

Termoreaktif Difüzyon Tekniği İle Kaplanmış Nitrasyon eliğinin Mekanik zelliklerinin
Araştırılması

Muzaffer Karagöz

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2021

Investigation of Mechanical Properties of Nitriding Steel Coated with Thermoreactive
Diffusion Technique

Muzaffer Karagöz

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Mechanical Engineering

June 2021

Termoreaktif Difüzyon Tekniği ile Kaplanmış Nitrasyon eliğinin Mekanik zelliklerinin
Araştırılması

Muzaffer Karagöz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Ulutan

Haziran 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Mustafa Ulutan danışmanlığında hazırlamış olduğum “Termoreaktif Difüzyon Tekniği İle Kaplanmış Nitrasyon Çeliğinin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/06/2021

Muzaffer Karagöz

İmza

ÖZET

Bu çalışmada imalat sanayinde yaygın olarak kullanılan DIN 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinin yüzeyinde termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak TiN ve NbN kaplama tabakalarının üretilmesi araştırılmıştır. Birinci aşamada hazırlanan numuneler 450°C de ve 12 saat süre ile plazma nitrürleme işlemine tabi tutulmuşlardır. İkinci aşamada ise plazma nitrürlenmiş numuneler farklı sıcaklık (850°C, 950°C, 1050°C) ve farklı sürelerde (2, 4, 6 saat) ferro-titanyum tozu, alümina, amonyum klorür ve naftalin ile ferro-niyobyum tozu, alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan ortamda TRD tekniği ile kaplanmışlardır. Mikroyapı analizleri optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Faz analizlerinde X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniğinden yararlanılmıştır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen nitrür tabakaları sayesinde nitrasyon çeliğinin yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Termoreaktif difüzyon öncesi uygulanan plazma nitrasyon sayesinde altlık malzemeden yüzeye kadar sertliğin kademeli olarak oluşturulması sağlanmıştır. NbN ve TiN kaplamalar oluşturularak yüzey özellikleri geliştirilen numunelerde gerek altlık malzemeye gerekse sadece plazma nitrasyon uygulanmış numuneye göre daha yüksek sertlik değerleri ve daha iyi aşınma davranışları elde edilmiştir. Plazma nitrasyon tekniği kullanılarak altlık malzemeye göre 2 kat daha yüksek sertlik edilmiştir. TRD işlemi ile elde edilen TiN ve NbN kaplamalar ile 4 ila 7 kata kadar daha sert yapılar elde edilmiştir. Bu numuneler arasında aşınma direnci bakımından en düşük sürtünme katsayısı (0,13) ve en düşük aşınma oranına ($0,87 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) TiN kaplamalarda ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nitrasyon Çeliği, Plazma Nitrasyon, Termoreaktif Difüzyon Yöntemi (TRD), Sürtünme, Aşınma

SUMMARY

In this study, it was examined to obtain TiN and NbN layers by using TRD method on DIN 31CrMoV9 nitriding steel material surface, which is widely used in manufacturing industry. This study includes two steps. At first step, the samples prepared were subjected to plasma nitriding at 450°C for 12 hours. At second step, pre-nitrided samples were coated by using TRD technique in an environment consisting of ferro-titanium powders, alumina, ammonium chloride, naphthalene and in an environment consisting of ferro-niobium powders, alumina, ammonium chloride, naphthalene at different temperatures for different times respectively. The microstructures analysis were performed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and phase analysis were carried out by X-ray diffraction (XRD).

The surface properties of nitriding steel have been improved by the way nitride layer, which were formed at different temperatures and times. By using plasma nitration applied before TRD, the hardness gradient from the substrate material to surface was created. Higher hardness values and better wear behaviors were obtained, compared with the samples, which surface properties improved by forming NbN and TiN coating to substrate material and material plasma nitrided. By using plasma nitration technique, it was achieved that up to 2 times higher hardness was obtained than the substrate material. With the TiN and NbN coatings formed by TRD process, 4 to 7 times harder structures were obtained. Among these samples, the lowest friction coefficient and the lowest wear rate were achieved in TiN coatings in terms of wear resistance.

