarak (negatif), kaplama reaktörünün duvarları ise anot olarak görev yapar ve topraklanmıştır. Kaplama işleminde reaktöre önce H_2 ardından $\text{H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımı gönderilir. Bir doğru akım potansiyeli (dc 1000 V) katot olan iş parçasına uygulanır ve bir plazma oluşturulur. Plazma, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır, iyi elektrik iletkenliğine sahiptir ve iyon, elektron, yüklü ve nötral atom ve moleküllerden oluşur. İlk hidrojen gönderme adımı, iş parçasının yüzeyim ısıtan (350-600 °C'ye) ve temizleyen bir akkor boşalması meydana getirir ve azotun ilavesi ile nitrüleme etkisi başlar ve devam eder (Üstel 2006; Evcin 2006).

Plazma nitrüleme yönteminin, diğer nitrüleme yöntemlerine göre sağladığı üstünlükler şöyle sıralanabilir:

- Sadece iş parçasının ısıtılması nedeniyle enerji tasarrufu sağlanır ve ısı verim yüksektir.
- İşlem süresi açısından değerlendirme yapıldığında; diğer nitrüleme yöntemlerine göre aynı sıcaklık ve derinlik için işlem süresi yaklaşık % 50-70 daha kısadır.
- İşlem sırasında ölçü değişimi ve deformasyon riski minimum düzeydedir.
- Düşük basınçlarda çalışıldığında gaz tasarrufu sağlanabilir.
- Sert ve daha az kırılğan bir yüzey elde edildiği için, yüzey bitirme işlemlerine daha az gereksinim duyulur.

- Nitrürlenme yapılmak istenilmeyen yüzeylerin mekanik olarak izolasyonu mümkündür.
- Gaz veya diğer atıklarla çevreyi kirletmez, insan sağlığı açısından zararlı değildir.
- Otomasyona uyumludur. Sistem değişkenlerin kontrol altında tutulması kolaydır.
- İş parçası üzerindeki tüm girinti, çıkıntı ve delikler üzerinde homojen bir azot difüzyonu sağlanabilir.
- Reaksiyonun gerçekleştiği fırında hareketli parçalar söz konusu olmadığından fırın bakım masrafları daha düşüktür.
- Nitrülenecek parçanın büyüklüğü ve ağırlığı önemli değildir (Özdemir ve Erten 2003).

Nitrürlemenin Amacı ve Uygulama Alanları

- Nitrürlemenin uygulanma amaçları şunlardır:
- Malzeme yüzeylerinin aşınma direncinin arttırılması,
- Korozyon dayanımının artırılması,
- Yorulma dayanımının yükseltilmesi,
- Yüksek hız çeliğinden imal edilmiş kesme takımlarında, soğuk ve sıcak iş çeliklerinde kullanım (servis) ömrünün uzatılması

Nitrürlenme ve nitrokarbürlenme birçok gelişmiş ülkede endüstriyel anlamda kullanılan bir termokimyasal işlemdir.

- Otomobillerde dişli kutuları,
- Takım elemanlarında (kesme kalıp takımları, kalıplar),
- Basınçlı döküm parçaları,
- Pres parçaları,
- Hidrolik parçalar,
- Plastik üreten ve işleyen parçalar,
- Kamera ve projektör parçaları gibi küçük parçaların aşınmaya korunmasında kullanılmaktadır (Evcin 2006).

2.5. Karbürleme (Sementasyon)

Karbürleme işlemi malzemelerde katı , sıvı ve gaz ortamlarından plazma halinde uygulanmaktadır. Bu işlem karbürleme ortamının katı , sıvı ve gaz durumlarına bakılmaksızın atomsal karbon gaz fazı (CO) üzerinde meydana gelen bir işlemdir. Karbürleme yani sementasyon işleminin temeli düşük karbonlu çeliklerin yüzeyine atomsal karbon difüze edilmesi esasına dayanır. Karbürleme işlemi sonucunda dış yüzeyi sert ve aşınmaya dayanıklı bir yapı elde edilir ve malzemenin çekirdek yapısı darbelere karşı dayanıklı tok bir yapıda kalır. Karbürleme işlemi , karbon içeren bir ortamda yüksek sıcaklıklarda yeterli miktarda karbonun çelik yüzeyine difüzyonunu amaçlar. Gerekli ortam işlemin gerçekleştiği verici ortamdan sağlanır. Karbürleme işlemi ile karbon seviyesi % 0,1 -0,2 C içeren düşük karbonlu çelik malzemelerin karbon oranı % 0,7-0,8 seviyelerine çıkartılabilir Karbürleme işleminin bitiminde sürekli sementit ağının oluşmaması için karbonun malzeme içerisinde % 0,8 'den düşük olması istenir.

Düşük karbonlu (% C<0,25) çeliklerin yüzeylerinde karbon oranını yükselterek sertleşebilir bir bileşime çekmek ve ardından malzemenin sadece yüzeyine sertleştirme işlemi uygulamaktır (Said 2012).

Katı karbürleme işleminde kullanılan karbürleme ortamlarının temel yani ana bileşeni kullanıla odun kömürleridir. Bunun dışında BaCO₃ ve CaCO₃ gibi, gaz oluşumunu kolaylaştıran aktivasyon maddeleri işleme katılmaktadır. İşlem esnasında kullanılan iş parçasını, bütün taraflarından sıkıca çevrelemesi gereken, odun kömürlerinde ısı iletiminin kötü olması nedeniyle, sıcaklığın istenilen düzeye getirilmesi uzun zaman alır.

Sıvı karbürleme işleminde ise kullanılan kabürleme ortamı olarak tuz banyoları (siyanür tuzları, örneğin klorür katkılı NaCN) kullanılarak gerçekleştirilir. İşlem esnasında yüksek banyo sıcaklıklarında (840-940°C) siyanürün çeşitli reaksiyonları sonucu karbon iş parçası yüzeyine yayılabilmektedir. Tuz eriyiğinin ısı iletimi gayet iyi olduğu için, kullanılan işlem süresi azalır, numune üzerindeki çarpılma ve tane büyümesi olasılığı azalmaktadır. Kullanılan yöntemin dezavantajı ise yatırım masraflarının yüksek, siyanür tuzlarının çok zehirli olmasıdır.

Gaz ortamında karbürleme işleminde ise doğal gaz, propanla zenginleştirilmiş doğal gaz yani hava gazı kullanılmaktadır. İşlem esnasında kullanılan gazın bileşimine göre karbürleme etkisi değişir ve yüzeyde istenen karbon konsantrasyonu elde edilebilmektedir. Gaz karbürleme işleminde kullanılan parametreler olabilecek en iyi şekilde

ayarlanabilmektedir. İşlem sonrası sertleştirilen numunelerin yüzey kalitesi hemen hemen karbürleme öncesindeki değerler gibi kalabilmektedir. Gaz karbürleme ünitesinin yatırım masrafları oldukça yüksek bir değerdir.

Karbürleme işlemi pratikte 900-950 °C sıcaklıkları arasında yani ostenit faz bölgesinde gerçekleştirilir. Karbürleme işleminden sonra çeliğe, martenzit yapıyı elde etmek için çeliğin bileşimine göre (genelde direkt) su verilir ya da soğutulur tekrar ısıtılır ve tekrar yağda ya da ılık banyoda su verilir. Sementasyon sonrası elde edilen sertlik değeri 700-900 kg/mm arasındadır (Evcin 2006).

Sementasyon işlemi ile genelde yüzeyin sertlik artışına bağlı olarak aşınma direnci de artar. Ayrıca çeliğin karbürlenmiş kısımlarında basma gerilmeleri sonucu, malzemenin yorulma dayanımı da iyileşir. Karbürlemede çelik yüzeyinin karbon içeriği, karbon verici ortamın aktivitesine bağlı olarak, çeliğin bileşimine, işlem süresine ve işlem sıcaklığına bağlıdır (Üstel 2006).

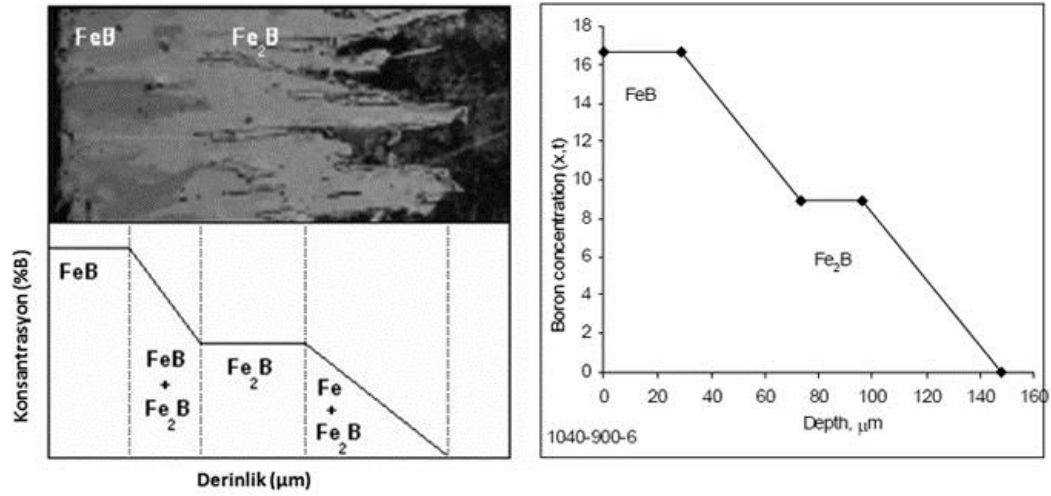
Karbürleme işlemi; dişli, mil, piston, zincir parçaları, zincir dişlileri ve makaralar, diskler, kılavuz yatakları, rulman yatakları, merdaneler, hesap makineleri ve daktilo parçalarının sertleştirilmesinde kullanılır. Bu işlem için kullanılan sementasyon çelikleri diğer malzemelere göre daha ucuzdur. (Üstel 2006).

2.6. Borlama

Termo kimyasal bir yüzey kaplama işlemlerinden birisi olan borlama, yüksek sıcaklıklarda malzemenin yüzeyinin bor atomlarının difüzyonu ile borür tabakası oluşturma işlemidir. Bor işlemi bütün çeliklere uygulanabilen bir işlemdir. Bunun yanında borlama işlemi demir dışı metal ve alaşımlarına başarı ile uygulanabilir. Borlama işleminin diğer termo kimyasal yüzey kaplama işlemine göre üstünlüğü yüzey tabakasının çok sert olması ve malzemenin korozyon , aşınma ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dirençlerinin yüksek olmasıdır. Bor ile kaplanmış malzeme yüksek sıcaklıklarda bor tabakasının sertliğini korumaktadır. Borlama işlemine tabi tutulmuş olan demir esaslı malzemelerin korozyon dayanımı arttığı için endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Borlanmış malzeme yüzeyi 850 °C kadar oksidasyona dirençlidir. Borlama işlemi sonucu oksitleyici ve korozif ortamlarda çalışan parçaların yorulma dayanımları artarken malzemeler daha uzun ömürlü olarak kullanılabilir.

Borlama işlemi genellikle 700 °C ila 1000 °C dereceleri arasında 1 ila 10 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmektedir. Borlama işlemi genel olarak + halde gerçekleştirilebilir. Bunlar;

- Katı ortamda borlama ; B_4C , Ferrobor ve Amorfbor
- Gaz ve plazma ortamda Borlama ; B_2H_6 , CCl_3 ve $(CH_3)B_3$
- Sıvı ortamda Borlama ; Boraks ve borik asit



Şekil 10. Borlama şekil grafiği

Borürleme işlemi olarak da bilinen borlama işlemi, metal borür tabakası oluşturmak için metal yüzeye borun difüzyonu ile gerçekleştirilen bir işlemdir. Proses genellikle çelik malzemeler uygulanmaktadır ve 810-1050 °C arasındaki ostenit dönüşümü sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilecek bir işlemdir. Çeliklerde 200 μm kalınlığında tabakalar oluşturan borlama işlemi iki ayrı fazdan meydana gelir. Dış tabaka, borca zengin ortorombik yapıya sahip olan FeB ve iç tabaka, hacim merkezli tetragonal yapıya sahip Fe_2B 'den oluşur. Demir-borür tabakası çok serttir (>1500 HV) ve abrasif aşınmaya karşı çok yüksek oranda direnç gösterebilir. Demir-borür fazları, birbirinden farklı termal genleşme katsayılarına sahiptir ve işlem sıcaklığından soğutma sonucunda kalıntı gerilmelerin oluşumuna yol açabilmektedir. Bu gerilmelerden dolayı fazlar arasındaki arayüzeyde çatlama meydana gelebilir. Proses şartlarının kontrolü ile FeB oranı azaltılabilir ya da önlenabilir bir olaydır. Genellikle bu işlem tek fazlı bor tabakası ile yapılır.

Fe₂B tabakasının altında borun katı çözelti oluşturduğu difüzyon zonu mevcuttur. Düşük karbonlu çeliklerde borlama işlemi ile oluşan düzensiz, çıkıntılı görünüme sahip Fe₂B tabakası ile çelik altlık arasında güçlü bir bağlanma vardır. Çeliklerde alaşım elementleri tabaka büyüme hızını azaltır ve ara yüzey morfolojisini değiştirir. Krom, nikel ve karbon benzer etkiye sahiptir. Bu elementlerin konsantrasyonlarının artışı ile ara yüzey düzleşir, %12 Cr içeren karbonlu çelikte ara yüzey tamamen düzdür (Önder 2012).

Ostenit bölgesinde gerçekleştirilen diğer yüzey işlem prosesleri gibi çelik çekirdeğinin özelliklerini geliştirmek amacıyla borürlemeyi takiben ısıtma işlemi gerçekleştirilebilir.

Borlama çelikte sınırlı değildir. Proses, tungsten karbür/kobalt Sermetlere ve titanyum ile alaşımlarına da (TiB ve Ti₂B 2500 HV sertliğe sahip) uygulanır (İpek 1996).

2.7. Karbonitrasyon(Karbonitrürleme)

Çeliğin yüzeyinin karbon ve azot kullanılarak sertleştirilmesi işlemine karbonitrürleme denilir. Karbürleme işlemine oranla karbonitrürleme işlemi, biraz daha düşük sıcaklıklar uygulanan bir işlemdir. Soğutma ortamı olarak genellikle yağ malzemenin kullanılması yeterli görülür. Karbonitrürleme işlemi 560 –760 °C sıcaklıkları arasında malzemenin, karbon difüzyonu ile birlikte azotun kullanıldığı, bir termokimyasal işlemdir. Karbonitrürleme işleminde de çok az (10-20 mm) bir demir nitrür tabakası elde edilir.

Bu, sert, gözenekli ve aşınmaya ve korozyona dayanıklı bir yüzeydir. Bu işlem sırasında oksidasyon işlemi de uygulanarak, korozyon dayanımı artırılabilir. Çeşitli çeliklere, özellikle alaşımsız düşük karbonlu çeliklere uygulanabilir (URL-4 2012).

2.8. Alüminyumlama

Gelişen teknoloji ile birlikte, gaz türbinlerinde kullanılan Ni veya Co esaslı süper alaşımlar, oksidasyon ve korozyona karşı çeşitli kaplama işlemlerine tabi tutularak korunmaktadır. Bu alaşımlarda Yüksek sıcaklıklarda, sıcaklığa bağlı olarak üç farklı korozyon türü ortaya çıkmaktadır. Bu korozyon türleri sülfürizasyon, sıcak korozyon ve oksidasyondur.

İş parçası olarak kullanılan malzemelerin, yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi karşı dirençli olması amacıyla gerçekleştirilen, Kuru sementasyonu ile alüminyumlama, , 850-

950 °C sıcaklıklar arasında malzeme yüzeyinin alüminyumla ile doyurulması gerçekleştirilen bir işlemdir. Alüminyumlama işlemine tabi tutulan numuneler bu özelliği, yüzeyinde oksidasyon ve korozyona karşı dayanıklı. bir koruma sağlayan yoğun bir Al_2O_3 yüzey filminin oluşması ile hazırlanmaktadır.

Kaplamada alüminyumdan yararlanılan özellikler şunlardır:

- Korozyona karşı direnç,
- Parlak metalik dış görünüş,
- İyi elektrik iletkenliği ve yansıtma özelliği.

Alüminyum-demir metaller arası intermetalik bileşiğinden yararlanılan özellikler ise şunlardır:

- Oksitlenmeye karşı yüksek direnç
- İyi aşınma direnci ve
- Yüksek sertlik

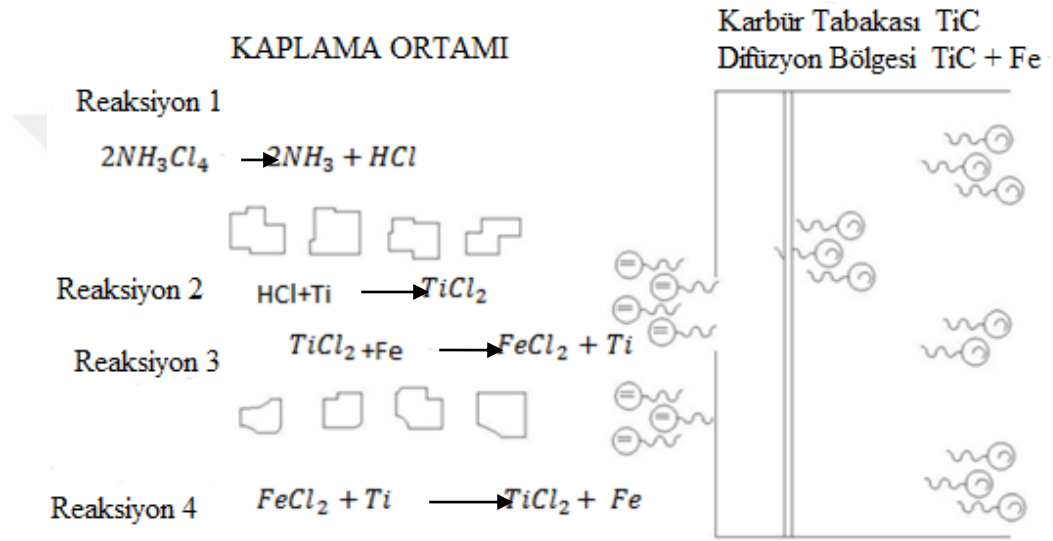
2.9. Kromlama /Titanyumlama

Metal veya alaşımlarının yüzeylerini korozyona karşı korumak yada sertliğini yükseltmek amacıyla yüksek sıcaklıkta krom kaplaması işlemine kromlama denir. Bu sayede özellikle düşük alaşımlı çeliklerin oksidasyon direnci artırılmış olmaktadır. Kromlama işlemi takım çeliklerinin 800 °C kadar yüksek sıcaklıklara karşı bir direnç oluşturulur. Ayrıca taze su , deniz suyu ve nitrik asit gibi ortamlara karşı anti korozyon özellik kazandırılmak amaçlanmaktadır. Kromlama işlemi prosesinde parça (950-1050 °C arasında) kromdiklorür ($CrCl_2$)ve kromtriklorür $CrCl_3$, krom veya ferrokrom üzerinden hidrojen buharının geçirilmesiyle elde edilir.

Kromlama (difüzyon) sıcaklığında, $CrCl_2$ veya $CrCl_3$ buharları iş parçası yüzeyi ile temas eder. Bu, atomik kromun demire difüze olmasına yol açacak şekilde serbest kalmasına neden olan bir yer değiştirme reaksiyonu meydana getirir. Düşük karbonlu (%0.1C) çelikte, difüzyon tabakası α -demirde çözünen bir krom katı çözeltisi şeklindedir. Korozyona ve oksitlenme direncinin artırılması için krom tabakasının α -demirde'deki katı eriyik yapısına sahip olması gerekir. Kromlama prosesinin amaçlarından biri sertliğin artırılması ise, oluşmasını istediğimiz tabakada Cr_7C_3 ve $Cr_{23}C_6$ bileşiklerinin oluşmasını isteriz (Said 2012; Taktak vd. 2008).

Yüksek karbonlu çeliklerde ise tabaka tamamen $(FeCr)_7C_3$ krom karbür tabakasından ibarettir. Karbür tabakasının oluşması için tabakanın altlığın karbonu ile birleşmesi gerekmektedir. Yüzeyi kromlanmış demirin yüzey sertliği 250-300 HV iken yüksek karbonlu çelik yüzeyinde oluşan karbür tabakasının sertliği 1300-1600 HV'dir. (Önder 2012)

Kromlama/titanyumlama uygulamasında oluşan birikme süreci şematik olarak Şekilde gösterilmiştir



Şekil 11. Kutu kromlama / titanyumlama prosesindeki reaksiyon basamaklarının şematik gösterilişi (İpek 1996).

Karbon içeren çeliklerin kromlama uygulamalarında, karbür tabakaları üretilebilmesi için çeliğin en az % 0.2-0.4 C içermesi gerekir. Karbür tabakasının faz bileşimi altlık malzemesinin karbon içeriğine ve kullanılan toz karışımına bağlıdır. Düşük karbon içeriklerinde $M_{23}C_6$ tipi karbürler, yüksek karbon içeriklerinde M_3C ve uzun tutma sürelerinde ise M_7C_3 tipinde karbür tabakaları meydana gelmektedir. Karbür kaplamaların farklılıkları sertlik ölçümleriyle anlaşılabilir: M_7C_3 karbür tabakasının mikrosertlik değeri 1200-1600 HV iken $M_{23}C_6$ ise 1800 HV'dir (Önder 2012).

2.10. Silisyumlama

Silisyumlama, iş parçası yüzeylerinin silisyumla doyurulması işlemidir. Silisyumlanmış malzemeler, asidik ortamlara (deniz suyu, nitrik, sülfürik ve klorik asit) karşı yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklıklara karşı da yüksek oksidasyon/tufalleşme direnci gösterir. Silisit kaplamaları 700 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Intermetalik bir karaktere sahip olan silisit kaplamalar, türbinlerde uygulama alanı bulmuştur.

Korozyona karşı kullanılan çeşitli kaplamalar kullanılmaktadır. Silisit kaplamaların yapılmasında, kutu sementasyonu prosesi daha sık olarak kullanılan bir yöntem olduğu görülmüştür. Bu işlemde kullanılan proses, diğer metal malzemelere uygulanan termokimyasal yöntemin aynısıdır. Silisyumlama işleminde ise florür aktivatörler daha yoğun olarak kullanılırlar. Bu aktüvatörler AlF_3 , NaF , NH_4F 'dir. Kutu sementasyonu işlemi, SiC tozunun klor ile 950-1050 °C sıcaklıklar arasında reaksiyona girmesiyle gerçekleşen bir işlemdir. İşlem sonrasında oluşturulan kaplama tabakası kalınlığı 100-250 µm arasında oluşmaktadır.

Silisyum kaplama işlemi birçok sektörde yoğun olarak kullanılan bir işlemdir. Bunların başında ise değişik sanayi kollarından, kimya, kağıt ve petrol endüstrisi makine elemanları sanayi kolları gelmekte ve bu sektörlerde yoğun olarak kullanılmaktadır. Refrakter metallerle değişik kombinasyonlar oluşturularak üretilen silisit kaplamalar başlıca uzay ve uçak endüstrisinde koruyucu tabaka olarak kullanılmasının yanında türbünlerde de sıkça koruyucu tabaka olarak kullanılmakta ve korozyonu geciktirdiği görülmüştür.

2.11. Vanadyumlama

Çeliklerin vanadyumlanması, katı, sıvı ve gaz formlu ortamlardan vanadyumun difüzyonuna dayanan termokimyasal bir yüzey işlemidir. Bu işlem sonrasında yüzeylerde vanadyum-karbon veya vanadyum-demir bileşiklerinden oluşan yüzey tabakaları elde edilebilir. Vanadyumlama konusu kromlama ve alüminyumlama konularından daha az çalışılmış bir konudur. Bu çalışmalarda hemfikir olunan nokta, yüksek karbon içerikli çeliklerde, vanadyumlama sonrası yüzeyde VC ve V_2C karbür tabakalarının oluşacağıdır.

Demir esaslı malzemelerin difüzyon uygulamalarında en yüksek sertlik değerleri, vanadyum karbür veya VC esaslı (vanadyum+krom karbür) kaplamalar da elde edilmiştir.

Vanadyumlama işlemine tabi tutularak oluşturulan karbür esaslı kaplamalar yüksek sertlik ve rijit özellikler göstermekte ve bunun yanında, aşınmaya karşı yüksek bir koruma sağlamaktadır. Bu işlem gerçekleştirildiğinde kaplama tabası ile ana malzemenin sertlik değerinde oldukça yoğun bir değişim görülmektedir. Kütü sementasyonu işlemi kullanılarak oluşturulan VC ve V₂C'den oluşan kaplamalarının sertlik değerleri 1000-4800 HV arasında değişen değerler göstermektedir.

2.12. Termo Reaktif Difüzyon Yöntemi

2.12.1. Giriş

Termo Reaktif Difüzyon yöntemi 1970 'li yıllarda Japonya da geliştirilen takım çeliklerinin ömürlerini uzatmak için kullanılan bir yöntemdir. Termo Reaktif Difüzyon yönteminin diğer ismi Toyata Difüzyon yöntemidir. Makine sanayisinde kullanılan çelik malzemeler mekanik etkileşimleri sonucu aşınma , kimyasal reaksiyon ve korozyon türü aşınmalara maruz kalarak kullanılmayacak hale gelmekte bu da ülke ekonomilerine ve şirket ekonomilerine önemli zararlar vermektedir. Aşınma ve korozyonun Ülke ekonomilerine verdiği verdiği zarar bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve bu konudaki çalışmalara önem verilmiştir. Bilimsel çevrelerde makine parçaları makine parçaları çeşitli elementler ile kaplanarak sert kaplama tabakaları elde edilmiştir. Seramik karakterli olan kaplama tabakaları kaplama tabakaları aşınma , korozyon ve yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı yüksek bir direnç göstermekte bu da takım ömürlerini artırmaktadır.

Termo Reaktif Difüzyon prosesi; Karbür, nitrür ve karbo-nitrür gibi sert ve aşınma direnci yüksek olan tabakaların çelik malzemelerin yüzeyinde oluşturduğu bir metottur. Termo Reaktif Difüzyon prosesinde çelik altlık ve malzemede karbon ve azot ; titanyum , vanadyum , neobyum, tantalyum , krom , molibden veya tungsten gibi karbür veya nitrür oluşturu elementlerle biriken bir tabaka oluşturmak için difüze olur. Difüze olan karbon ve azot biriken tabakada karbür ve nitrür oluşturu elementlerle altlık malzeme yüzeyinde metalurjik olarak bağlanmış olan karbür ve nitrür kaplamaları yoğun bir şekilde oluşturulacak şekilde reaksiyona girer (Çeğil,2002).

Termo Reaktif Difüzyon prosesi geleneksel yüzey sertleştirme metotlarına benzemez. Çünkü geleneksel yüzey sertleştirme metotlarında karbon ve azot , altlık malzemenin yüzeyini sertleştirmek amacıyla dışarıdan difüze edilmektedir. Termo Reaktif difüzyon prosesi konvansiyonel difüzyon metoduna benzemesine rağmen , bu proseste altlık malzemenin yüzeyinde kaplama tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir (Çeğil,2002).

Termo Reaktif Difüzyon işlemi sonucunda numunelerde elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarına kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri kullanılarak elde edilebilmektedir.Bu yöntemleri kıyaslayacak olursak , CVD kaplamaların kalınlıkları (2,5 mikron), Termo Reaktif Difüzyon prosesinde elde edilen kaplamaların kalınlıkları yakın değerler elde edilebilmektedir.

2.12.2. Karbürleme Ortamı

Karbürleme, katı, gaz veya sıvı bir ortamda karbür yapıcı elementlerin çeliğe yayınmasına dayanan bir termokimyasal işlemdir. Termo - reaktif difüzyonla karbür tabakası üç değişik ortamda oluşturulabilir (Kon 2006).

- 1) Katı ortamda karbürleme
- 2) Akışkan yatakta karbürleme
- 3) Sıvı ortamda karbürleme.

2.12.2.1. Katı Ortamda Karbürleme

Katı ortamda karbürleme, kutu sementasyona benzer bir yöntemdir. İşlem; kapalı veya yarı kapalı bir kutu içine konan karbür tabakasını oluşturacak toz halindeki malzemeye işlem görecekt parçaların gömülmesi ve belirli bir sıcaklıkta bir süre tutulmasıyla yapılır. Kutu - toz karışımı aşağıdaki maddelerden meydana gelmektedir (Sarıkaya 2007):

- 1) Karbür kaynağı olarak mikron boyutunda saf ya da ferro - alaşım (Fe - Cr, Fe – Nb, Fe - V, Fe - Ti) şeklinde metal tozları.
- 2) Tabakanın büyümesi düzenliliğine etki eden NaX ve NH₄X (X; Flor (F), Klor (Cl), İyot (I) ve (Br) temsil etmektedir) gibi aktivatörler.

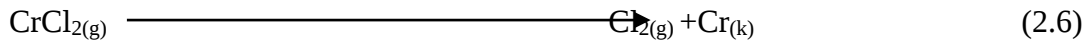
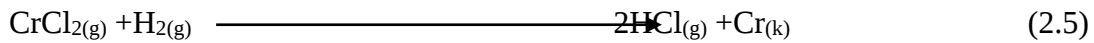
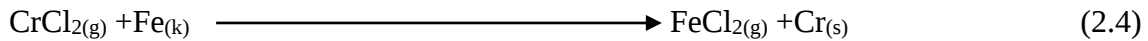
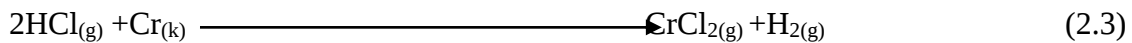
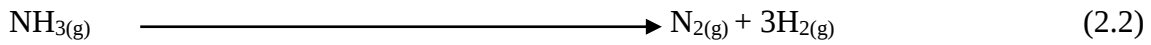
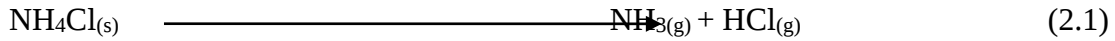
3) Serbest kalan metalin hava ile temasını önleyip oksijeni tutan oksidantlar (katı ortamda karbürlemede naftalin (C₁₀H₈), difenil (C₁₂H₁₀), antrasin gibi hidrokarbonlar).

4) Al₂O₃, SiO₂, Mg₂O₃ gibi refrakter killerden oluşan inert dolgu malzemeleri; hem karbür oluşturu element parçacıklarının topaklanmasını ve numune yüzeyin yapışmasını önleyici hem de ortamdaki oksijenini tutucu olarak görev yaparlar.

2.12.2.2. Akışkan Yatak Ortamında Karbürleme

Katı ortamda karbürlemeye benzeyen fakat; kutu karbürlemenin önemli bir dezavantajı olan zayıf ısı transferini ortadan kaldıran bir yöntemdir. Karbür kaynağı yine katı bir kaynaktan sağlanır. Tabandan beslenen N₂+H₂ karışımı gazı, yatak içinden (dışarıdan elektrik ark ısıtmalı bir pota içine döşenmiş katı toz malzeme ve içine gömülmüş işlem görececek parçalardan oluşan) geçirilir. Gereğinden yüksek basınçlarda gaz akışı yatağın hareketine (taşınmasına) yol açarken, gereğinden düşük basınçlarda gaz akışı, yetersiz ısı transferine yol açmaktadır. Yöntem, yüksek bir ısı transferi sağladığından sert karbürlemenin oluşması kutu karbürlemeye göre daha hızlıdır (Sarıkaya 2007).

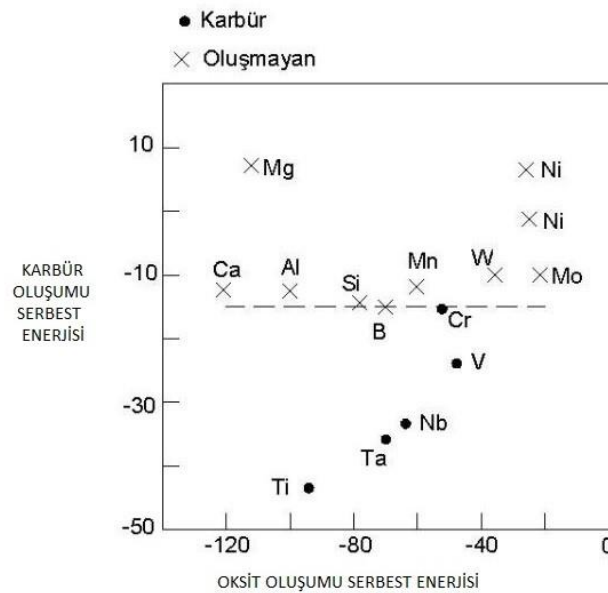
Akışkan yatak ortamında atomik kromun oluşumu aşağıdaki muhtemel reaksiyonla gerçekleşir (Chen vd. 1998):



2.12.2.3. Erimiş (Sıvı) Boraks Banyosunda Karbürleme

Banyo; erimiş boraks (Na₂B₄C₇) içinde çözünen saf ya da ferro - alaşım (Fe - Cr, Fe - Nb, Fe - V, Fe - Ti) şeklinde metal tozları ve tabakanın büyümesi düzenliliğine etki

Boraks banyosuna ilave edilen maddeler ve oluşan tabakalar arasındaki ilişki Şekil 12’te gösterildiği gibi oksit ve karbür oluşum serbest enerjileri arasındaki ilişki ile açıklanabilir. Krom (Cr), vanadyum (V), ve Niobyum’un (Nb) oksit oluşum serbest enerjileri (-) yönde bor’dan (B) daha küçük, Titanyum’un (Ti) ki ise B’den daha büyüktür. Bu ifadeye göre banyonun içerdiği oksijenle bor elementi; Cr, V ve Nb’den önce oksitlenecektir. Böylece Cr, V ve Nb, altlık metal yüzeyinden içeriye doğru yayınarak karbonla birleşir ve yüzeyde bir karbür tabakası oluştururlar. Fakat; Ti, bor’dan daha önce oksitleneceği için erimiş boraks banyosunda titanyum-karbür tabakası elde edilmeyecektir (Sarıkaya 2007).



Şekil 12. Boraks banyosunda ilave edilen elementlerin 1000 °C’de oksit ve karbür oluşum serbest enerjileri arasındaki ilişki (Sarıkaya 2007).

2.12.4. Karbürleme Uygulama Alanları

Karbürleme işlemi pratikte 900 - 950 °C sıcaklıkları arasında yani östenit faz bölgesinde gerçekleştirilir. Karbürleme işleminden sonra çeliğe, martenzit yapıyı elde etmek için çeliğin bileşimine göre (genelde direkt) su verilir ya da soğutulur tekrar ısıtılır ve tekrar yağda ya da ılık banyoda su verilir. Sementasyon sonrası elde edilen sertlik değeri 700 - 900 kg/mm² arasındadır (Evcin 2006).

Karbürleme işlemi;

a) Dişli,

b) Mil,

c) Piston,

d) Zincir parçaları,

e) Zincir dişlileri ve makaralar,

f) Diskler,

g) Kılavuz yatakları,

h) Rulman yatakları,

k) Merdaneler,

l) Hesap makineleri ve daktilo parçalarının sertleştirilmesinde kullanılır.

Çeşitli malzemelerin sertlik HV cinsinden Mikrosertlik değerleri aşağıdaki tabloda verildiği şekildedir.

Tablo 3. Çeşitli Yüzey İşlemleri ile Elde Edilebilecek Sertlik Değerleri (Evcin 2006).

Malzeme	Mikrosertlik, HV
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 kalıp çeliği	1900
Su verilmiş çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız çeliği BM 42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyon düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert kron kaplama	1000-1200
WC+Co	1160-1820
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ seramikler	1483
Al ₂ O ₃ +TiC+ ZrO ₂ seramikler	1730
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B ₄ C	5000
Elmas	>10000

2.12.5. TRD Kaplamaların Genel Özellikleri

Vanadyum, niyobyum ve krom karbür kaplamalar yüksek sıcaklıkta tuz banyosu prosesinde elde edilebilirler. Vanadyum karbür ve niyobyum karbür yüksek sertliğe sahip olan, son derece iyi aşınma, erozyon ve korozyon direncine sahiptirler. Krom karbür hafif aşınma direnci, fakat çok iyi oksidasyon direncine sahiptir (Kon 2006).

2.12.6. TRD Temel Prosesi

Termo Reaktif Difüzyon yöntemi 1970 'li yıllarda Japonya da geliştirilen takım çeliklerinin ömürlerini uzatmak için kullanılan bir yöntemdir. Termo Reaktif Difüzyon yönteminin diğer ismi Toyata Difüzyon yöntemidir. Makine sanayisinde kullanılan çelik malzemeler mekanik etkileşimleri sonucu aşınma , kimyasal reaksiyon ve korozyon türü aşınmalara maruz kalarak kullanılmayacak hale gelmekte bu da ülke ekonomilerine ve şirket ekonomilerine önemli zararlar vermektedir. Aşınma ve korozyonun Ülke ekonomilerine verdiği zarar bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve bu konudaki çalışmalara önem verilmiştir. Bilimsel çevrelerde makine parçaları makine parçaları çeşitli elementler ile kaplanarak sert kaplama tabakaları elde edilmiştir. Seramik karakterli olan kaplama tabakaları kaplama tabakaları aşınma , korozyon ve yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı yüksek bir direnç göstermekte bu da takım ömürlerini artırmaktadır.

Termo Reaktif Difüzyon prosesi; Karbür, nitrür ve karbo-nitrür gibi sert ve aşınma direnci yüksek olan tabakaların çelik malzemelerin yüzeyinde oluşturduğu bir metoddur. Termo Reaktif Difüzyon prosesinde çelik altlık ve malzemedeki karbon ve azot; titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum , krom , molibden veya tungsten gibi karbür veya nitrür oluşturu elementlerle biriken bir tabaka oluşturmak için difüze olur. Difüze olan karbon ve azot biriken tabakada karbür ve nitrür oluşturu elementlerle altlık malzeme yüzeyinde metalurjik olarak bağlanmış olan karbür ve nitrür kaplamaları yoğun bir şekilde oluşturulacak şekilde reaksiyona girer (Çeğil,2002).

TRD prosesinde elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarına kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri kullanılarak ulaşılabilir. Kıyaslanacak olursa CVD kalınlıkları 2,5 mikron TRD prosesinde elde edilen kaplamaların kalınlıklarına yakındır (Deniz 2004).

2.12.7. TRD Yöntemi Temel Prensibi

TRD yöntemi ile kaplanan numuneelin içine gömüldüğü toz karışımları en önemli olarak üç ana bileşenden oluşmuştur: Buna örnek verecek olursak Kaplama element kaynağı (verici malzeme,örneğin Fe-Cr, Fe-V, Cr), karsımım tozlarının birbirleriyle sinterleşmesini önlemek için inert bir dolgu malzemesi veya bir aktivatör kullanılarak yapılmaktadır.İnert malzeme olarak genelde Al_2O_3 veya SiO_2 , aktivatör malzeme olarak ise genellikle NH_4Cl malzemesi kullanılmıştır.

TRD yöntemi gibi termokimyasal difüzyon yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin optimal çözümleri, parametrelerin birbirine göre ayarlanması deneysel çalışmalar sonucu olmaktadır. Bu parametreler aşağıda sıralanmışlardır (Kon 2006):

- Difüzyon sıcaklığı
- Difüzyon süresi
- Verici malzemenin miktarı
- Aktivatör miktarı
- Numune malzemesinin yapısı (alaşım elementleri, karbon içeriği)
- Son işlemler (ısıtıl işlem)

Difüzyonel kaplama işlemleri bir kutu içerisinde 900-1000 °C'deki bir fırında genellikle 2 ila 5 saat süre ile uygulanır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu tozları içinde olmaktadır. Ayrıca fırın dışında soğutma şeklinde yapılan çalışmalar da mevcuttur.

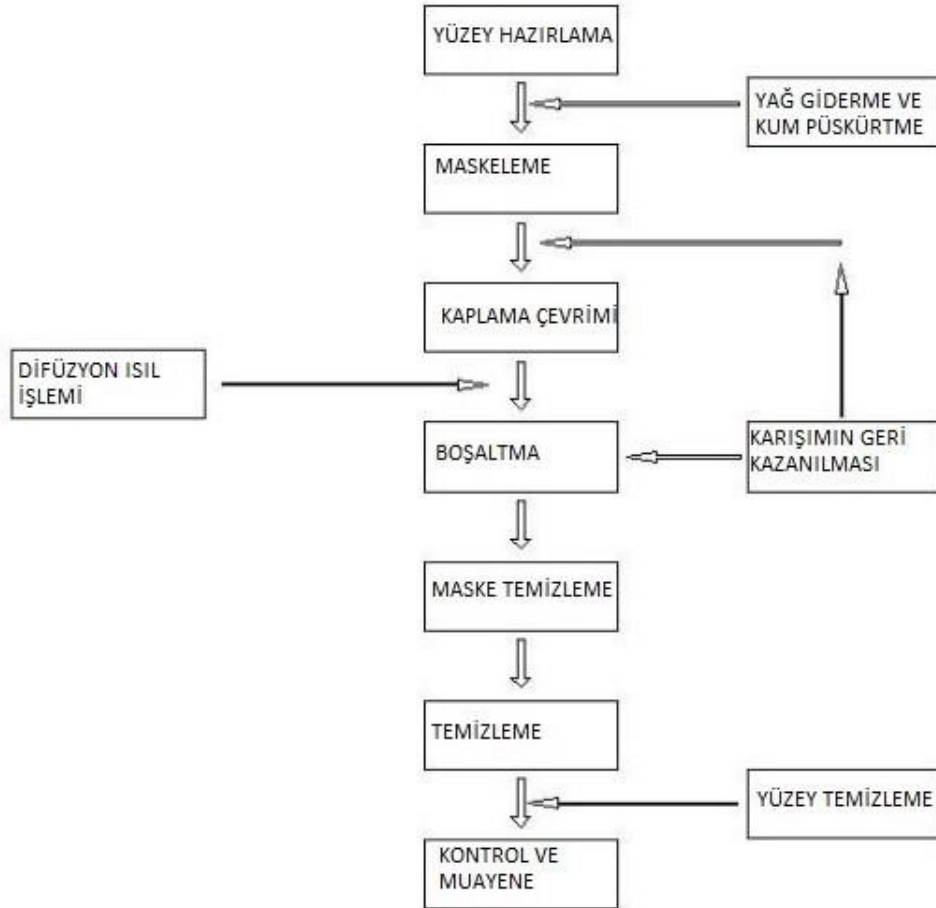
TRD prosesinde verici (kaynak) olarak genellikle bulunması kolay ve ucuz olan ferro alaşımlar kullanılmaktadır. Ferro alaşımları mümkün olan en yüksek tenöre sahip olanları seçilir. Ayrıca ferro alaşımlara nazaran daha pahalı fakat saflığı yüksek metal tozları ile çalışmak da mümkündür.

Karışım bileşenlerinin önemli bir elemanı da aktivatördür. Aktivatör; izotermal ısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile reaksiyona girer ve uçucu metalik halojenürleri oluşturur. Bu şekilde aktif gaz ortamı sağlanmış olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür tuzları (NaF , $-Cl$, $-Br$, $-I$; MgF , $-Cl$, $-Br$, $-I$; NH_4F , $-Cl$, $-Br$, $-I$) kullanılır. Aktivatör seçiminde, kullanılan altlık malzemesinin cinsi ve aktif gaz ortamını oluşturacak ferro alaşım elementinin kısmi basıncı rol oynar (Ertürk 2010).

Proseste kullanılan altlığın karbon içeriğine bağlı olarak, düşük karbon miktarında metalik tabakalar (alüminyum, krom, titanyum, silisyum), yüksek karbon içeriğinde ise kullanılan ferro alaşımın cinsine bağlı olarak da seramik esaslı tabakalar (krom karbür, titanyum karbür, vanadyum karbür vb.) elde edilir. Ortamdan gelen alaşım elementlerine bağlı olarak, karbon, azot içeriğinin fazla olmasına rağmen var olan intermetalik bileşiklerde oluşmaktadır (Fe_2Al_5 gibi).

TRD prosesi ile fırında soğutularak üretilen kaplamalar, altlığın mukavemetinin artırılması amacıyla ısıtılma işlemine tabi tutulur. Isıl işlemler tuz banyosunda 800-850 °C arasında yapılır

Tablo 4. TRD prosesinde işlem sırası (Deniz 2004).



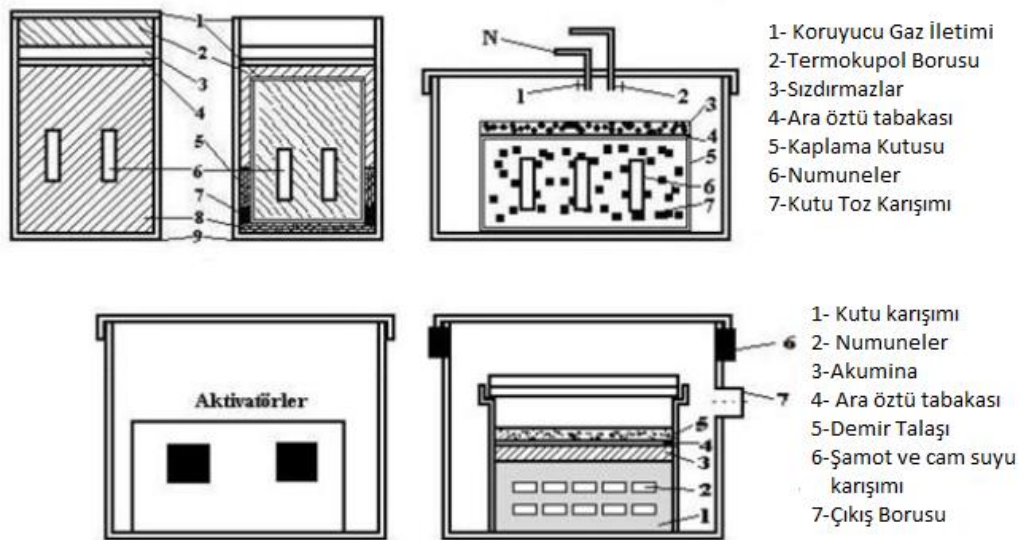
2.12.8. Kaplama Kutusunun Dizayni

TRD prosesinde toz bileşimi, altlığın kimyasal bileşimi, difüzyon sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri yanında, numunenin karışıma gömülme şekli ve pozisyonu da önemlidir. Proses, geleneksel olarak bir kutu içerisinde gerçekleştirildiği için, oksijen girişine karşı kutu sızdırmazlığının çok iyi bir şekilde sağlanması önemlidir.

Kutu karışımı içinde bulunan veya dışarıdan içeriye giren oksijen demir esaslı numuneler üzerinde bölgesel oksitlenmeler meydana getirir. Bu şekilde kısmi oksitlenmiş yüzeylerde herhangi bir kaplama tabakası ya oluşmaz ya da yeterli adhezyon göstermeksizin oluşabilir. Kutu sızdırmazlığının sağlanması için çeşitli kutu dizaynları geliştirilmiştir.

Bazı kutu dizaynlarında sızdırmazlık, akışkan ventil üzerinden sağlanırken, bazı uygulamalarda NaSiO_4 'le karıştırılan şamotun kullanılmasıyla sağlanır. Karışım ve bileşenlerinin üstü cam ile örtülür. Bunun altında bulunan demir talaşı veya odun kömürü prosesin başlangıç aşamasında oksijeni bağlar. Diğer mümkün bir uygulama da, işlem kutusunu koruyucu bir gaz atmosferi ile çevrelemektir. Bu işlem, birbiri içine geçen iki kutu ile kolayca gerçekleştirilebilir.

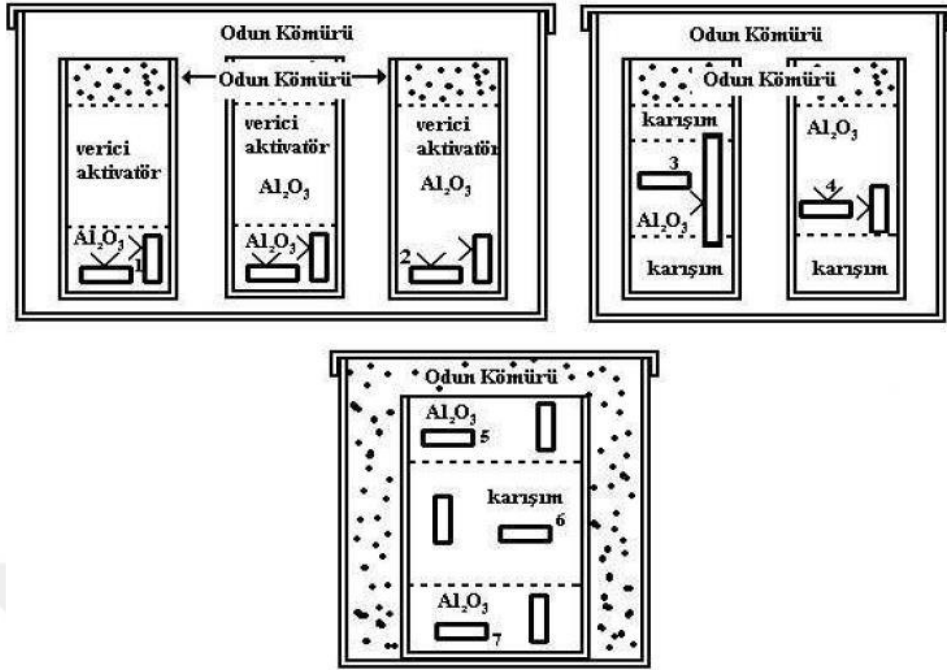
Harterei Enstitüsü tarafından sıkça kullanılan kutu dizaynları Şekil 13 'de gösterilmiştir. Asıl sementasyon kutusu bir başka kutunun içine konulmuştur.



Şekil 13. TRD Proseslerinde kutu dizaynları (Yılmaz 200

Özellikle aktivatörün prosesin başlangıcında buharlaşmasıyla kutu içindeki oksijen dışarı çıkar ve dıştaki kutudan bir akışkan ventil üzerinden tahliye borusu vasıtasıyla dışarıya verilir. Bu tahliye borusu tek yönlü ventil gibi davranır ve işlem kutusu içinde sabit bir basınç sağlar.

Kutu sızdırmazlığının sağlanmasında şamot tozu ve cam suyunun kullanılması, zaman ve emek harcanması gereken bir iştir ve özel hazırlanmış kutular gerektirir. Prosesin başlangıcında buhar fazına geçen aktivatör, kutu içinde bulunan oksijeni dışarı taşır. İşlem sırasında kutu içerisinde küçük bir basınç oluşur. Ergime noktası difüzyon sıcaklığının altında olan ($T_e: 100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sızdırmazlık malzemesi oksijenin kutu dışına çıkarılmasından sonra katılır; böylece oksijenin içeri girişi engellenir. Bundan dolayı daha basit dizaynlar araştırılmıştır. Diğer bir yol da numunenin sert folyo içindeki karışıma gömülmesidir (Şekil 14) Burada folyonun katlamalar sırasında hasar görmemesi gerekir; oksijenin numuneye ulaşmaması için folyo kutucuğunun üzeri odun kömürü ile örtülmüştür. Numunelerin kutudan çıkarılmasından sonra, numune yüzeylerinde parçaların birbirine sürtülmesiyle veya fırçalamayla temizlenen sinterleşmeler görülür. Bu sinterleşmeler parçaların görünüşüne zarar verir ve yüzeylerin pürüzlülüğünü artırır. Yüzeyde yapılan EDX analizleri bu yapışan partiküllerin verici metal tozların olduğunu ve yüzeye soğuma sırasında kaynaklandığını göstermiştir. Fakat difüze olan elementlerin gaz fazından yüzeye taşındığı bilinmektedir. Bu, karışım tozlarının numuneye temas etmesinin zorunlu olmadığını gösterir. Daha sonra ifade edileceği gibi, numunenin bir Al_2O_3 katmanı arasına gömülerek muamele edilmesiyle yüzey sinterleşmeleri ortadan kaldırılabılır. (Önder 2012)



Şekil 14. Farklı durumlarda gömülmüş numuneler (Yılmaz 2008).

2.12.9. TRD İşleminin Endüstride Uygulama Alanları

TRD için en iyi uygulamalar yüksek aşınma ve kazıma problemlerine sahip takımlardır. Bu durumda olan takımlara örnekler Tablo 5'de görüldüğü gibi çoğu şekillendirme ve kesme takımları ve kalıp bileşenleridir. Yumuşak çelik, HSS, kaplanmış çelikler, paslanmaz çelik ve demir dışı metaller, plastikler ve kauçuk ile çalışılabilir (Yılmaz 2008).

Altlık malzemenin sertliği bazı uygulamalar için normal değerlerle aynı veya daha düşük olabilmektedir. Takımların öğünmesi veya kırılma problemlerinin olması durumunda düşük altlık malzeme sertliği tokluğu artırıcı etkisi sebebi ile kullanılmaktadır. Sert karbür kaplamalar, yüzeysel aşınma direnci sağlamaktadır. Sertleştirilme işlemine uğratılmadan yüksek hız takım çelikleri altlık malzeme tokluğuna ihtiyaç duyulması durumunda kullanılabilir. Ekstrüzyon kalıpları ve soğuk dövme kalıpları gibi yüksek seviyelerde yüzey basınçlarının olduğu uygulamalarda karbür tabakaları sert altlık malzemelerle desteklenmektedir. Yüksek hız takım çelikleri Öncelikle TRD ile sertleştirilmelidir. Bazı tozlaştırılmış kobalt içeren yüksek hız takım çelikleri maksimum TRD proses sıcaklıklarında (1050 °C) 60 - 65 HRC sertliği elde etmek amacıyla işleme tabi tutulabilmektedir (Yılmaz 2008).

Tablo 5. TRD prosesine tabi tutulan takımların uygulamaları (Yılmaz 2008).