Key Words: Nitriding Steel, Plasma Nitration, Thermoreactive Diffusion Method (TRD), Friction, Wear

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. DİFÜZYON	3
2.1. Kararlı Durum Difüzyonu.....	3
2.2. Kararsız Durum Difüzyonu	4
2.3. Difüzyona Etki Eden Faktörler	6
2.3.1. Difüzyon ortamı	6
2.3.2. Sıcaklık.....	7
2.3.3. Kristal yapı	7
2.3.4. Tane büyüklüğü.....	7
2.4. Difüzyon Mekanizması.....	8
2.4.1. Kitle difüzyonu.....	9
2.4.2. Tane sınırları boyunca difüzyon.....	11
2.4.3. Yüzey difüzyonu	11
3. TERMOREAKTİF DİFÜZYON TEKNİĞİ	12
3.1. Termoreaktif Difüzyon Yönteminin Özellikleri	13
3.2. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi Teknikleri.....	13
3.2.1. Tuz banyosu yöntemi	13
3.2.2. Akışkan yatak yöntemi.....	14
3.2.3. Kutu sementasyon yöntemi	15

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. TRD Yönteminde NbN ve TiN Kaplama Tabakasının Oluşumu	15
3.4. TRD Yöntemi İle Elde Edilen TiN Kaplamaların Genel Özellikleri.....	16
3.5. TRD Yöntemi İle Elde Edilen NbN Kaplamaların Genel Özellikleri	17
4. NİTRÜRLEME.....	18
4.1. Katı Nitrürleme	19
4.2. Sıvı Nitrürleme	19
4.3. Gaz Nitrürleme	20
4.4. Plazma Nitrürleme	21
4.4.1. Plazma nitrürleme mekanizması	22
4.4.2. Plazma nitrürleme yönteminin avantajları	24
5. AŞINMA	25
5.1. Adhesif Aşınma	25
5.2. Abrasif Aşınma.....	26
5.3. Eroziv Aşınma.....	28
5.4. Yüzey Yorulması	29
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	31
7. MATERYEL VE YÖNTEM	37
7.1. Altlık Malzeme	39
7.2. Plazma Nitrasyon İşlemi.....	39
7.3. Kaplama Tozları	40
7.4. Deney Düzenegi.....	42
7.5. TRD Kaplama İşlemi	43
7.6. Metalografik Numune İnceleme	43
7.7. Mikrosertlik Analizi.....	44
7.8. Aşınma Testleri.....	45
7.9. X Işını Kırınımı ve SEM Analizi.....	46

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
8.1. Mikroyapı İncelemeleri.....	47
8.1.1. TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri	47
8.1.2. NbN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri	52
8.1.3. Plazma nitrülenmiş numunelerin mikroyapı incelemeleri	56
8.2. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları	57
8.3. X Işını Kırınımı Analiz Sonuçları.....	61
8.4. Adhesiv Aşınma Deneyi Sonuçları.....	64
8.4.1. TiN Kaplanan numunelerin adhesiv aşınma sonuçları.....	65
8.4.2. NbN Kaplanan numunelerin adhesiv aşınma sonuçları	81
8.4.3. Plazma nitrülenmiş numunenin adhesiv aşınma sonuçları	96
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kararlı durum difüzyonu, (a) şematik gösterimi, (b) difüzyon durumunda lineer konsantrasyon profili.....	4
2.2. Üç farklı zamana ait konsantrasyon profilleri	5
2.3. Yeralan ve arayer atomunun difüzyonunun şematik gösterimi	8
2.4. Ag-Br alaşımında yeralan mekanizması.....	9
2.5. Crowdion Mekanizması.....	10
2.6. Karışık yer değiştirme mekanizması	10
2.7. Halka mekanizması.....	11
3.1. Akışkan yatak şematik gösterimi.....	14
4.1. Fe-N Faz Diyagramı.	18
4.2. Nitrülenmiş çelikte gaz oranının etkisi.	21
4.3. Plazma nitrüleme işlemi	23
5.1. Adhesiv aşınma mekanizması: a) temas öncesi, b) temas sırasında, c) temas sonrasında .	26
5.2. Abrazif aşınma mekanizmaları	27
5.3. Üç elemanlı abrazif aşınma mekanizması	27
5.4. Eroziv aşınma	28
5.5. Yorulma aşınmasına maruz kalmış sement edilmiş çelik yüzeyindeki çukur oluşumları	30
7.1. Yüzey işlemleri deneysel iş akış şeması.....	38
7.2. Tungsten karbür bilyalar ve kullanılan hazne.....	40
7.3. Toz öğütmede kullanılan cihazlar.....	41
7.4. Kaplamaların toz karışımı oranları: a) NbN kaplamalar b) TiN kaplamalar.....	41
7.5. Termoreaktif kaplama prosesinde kullanılan yüksek sıcaklık pota fırını, fırın potası ve vakum pompası.....	42
7.6. Termoreaktif difüzyon işlemi sırasında fırın potası görünümü	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.7. Metalografik numune incelemede kullanılan cihazlar.....	44
7.8. Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı	44
7.9. CSM Tribometer aşınma test cihazı ve Mitutoyo SurfTest SJ-400 yüzey pürüzlüğü ölçüm cihazı.	46
8.1. TiN kaplama kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı değişimi.....	48
8.2. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı fotoğrafları: a) 852TiN nolu numune, b) 854TiN nolu numune, c) 856TiN nolu numune, d) 952TiN nolu numune, e) 954TiN nolu numune, f) 956TiN nolu numune, g) 1052TiN nolu numune, h) 1054TiN nolu numune, ı) 1056TiN nolu numune	50
8.3. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin SEM fotoğrafları: a) 954TiN nolu numune, b) 956TiN nolu numune, c) 1052TiN nolu numune, d) 1054TiN nolu numune, e) 1056TiN nolu numune	51
8.4. NbN kaplama kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı değişimi	53
8.5. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin mikroyapı fotoğrafları: a) 852NbN nolu numune, b) 85NbN nolu numune, c) 856NbN nolu numune, d) 952NbN nolu numune, e) 954NbN nolu numune, f) 956NbN nolu numune, g) 1052NbN nolu numune, h) 1054NbN nolu numune, ı) 1056NbN nolu numune.....	55
8.6. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin SEM fotoğrafları: a) 956NbN nolu numune, b) 1052NbN nolu numune, c) 1054NbN nolu numune, d) 1056NbN nolu numune	56
8.7. Plazma nitrülenmiş numunenin mikroyapı fotoğrafı	57
8.8. Numunelerin mikrosertlik ölçüm sonuçları.....	58
8.9. TiN Kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerlerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı değişimi	59
8.10. NbN Kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerlerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı değişimi	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

8.11. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin X ışını kırınım (XRD) analizleri: a) 952TiN nolu numune b) 954TiN nolu numune c) 956TiN nolu numune, d) 1052TiN nolu numune, e) 1054TiN nolu numune, f) 1056TiN nolu numune	62
8.12. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin X ışını kırınım (XRD) analizleri a) 952NbN nolu numune b) 954NbN nolu numune c) 956NbN nolu numune, d) 1052NbN nolu numune, e) 1054NbN nolu numune, f) 1056NbN nolu numune.....	63
8.13. Numunelerin aşınma oranlarının ve sürtünme katsayılarının karşılaştırılması	65
8.14. 1056TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	67
8.15. 1056TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi.....	68
8.16. 1054TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	70
8.17. 1054TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi.....	71
8.18. 954TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	73
8.19. 954TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi.....	75
8.20. 1052TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	76
8.21. 1052TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi.....	78
8.22. 956TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	79
8.23. 956TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi.....	81
8.24. 1056NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	82
8.25. 1056NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	84
8.26. 1052NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.27. 1052NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	87
8.28. 1054NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	88
8.29. 1054NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	90
8.30. 956NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	91
8.31. 956NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	93
8.32. 954NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	94
8.33. 954NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	96
8.34. Plazma nitrülenmiş numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili.....	97
8.35. Plazma nitrülenmiş numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Difüzyon veri tablosu	6
3.1. NbN kaplamaların genel özellikleri.....	17
7.1. DIN 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinin kimyasal kompozisyonu.....	38
7.2. Plazma nitrasyon parametreleri	39
8.1. TiN kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının sonuçları	47
8.2. NbN kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının sonuçları	52
8.3. TiN kaplanmış numunelerin mirosertlik değerleri	58
8.4. NbN kaplanmış numunelerin mirosertlik değerleri	59
8.5. Adhesiv aşınma deneyi sonrası elde edilen aşınma oranları ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Karbon
N	Azot
O	Oksijen
Fe	Demir
Ti	Titanyum
Nb	Niyobyum
W	Wolfram
Cr	Krom
Cu	Bakır
Al	Alüminyum
WC	Wolframkarbür
TiN	Titanyumkarbür
NbN	Niyobyumkarbür
°C	Celcius