UYGULAMA	TAKIM
Saç metal şekillendirme	• Derin çekme kalıpları • Bükme kalıpları • Sürücüler • Iticiler • Şekillendirme merdaneleri • İz çekiçleri • Düzeltme çekiçleri • Folyo merdaneler • Kesme bıçakları • Sıyırıcı yardımcı pimler ve buşingleri • Pilot pimler
Boru ve tüp ürünleri	• Çekme kalıpları • Sıkıştırma haddeleri • Frenleyici • Merdaneler
Boru tüp işleri	• Bükme kalıpları • Basma kalıpları • Mandal genişletme çekiçleri • Sıvama ve yayma kalıpları
Tel üretimi	• Çekme kalıpları • Doğrultma merdanesi • Oksit kaldırıcı • Merdane çeşitleri
Tel çekme işleri	• Bükme kalıbı • Yardımcı plaka • Yardımcı merdaneler • Besleme merdanesi • Sıyırma bıçağı
Soğuk ve ılık dövme	• Preste dövme kalıpları • Hadde kalıpları • Yığma kalıpları • Döner sıvama kalıpları • Kapalı dövme kalıpları
Döküm (alüminyum, çinko)	• Gravite döküm maça pimi • Basınçlı döküm maça pimi • Maça besleyici
Küçük şekillendirme	• Şekillendirme kalıbı • Ekstürüzyon kalıbı • Ekstürüzyon itici sonsuz vidası • Torpido • Silindir kollar • Nozullar

Plastik şekillendirme	• Şekillendirme kalıpları • Enjeksiyon vidası
Cam şekillendirme	• Şekillendirme kalıpları • Pompalar • Yanma nozulları • Makina parçaları
Toz kompaktlama	• Şekillendirme kalıpları • Maça çubukları • Ekstürüzyon kalıpları
Kesme ve işleme	• Kesme takımları • Kesme bıçakları • Matkap • Tapa • Germe pimi • Takım tutucular • Yardımcı plakalar

2.12.10. TRD İşleminin Üstünlükleri

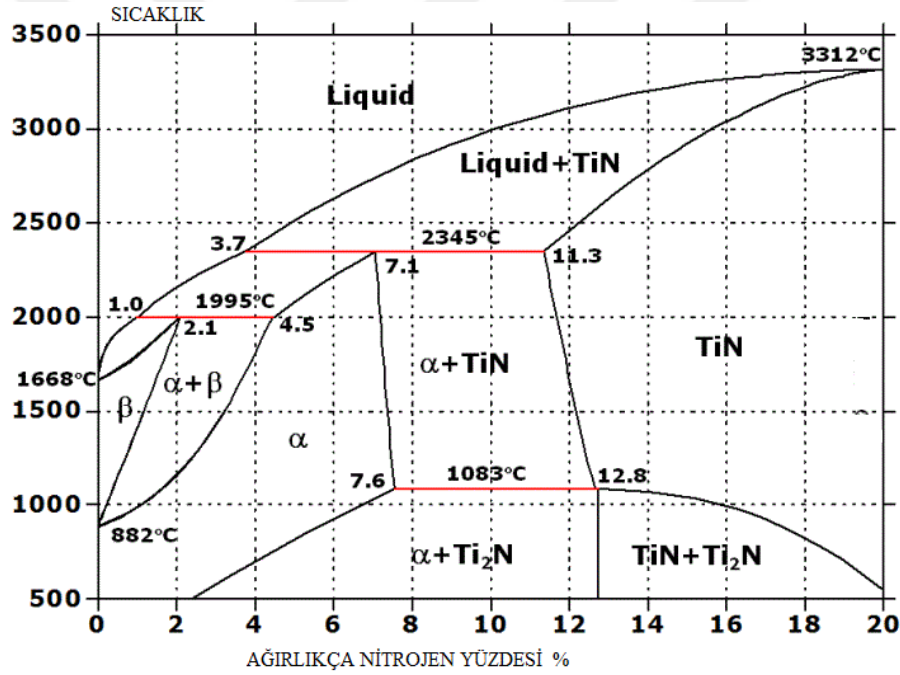
TRD yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir;

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

- Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma (Oruç 2006).

2.12.11. Titanyum Nitrür Kaplamalar

Titanyum Nitrür kaplamalar (TiN) ilk defa ticari olarak takımlara kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği ile uygulanmıştır. Geçtiğimiz 20-30 yıl içerisinde ticari olarak Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniğiyle TiN kaplama kullanımında artış görülmüştür. TiN kaplamalar, üstün mekanik, fiziksel kimyasal özellikleriyle diğer kaplamaların yanında en yüksek üretim kapasitesine sahip olan ve özellikler takım sektöründe kullanım alanı bulan bir kaplamadır (Deniz 2004).



Şekil 15. Titanyum ile azot arasındaki denge diyagramının gösterimi

Dünyanın her yerinde malzemelerin aşınma direncini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır bunlardan birisi olan TiN Kaplamaların ise üstün özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- Yüksek sertliğe (2400-3000 Hv) ve ısı geçirgenliği düşük olması nedeniyle talaşın takıma ısı transferini engeller ve takımın ısınarak yumuşamasını önler.

Krater oluşumunu ve serbest yüzey aşınmasını minimuma indirir. Bu sebepten dolayı kesme ve ilerleme hızları % 20 kadar artırılabilir.

- Kimyasal stabilesi yüksek olan bir malzeme olduğundan iş parçalarına yapışmaz, kayganlık özellikleri yüksektir. Kesme anında uç birimlerinin büyümesini engelleyerek iş parçası yüzeyinin temiz çıkmasını sağlar.
- Sürtünme katsayısı düşük olduğu için kesme sürtünme kuvvetleri azalır ve buna bağlı olarak bir takımın ısınmasını önler ve plastik deformasyonu geciktirir. (kaplama yüzeyi düzgün ise)
- Kimyasal reaksiyonlara girmediği için iş parçasının çalışma yüzeyleri daha uzun süre aktif kalır. Özellikle paslanmaz çelik iş parçalarında, takılardan iş parçalarına demir transferleri olmadığı için paslanmayı önler.
- Kaplama yüzeyi mükemmel yapıştığından sıvama kenarlarından kesici kenarlarda kaplama dökülmesi olmaz. Yüksek tonajlı preslerde dahi yüzeylerden dökülmez.
- Kalınlığı genellikle 1-5 mikron arasında olduğundan takımların toleranslarını değiştirmez. Takım kaplama sonrası ilave bir işlem gerektirmeden kullanılır.
- İnce film olduklarında ısı genleşme katsayıları takımların ısı genleşme katsayılarını alır. Bu nedenle ısı genleşme ve eğilme ile tam yüzeyinden dökülmezler.
- Renklerin takımlardan farklı olması nedeniyle, takımın aşınma miktarı kolaylık görülebilir (Tokmanoğlu,2003).

3. LİTERATÜR TARAMASI

3.1. Titanyum Elementi ve Alaşımları

Titanyum elementi 1791 yılında William Gregor tarafından bulunmuştur. Sembolü (Ti) olup atom numarası 22 'dir. Proton ve elektron sayıları 22, nötron sayısı ise 26 'dır. periyodik cetvelin 4. grubunda geçiş sınıfı elementleri arasındadır. Hegzagonal bir kristal yapıya sahip olan titanyum yoğunluğu $4,54\text{g/cm}^3$, erime noktası $1660\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $3287\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Çok sert , gümüşü beyaz , parlak bir elementtir. Metalik halde kuvarsi çizecek kadar serttir. Titanyum nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Bu üstün metalik özelliklerine karşın cevher üretiminin çoğu metale indirgenmeden TiO_2 (titanyum dioksit) biçiminde kullanılır. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum elde edilmesinin çok zor olması onu değerli bir metal yapar. En önemli titanyum mineralleri ; rutil, ilmenit ve anatas'tır. (Deniz 2004)

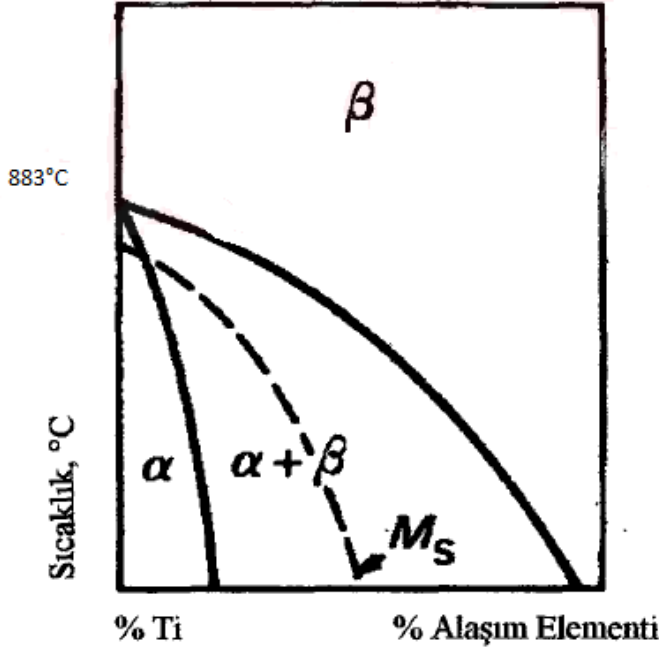
Titanyum fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren bir metaldir. Titanyum, çelik kadar dayanıklı, ancak ondan daha hafiftir. Alüminyumdan daha ağır olmasına karşın, iki kat daha dayanıklıdır. Ancak elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Çeşitli metaller birlikte kullanılan çok önemli bir alaşım elementidir. Bu alaşımlar, hafiflik , sağlamlık ve ısıya dayanıklılığın önem taşıdığı endüstrilerde kullanılır. Dayanıklılığı ve asitlere karşı dirençli oluşu nedeniyle çeşitli alaşımların yapısına katılır (Deniz 2004).

Tablo 6. Titanyum alaşımları, mekanik özellikleri ve uygulama alanları (Smith 2001)

Alaşım Adı	Kimyasal Bileşimi	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Uygulamalar
Alfa	Ti5Al2,5Sn	862	807	16	Gaz türbünü gövdesi ve halkaları; Kimyasal işlem cihazları
Beta	Ti10V2Fe3Al	1276	1200	10	$315\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar yüksek dayanımı ve tokluk istenen uçak parçaları, dövme parçaları
Alfa-Beta	Ti6Al4V	1172	1103	10	$315\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar çalışan uçak parçaları, Kimyasal işlem cihaz parçaları

Titanyum ve titanyum alaşımlarının üstün özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.;

- Paslanmaya karşı mükemmel dayanıklıdır.
- Titanyum tuzlu su ve deniz ortamının paslandırıcı etkisine karşı dayanıklıdır.
- Yıpranmaya, delinmeye ve darbelere karşı son derece dayanıklıdır. Titanyum, bakır ve nikel alaşımlarından en az 20 kat yıpranmaya dayanıklılık gösterir.
- Bazı titanyum alaşımları çok iyi güç, ağırlık oranları verir. Bu oranlar Ti bazlı alaşımları diğer tüm metallerden üstün kılar. Sağlamlığı anlatan bu oran aynı zamanda düşük yoğunluk gibi avantajıda barındırdığı için tıbbi alanlarda yapay organlarda, havacılık alanında ve petrol endüstrisinde titanyum çok önemli ve ayrıcalıklı yere sahiptir.
- Titanyum ve alaşımları kendiliğinden kalıcı koruyucu yüzey tabakaları oluştururlar. Bu tabaka bazı durumlarda 440 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda bile mükemmel koruma sağlar.
- Yeryüzünü ve gökyüzünü işgal eden elektro manyetik dalgalardan etkilenmez.
- Titanyum ve alaşımlarının çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklarda sünme ve genleşme kat sayıları düşüktür. Bu nitelikleri sayesinde yüksek tempolu çalışma ve sürtünmelerle meydana gelen ısıdan az etkilenirler. Uzun süre çalışan motor, piston, rulman gibi parçaların performansları düşmez.
- Titanyum işleme aşamasında teknolojisi yüksek ve pahalı olsa da olağanüstü form alabilme, bükülme ve yaya dönüştürme yeteneği vardır. Tabaka, tel ve milimetrik parçalar yapmaya elverişlidir.
- Alaşım oluşturmaya yatkındır. Diğer metallerle oluşturduğu alaşım başka başka yetenekler sergiler. (Deniz 2004)



Şekil 16. Titanyum alaşımlarının sıcaklığa göre çözünme içeriği

3.2 TRD İşlemi İle İlgili Çalışmalar

H. Tavakoli ve çalışma arkadaşları (2010), Termo – reaktif difüzyonla elde edilmiş borür kaplamanın korozyon dayanımına ilişkin elektrokimyasal çalışması isimli çalışmalarında; Termo – reaktif difüzyonla geliştirilmiş üç özel çeliğin korozyon dayanımını incelemiştir. Test materyallerinden hazırlanan örnekler boraks, borik asit ve ferro-silikonun karıştırıldığı grafit pota banyosunda işlem yapılmıştır. Kaplama süreci 6 saat boyunca 1220K’da yapılmıştır. Borlanmış örneklerin korozyon dayanımları Tafel polarizasyonu ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir.. Sonuçlar, borlama işleminin çeliklerin korozyon dayanımını arttıracaklarını göstermiştir. Ayrıca, alt tabaka ve kaplama arasındaki korozyon potansiyel farkı ve EIS modellemesinde eşdeğer devreler kullanılarak elde edilen polarizasyon direnci, D_p , kullanılarak maruz kalma süresine bağlı kaplama porozitesi belirlemiştir (H. Tavakoli ve ark, 2010).

G. Khalaj ve çalışma arkadaşları (2013), DIN 1.2210 çeliği üzerinde termo-reaktif tortulaşma tekniği ile üretilen krom karbonitrür kaplama: Termodinamik, kinetik ve modelleme isimli çalışmalarında; DIN 1.2210 çeliği üzerinde, nitrürleme ve ardından krom termo – reaktif tortulaşma (TRT) tekniklerini içeren bir çift katlı bir yüzey uygulamasını geliştirmişlerdir. Bu işlem, sertleştirilmiş difüzyon alanında krom karbonitrür kaplamayla 9.5 μm ’ye kadar kalınlık oluşturulmuştur. Tarayıcı elektron mikroskopisi (TEM) ve X –

ışınları kırınımı analizi (XIK) aracılığıyla kaplama nitelendirmesi, dolgun ve yoğun kaplamaların temel olarak Cr (C, N) ve Cr₂ (C, N) fazları içerdiğini göstermiştir. Krom karbonitrürün tüm büyüme süreçleri TRD tekniği ve devamında parabolik kinetikle elde edilmiştir.. Krom karbonitrür kaplama sürecinin aktivasyon enerjisi (Q) 185.6 kJ/mol olarak tahmin edilmiştir. Örneklerin çift katlı kaplamada tabaka kalınlığını tahminlemeye yarayan bir genetik programlamaya dayalı bir model sunulmuştur. Modeli oluşturmak için, 82 örnekten alınan deneysel sonuçlar kullanılarak eğitim ve test uygulanmıştır. Genetik programlama modelinde girdi olarak kullanılan veri, nitrürleme – öncesi zaman, ferro – krom partikül büyüklüğü, ferro – krom ağırlık yüzdesi, tuz banyosu sıcaklığı ve kaplama zamanı olmak üzere beş bağımsız parametreleridir. Genetik programlama modeli içindeki eğitim ve test sonuçları, çift katlı kaplamanın kalınlığını tahmin etmede güçlü bir kabiliyet göstermektedir (G. Khalaj ve ark. 2013).

A.G. Orjuela ve çalışma arkadaşları (2014), Termo – reaktif difüzyon tortulaşması aracılığıyla AISI 1045 çeliği üzerinde üretilen niyobyum karbür kaplamasının korozyon direnci isimli çalışmalarında; Niyobyum karbür kaplama, termo – reaktif tortulaşma/difüzyon aracılığıyla düşük alaşımlı çelik AISI 1045 üzerinde çökelmiştir. Her bir kaplamada ferro alaşımın yüzdesinin korozyon dayanımı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Niyobyum karbür kaplamanın korozyon dayanımı, %3.0'lık NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak değerlendirilmiştir. Mikroyapı, X – ışınımı kırılması ve morfoloji tarayıcı elektron mikroskopisi (TEM) aracılığıyla nitelendirmişlerdir. Tabakaların kimyasal analizi, Enerji ayrımlı X – ışını spektroskopisi (EAS) ve X – ışını fotoelektron spektroskopisi (XFS) üzerinden yapılmıştır. Sonuçlar, karbür kaplama kalınlığının artan ferroalaşım miktarına bağlı olarak anlamlı ölçüde değişmediğini gösterdi. Karbür kaplamalar alt tabakaların korozyon direncini arttırdı; ancak kaplamaların porozitesi ve kaplama tabakası yüzeyinin sertliğinden dolayı, kullanılan tuzlu çözeltiye maruz kaldıktan 24 saat sonra bu tabakaların korozyon direnci düştü. Esas itibarıyla, korozyon direnci testinin sonuçları tuz banyosundaki ferroalaşım yüzdesinden etkilenmedi (A.G. Orjuela ve ark. 2014).

C.K.N. Oliveira ve çalışma arkadaşları (2006), Termo – reaktif tortulaşma işlemiyle AISI D2 çeliği üzerinde elde edilen sert kaplamanın değerlendirilmesi isimli çalışmalarında; Niyobyum karbür, vanadyum karbür ve demir karbür tabakaları, ferroniyobyum, ferrovanadyum ya da ferrotitanyum ve alüminyum içeren farklı boraks

banyolarındaki termo – reaktif işlemlerle AISI D2 çeliği üzerinde elde edilmiştir. Tabakaların tribolojik özelliklerini değerlendirmek için Vickers mikrosertliği ve mikro – abrasif (top krater) testi kullanılmıştır. 15.6 ± 1.2 and 14.2 ± 1.0 μm derinliği olan niyobyum karbür tabakası ve vanadyum karbür tabakasının sertlik değerleri sırasıyla 2372 ± 93 ve 2461 ± 112 HV idi ve hem niyobyum hem de vanadyum karbür tabakaları alt tabakayla yumuşak bir yüz oluşturulmuştur. Demir borür tabakası (bilhassa Fe₂B) derinliği 35 ile 60 μm arasında değişen bir lentiküler morfoloji ortaya koyulmuştur. Sertliği 1537 ± 57 HV idi. Elde edilen tüm tabakalar alt tabakalarla mükemmel adezyon göstermiştir. Kaplanmış örneklerin aşınma dayanımı sertleştirilmiş kaplanmamış AISI D2 çeliğe göre daha iyi olduğu görülmüştür. Niyobyum ve vanadyum karbür tabakalar borür tabakaya göre daha dirençli olduğu görülmüştür (C.K.N. Oliveira ve ark. 2006).

C.K.N. Oliveira ve çalışma arkadaşları (2005), Çözünmüş Fe – Nb ve Fe – Ti tozları içeren eriyik boraks içinde yapılan işlemle AISI H13 ve D2 çeliklerinde karbür tabakaları oluşturma isimli çalışmalarında; Bu çalışmada, AISI H13 ve D2 takım çelikleri, içinde çözünmüş ferro – niyobyum, ferro – titanyum ve alüminyum olan eriyik boraksta 1020 8C’de 4 saat sürede kalmaktadır. Örnekler, tarayıcı elektron mikroskopisi (TEM), enerji ayrımlı X – ışını spektroskopisi (EAS), X – ışını kırılması (XIK) ve Vickers mikrosertliği ile nitelendirmişlerdir. İyi tanımlanmış tabakalar, mükemmel sertlik düzeniyle elde edilmiştir. Tabaka kalınlığı AISI H13 çeliği için 9 Am ve AISI D2 çeliği için 18 Am olarak ölçülmüştür. Mikrosertlik değerleri yaklaşık 2600 HV 0.050’deydi. XIK analizine göre tabakalar niyobyum karbür içermekte olduğu görülmüştür. XIS sonuçları, her iki çelikteki niyobyum üstünlüğü ve demir yokluğunu göstermiştir. Alt tabakaya yakın bölgede küçük miktarlarda titanyum tespit edilmiştir (C.K.N. Oliveira ve ark. 2005).

P. H. Mayrhofer ve çalışma arkadaşları (2005), Sert kaplamaların mikroyapısal tasarımı isimli çalışmalarında; Mikroyapısal tasarım, aşınma – dayanımlı uygulamalar için sert tabakaların modern gelişimi aşamasında artan bir ilgi görmekte ve plazma – destekli buhar çözeltili ince filmler, materyalin mikroyapısı, büyüme sırasında veya çökme sonrası tavlama uygulamaları sırasında tasarlanabilir olduğu görülmüştür. Bu derlemede, mikroyapıyla mekanik özellikler arasındaki korelasyonu olduğu gibi tribolojik özellikler arasındaki korelasyonu da göstermişlerdir. Bu, tek – fazlı kaplama ve kompozisyon ya da faz değişimli tabakalar için yapılmıştır. İkinci durumda mikroyapı, tabakaların ardışık çökmesi ya da elementlerin ayırım etkileri gibi yeni keşfedilmiş kendini örgütleme süreçlerinden faydalanıp film yüzeyinde gerçekleşen büyüme süreçlerini anlayarak

seçilmiş tortulaşma tekniği seçimiyle tasarlamışlardır. Sonuç olarak, tane büyüklüğü, hata yoğunluğu (dolayısıyla artık gerginlik), mekanik özellikler üzerinde bir-, iki- ya da üç – boyutlu bağlamda faz düzenlemeleri gibi tekil mikroyapısal özelliklerin etkileri uygulanmıştır. Burada, iki ya da üç – boyutlu kaplama yan yapılarının gelişimini açıklamak için özellikle TiN – TiB₂ model sistemi olarak kullanılmıştır. Özel yapılarından dolayı, bu tip kaplamalar süpersertlik (H P 40 GPa) gösterebildikleri görülmüştür. Tortulaşma sonrası tavlama uygulamasının sırasında sert seramik kaplamalardaki mikroyapısal değişiklikler detaylı olarak tartışılmıştır. Her ne kadar dökme malzeme biliminde spesifik uygulamalarda özellikleri optimize etmek için (iyi tasarlanmış mikroyapıyla) ısı uygulamasının anlamlılığı bilinse de sert seramik kaplamada şimdiye kadar sadece birkaç element kullanılmıştır. Tortulaşma süreci esnasında sınırlı atomik bileşme kinetiğinden ötürü (örn. düşük alt tabaka sıcaklığı kullanarak) hatalar (nokta-, hat-, ve bölgesel – hatalar) aşırı doyar ve metastabl fazlar kolaylıkla elde edilebilir olduğu görülmüştür. Örneğin, (Ti,Al)N ve Ti(B,N) filmlerinin büyümesi aşırı doymuş TiN tabanlı fazların oluşmasıyla sonuçlanabilir olduğu görülmüştür.. Bu tip filmler, aşırı doymuş fazların kendi ana bileşenlerine ayrışmasından ötürü tortulaşma sonrası tavlama sırasında sertleşme süreçlerine maruz kalmaktadır. Bu derleme açıkça göstermektedir ki nanoyapı bağımlı sertlik artışı (dökme benzeri parçaların sertliğine kıyasla) nokta-, ve/veya hat-hatalarının yoğunluk artışından kaynaklanan sertlik artışına kıyasla daha yüksek tavlama sıcaklığı tabi tutulmaktadır. Sert ince filmlerin tribolojik özellikleri, operasyon sıcaklığında yağlama özelliği olan ve çevreye üstün olan özelliklere sahip fazlar ekleyerek tasarlanabilir olduğu görülmüştür.. Özellikle yüksek hız ve kuru kesme uygulamalarında mükemmel mekanik özelliklere ek olarak ince filmin düşük sürtünme ve kayganlaştırma mekanizmaları gerekliliği görülmüştür (P. H. Mayrhofer ve ark.2005).

M. T. Choy ve çalışma arkadaşları (2014), Hızlı mikrodalga sinterleme tekniğiyle üretilmiş biyoaktif Ti6Al4V/TiC/HA implantların yapay ve gerçek ortamdaki performansları isimli çalışmalarında; Bir eklem protezindeki kemik – implantı arayüzeyindeki bozukluk implant gevşemesinin ana sebebi olduğunu gözlemlemiştir. Biyoaktif bir cismin, hidroksiapatitin (HA), kemik implantına eklenmesi doğrudan kemik kaynaşmasını teşvik ederek onun insan kemiği üzerinde sabitlenmesini geliştirebilir olduğu görülmüştür. Gözenekli yapısıyla (%27 porozite ve 6–89 µm gözenek boyutu) Ti6Al4V/TiC/HA bileşimleri hızlı mikrodalga sinterleme tekniğiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu metot, biyobileşenlerin çevresel koşullar altında kısa sürede üretilmesini

sağlamaktadır. Ti6Al4V/TiC/HA bileşimleri 93 MPa'lık basınç dayanımı, 2.9 GPa'lık basınç genliği ve 556 HV'lik mikrosertlik göstermiş, öyle ki bu değerler insan kortikal kemiğine yakın olduğu görülmüştür. Ti6Al4V/TiC/HA üzerinde kültürlenmiş yapay preosteoblast MC3T3-E1 hücreleri bileşim yüzeyinin sitotoksik bir sonuç oluşmaksızın hücre yapışması, proliferasyon ve farklılaşım için biyouyumlu ortam sağladığını göstermişlerdir. Bu, canlı bir tavşanda taşıyıcı Ti6Al4V/TiC ve Ti6Al4V/TiC/HA bileşimlerinin gerçek performansı üzerine yapılan çalışmaların ilkidir. Sonuçlar, Ti6Al4V/TiC/HA bileşiminin Ti6Al4V/TiC implantına kıyasla daha iyi kemik implant yüzeyi olduğunu göstermektedir. Bu çalışmadaki mikroyapısal özellikler, mekanik özellikler ve yapay ve gerçek ortam test sonuçlarına göre Ti6Al4V/TiC/HA bileşimi taşıyıcı ortopedik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür (M. T. Choy ve ark. 2014).

S. Sen ve çalışma arkadaşı (2007), Niyobyum karbürle kaplanmış AISI 1040 çeliğinin kaymalı aşınma davranışı isimli çalışmalarında; AISI 52100 çeliği ve alümine karşı niyobyum karbür kaplanmış AISI 1040 çelik diskin aşınma ve sürtünme davranışı, diskteki top düzenlemesiyle üzerinde çalışmışlardır. Niyobyum karbür kaplama, AISI 1040 çelikleri üzerinde termo – reaktif difüzyon teknikleriyle yapılmıştır. Kaplama katmanındaki NbC fazı varlığı X – ışını kırılması analiziyle doğrulanmıştır. Sürtünme ve aşınma testleri, kuru test koşullarında 0.1 m/s kayma hızında 2.5, 5 ve 10N yükleri altında yapılmıştır. Sonuçlara göre sürtünme katsayısı AISI 52100 çeliği için 0.4 – 0.68 ve alümin topu için 0.4 – 0.55'tir. AISI 52100 çeliğinin spesifik aşınma oranı 5.66×10^{-6} ve 3.79×10^{-5} mm³/N m arasında değişmekte olduğu görülmüştür. Alümin için bu aralık 3.03×10^{-8} ve 6.36×10^{-7} mm³/N m'dir. Alüminin niyobyum karbür kaplama diske karşı çalıştığı durumda diskteki aşınma izlerinden alınan aşınma oranı 1.44×10^{-6} ve 7.55×10^{-6} mm³/N m. arasında olduğu görülmüştür. Genel olarak, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı yük değeri arttıkça artmakta olduğu görülmüştür (S. Sen ve ark. 2007).

X.S. Fan ve çalışma arkadaşları (2010), AISI H13 ve 9Cr18 çelikleri üzerinde termo – reaktif tortulaşma süreciyle elde edilen VC kaplamaların mikroyapı evrimleri isimli çalışmalarında ; AISI H13 ve 9Cr18 çelikleri üzerindeki VC kaplamaların 920 °C'de 4 saatlik termo – reaktif tortulaşma ile elde edilen mikroyapılar üzerinde çalışmışlardır. AISI H13'ün kaplaması ortalama 0.27±0.12_μm'lik eş eksenli tanelerden; 9Cr18'deki kaplama ise uzamış tanelerden oluşmakta olduğu görülmüştür. Kaplama/alt tabaka arayüzeyine paralel yöndeki ortalama boyut 1.56±0.54_μm ve kaplama/alt tabaka arayüzeyine dik

yöndeki ortalama boyut 0.69 ± 0.09 μ m idi. 9Cr18 üzerinde oluşturulan kaplamanın tane boyutlarının artmasının sebebi vanadyum karbürün oluşum reaksiyonuna karbon atomunun az temin edilmesi gerektiğini görmüşlerdir. Eş eksenli ve uzamış tanelerin oluşumundaki bu eğilimler alt tabakalardaki sırasıyla yüksek ve düşük karbon aktivitelerine dayanmaktadır olduğu anlaşılmıştır (X.S. Fan ve ark. 2010).

X.S. Fan ve çalışma arkadaşları (2012), Termo – reaktif tortulaşma işlemli karbür kaplama: büyüme kitek modeli ve difüzyon mekanizması isimli çalışmalarında ; Çelikler üzerinde termo – reaktif tortulaşma/difüzyon (TRD) ile yapılan vanadyum karbür kaplamaların büyüme kinetiği üzerine matematiksel bir model oluşturmuşlardır. Bu, alt tabaka bileşenlerinin karbür kaplamanın büyüme oranları üzerindeki etkisini hesaba katılmaktadır. Model, alt tabakadaki karbon ve alaşım elementlerinin kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini nitellemek için alt tabakadaki karbon aktivitelerini almaktadır. Kaplama kalınlığı ile karbon aktivitesi arasındaki ilişki parabolik yasaya uygun olduğu görülmüştür. Önerilen büyüme kinetiği modeli, deneysel veriyle görece daha iyi bir uyuma göstermekte olduğu görülmüştür. Karbonun vanadyum karbür içindeki yayılabilirliği, vanadyum karbür kafesindeki göre 4 büyüklük kertesini daha büyük olarak hesaplanmıştır, bu sebeple vanadyum karbürlerin tane sınırlarındaki karbon difüzyonu TRD sürecinde oluşturulan kaplamanın büyümesini domine etmekte olduğu görülmüştür (X.S. Fan ve ark. 2012).

X.S. Fan ve çalışma arkadaşları (2010), AISI H13 üzerinde Termo – reaktif tortulaşma/difüzyon ile elde edilen vanadyum karbür kaplamasının değerlendirilmesi isimli çalışmalarında; AISI H13 üzerindeki vanadyum karbür kaplamaları eriyik tuz içinde termo – reaktif tortulaşma/difüzyon işlemi ile 1 saatten 6 saate kadar sırasıyla 920 °C ve 1000 °C’de hazırlamışlardır. Elde edilen kaplamalar tarayıcı elektron spektroskopisi (TEM), enerji ayırmalı spektrometre (EAS) ve X – ışını kırılması analizi (XIK) ile nitelendirmişlerdir. Kaplamalar boyunca eş eksenli taneler gözlenmişlerdir. Tane büyüklüğü kaplama/alt tabaka arayüzeyinden en üst yüzeye doğru derece derece artmıştır. Kaplamalar düzenli durum V6C5 fazı ve düzensiz durum VC_x ($x=0.83-0.88$) fazlarından oluşmakta ve öncelikli (111) ve (200) düzlemlerinin oryantasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Kaplamanın nano-girinti sertliği ve elastik genlik değerleri sırasıyla 28.1 ± 0.7 GPa ve 421 ± 14 GPa’dır. TRD işlemli vanadyum karbür kaplamanın büyümesi 199.3 kJ/mol’lük aktivasyon enerjisi olan parabolik kinetiği takip etmektedir olduğu görülmüştür. AISI H13 çeliği üstündeki kaplamanın kalınlığının uygulanan zaman ve sıcaklığa göre varyasyonu belirlenebilir olduğu anlaşılmıştır (X.S. Fan ve ark. 2010).

C.K.N. Oliveira ve çalışma arkadaşları (2004), Hem çözünürlük FeNb hem de çözünük Fe-Ti içeren eriyik boraksta yapılan işlemle AISI H13 ve D2 çelikleri üzerinde elde edilen karbür tabakalarının oluşumu isimli çalışmalarında; AISI H13 ve D2 takım çelikleri çözünük ferronyobyum, ferrotitanyum ve alüminyum içeren eriyik boraks içinde 1020 C’de 8 saat ve 4 saat işlem görmüştür. Örnekler, tarayıcı elektron mikrosposi (TEM), enerji ayrımlı X-ışını spektrometresi (EAS), X-ışını kırılımı (XIK) ve Vickers mikrosertliğiyle nitelendirmişlerdir. İyi tanımlı tabakalar mükemmel kalınlık düzeniyle elde edilmiştir. AISI H13 çeliği için tabaka 9 Am olarak, AISI D2 için ise 18 Am olarak ölçülmüştür. Mikrosertlik değerleri yaklaşık 2600 HV0.050’deydi. XIK analizine göre tabakalar niyobyum karbür içermekte olduğu görülmüştür. XIS sonuçları, her iki çelikteki niyobyum üstünlüğü ve demir yokluğunu gösterdiği görülmüştür. Alt tabakaya yakın bölgede küçük miktarlarda titanyum tespit edilmiştir (C.K.N. Oliveira ve ark. 2004).

J.Yang ve çalışma arkadaşları (2012), Ferrit/TiC heterojen nükleasyon arayüzeyi üstünde birinci ilkeler çalışması isimli çalışmalarında; Ferritin ara yüzey atomik yapısı, kaynaşma özelliği, kohezif enerji ve arayüzeye ilişkin enerjisi (100)/TiC (100), birinci – ilkeler yoğunluğu fonksiyonel yüzey – dalga ultrayumuşak sahtepotansiyel metot ile çalışmışlardır. Bu arada, ferritin heterojen çekirdekleri olarak TiC’nin etkililiği analiz edilmiştir. Sonuçlar gösterdi ki TiC kaynaşması yüksek ortak değerliliklik gösteren C-2p, C2s ve Ti-3d elektronlarınca domine edilmekte olduğu görülmüştür. Atomik tabakaların artmasıyla, ferritin ve TiC’nin arayüzeye ilişkin enerjileri hızla düştüğü ve yavaş yavaş sabitlendiği görülmüştür. Ferritin heterojen çekirdekleri olarak TiC için iki kaynaşma modu olduğu görülmüştür. Bunlar Ti atomları üstündeki Fe atomları (Ti-sonlanma) ve C atomları üstündeki Fe atomlarıdır (C-sonlanma). Ti-sonlanmanın arayüzeye ilişkin enerjisi C-sonlanmanınkine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da C atomlarının üzerindeki Fe atomları için, yüzeyindeki TiC’nin ferrit heterojen nükleasyonunu teşvik etme yeteneği Ti atomları üzerindeki Fe atomlarınınkine kıyasla daha büyük olduğu anlaşılmıştır (J.Yang ve ark. 2012).

P. Alvaredo ve çalışma arkadaşları (2012), Karbon içeriğinin TiCN ile güçlendirilmiş FeCr matris sermetinin sinterlenebilirliği üzerindeki etkisi isimli çalışmalarında; Karbon içeriğinin Ti(C,N) (%50 hacim) ile güçlendirilmiş demir – krom cermet bileşimi üzerindeki etkisi üzerine çalışmışlardır. Bileşimin faz diyagramının hesaplanması için ThermoCalc yazılımı kullanılarak termodinamik bir simülasyon kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar, diferansiyel termal analizi (DTA) kullanılarak yapılmış bir termal çalışmayla doğrulanmış

ve C yüzdesi 0 ve 1 %wt arasında değişen sermet örnekleri eklenmiş çelik matrisleri geleneksel toz metalürji süreci kullanılarak hazırlanmıştır. Sinterlenmiş örnekler, yoğunluk ölçümleri ve sertlik, tarayıcı elektron mikroskopisi (TEM) kullanılan mikroyapısal analiz, enerji ayırmalı X ışını spektroskopisi (EAS) kullanılan mikroanaliz ve X-ışını kırılımı (XIK) ile nitelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, C yüzdesinin, sinterleme davranışını etkileyen, Ti(C,N) partiküllerinin şekil ve bileşenlerinde değişime yol açan tam katılma sıcaklığı üzerinde anlamlı bir etki göstermiştir. Bu etki, sermetin mikroyapısı ve sertliğine yansımaktadır. Sonuçlar, DTA ve termodinamik çalışmalarına atıfla tartışılmıştır (P. Alvaredo ve ark. 2012).

M. Sharifitabar ve çalışma arkadaşları (2015), Gaz örtülü volfram ark cephelemeyle üretilen Demir – tabanlı kaplamayla güçlendirilmiş yerinde TiC–Al₂O₃ partiküllerinin mikroyapısı ve aşınma dayanımı isimli çalışmalarında; 1045 çelik yüzeyi üzerindeki Fe – TiC – Al₂O₃ kaplamalarını gaz örtülü volfram ark cepheleme işlemiyle üretmeyi amaçlamışlardır. 3TiO₂–4Al–(3+x)C–yFe (x=1.5 ve 3, y=0 ve 1.71) karışımı cepheleme öncüsü olarak kullanılmış ve kullanılarak eritilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki 3TiO₂–4Al–4.5C–1.71Fe öncüsü kullanılarak %20 güçlendirici faz içeren bir bileşim üretilmiştir. TiC'nin eriyik havuzunda Fe partiküllerinin içinde oluşturma, Fe partiküllerinin kaynak havuzuna girişi, TiC'nin eriyikte tortulaşması ve son olarak TiC'nin ayrı olarak ya da Al₂O₃ partikülleri üstünde katılaştırılması sırasında yeniden çökmesi olmak üzere 4 – aşamalı mekanizma ile bileşik kaplama yapılmıştır. Ayrıca, tortulaşması tamamlanmamış bir kısım TiC, kaplamaların yapısı için TiC–Al₂O₃ kolonileri oluşturulmuştur. Kaplamaların sertliği maksimum 830 HV'ye kadar arttı, bu da alt tabakanın çizilme aşınması dayanımını geliştirdiği görülmüştür (M. Sharifitabar ve ark. 2015).

L. Contreras ve çalışma arkadaşları (2004), SHS tarafından elde edilmiş TiC/FeTi sermetlerinin Senktrotron kırılma çalışmaları isimli çalışmalarında; TiC/FeTi bileşimleri, Elemental karbon, titanyum ve demir tozlarının yakın karışımının Yüksek Sıcaklık Sentezi (YSS) ile yerinde kendiliğinden yayılma ile elde etmişlerdir. Reaksiyon, gerçek zamanda ESRF'deki X-ışını kırılması ile takip edilmiştir. Reaksiyonun mekanizması TiC sentezinden önce Fe/Ti'nin ötektikine denk gelen likit fazın oluşumu açısından tartışılmıştır. Reaksiyonun sıcaklığı, ısı genleşme katsayısıyla kırılma pikleri kaymalarını ilişkilendirilerek tahmin edilmiştir. Bu metotla elde edilmiş mikroyapılar, kesme takımları için uygun ve aşınma dirençli uygulamalar sunulmuştur (L. Contreras ve ark. 2004).

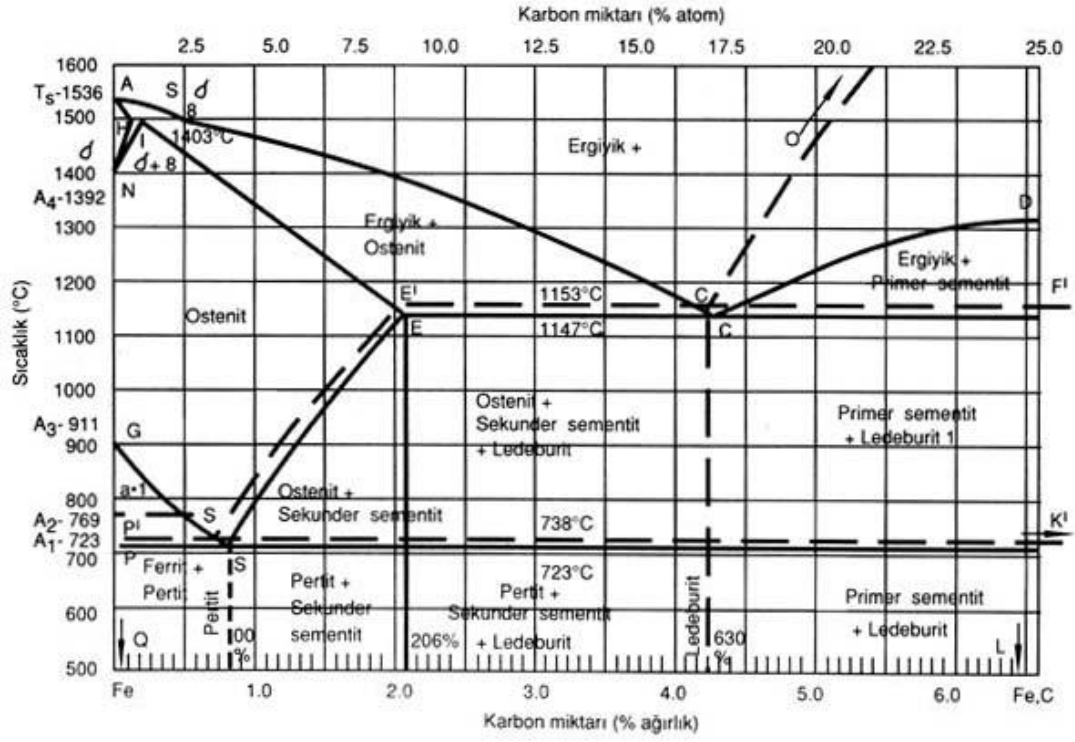
3.3. Elementlerin Malzeme Üzerindeki Etkileri

Çeliğin Tanımı; Çelik içinde % 1,7'ye kadar karbon (c), %1'e kadar mangan (mn), % 0.5'e kadar silisyum bulunan demir karbon alaşımıdır. Çelik içindeki karbon oranı arttıkça sertleşir, aynı zamanda da kırılganlığı artar. Demir içindeki karbon miktarı % 1,7'yi geçerse bu sefer dökme demir adını ve özelliklerini alır. Çeliğe, özellikleri bakımından, karbonun yanı sıra diğer elementlerin de olumlu ya da olumsuz etkileri vardır. (URL- 3)

Katkı Elemanlarının Çeliğe Verdiği Özellikler

- Karbon: Karbon elementi çelik içinde arttıkça çeliğin sertliği artar, sıcak ve soğuk şekil değiştirmesi, kaynak edilmesi ve talaş kaldırma zorlaşır.
- Mangan: Yüksek oranda oksit gidericidir. Çeliğin ısı işlemlere karşı hassas olmasını, çeliklerin çekirdeğe kadar sertleşmesini sağlar. Çeliğin kaynak yeteneğini geliştirir.
- Silisyum: Çeliğin oksidini alır, dayanımını artırır, çelik üretimi sırasında yabancı maddeleri cüruf şeklinde yüzeyde toplar.
- Fosfor: Çelik iç yapısında istenmeyen bir elementtir. Çünkü fosfor çeliğin asitlere karşı dayanım ve elektrik direncini düşürmek, çelikteki kırılganlığı artırmak ve çeliğin soğuk şekillenmesini zorlaştırmak gibi olumsuz etkileri vardır. Bu nedenle çelik iç yapısında % 0,05-0,005'ten az olması istenir. % 0,05-0,005'e kadar fosfor ise çeliğin dayanımını ve paslanmaya karşı direncini artırır.
- Kükürt: Çeliği gevrek ve kırılgan yaptığı için çelik iç yapısında istenmeyen bir elementtir. Buna rağmen çelik iç yapısında bulunur. Kükürt'ün çelikte meydana getirdiği bu olumsuzlukları gidermek için üretim aşamasında içine mangan ilave edilir. Bazı durumlarda ise kolay işlenme ve düzgün yüzey verme gibi özelliklerinden dolayı % 0,3 oranında kükürt'ün çelik içinde olması istenir.
- Bakır: Özellikle paslanmaz çeliklere % 0,55 oranında ilave edildiğinde çeliğin dayanımını ve akma sınırını yükseltir. Ayrıca çeliğin asitlere ve korozyona karşı dayanımını yükseltir. Bir de atmosferik etkilere karşı dayanımı yükseltir.
- Krom: Çeliğin çekirdeğine kadar sertleşmesini sağlar. Çeliklerin ince dokulu olmasını sağlar. Üstün aşınma ve kesme özeliği kazandırır ve manyetik özelliklerini yükseltir.

- **Nikel:** Çeliklerin çekirdeğe kadar sertleşme sorunu genelde nikel ile çözülür. Ayrıca çeliğe süneklik kazandırır. Bakır ile kullanıldığında çeliğin korozyona karşı direncini artırır.
- **Volfram (tungsten):** Volfram katıklılı çeliklerin yüksek ısıya karşı dayanımlı ve sert olması, onların endüstride kesme takımı olarak kullanılmasını sağlar. Yine aynı özelliklerinden dolayı sıcak iş kalıplarının yapımında kullanılır.
- **Oksijen:** Çelik üretimi sırasında fazla orandaki karbonun yok edilmesi için kullanılan oksijen; çeliğin sert, dolayısıyla da kırılgan olmasına neden olur. Bu nedenle çelik iç yapısında istenmez. Oksijenin olumsuz etkileri çoğu zaman hemen görülmez, yaşlanma olarak adlandırılan oksijen olumsuzlukları, çok zaman sonra çelikte kırılganlık olarak açığa çıkabilir.
- **Vanadyum:** Vanadyum sertlik ve dayanımı artırırken çeliğin özlü olmasını sağlar. Vanadyum katıklılı çeliklerin vuruntulu ve darbeli yerlerde kullanılmasına neden olmaktadır. Vanadyum katkı elemanı olarak tek başına kullanılmaz, genellikle krom ile birlikte çeliğe ilave edilir.
- **Kobalt:** Kobalt, çeliğin özellikle manyetik özelliklerini iyileştirir.
- **Molibden:** Volframın çelik üzerindeki etkilerinden daha fazlasını veren bir katkı elemanıdır. Çeliğin dayanımını yükseltir, akma sınırını yükseltir, % uzamasını ve kesit daralmasını düşürür, esnekliğini korur, tav dayanımını yükseltir, gevrekliği ortadan kaldırır.
- **Alüminyum:** Çeliğin yüksek sıcaklıklarda korozyona uğramasını engeller.



Şekil 17. Demir - Karbon denge diyagramı (URL-5)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmada, AISI 4140 malzeme yüzeyi Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) tekniği kullanılarak Ferro titanyum (FeTi) ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 1.2 ve 3 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir

Kaplanan numuneler, kaplama bölgesi mikroyapısını incelemek amacıyla metalografik muayeneye işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, optik mikroskopi ve SEM incelemeleri numunelere yapılmıştır. Kaplama bölgesinde oluşabilecek fazlar EDX ve X-Ray analizleri ile belirlenmiş ve kaplanan karbür tabakaların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla numuneler mikrosertlik testine tabi tutulmuştur.

Çalışmanın amacı, soğuk iş takım çeliğinin yüzeyinde TRD yöntemi kullanılarak, yüzeyde oluşturulması planlanan karbür fazlar sayesinde malzemenin yüzey sertliği ve aşınmaya karşı direnci ve artırılması ve kullanım alanının bulunması amaçlanmaktadır.

4.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde kullanılan AISI 4140 çeliği 10x10x10 mm dikdörtgen profile sahip talaşlı işlem görmüş halde temin edilmiştir. AISI 4140 takım çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 7.'de görülmektedir. Kaplama işlemi için 50 mikron olarak öğütülen Ferro Ti tozları, Alümina (Al_2O_3) ve Amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılmıştır. Kaplama tozları kimyasal bileşimleri Tablo 7' de verilmiştir.

Tablo 7. Deney esnasında kullanılan elementlerin % Ağırlık oranları

Deneyde kullanılan Malzemeler		
FeTi	Al_2O_3	NH_4Cl
% 45	% 45	% 10

4.4. AISI 4140 Çeliğin Özellikleri

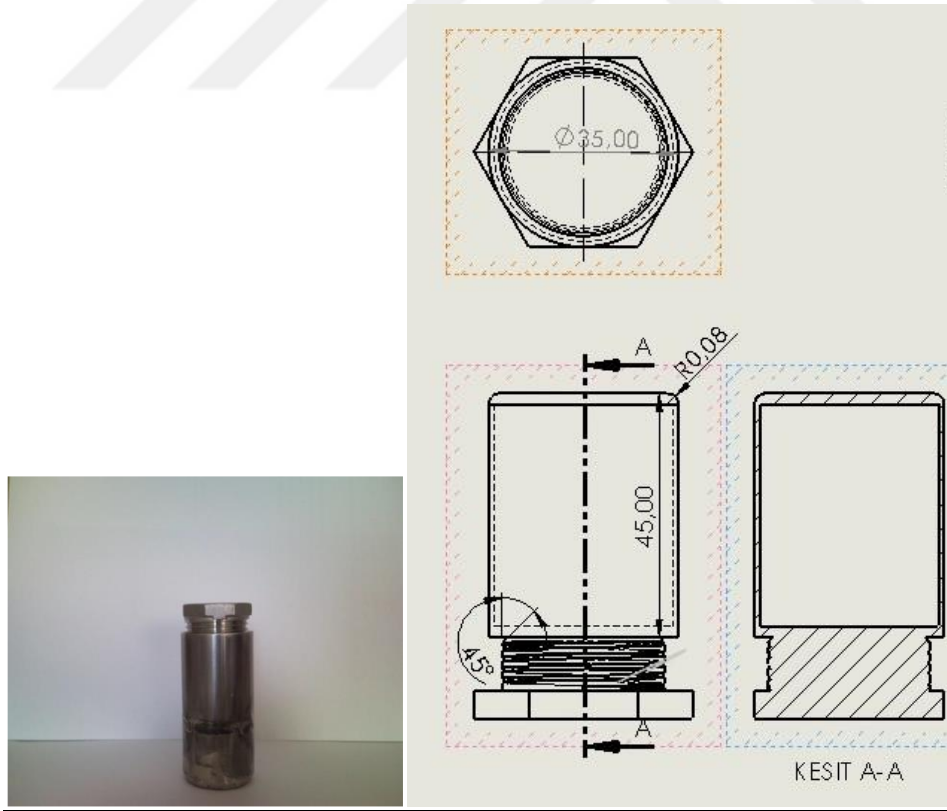
Kimyasal bileşenleri: Deneyde kullanılan AISI 4140 malzemenin kimyasal oranları Şekil 8'de belirtildiği gibidir.

Tablo 8. AISI 4140 Çeliğin kimyasal oranları

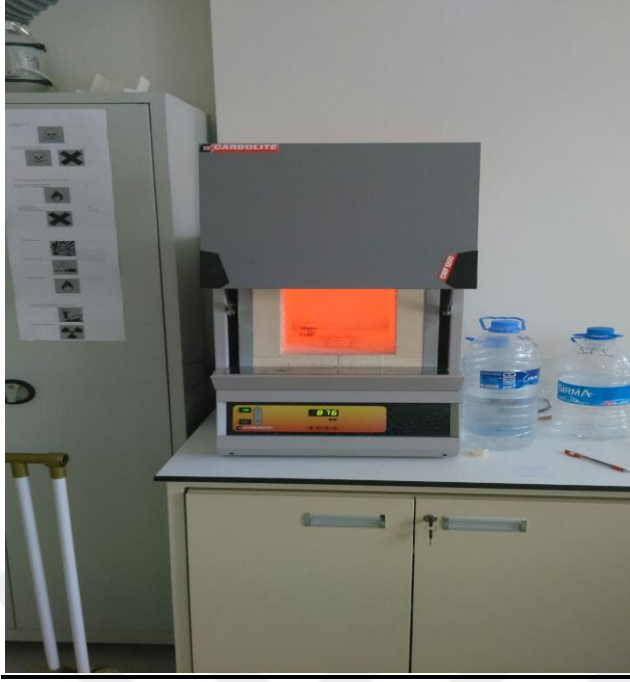
ELEMENTİN ADI	C	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Mo	Ni
KİMYASAL BİLEŞİMİ (%ag.)	% 0,394	% 0,279	% 1,021	% 0,744	% 96,793	% 0,332	% 0,152	% 0,130

4.6. TRD Kaplama Aparatları

TRD uygulamaları, paslanmaz çelikten üretilen potalar ve protherm yüksek sıcaklık fırını (Şekil.18-19) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 18. Paslanmaz çelik pota resmi ve kesit görünüşü



Şekil 19. Yüksek sıcaklık fırını

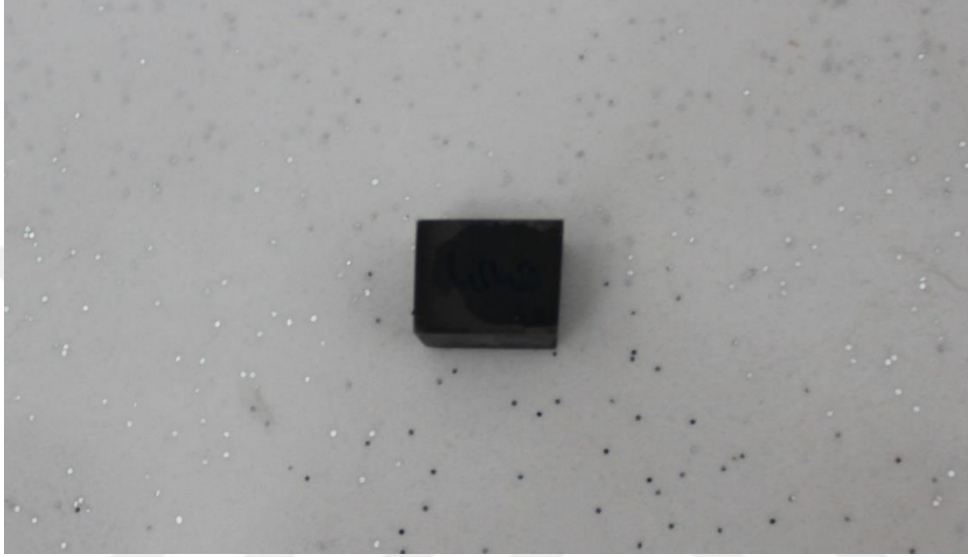
4.7. Numune Hazırlama

Numuneler, mikro yapı analizleri için 10x10 mm kare halinde, EDX ve X-ışını analizleri için ise 10x10x10 mm ebatlarında metalografik numune kesme cihazı kullanılarak kesme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kesilen numunelerin tüm yüzeyleri sırasıyla 180-240-400-600-800-1000 ve 1200 mesh' lik zımparalarla zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalanan numuneler Termo Reaktif Difüzyon işlemi öncesi alkol ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için; ferro titanyum tozları, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Tozların kullanımında şekil 7 belirlenen oranlar kullanılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımları kullanılmıştır.