Kisaltmalar

TRD	Termoreaktif difüzyon
SEM	Tarayıcı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılımlı X – ışını spektroskopisi
XRD	X – ışını kırınımı
TD	Toyota Diffusion Process
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
ASTM	Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar**

BCC

FCC

mm

 μm

N

Açıklama

Hacim merkezli kübik

Yüzey merkezli kübik

Milimetre

Mikronmetre

Newton

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin bir sonucu olarak özellikle mühendislik malzemelerinin önemli bir kısmını oluşturan çeliklerin aşınma ve korozyondan dolayı kayıplarını azaltmak için yüzey işlemlerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu nedenle son yıllarda yüzey mühendisliği özellikle aşınma ve korozyon problemlerinde çözüm üretmek için endüstriyel alanlarda geniş kullanım alanı bulmuştur. Bu endüstriyel alanlardan hava ve motorlu taşıtların etkinliği büyük ölçüde yüzey mühendisliği ile üretilen elemanlara bağlıdır. Dolayısıyla bu iş parçalarının büyük oranında kaplama işlemi uygulanmaktadır. Yüzey işlemleri güç üretiminde kullanılan gaz türbin motorlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzey işlemleri sertlik, yorulma, aşınma, korozyon, darbe ve ısıl şok gibi mekanik ve tribolojik özelliklerin bir veya birkaçını geliştirmek ve üretim maliyetini düşürmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu özellikler arasında parçanın aşınma ve korozyona karşı direncinin artırılması önem açısından ilk sırada yer almaktadır. Bu amaçla son yıllarda oksit, karbür, borür ve nitrürlere dayalı seramik kaplamaların uygulamaları büyük ilgi çekmektedir. Bu sınıf malzemelerin ortak özellikleri yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korumaları, sertliklerinin yüksek oluşu, yeterli mukavemet ve kimyasal pasiflikleri dolayısıyla aşınma ve korozyon dirençlerinin artmasıdır (Kon, 2006).

Seramik kaplamaların üretimi için kimyasal ve fiziksel olmak üzere birçok yöntem bulunmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile üretilen ince film kaplamalar malzemeye kazandırdığı mekanik, tribolojik ve kimyasal özelliklerden dolayı tercih sebebi olmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile ise malzemelerin aşınmaya karşı dirençlerinde önemli ölçüde artış sağlanmaktadır. Bunlara ilave olarak geliştirilen termoreaktif difüzyon yönteminin de (TRD) alternatif olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. TRD yöntemi ile diğer seramik kaplamalara benzer olarak sert, aşınma ve korozyon dayanımı yüksek karbür, nitrür ve karbonitrür tabakalar oluşturulabilir (Öztürk, 2003).

TRD kaplama yöntemi aslında bir termokimyasal işlemdir. Ancak geleneksel termokimyasal işlemlerden biraz farklıdır. Bu kaplama yönteminde altlık malzemedeki karbon ve azot 800 – 1250°C yüksek sıcaklıklarda malzemenin yüzeyine doğru difüze olmaktadır. Ayrıca proses yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için toz banyosunda bulunan karbür ve nitrür yapıcı elementler, ana metal içine difüze olmaktadır. Böylece altlık malzemedeki yüzeye difüze olan karbon ile azot, ana metal içine difüze olan titanyum, vanadyum, niyobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşirler. Bu şekilde malzeme yüzeyinde yoğun, gözeneksiz ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturulmuş olur. Bundan dolayı TRD yönteminde geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir. Altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında belirgin bir sınır vardır.

Birçok avantajının yanında TRD metodunun en büyük dezavantajı malzeme yüzeyinin altındaki karbür tabakasının işlem sırasında dekarbürizasyona uğrama ihtimalidir. Bu olay sonrasında sertlik ve yüzeyin yükleme kapasitesi azalmaktadır. Bu dezavantaj geliştirilen “dubleks metodu” ile ortadan kaldırılmıştır. Doubleks metodunda yüzey önce karbürizasyona veya nitrasyona uğratılıp sonra kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Böylece dekarbürizasyondan korunurken karbür oluşma oranı artmaktadır (Matijevic ve Stupnisek, 2009).