4.8. TRD Kaplama İşlemi

Tüm yüzeyleri öncelikle zımparalanan ve ardından alkolle temizleme işlemine tabi tutulan numuneler paslanmaz çelik pota içerisine kaplama toz karışımıyla birlikte yerleştirilmiş ve potanın ağzı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra hazırlanan potalar 900, 1000 ve 1100 °C'lerde 1,2 ve 3 saat süre parametreleri kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre için fırın işlem sıcaklığına sırası ile 500, 750 ve son

işlem sıcaklığı olacak şekilde kademeli olarak ısıtılmıştır. İşlem sonrasında fırından çıkarılan potalar öncelikle su ile hızla soğutulmuştur. Ardından potanın ağzı açılarak numuneler çıkarılıp yine hızlı bir şekilde suda soğutulma işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama öncesi ve sonrası örnek numune fotoğrafları Şekil 20'de görülmektedir



Şekil 20. Kaplama öncesi ve sonrası numune fotoğrafları

4.9. Metalografik Muayene

Termo Reaktif Difüzyon yöntemi ile kaplanan numuneler soğuk kalıplama tekniği kullanılarak kalıplanmış ve sırasıyla kaba ve ince zımparalama kademelerinden geçirilerek ana malzemeye ulaşıncaya kadar zımparalama işlemi uygulanmıştır. Zımparalanan numuneler sırasıyla 3 ve 1 μm elmas süspansiyonlar kullanılarak parlatılmış ve % 5'lik Nital çözeltisi ile dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan bu işlemler sonrasında kaplama tabakası yan kesiti ve kaplama tabası ve ana malzeme ara yüzeyi optik mikroskopi ve SEM için hazır hale getirilmiştir. Optik mikroskopi işlemi için Nikon MA 100 ters metal mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılmıştır (Şekil.21 SEM analizleri için ise JEOL JSM-5600 marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.) (Şekil .22 SEM cihazı ile birlikte, kaplama tabakası ve malzemenin ara bölgesinde oluşması muhtemel faz ve karbürler için EDS analiz işlemleri yapılmıştır.



Şekil 21. Nikon MA 100 ters metal mikroskobu



Şekil 22. SEM mikroskobu

4.10. X-Işını Analizi

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen Termo Reaktif Difüzyon kaplama işlemi yapılan AISI 4140 soğuk iş takım çeliğinin kaplama yüzeyi temizleme işleminden geçirildikten sonra yüzeyde oluşan karbür fazları tespit etmek amacıyla x-ışını analizi yapılmıştır. X-ışını analiz işlemlerini gerçekleştirmek için, BRUKER AXS D8 ADVANCE marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 23. X-ışını cihazı

4.11. Mikrosertlik Analizi

Bir malzemenin sertliği, kendisinden daha sert olan bir başka malzemeye karşı gösterdiği dirençle tanımlanır ve malzemenin deformasyon davranışlarının bir ölçümüdür. Bu çalışmada, aynı zamanda optik mikroskop için hazırlanan numuneler üzerinden yani kaplama tabası kesitinden, ara bölge ve ara bölgeye yakın ana malzemeden mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler üzerinden gerçekleştirilen mikrosertlik ölçümleri için, Future Tech FM-700 marka mikrosertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik ölçümlerinde 50 gf yük ve 10 saniye süre parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 24. Mikrosertlik cihazı

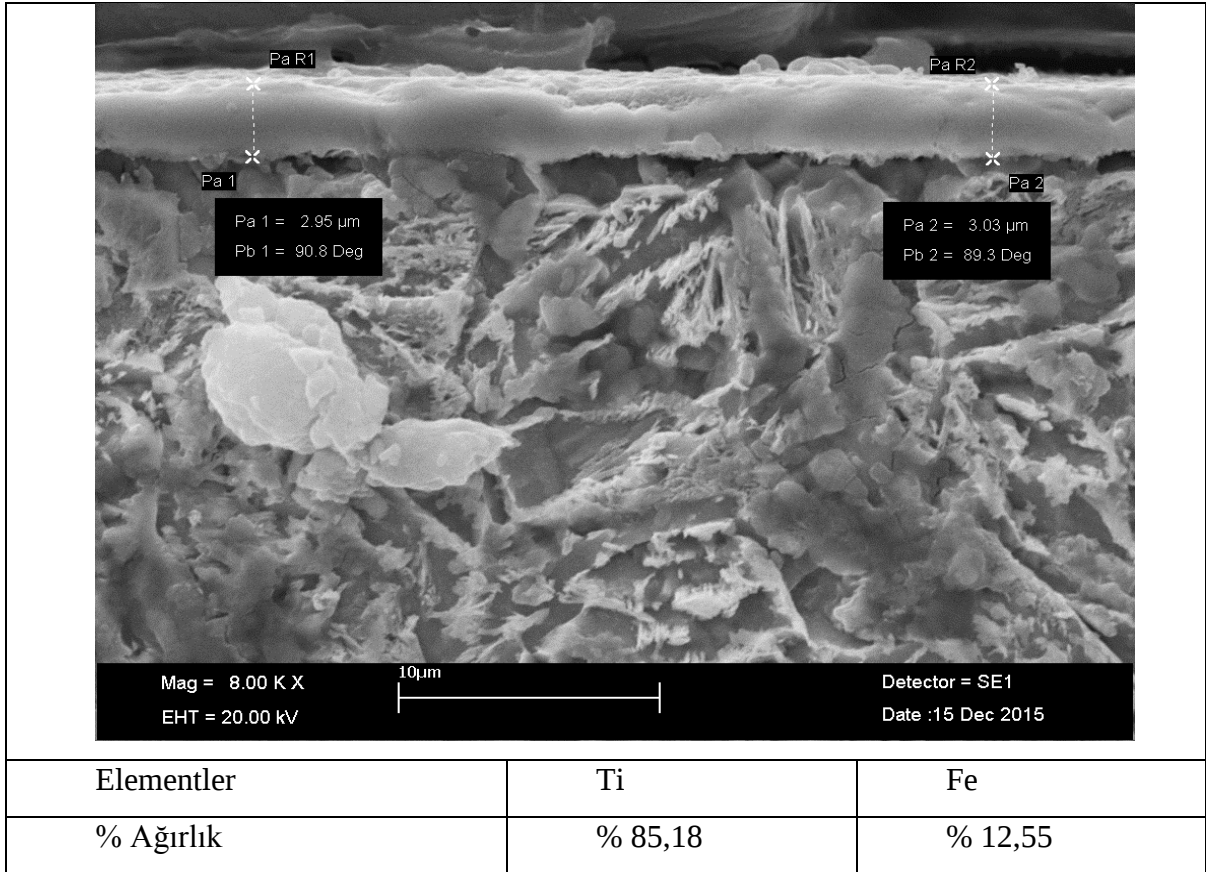
5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

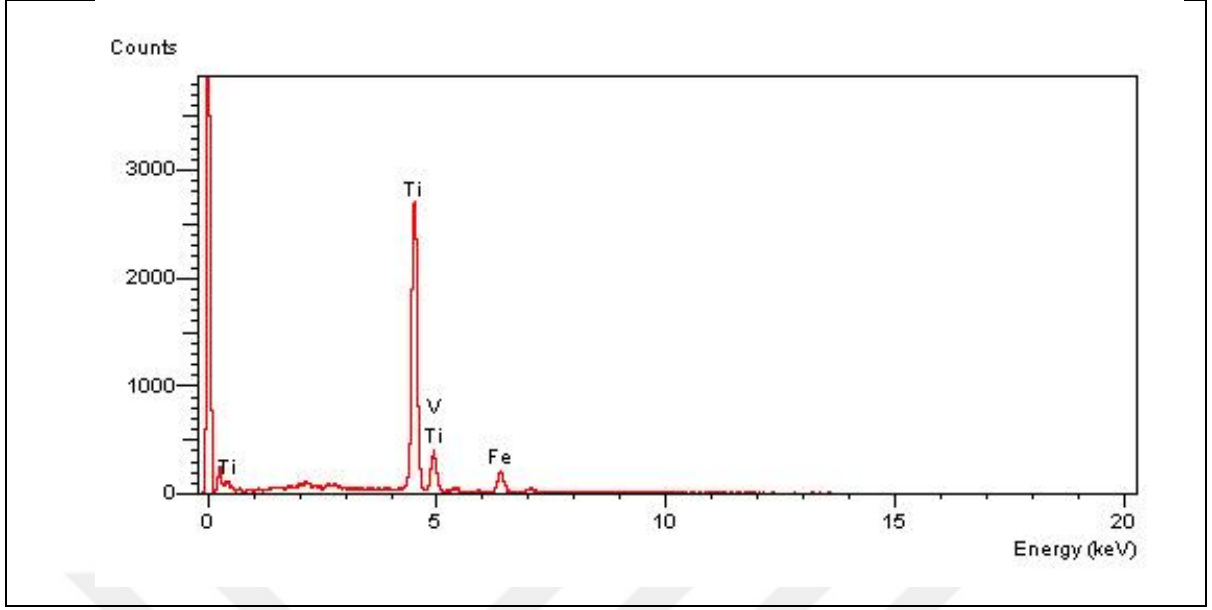
5.1. Giriş

Bu çalışmada AISI 4140 çelik malzeme yüzeyine Termo - Reaktif Difüzyon (TRD) yöntemi ile numuneler TiC kaplanmıştır. Kaplama işlemi 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda 1 , 2 ve 3 saat sürmüştür. Deneyler esnasında toplam 9 numune ile çalışılmış ve numuneler ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

5.2. Kaplanan Numunelerin SEM Mikroyapı ve EDS Analiz Sonuçları

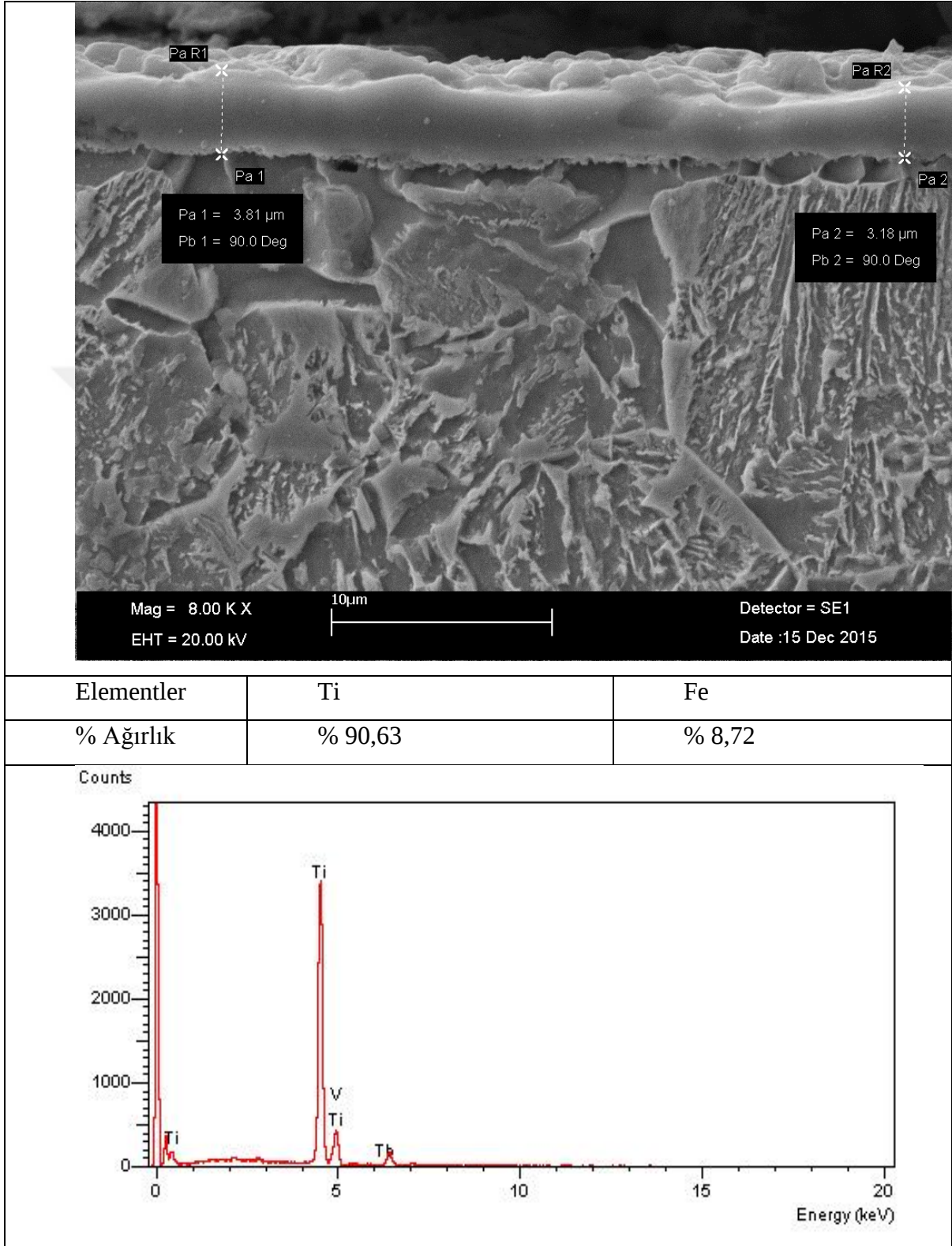
900 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 25.'de görülmektedir.





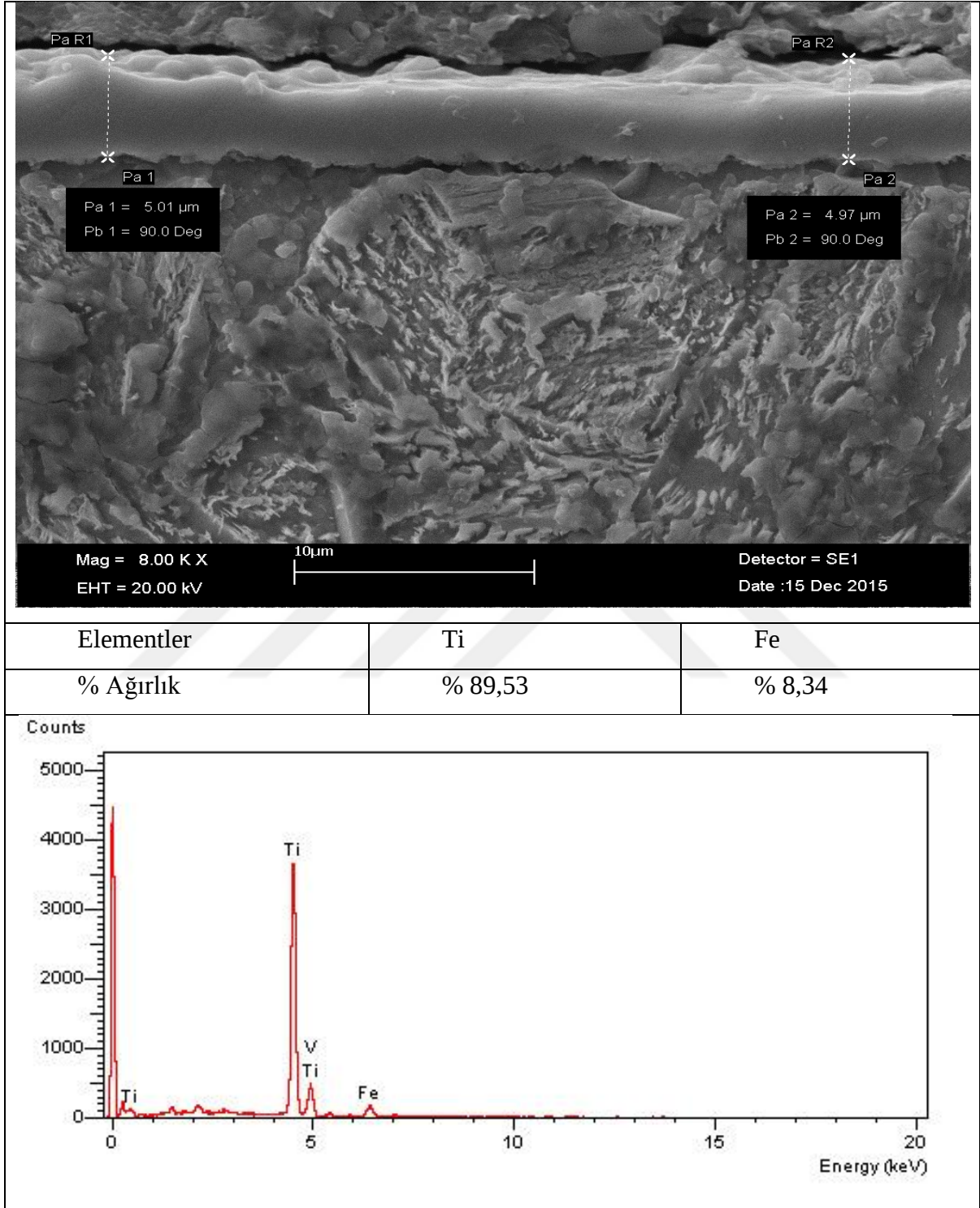
Şekil 25. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

900 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 26'de görülmektedir.



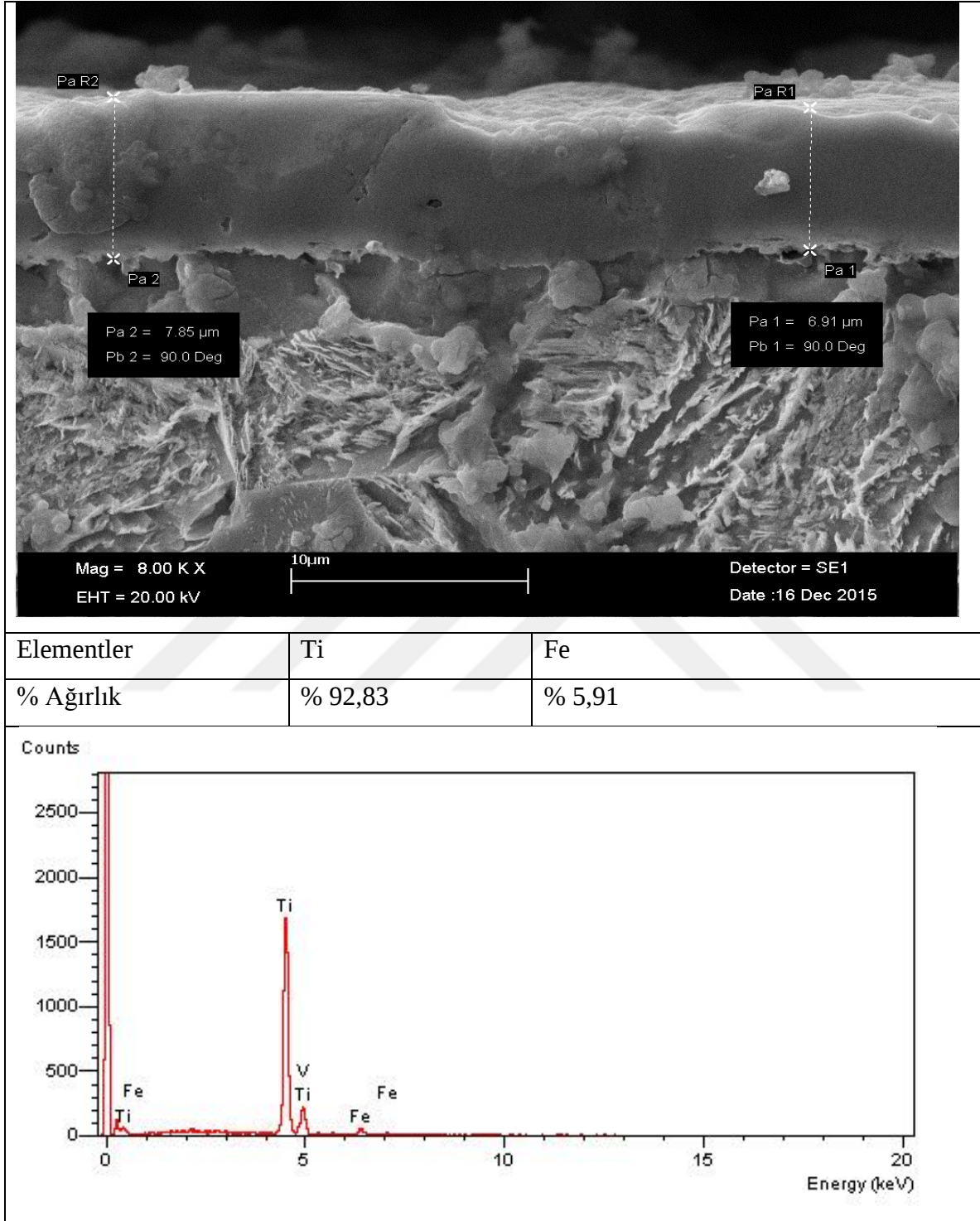
Şekil 26. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

900 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 27'de görülmektedir.



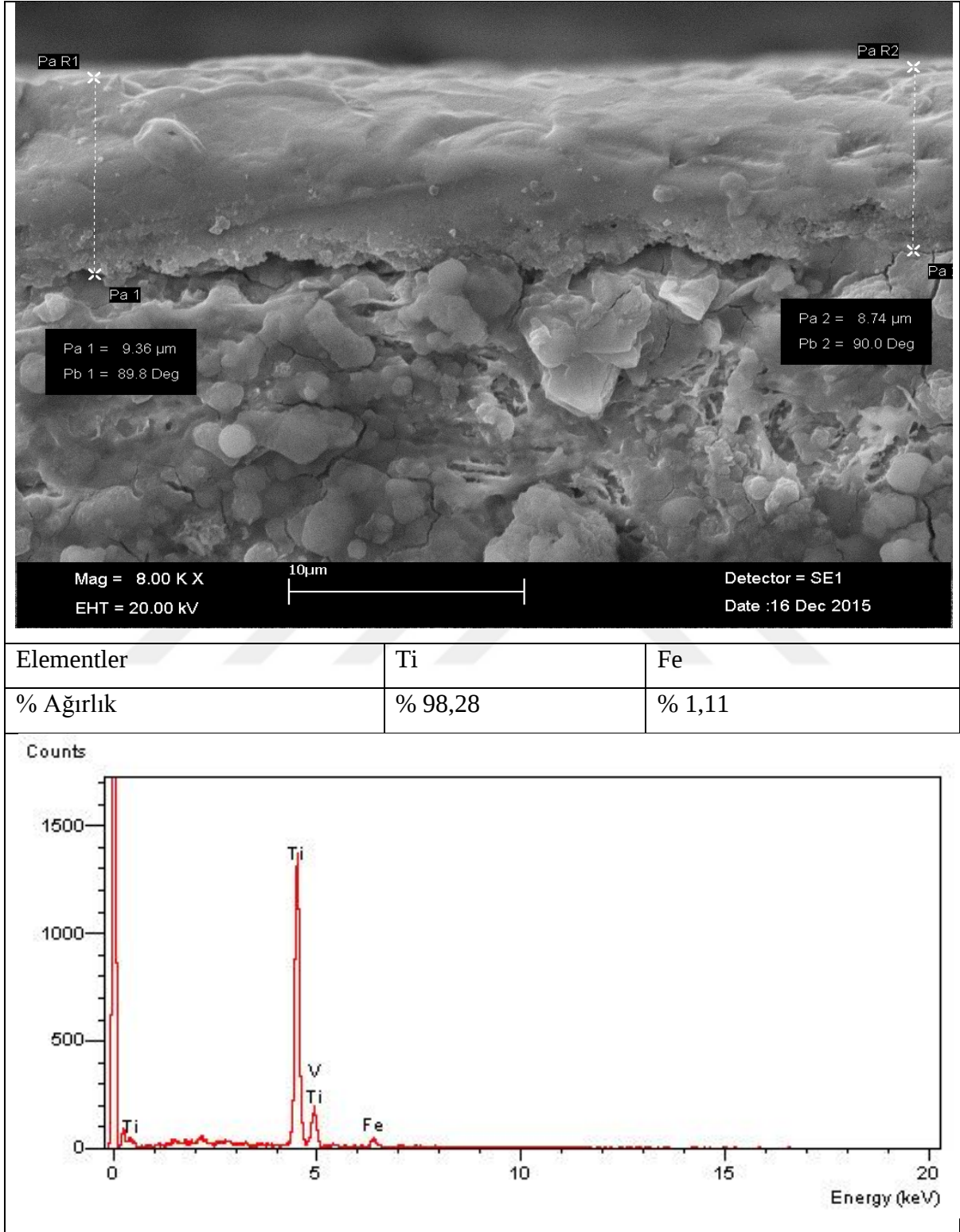
Şekil 27. 900 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

1000 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 28'de görülmektedir.



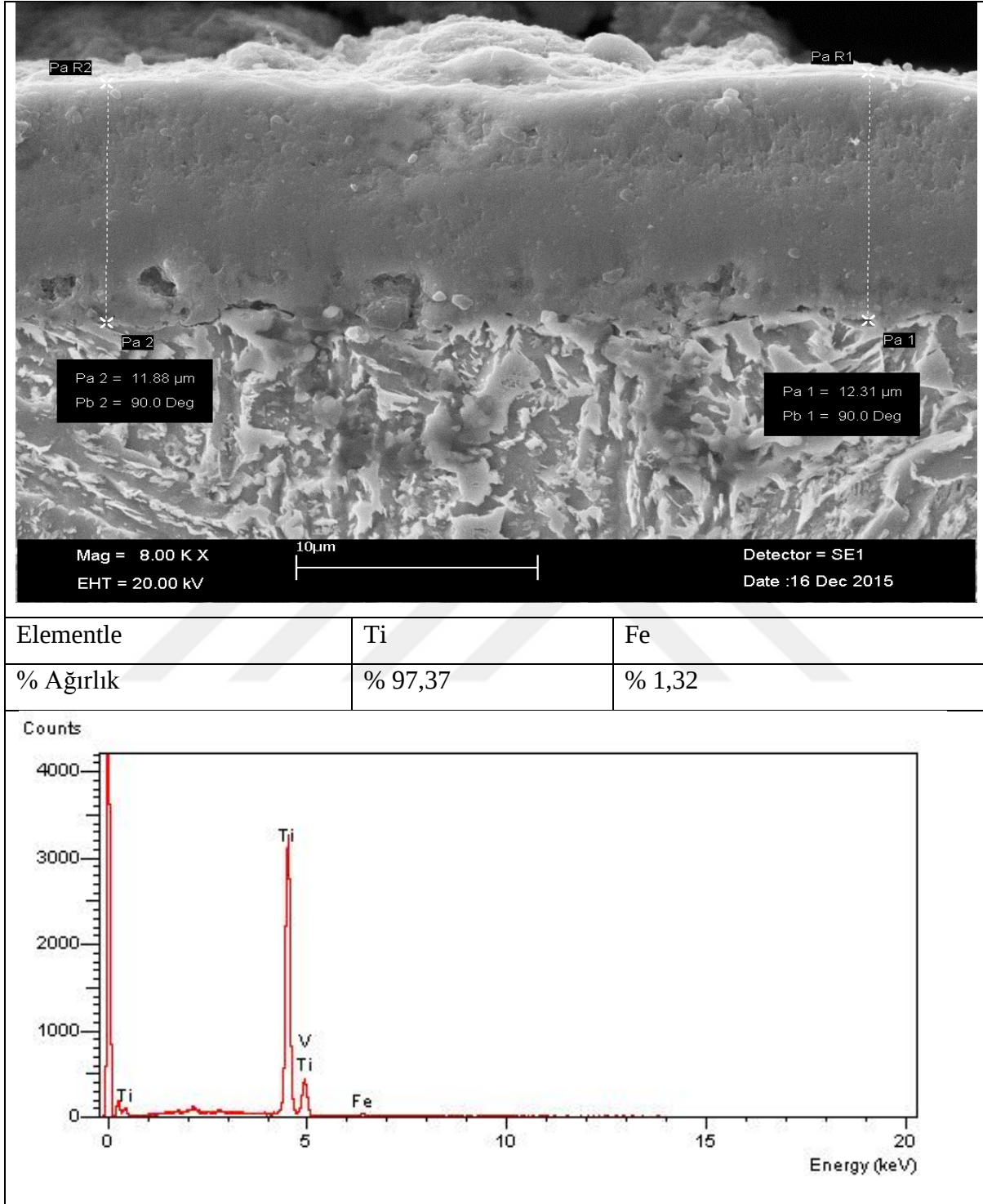
Şekil 28 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 1 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

1000 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 29'de görülmektedir.



Şekil 29 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

1000 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 30'de görülmektedir.

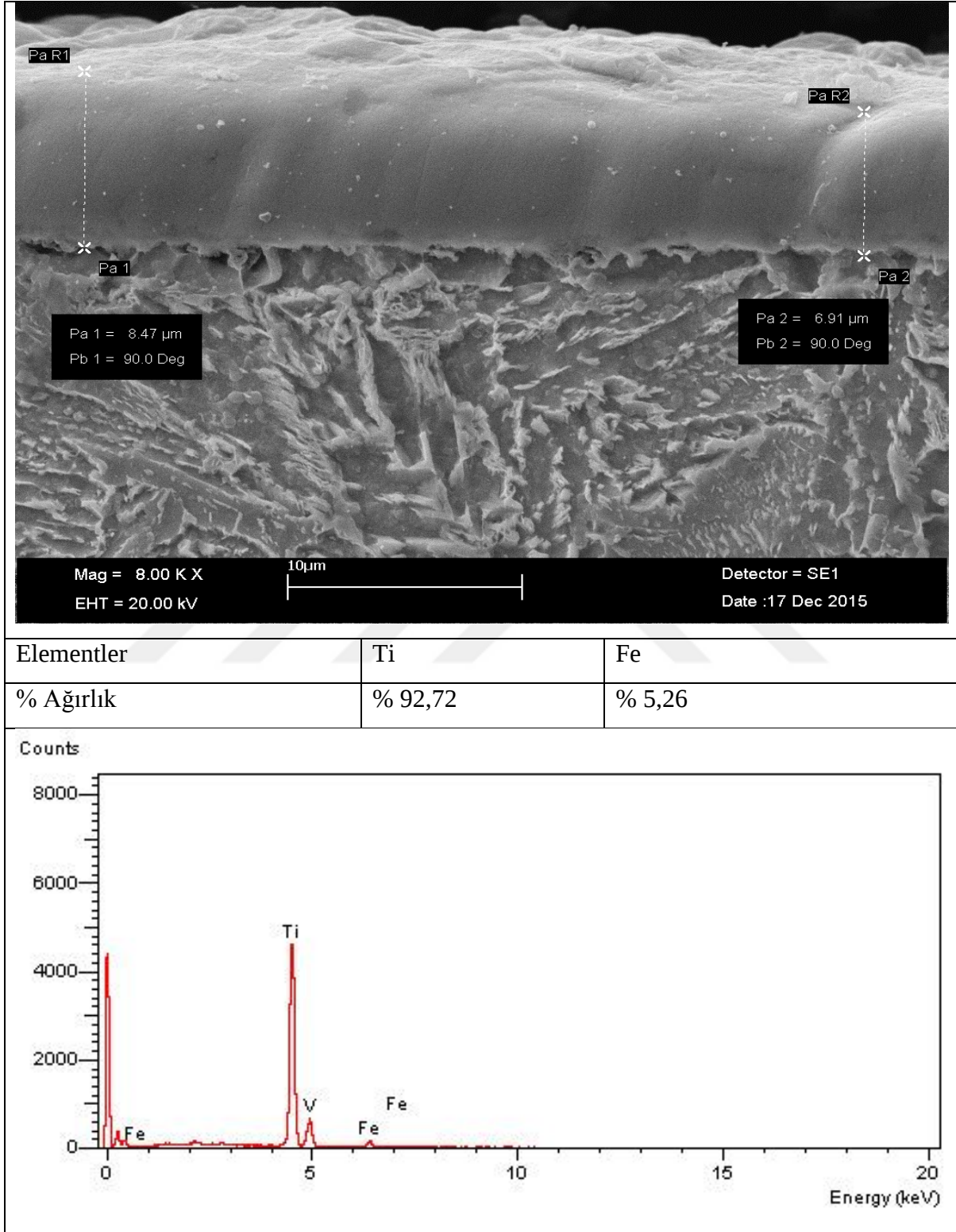


Şekil 30. 1000 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

[illegible]

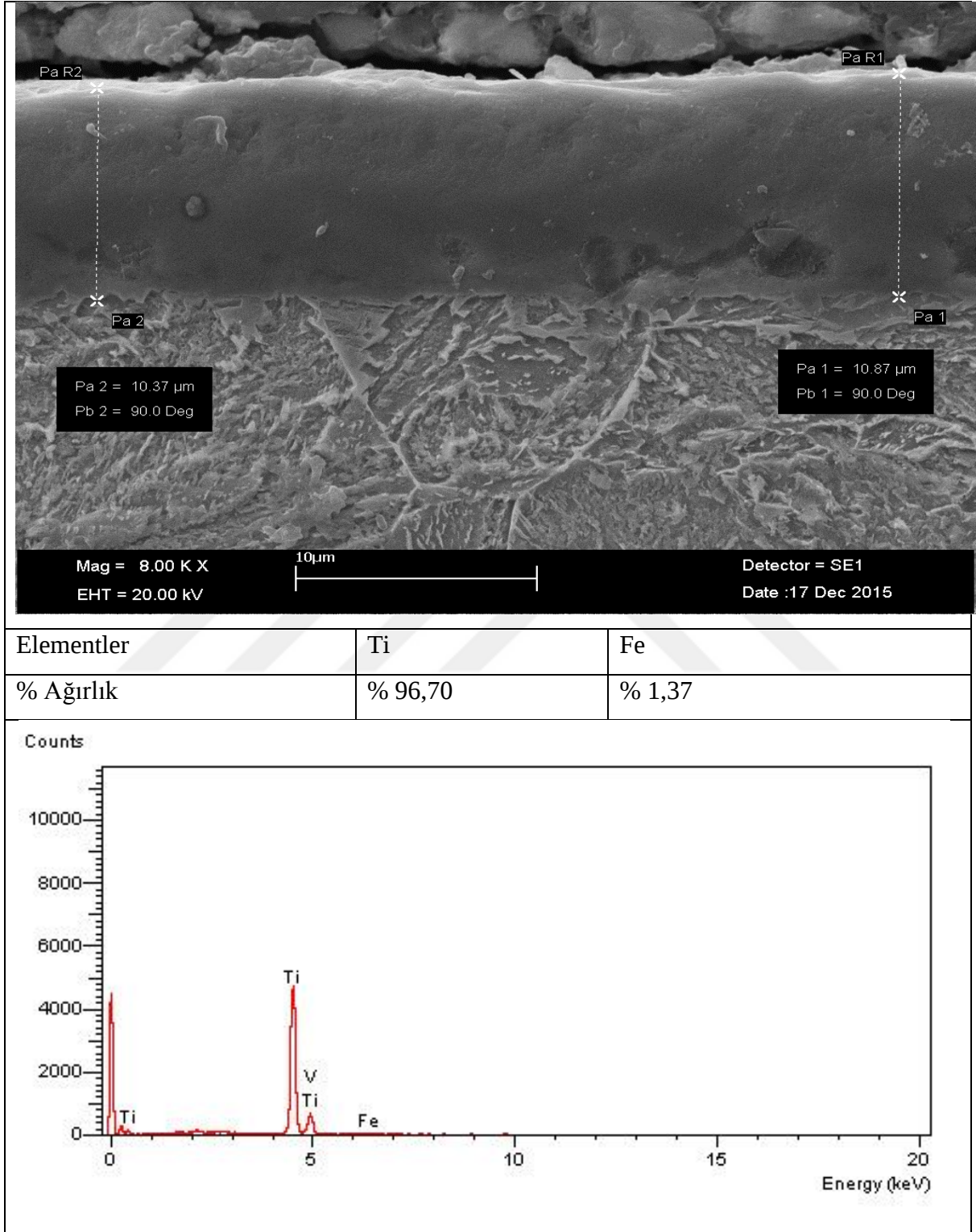
67

1100 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 32'de görülmektedir.



Şekil 32 1100 °C 'de sıcaklıkta ve 2 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

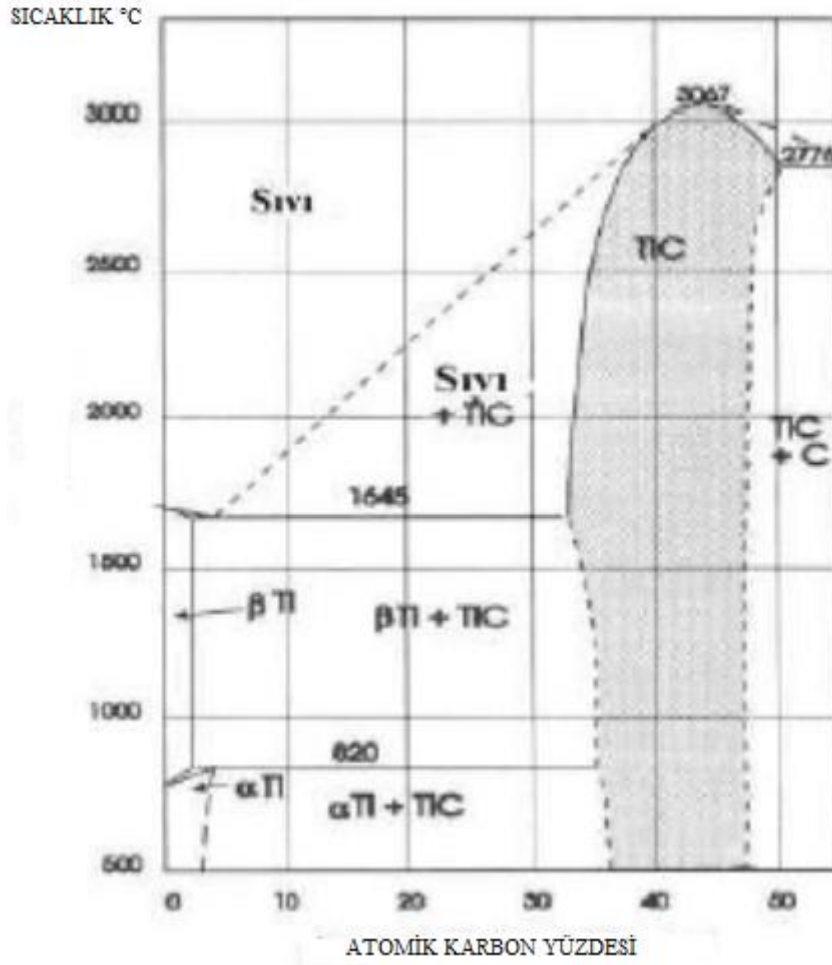
1100 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları Şekil 33 'de görülmektedir.



Şekil 33 1100 °C 'de sıcaklıkta ve 3 saat süreyle üretilen kaplama malzemesinin SEM mikro yapısı ve EDS analiz sonuçları

Numuneler sırasıyla incelendiğinde kaplanan numuneleri de en düşük titanyum oranı %85,18 ile 900 °C'de 1 saatte kaplanan numunede olduğu görülmüştür. En yüksek titanyum oranı ise 1000 °C'de 3 saatte kaplanan numunede % 97,37 ile görülmüştür. Herbir süre ve sıcaklık parametrelerinin artışında Ti oranında artma görülmüştür. 1000°C'de 3 saat sürede kaplanan numuneye en yakın karbon oranı ise 1100 °C'de 3 saatte gerçekleştirilen numunede %96,70 'lik titanyum oranı ile görülmüştür. Buda bize belli bir sıcaklıktan sonra sürelerin daha önem gösterdiğini göstermiştir. Kaplama öncesi Tablo 8 'de belirtildiği gibi %96,793 lük Fe oranında ise kaplama sonrası ciddi bir azalma olmuştur.

Numunelerin Kaplama tabakası kalınlıkları ise incelendiğinde her numuneden 4 ayrı noktadan kaplama tabakası kalınlığı ölçülmüş ve en az kaplama tabakası kalınlığı 900°C'de 1 saat kaplanan numunede 3,04 µm bir kaplama tabakası kalınlığı elde edilmiştir. En yüksek kaplama tabakası kalınlığı ise 1000 °C'de 3 saatte işlem görmüş numunede 11,70 µm bir kaplama tabakası elde edilmiştir. 1000 °C'de 3 saat işlem gören numune ile 1100 °C'de 3 saat kaplanan numunelerde yakın değerler elde edilmiştir. 1100 °C'de 3 saat kaplanan numune 10,62 µm bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Bu da bize üst parağraftaki düşüncemizin doğruluğunu ve belli bir sıcaklıktan sonra sürelerin daha önem kazandığını göstermiştir.

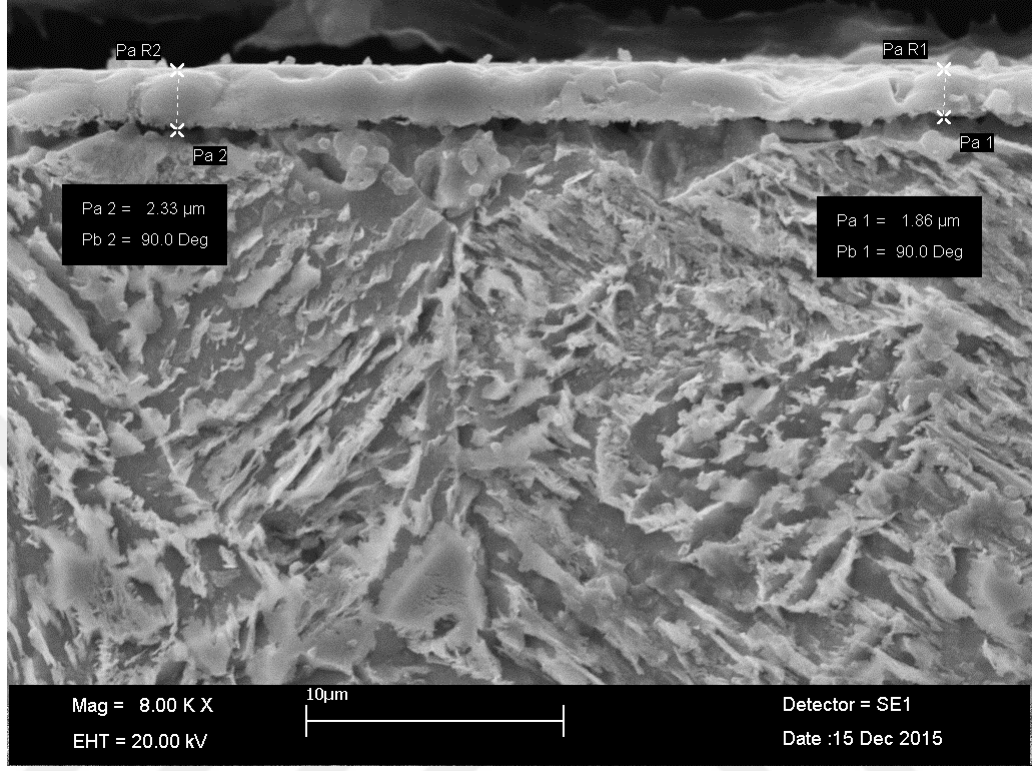


Şekil 34. Ti-C Denge faz Diyagramı

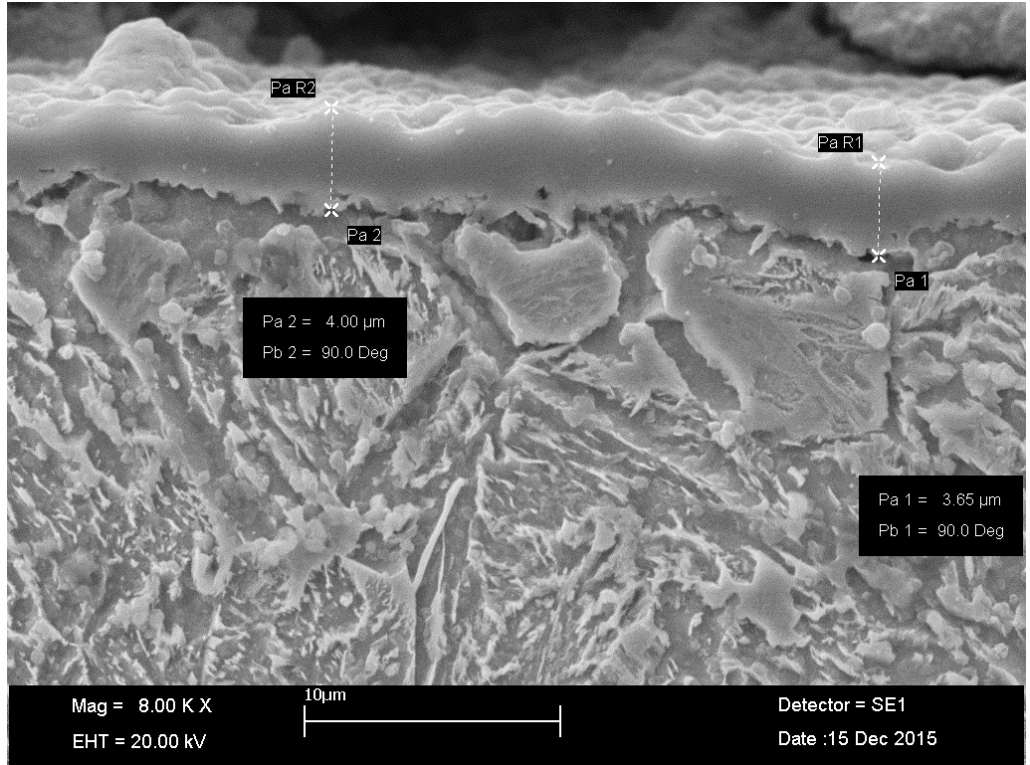
5.3. Kaplanan Numunelerin Mikroyapı Analiz Sonuçları

AISI 4140 çelik malzemesi 900, 1000 ve 1100 °C 'lik sıcaklıklarda 1 saat, 2 saat ve 3 saat sürelerde TRD yöntemi kullanılarak TiC kaplanmış ve kaplama tabakasının kesitinin SEM mikro yapı analizi sonuçları sıcaklık ve sürelerle bağlı olarak tartışılmıştır.

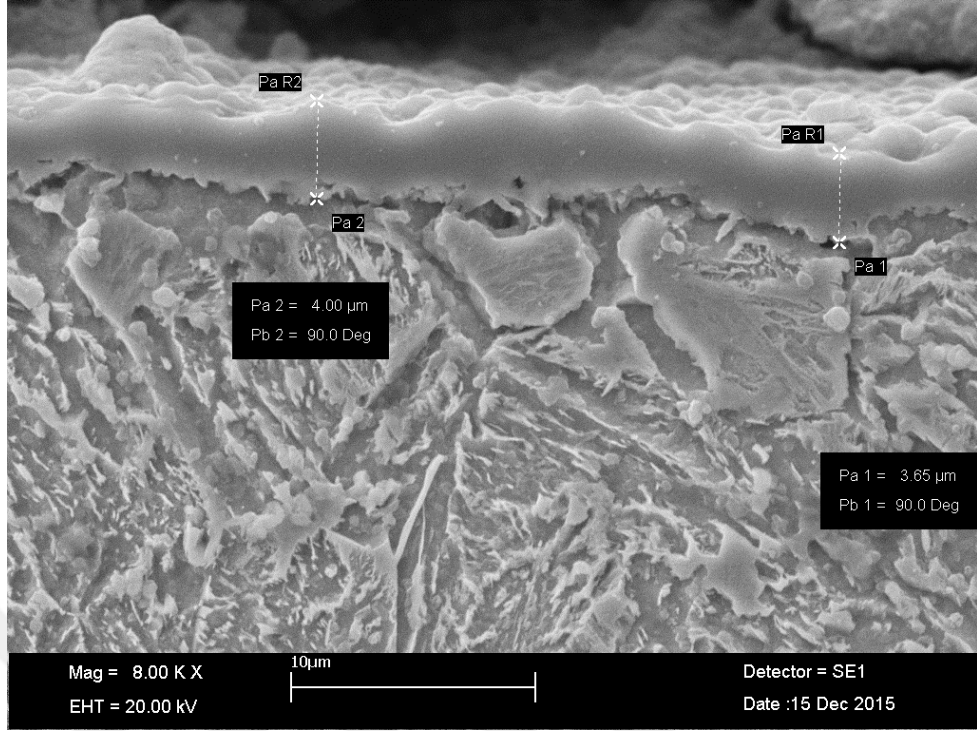
900 °C 'lık işlem sıcaklığın; 1 saat, 2 saat ve 3 saat'lik işlem sürelerinde elde edilen kaplamaların SEM mikroyapıları Şekil 35' deki gibidir.



a



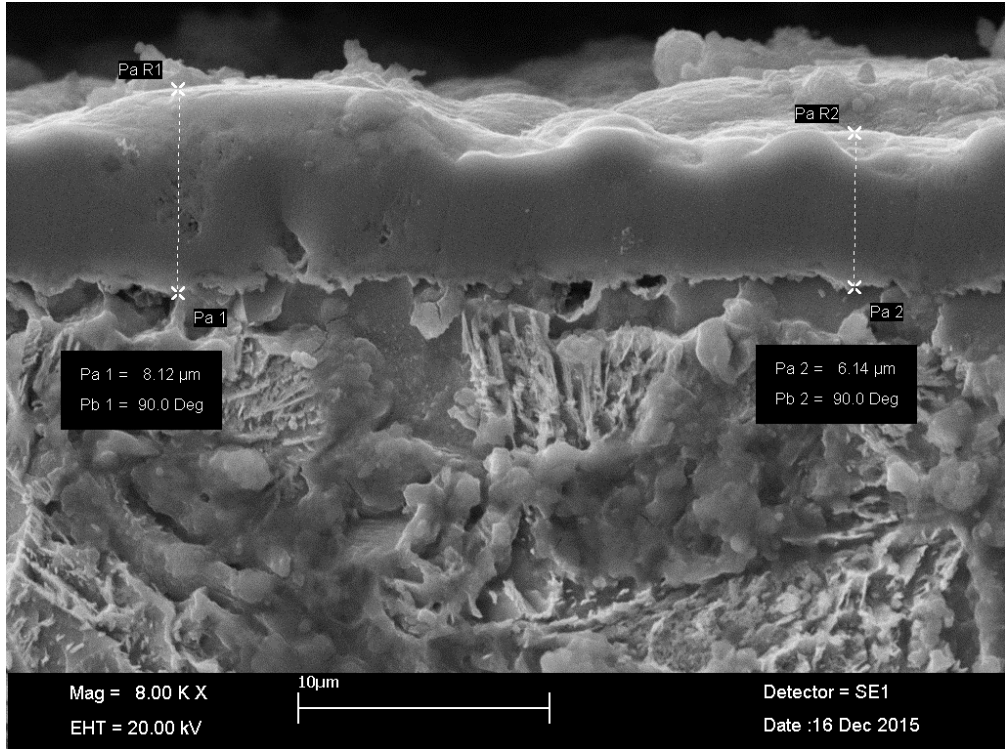
b



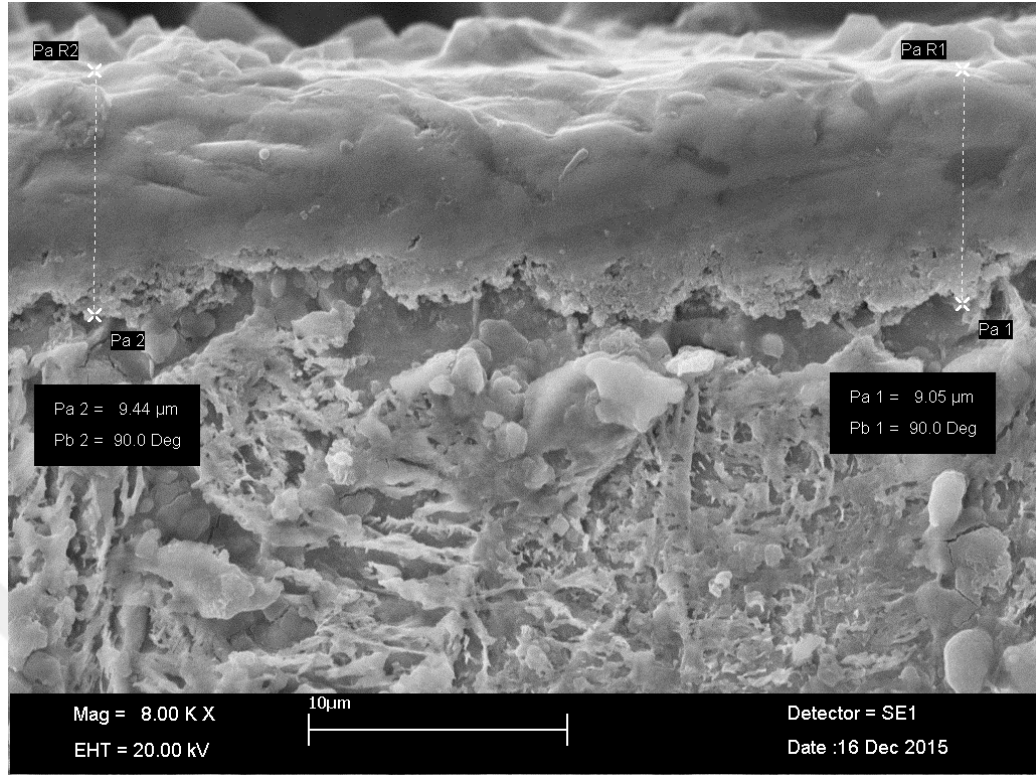
c

Şekil 35. 900 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri

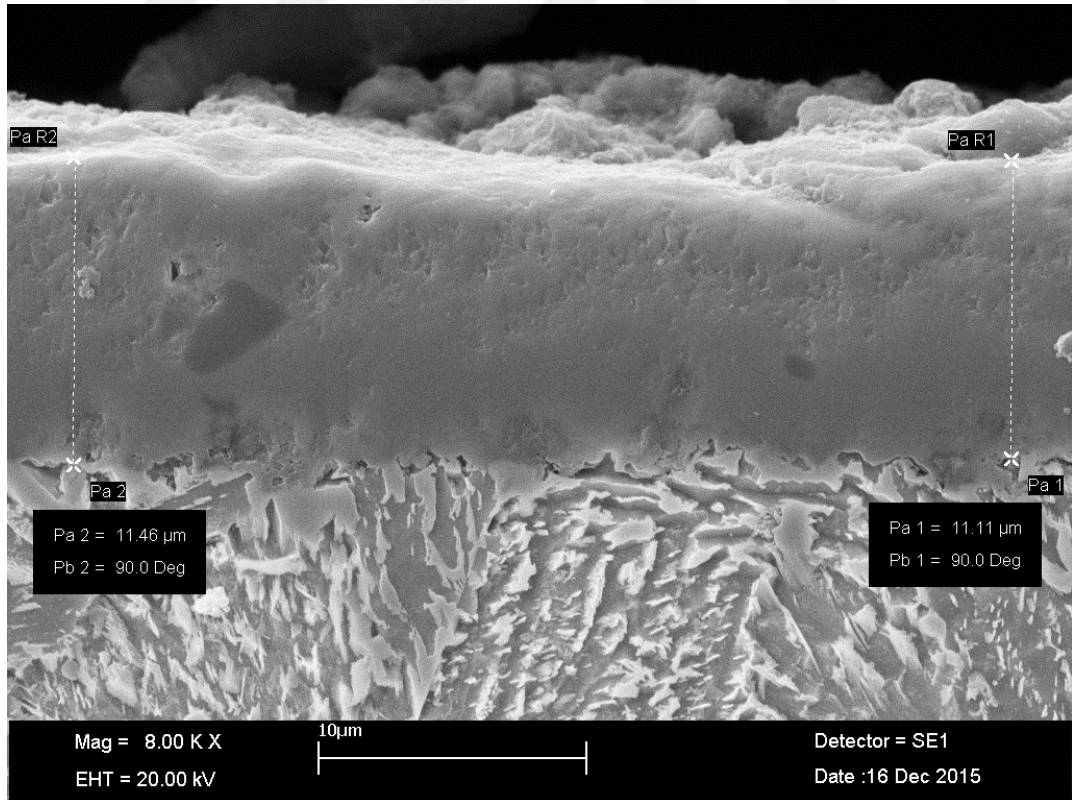
1000 °C 'lik işlem sıcaklığın; 1 saat, 2 saat ve 3 saat'lik işlem sürelerinde elde edilen kaplamaların SEM mikroyapıları Şekil 36' deki gibidir.