2. DİFÜZYON

Difüzyon atomların malzeme içinde hareket etme olayıdır ve gazlar, sıvılar, çelikler ile diğer metalik sistemlerde meydana gelir. Difüzyonun ısı işlemlerin çoğunda büyük bir önemi vardır. Karbürizasyon, dekarbürizasyon, nitrasyon, borlama ve tavlama gibi ısı işlemler difüzyon mekanizması yardımıyla gerçekleştirilir (Mutlu, 2011).

2.1. Kararlı Durum Difüzyonu

Difüzyon, yer değiştiren atom miktarının zamana bağlı olarak değiştiği bir işlemdir. Difüzyon olayında difüzyon hızının ve transfer olan malzeme miktarının bilinmesi gerekir. Bu olay difüzyon akısı ile açıklanmaktadır. Difüzyon akısının tanımı Fick'in 1. Kanunu ile Denklem 2.1'de gösterilen ifade ile verilmektedir.

$$J = -D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.1)$$

Fick'in 1. Kanununun gösterildiği bu formülde;

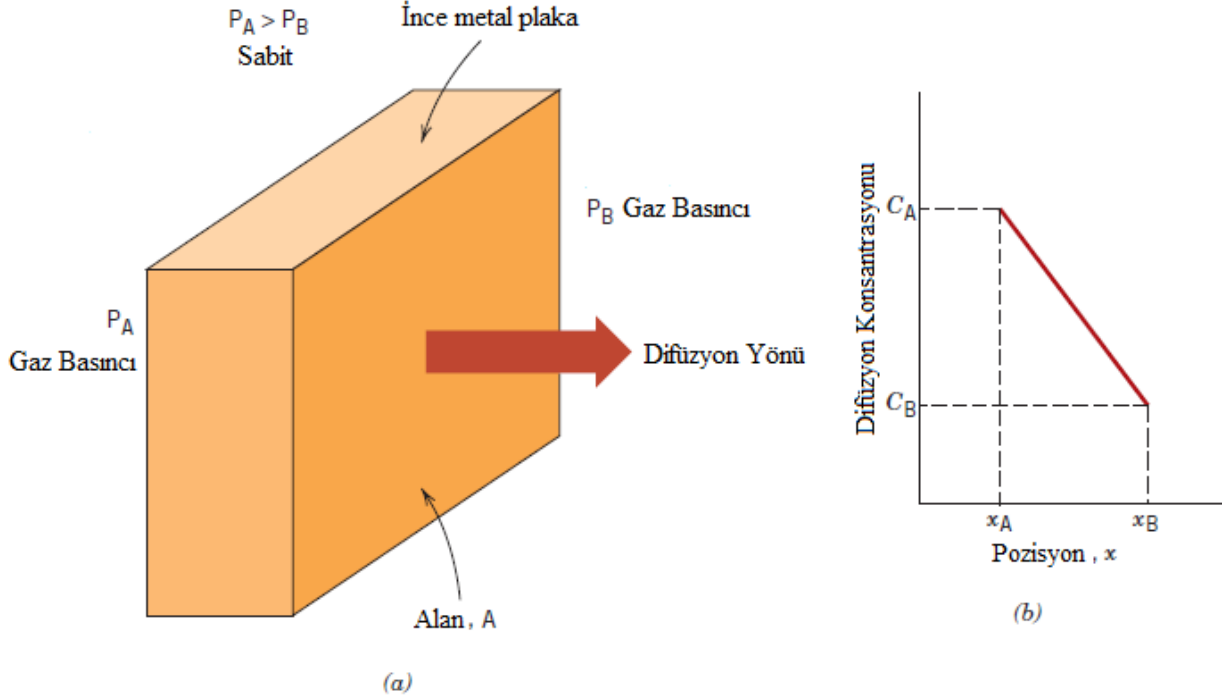
J: Difüzyon akısı (difüzyon yönüne dik bir düzlemin birim alanından birim zamanda geçen madde miktarı) (gr/cm².s)

D: difüzyon katsayısı (cm²/s)

c: Difüze olan maddenin konsantrasyonu (gr/cm³)

x: Difüzyon mesafesi (cm)