a



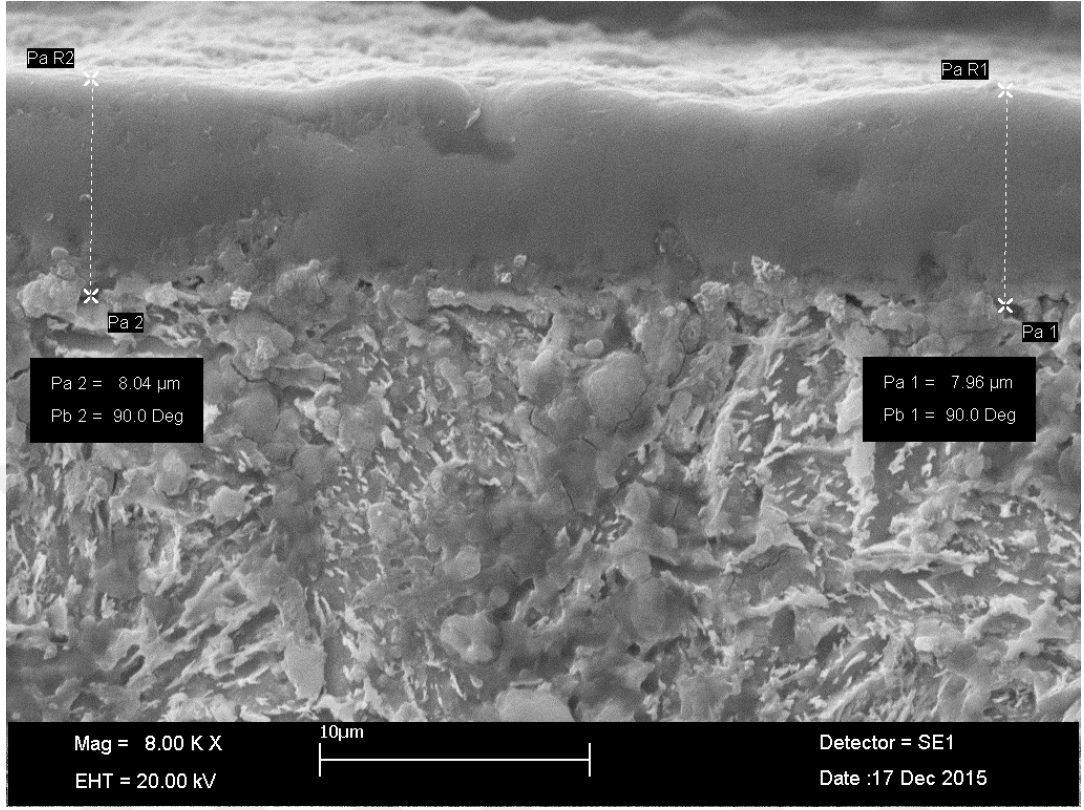
b



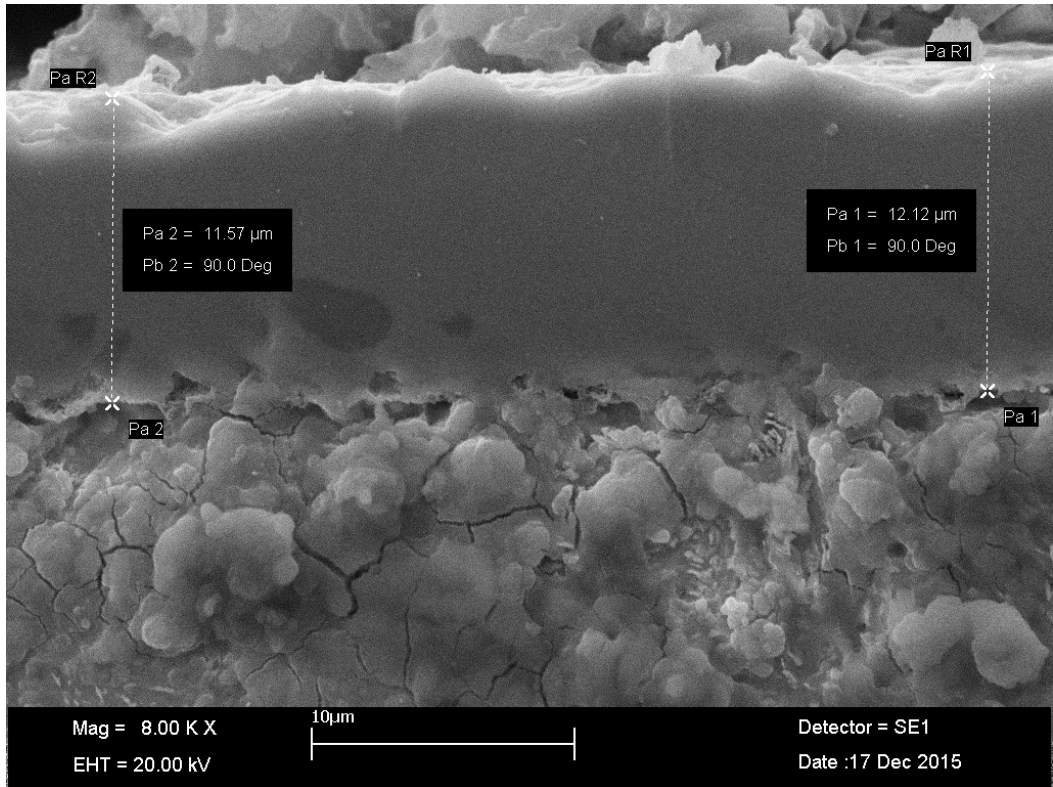
c

Şekil 36. 1000 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri

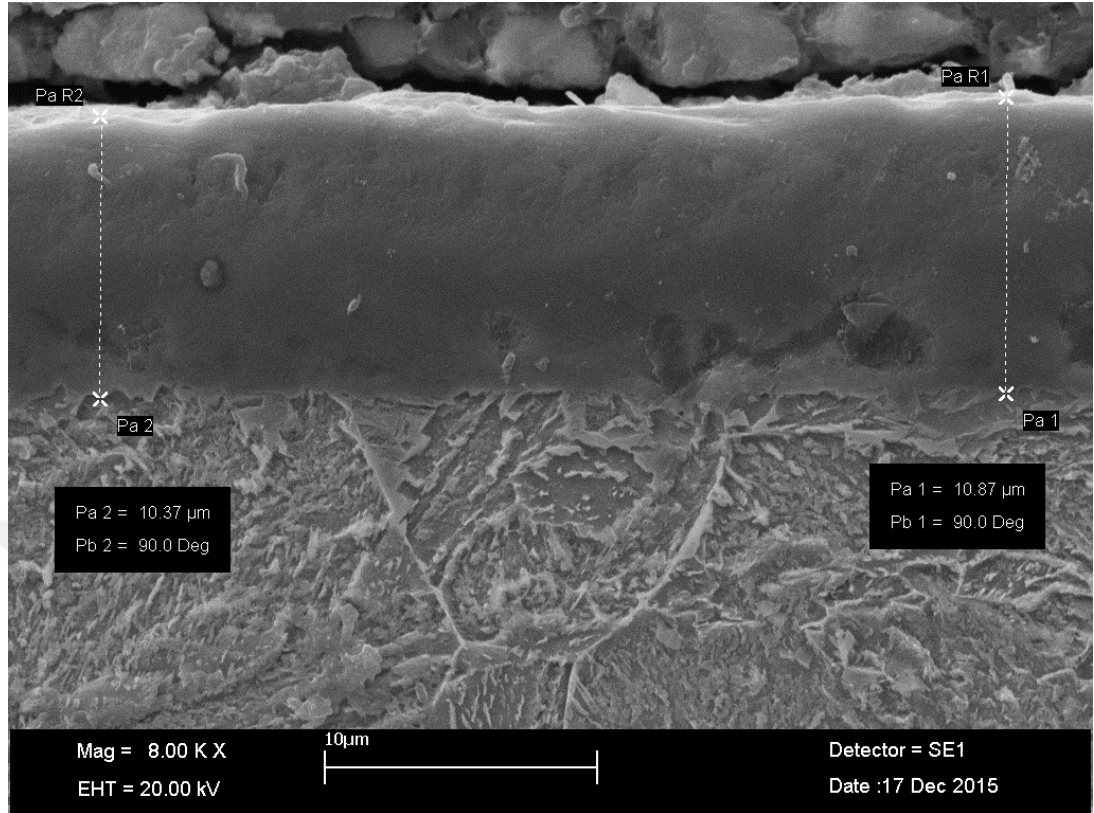
1100 °C 'lik işlem sıcaklığın; 1 saat, 2 saat ve 3 saat'lik işlem sürelerinde elde edilen kaplamaların SEM mikroyapıları Şekil 37' deki gibidir.



a



b



c

Şekil 37. 1100 °C 'lik sıcaklıkta (a) 1 saat , (b) 2 saat ve (c) 3 saat sürelerde FeTi Kaplanan numunelerin SEM resimleri

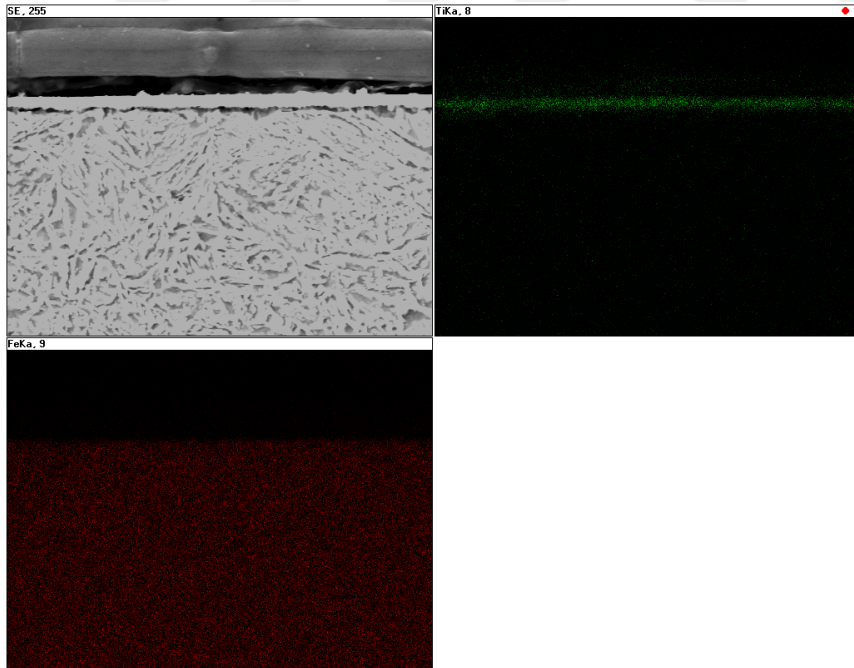
Genel bir tablo halinde bakacak olursak sıcaklıklara göre numuneleri yaklaşık TiC kaplama kalınlıkları aşağıdaki gibidir.

Tablo 9. Numunelerin Ortalama kaplama tabakalarını belirten tablo

TiC KAPLANAN MALZEMENİN KAPLAMA KALINLIKLARI		Kaplama Süresi (Saat)		
		1	2	3
UYGULANAN SICAKLIK	900 C	3,04 mikron	3,66 Mikron	4,62 mikron
	1000 C	7,26 mikron	9,15 Mikron	11,70 mikron
	1100 C	7,84 mikron	9,77 mikron	10,62 mikron

Bu tablodan da anlaşılabileceği üzere sıcaklıkta baz alındığında süre ile doğru orantılı olarak kaplama tabakasının kalınlığı arttığı bir kez daha anlaşılabacaktır. Süreler sabit iken ise sıcaklık artmakta iken kaplama tabakasının kalınlığındaki artış görülmektedir. Sadece 3 saat süre sabit iken 1000 °C ile 1100 °C sıcaklıklarda birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Buda bize belli bir sıcaklıktan sonra sürenin daha büyük önem kazandığını göstermiştir.

SEM resimleri incelendiğinde tüm parametrelerde dikkate alınarak incelendiğinde TiC kaplanan malzemelerin yüzeyinde ciddi bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Numunelerin 4 farklı noktasından kaplama tabakası kalınlıkları incelenmiş ve farklı bölgelerde kaplama tabakasının kalınlığı görülmüştür. En düşük elde edilen kaplama tabakası kalınlığı 1,86 mikron iken en yüksek 12,31 mikronluk kaplama tabakası elde edilmiştir. Elde edilen verilen sıcaklıklar sabit tutularak ince sürelerin artışı ile kaplama tabakası kalınlıklarının artışı görülmüştür. SEM resimlerinde oluşan TiC kaplamasının görüntüsü , ana malzeme bölgesi ve ara yüzeydeki difüzyon bölgesi net bir şekilde görülmektedir.



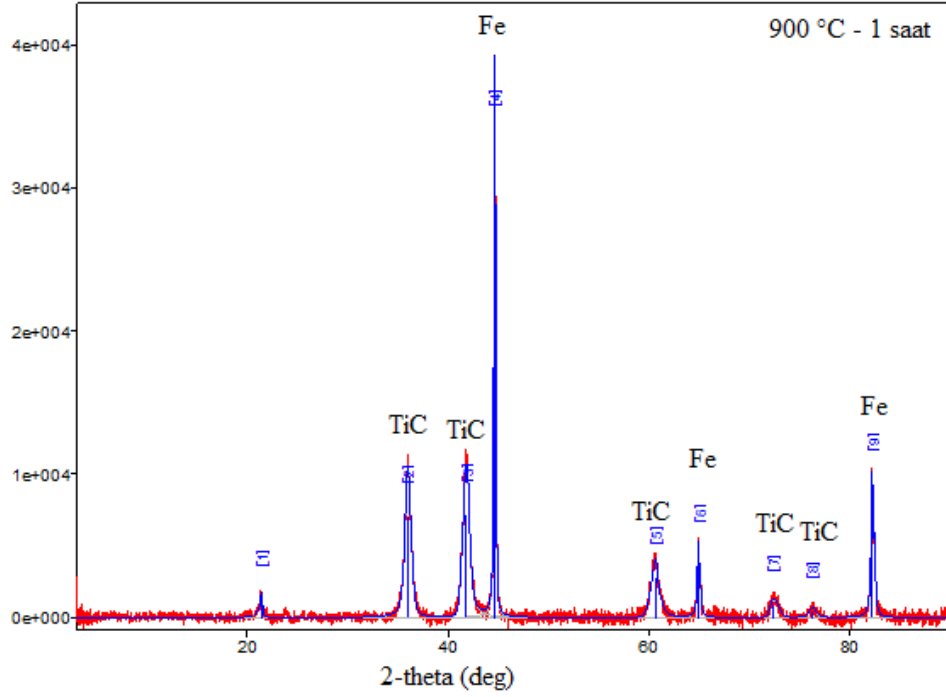
Şekil 38. Difüzyon bölgesinin görünümü

EDX ayrıntılı incelemesinde elde edilen TiC tabakası ayrıntılı olarak görülebilmektedir. Sağ üst resimde görülen yeşil noktalı şekilde görülen kısım elde edilen TiC kaplamanın EDX analiz görünümü halidir.

Sıcaklıklar sabit iken sürelerin artışı ile daha ince taneli yapılar elde edilmiştir.

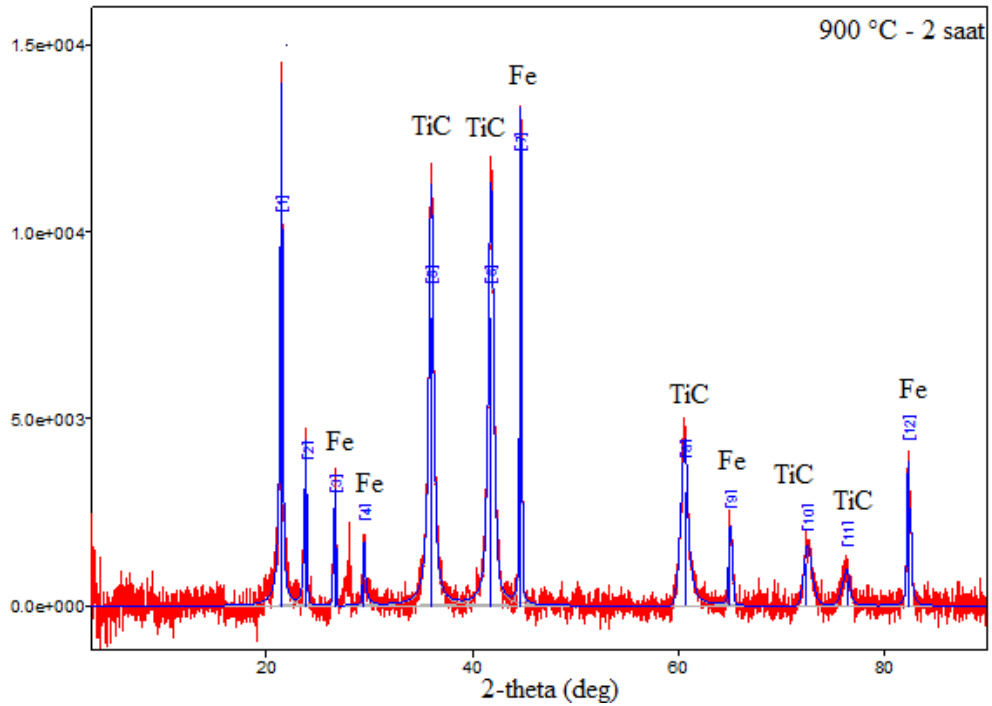
5.4. Kaplanan Numunelerin XRD Analiz Sonuçları

900 °C'de 1 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



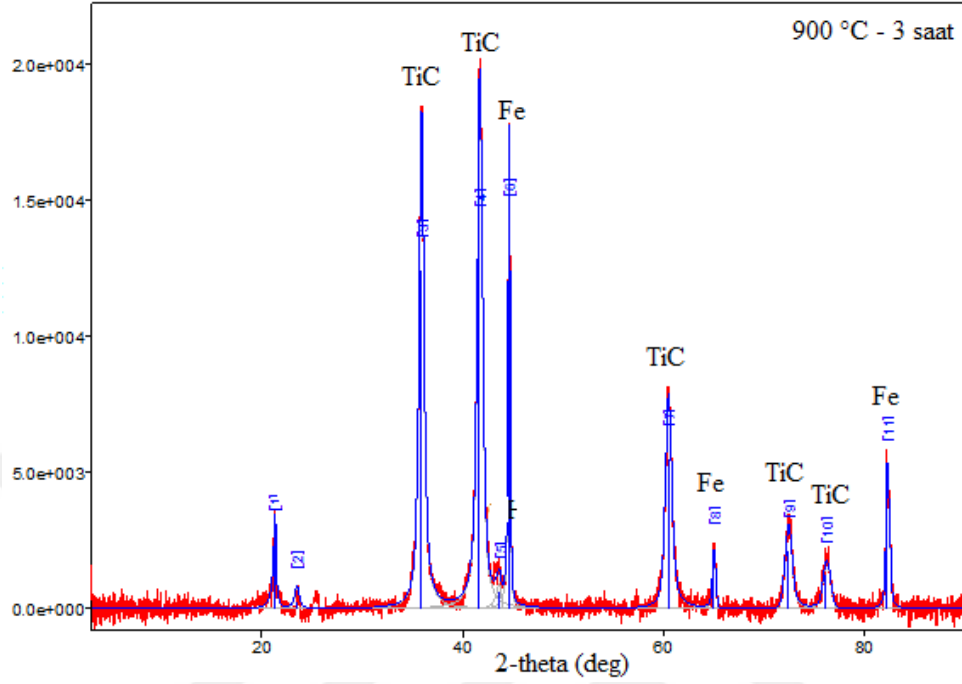
Şekil 39. 900 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

900 °C'de 2 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



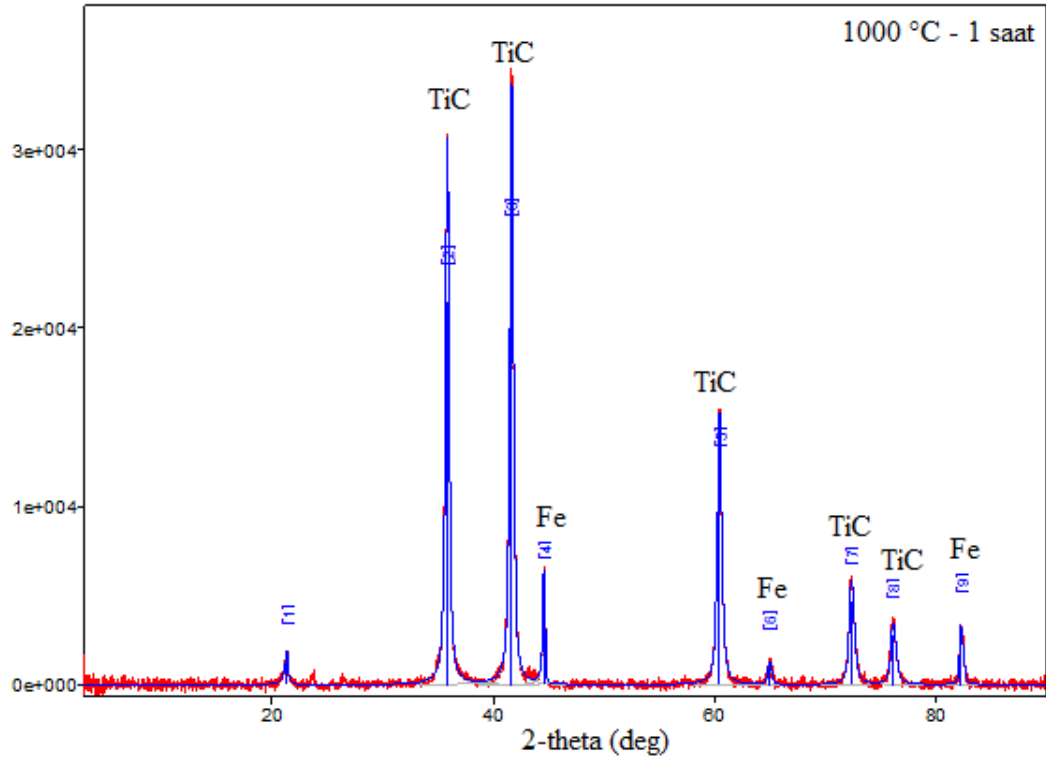
Şekil 40. 900 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

900 °C'de 3 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



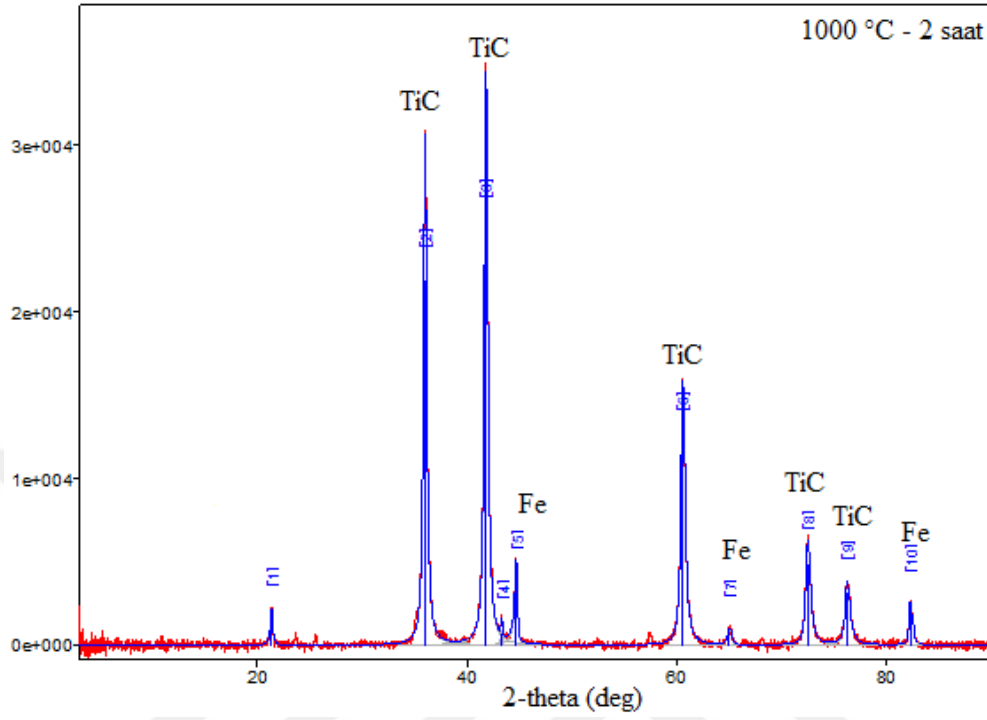
Şekil 41. 900 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1000 °C'de 1 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



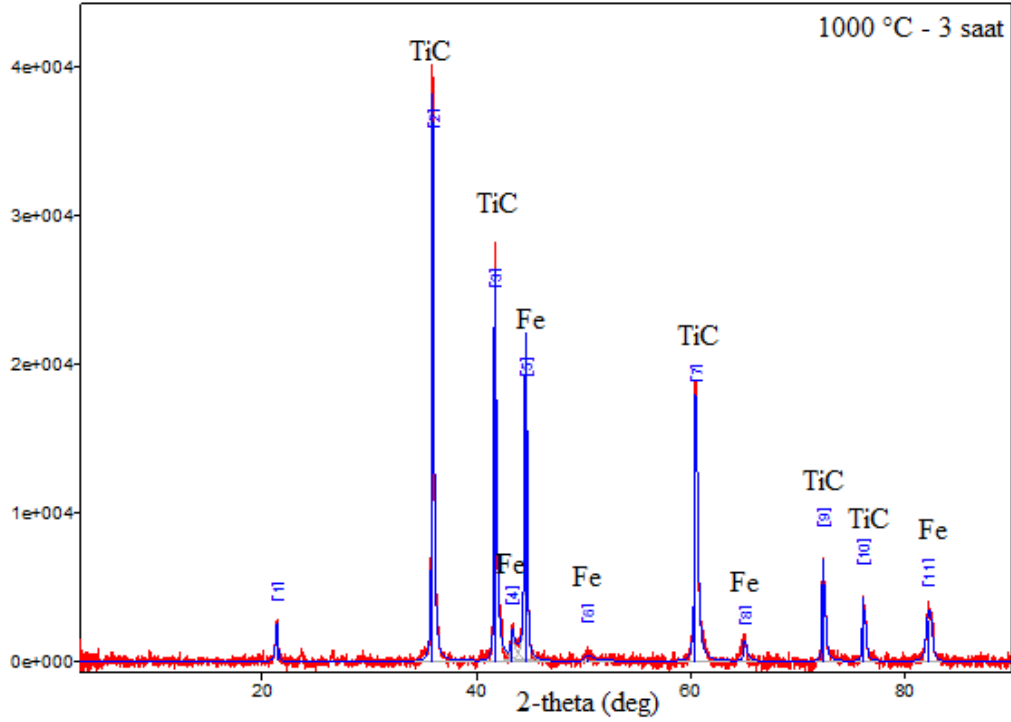
Şekil 42. 1000 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1000 °C'de 2 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



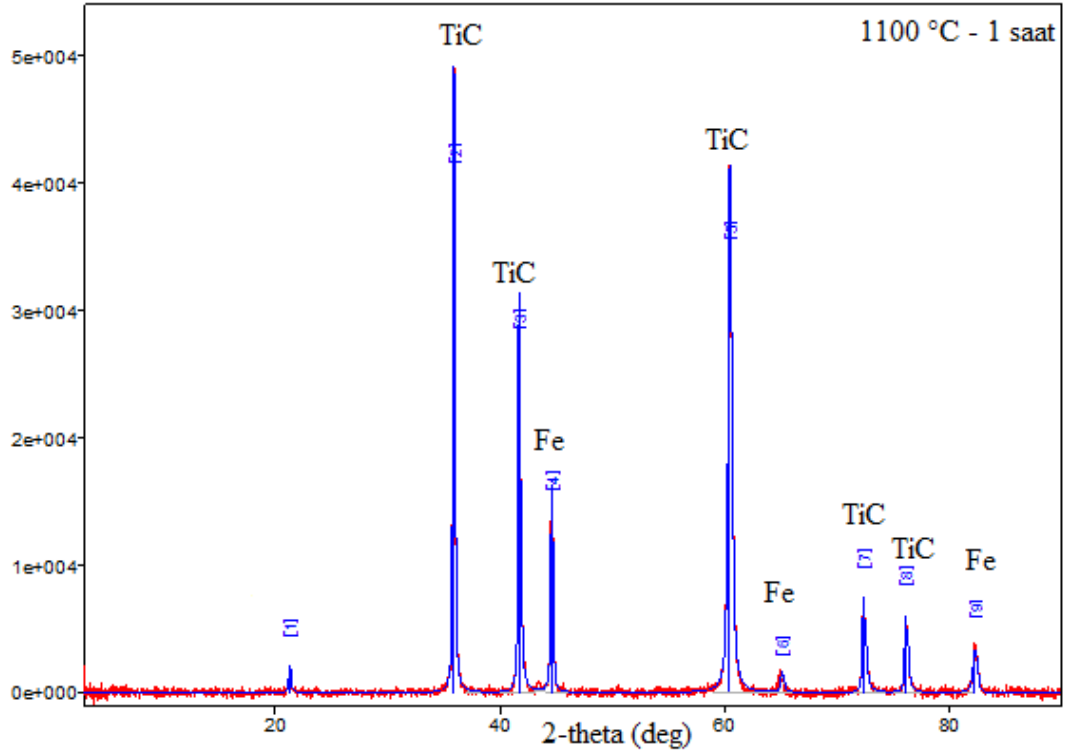
Şekil 43. 1000 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1000 °C'de 3 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;



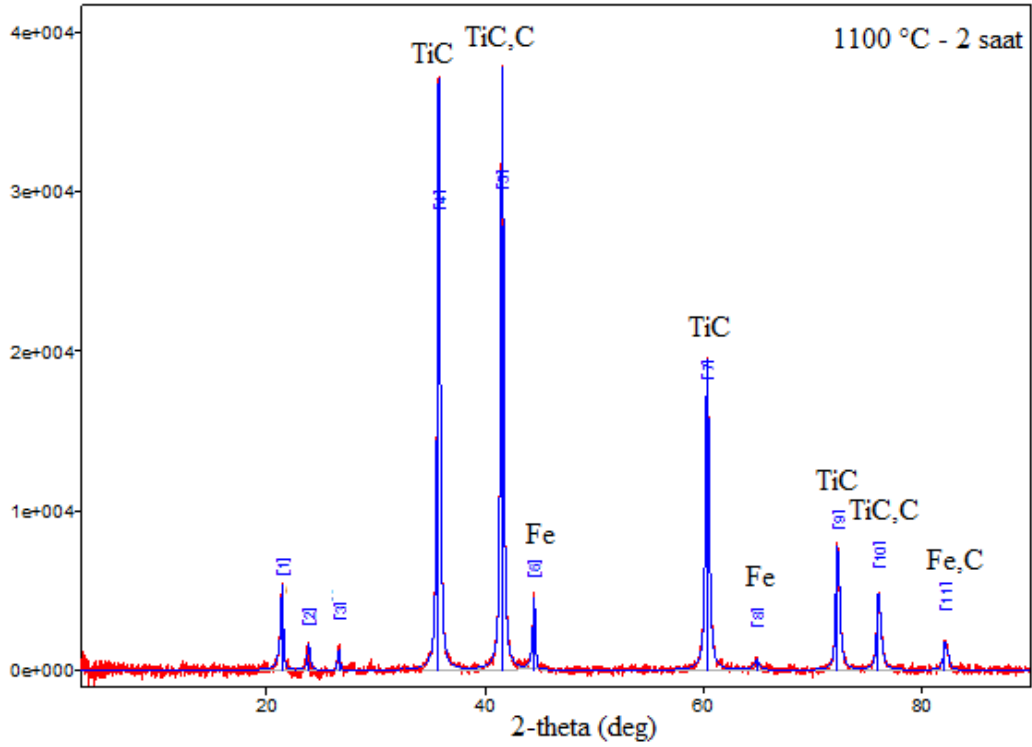
Şekil 44. 1000 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1100 °C'de 1 saat bekleyen numune için XRD Analiz resimleri;

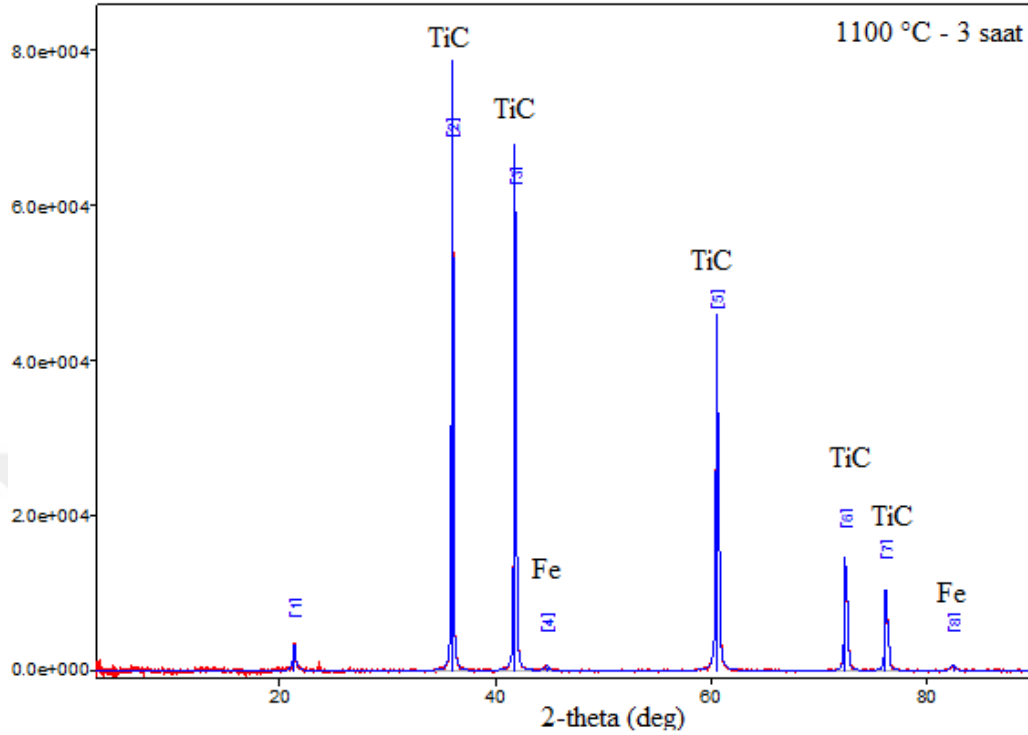


Şekil 45. 1100 °C de 1 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1100 °C'de 2 saat numune için XRD Analiz resimleri;



Şekil 46. 1100 °C de 2 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları
1100 °C'de 3 saat numune için XRD Analiz resimleri;



Şekil 47. 1100 °C de 3 saat bekleyen numunenin XRD sonuçları

1100 °C 'de 1 saat, 2 saat ve 3saat süreyle kaplanan numuneleri TiC tabakasını aynı tabloda incelediğimizde ortaya çıkan veriler ise şekil 50' da görülmektedir.

Numuneler üzerinde yapılan XRD incelemesine göre numuneler üzerinde TiC hexagonal yapıda titanyum karbür kaplama tabakası elde edilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde numuneleri sıcaklık ve süre parametreleri ilerledikçe alfa demir fazında azalma TiC fazının kararlılığında ise artma görülmüştür. Parametrelere bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlığı artış göstermiştir. İncelenen numunelerin XRD değerlerinden, en düşük TiC fazı kararlılığı 900 °C 'de 1 saatte üretilen numunede en yüksek kararlılık ise 1100 °C' de 3 saatte üretilen numunede görülmüştür. 900 °C 'de 1 saatte üretilen malzemede elde edilen en yüksek, TiC fazı boyu 7211 iken ,1100 °C' de 3 saatte üretilen numunede ise elde edilen en yüksek TiC fazı boyu 64262' tür. Her sıcaklık parametresinde süreler arttıkça elde edilen numunelerin TiC faz boyunda artışlar görülmüştür.Şekil 42' de de bu olay net olarak görülmektedir. Fe fazına baktığımızda TiC fazına göre tam ters orantılı olara ilerlemektedir. 900 °C' de 1 saatte üretilen numunede Fe fazının boyu 33378 iken sıcaklık ve süre parametreleri ilerledikçe üretilen numunelerde azalarak 1100C'de 3

saatte üretilen numunede Fe fazının boyu azalarak 425 'e kadar düşmüştür. 900 °C' de 2 saatte üretilen numunenin 5 bölgesinde Fe fazına rastlanırken , 1100 °C' de 3 saatte üretilen numunede sadece 2 bölgede Fe fazına rastlanmıştır. Buda bize Fe fazının azalarak TiC fazının arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar EDX sonuçları ile de orantılı sonuçlar vermiştir. Şekil 25-33'e kadar verilen EDX sonuçlarında Ti oranı 900 °C' de 1 saatte üretilen numunede % 85,13 iken 1100 °C' de 3 saatte üretilen numunede ise Ti oranı % 96,70' e kadar artmıştır. Fe oranı ise 900 °C' de 1 saatte üretilen numunede %12,55 iken bu oran sıcaklık ve süre parametreleri arttıkça azalarak 1100 °C'de 3 saatte üretilen numunede ise %1,37' ye kadar düşmüştür.

5.5. Kaplanan Numunelerin Mikrosertlik Analiz Sonuçları

AISI 4140 çelik malzeme TiC kaplaması ile kaplanmış ve artan sıcaklık ve sürelerde Termo Reaktif Difüzyon yöntemi ile kaplanmıştır. Ana Malzeme üzerinde 5 ana noktadan HV cinsinden sertlik değerleri ölçülmüş ve bu beş noktadan 1. noktadan 148 HV , 2. noktadan 148 HV , 3. noktadan 257 HV, 4. noktadan 246 HV, 5. noktadan ise 251 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. Yani ortalama olarak ana malzemede 250 HV bir sertlik değeri elde edilmiştir. Uygulanan TiC kaplaması sonucu aşağıdaki tabloda verilen sertlik değerleri elde edilmiştir. Numunelerin yüzeyinden 4 ayrı noktadan HV cinsinden sertlik değerleri ölçülmüştür. Elde edilen değerlerin ortalaması şu şekildedir.

Tablo 10. Numunelerin Mikrosertlik değerlerini gösteren tablo

NUMUNE NO		ORTALAMA MİKROSERTLİK DEĞERLERİ (HV)
		KAPLAMA TABAKASI YÜZEYİ
1	900 °C - 1 saat	1089,5 HV
2	900 °C - 2 saat	1130,8 HV
3	900 °C - 3 saat	1392,1 HV
4	1000 °C - 1 saat	1168,4 HV
5	1000 °C - 2 saat	1345,9 HV
6	1000 °C - 3 saat	1749,5 HV
7	1100 °C - 1 saat	1541,7 HV
8	1100 °C - 2 saat	1716,3 HV
9	1100 °C - 3 saat	2335,6 HV

TiC ile kaplanan malzemelerin 4 ayrı noktasından HV cinsinden sertlik değeri alınmış ve tablodaki sertlik değerleri elde edilmiştir. En düşük ortalama sertlik değeri 1089,5HV iken en yüksek sertlik değeri 2335,6 HV elde edilmiştir. Aynı sıcaklıklarda süreleri artan bir şekilde incelediğimizde her sıcaklık artışında TiC kaplama tabakasında sertlik değerinde artış elde edilmiştir. Süreleri sabit tutularak sıcaklıklar artırılarak incelediğimizde de yine sertlik değerlerinde gözle görülür bir artış elde edilmiştir.



6. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLERİ

6.1. Sonuçlar

Çalışmada AISI 4140 çelik malzeme 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı sürede TRD yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonucu numunelerin SEM , EDX ve X- ışını analizleri yapılarak mikro sertlik değerleri alınmıştır.

Numunelerin SEM resimleri incelendiğinde TiC Kaplanan numunelerin ve tüm parametrelerin belirli bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Sıcaklıklar sabit tutularak süreler incelendiğinde , her süre artışında malzemenin Kaplama tabakasını kalınlığında bir artış görülmektedir. En yüksek kaplama tabakası kalınlığı 12,31 mikron elde edilirken en düşük ise 1,86 mikron olarak elde edilmiştir.

SEM mikroyapı analizleri incelendiğinde TiC kaplamasından, Kaplama tabakası üzerindeki Ana Malzeme, Difüzyon bölgesi ve Karbür tabakası bölgeleri net bir şekilde görülebilmektedir. Bu sayede oluşan fazlar anlaşılabilir. Yapıların gözeneklerin ve tane büyüklükleri görülebilmektedir. Sıcaklıklar sabit tutularak süreler artırıldığında daha gözeneksiz ve ince taneli yapılar elde edilmiştir.

900 °C'de 1 saat sürede uygulanan numunede 110 düzlemine ait TiC pikinin oldukça baskın olduğu görülmektedir. 900 °C 'de 2 saat sürede uygulanan numunede 110 düzlemine ait numune incelendiğinde 900°C'de 1 saat bekleyen numuneye göre daha baskın bir TiC piki görülmüş ve alfa demir fazında azalmaya görülmüştür. 900 °C 'de 3 saat, 1000 °C 'de 1 saat , 1000°C de 2 saat ve 1000°C 'de 3 saat bekletilen numunelerde TiC fazına ait olan verilen baskınlıklarını güçlendirdiği görülmüştür. Küçük bir FeTi çökelti fazı dışında bu numunede tüm pikler TiC fazına aittir. Bu numuneyi diğerlerinden ayıran özellik ise diğerlerinde hiç FeTi fazına rastlanmamış olmasıdır. 1100 °C 'de 3 saat bekleyen numunede ise TiC fazına ait en güçlü verilerin olduğu tabakadır. zaten kaplama tabakası kalınlığı verileride bize bu oranda bilgiler vermektedir.sıcaklık ve süre parametreleri arttıkça TiC fazında artma ve baskınlıklarının etkisi görülmüştür. Hiçbir numunede Fe₂Ti fazına rastlanmamıştır.

TiC kaplanan malzemelerin kaplama yüzeylerinde sertlik değerleri incelenmiştir ve en yüksek 2335,6 HV sertlik elde edilmiştir. En düşük ise 1089,5 HV 'lık bir sertlik elde edilmiştir. Sıcaklıklar sabit süreler artırıldığında ise her aşamada sertlik değerleri belirgin bir şekilde artış görülmüştür.

6.2. Öneriler

- TRD kaplama ile yapılabilecek bu tip kaplama işlemlerinde daha düşük sıcaklıklarda, daha uzun işlem sürelerinde denenebilir.
- TRD kaplaması ile karbür tabakası oluşturma işlemlerinde daha farklı toz kombinasyonları denenebilir.
- Kaplama esnasında karbürleme veya nitrürleme oluşturulabilir.
- TRD işlemi öncesi veya sonrası ikincil ve /veya üçüncül farklı bir kaplama işlemi ile multi kaplama (çok katmanlı kaplama) üretiminin oluşabilirliği incelenebilir.
- TRD işlemi sonrası kaplama tabakasının yüzey performansını belirleyebilmek için adhesiv aşınma ve / veya korozyon uygulanarak mekanik özellikleri incelenebilir.



KAYNAKÇA

- Alejandro OrjuelaG. , Rosa Rincón , John Jairo Olaya (2014)**, Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition, Fundación Universitaria Los Libertadores
- Arai T (1991)** Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, ASM Handbook, V.4: Heat Treating. Materials Park, OH: ASM International, pp.1000-1014.
- C.K.N. Oliveira , C.L. Benassi , L.C. Casteletti (2006)** , Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment, Universidade de São Paulo
- C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, L.C. Casteletti (2005)**, Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders, Universidade Regional do Cariri
- C.K.N. Oliveiraa, R.M. Munõz Riofanob, L.C. Casteletti (2004)**, Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders, Universidade Regional do Cariri, 63040-000 Juazeiro do Norte, CE, Brazil;
- Chen F S, Lee P Y and Yeh M C (1998)** Thermal Reactive Deposition Coating of Chromium Carbide on Die Steel in a Fluidized Bed Furnace. *Materials Chemistry and Physic*, pp. 19-27.
- Çeğil, Ö., "AISI 8620 çeliğinin Bor- Vanadyumlanması ve yüzey özelliklerinin incelenmesi "** Yüksek Lisans Tezi , SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran,2002
- Deniz G (2004)** Termoreaktif Difüzyon Tekniği İle AISI 1010 ve AISI M2 Çeliklerinin Titanyumnitrür Kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Sakarya, 128 s.
- Ertürk Ş (2010)** Termokimyasal Yöntemle Kaplanmış Farklı Kesici Takım Malzemelerin Talaşlı İşlem Kabiliyetinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Sakarya, 102 s.
- Evcin A (2006)** Kaplama Teknikleri Ders Notları, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi

- Gholamreza Khalaj , Ali Nazari , Seyyed Mohammad Mousavi Khoie , Mohammad Javad Khalaj , Hesam Pouraliakbar (2013)**, Chromium carbonitride coating produced on DIN 1.2210 steel by thermo-reactive deposition technique: Thermodynamics, kinetics and modeling. Islamic Azad University, Saveh, Iran
- H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie (2010)**, An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion, Amirkabir University of Technology
- İpek M (1996)** Kutu Sementasyonu Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin TiC Kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya, 82 s.
- Jian Yang a, Pengfei Zhang a, Yefei Zhou a, Jing Guo a, Xuejun Ren b, Yulin Yang a, Qingxiang Yang (2012)**, First-principles study on ferrite/TiC heterogeneous nucleation interface, Yanshan University
- Kon Ö (2006)** Termoreaktif Difüzyon (TRD) Yöntemi İle TBCN Kaplanmış WC-Co Kesici Takımların ve Çeliklerin Aşınma Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Sakarya, 164 s.
- L. Contrerasa, X. Turrillasb, M.J. Mas-Guindala, G.B.M. Vaughanc, A° . Kvicke, M.A. Rodri’guez (2004)**, Synchrotron diffraction studies of TiC/FeTi cermets obtained by SHS, Instituto de Cera’mica y Vidrio, CSIC, 28049 Madrid, Spain
- M. Sharifitabar , J. Vahdati Khaki , M. Haddad Sabzevar (2015) ,** Microstructure and wear resistance of in-situ TiC–Al₂O₃ particles reinforced Fe-based coatings produced by gas tungsten arc cladding, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan
- Man Tik Choy, Chak Yin Tang , Ling Chen, Chi Tak Wong, Chi Pong Tsui (2014) ,** In vitro and in vivo performance of bioactive Ti6Al4V/TiC/HA implants fabricated by a rapid microwave sintering technique , The Hong Kong Polytechnic University
- Matijevic B ve Stupnisek M (2009)** Novelty in Diffusion Coating Technology, Novelty in Diffusion Coating Technology, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, 887-893.
- Oliveira C K N , Riofano R M , Casteletti L C (2005)** Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels, *Surface & Coatings Technology*, 200, 5140-5144.

- Oruç Ö (2006)** Termoreaktif Difüzyon Tekniği İle Borlanmış WC-Co Esaslı Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Aşınma Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, Sakarya, 93 s.
- Önder E. (2012)** Termo Reaktif Difüzyon Yöntemiyle (TRD) Krom karbür ve vanadyum karbür Kaplanan AISI D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi, Bartın
- Özdemir U ve Erten M (2003)** Plazma (iyon) Nitrüleme Yöntemi ve Malzeme Özellikleri Üzerindeki Etkisi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, Cilt:1, Sayı:2, s. 41-48.
- P. Alvaredo, S. A. Tsipas, E. Gordo(2012)**, Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN, Av. de la Universidad,
- Paul H. Mayrhofer , Christian Mitterer , Lars Hultman , Helmut Clemens (2005)**, Microstructural design of hard coatings, University of Leoben
- Saduman Sen, Ugur Sen(2007)**, Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel. *Sakarya University*
- Said G (2012)** *Metallerin Isıl İşlem Teorisi*, 1. Baskıdan Çeviri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, s. 409-418
- Sarıkaya Ö (2007)** *Aşınmaya Karşı Yüzey Mühendisliği Yöntemleri*. Sakarya, s. 248-254.
- Sinoplu Ö(2012)** Termo Reaktif Difüzyon Yöntemiyle (TRD) Titanyum karbür Kaplanan AISI D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi, Bartın
- Smith , W,F.** "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ", Çeviren Nihat G. Kinikoğlu, Literatür Yayınevi, Ekim ,2001
- Tokmanoğlu, K.** Ark Tekniğiyle ile seramik kaplamalar, Tinkap, Metal Yüzey işleme Kataloğu, 2003
- URL -3 (2015)** [www.megep.com.tr/moduller/Gemi yapımı](http://www.megep.com.tr/moduller/Gemi_yapımı) (27.05.2015)
- URL-1 (2016)** www.alper.com.tr/hizmetler/ısılişlem(26.03.2016),
- URL-2 (2010)** <http://www.yildiz.edu.tr/~ergunk/sementasyonnitrasyon.pdf> (06.01.2010).
- URL-4 (2012)** <http://www.scribd.com/doc/54602287/Difuzyon-Teorisi> (01.07.2012).
- URL-5 (2016)** www.atesdemir.elik.com/demirkarbon (09.08.2015)

- Üstel F (2006)** Termokimyasal Kaplama Yöntemleri, *Çelik Yüzeylerin Kaplanması*, , Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, Kdz. Ereğli, s. 95-117.
- Wei C Y and Chen F S (2005)** Thermoreactive Deposition/diffusion Coating of Chromium Carbide by Contact-free Method. *Materials Chemistry and Physics*, pp. 192–199.
- X.S. Fan , Z.G. Yang , C. Zhang , Y.D. Zhang , H.Q. Che (2010)**, Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, Tsinghua University
- X.S. Fan, Z.G. Yang □, C. Zhang, Y.D. Zhang (2012)** , Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism , Tsinghua University
- X.S. Fan, Z.G. Yang, Z.X. Xia, C. Zhang, H.Q. Che (2010)** , The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process , Tsinghua University
- Yılmaz E (2008)** Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Çeliklerin Demir Alüminid Kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya, 2008, 129 s.
- Yüksel M (1988)** Ergimiş Boraks Banyolarında Çelik Malzemelerin Nitrülenmesine Elektrokimyasal Yaklaşım. TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Mühendis ve Makine Dergisi, Mühendis ve Makine Dergisi, Cilt:29, Sayı:338, s. 12-20.

ÖZGEÇMİŞ

01.06.1986 tarihinde Nevşehir de doğdum. Babamın görevinden dolayı ilk ve orta öğretimi Kayseri de tamamladım. Yüksek Öğretim Eğitimimi tamamlamak için Elazığ Fırat Üniversitesi Metal Öğretmenliği bölümünden 2010 yılında mezun oldum. Daha sonra Tatvan Denizcilik Anadolu Meslek Lisesine Gemi Yapımı öğretmeni olarak atandım ve doğu görevini tamamladıktan sonra Pendik Barbaros Hayrettin Paşa Teknik ve Anadolu Meslek lisesine atandım ve halen bu okulda görevime devam etmekteyim.

Yasin Buğra YILDIRIM