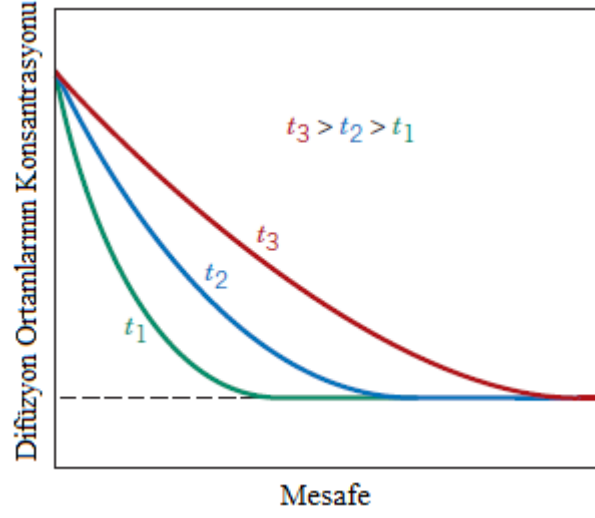
Difüzyon akısı zamana göre değişmiyorsa kararlı durum şartları oluşmuş demektir (Şekil 2.1). En yaygın örnek gaz atomlarının sabit basınç veya konsantrasyonda metal plakadan geçmesidir (Callister, 2007).



Şekil 2.1. Kararlı durum difüzyonu, (a) şematik gösterimi, (b) difüzyon durumunda lineer konsantrasyon profili (Callister, 2007).

2.2. Kararsız Durum Difüzyonu

En sık karşılaşılan difüzyon durumlarından diğeri de kararsız durum difüzyonudur. Difüzyon akısının ve konsantrasyon gradyanının zamana bağlı olarak değiştiği durumlar olarak tanımlanır. Bu durum şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir ve Denklem 2.2’de gösterildiği gibi Fick’in 2. Kanunu ile açıklanmaktadır.



Şekil 2.2. Üç farklı zamana ait konsantrasyon profilleri

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.2)$$

Fick'in 2. Kanununun gösterildiği bu formülde;

D: difüzyon katsayısı (cm^2/s)

c: Difüze olan maddenin konsantrasyonu (gr/cm^3)

x: Difüzyon mesafesi (cm)

t: zaman (s)

2.3. Difüzyona Etki Eden Faktörler

Difüzyona etki eden faktörler şunlardır:

- Difüzyon ortamı
- Sıcaklık
- Kristal yapı
- Tane Büyüklüğü

2.3.1. Difüzyon ortamı

Difüzyon katsayısının büyüklüğü atomların difüzyon oranının göstergesidir. Sıcaklık, yoğunluk ve kristal yapı gibi birçok değişkenin fonksiyonudur. Çizelge 2.1’de bazı metallerin difüzyon katsayılarının da yer aldığı difüzyon verileri verilmiştir. Difüzyon ortamı ve difüze olan malzeme, difüzyon katsayısını etkilemektedir.

Çizelge 2.1. Difüzyon veri tablosu (Brandes ve Brook, 1992)

Difüzyon Ortamı	Difüzyon Elementi	$D_0(m^2/s)$	Aktivasyon Enerjisi Q_d		Hesaplanan Değerler	
			kJ/mol	$eV/atom$	$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

2.3.2. Sıcaklık

Sıcaklık, difüzyon oranı üzerinde en etkili faktördür. Fe atomunun α – Fe içerisindeki difüzyonunda sıcaklığın 500°C'den 900°C'ye yükseltilmesi ile difüzyon katsayısı yaklaşık 6 kat artmaktadır ($3,0 \times 10^{-21}$ den $1,8 \times 10^{-15}$ m²/s). Sıcaklığa bağlı difüzyon katsayısı Denklem 2.3'de gösterilmiştir.

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

Difüzyon katsayısı formülünde;

D_0 : Frekans faktörü (cm²/s)

Q: Aktivasyon enerjisi (cal/mol/°K)

T: Sıcaklık (°K)

R: Gaz sabiti

2.3.3. Kristal yapı

Malzemelerin kristal yapılarının difüzyon katsayısına etkisi Çizelge 2.1 incelendiğinde anlaşılmaktadır. C atomunun Fe kafesi içindeki difüzyonuna dikkat edilirse, HMK kafes yapısındaki difüzyon katsayısı aynı şartlarda YMK kafes yapısındaki difüzyon katsayısından daha fazladır.

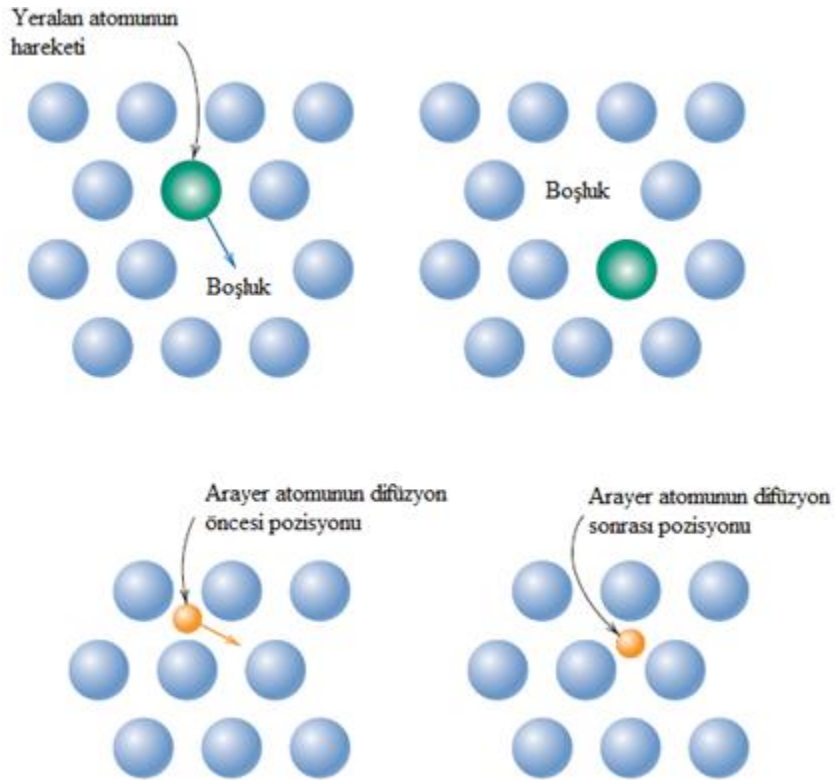
2.3.4. Tane büyüklüğü

Malzemedeki hatalı bölgelerde difüzyon daha kolaydır. Tane sınırları da malzemenin diğer taraflarına göre atomik seviyede hatalı bölgeler olduğu için difüzyon bu bölgelerde daha kolay gerçekleşmektedir. Bundan dolayı tane boyutu küçük olan dolayısıyla tane sınırları fazla olan malzemelerde difüzyon hızının daha fazla olduğu düşünülmektedir.

2.4. Difüzyon Mekanizması

Atomik bakış açısıyla difüzyon mekanizmasını açıklamak gerekirse, difüzyon atomların bir kafes yapıdan diğer kafes yapıya aşamalı hareket etmesidir. Atomların kafes yapıları arasında hareket edebilmesi için iki koşulun da aynı anda gerçekleşmesi gereklidir. Öncelikle hemen yakınında boş bir yer olmalı ve atomun diğer atomlarla bağlarını koparmasına ve distorsiyon oluşturmaya yetecek kadar enerjiye sahip olması gereklidir. Belirli bir sıcaklıkta bir miktar atom titreşim enerjilerinin büyüklüklerine bağlı olarak difüzyon hareketi yapabilir. Bu hareket sıcaklığın yükselmesi ile artabilir (Callister, 2007).

Difüzyon mekanizmalarında birçok farklı modelden en sık karşılaşılan iki olasılık Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Callister, 2007).



Şekil 2.3. Yeralan ve arayer atomunun difüzyonunun şematik gösterimi

2.4.1. Kitle difüzyonu

Kitle difüzyonu atomların farklı hareketleri sonucu meydana gelen bir olaydır. Atomların hareketlerine göre çeşitli kitle difüzyonları mevcuttur.

- **Arayer mekanizması**

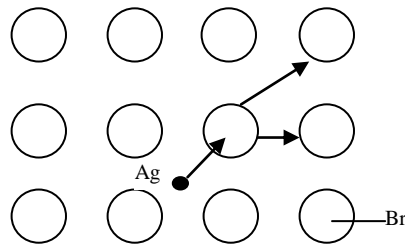
Yayılan atomun çapı, matris atomunun çapından çok küçükse difüzyon arayer mekanizması ile gerçekleşir (Şekil 2.3). Karbon, azot ve bor atomlarının α veya γ demiri içinde yayılması bu mekanizma ile olur. Atom, denge konumundan ayrılarak arayer atomu durumuna gelir.

- **Boş köşe mekanizması**

Metal malzeme içerisinde karşılaşılan kafes hatalarından biri de kafes köşelerinde boşluk bulunmasıdır. Bu durumda difüzyonu sağlayan etkenler gerçekleşirse atom mevcuttaki boş köşeye doğru hareket edecektir.

- **Yeralan mekanizması:**

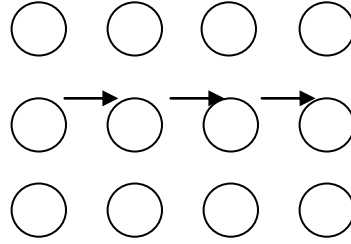
Metal malzeme içerisinde ara yere sıkışan atom çapı diğer matris atom çapına yakın ise difüzyon yeralan mekanizması ile gerçekleşir (Şekil 2.4). Bu mekanizmaya Ag-Br alaşımında gerçekleşen olay örnek verilebilir ($\emptyset_{Ag} < \emptyset_{Br}$).



Şekil 2.4. Ag-Br alaşımında yeralan mekanizması

- **Crowdion mekanizması**

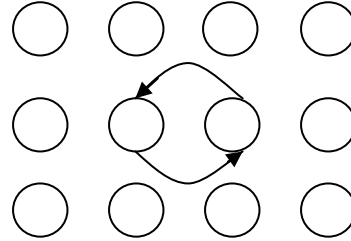
Sıkı düzen yönünde yön değiştirme ile ekstra bir atomun araya girmesidir (şekil 2.5).



şekil 2.5. Crowdion Mekanizması

- **Karışık yer değiştirme**

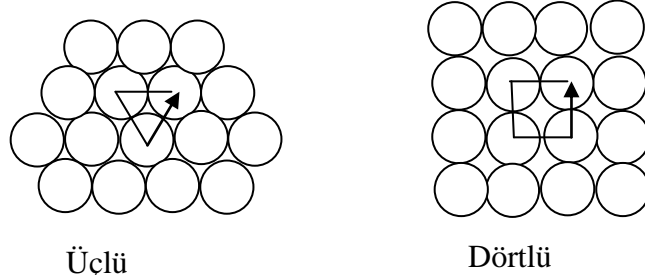
Karışık yer değiştirme mekanizmasının şematik gösterimi şekil 2.6'da gösterilmiştir.



şekil 2.6. Karışık yer değiştirme mekanizması

- **Halka mekanizması**

Atomların birbirleri ile halka oluşturarak yer değiştirmesidir (şekil 2.7).



şekil 2.7. Halka mekanizması

2.4.2. Tane sınırları boyunca difüzyon

Malzeme içerisinde hatalı bölgelerde difüzyon diğer bölgelere oranla daha kolay gerçekleşir. Tane sınırları da malzemenin diğer taraflarına göre hatalı bölgeleri olduğu için difüzyon bu bölgelerde daha kolaydır. Bundan dolayı kitle difüzyonu ile karşılaştırıldığında tane sınırları boyunca difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi, kitle difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin yarısı kadardır.

2.4.3. Yüzey difüzyonu

Kitle ve tane sınırı difüzyonları ile karşılaştırıldığında yüzey difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi çok daha azdır. Bundan dolayı diğer iki mekanizmaya göre çok daha kolay gerçekleşmektedir. Ancak difüzyon hızı ne kadar hızlı olsa da bu bölgedeki atom miktarı ve nispeten az olmasından dolayı malzeme üzerindeki toplam difüzyona etkileri de azdır (Mutlu, 2011).

3. TERMO REAKTİF DİFÜZYON TEKNİĞİ

TRD (Termoreaktif Difüzyon) veya TD (Toyota Difüzyon) diye adlandırılan kaplama yöntemi ilk olarak Toyota Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarlarında pres tezgahlarında kullanılan takım çeliklerinin yüzey sertliklerini ve aşınma dirençlerini geliştirmek için kullanmıştır. Proses bilimsel çevrelerde TRD, endüstride ise TD prosesi olarak bilinmektedir (Çeğil, 2012).

TRD işlemi özellikle çelik malzemelerin yüzeylerinde karbür, nitrür ve karbonitrür kaplamaların oluşmasını sağlayarak sert ve aşınmaya karşı malzemeler elde edilmesi için geliştirilmiş bir metottur. Bu metotta kaplama banyosu içine ilave edilen V, Nb, Ti, Ta, ve Cr gibi güçlü karbür ve nitrür yapıcı elementler, çelik yüzeyindeki karbon ve azotla birleşerek yüzeylerde yoğun ve birbirine kimyasal bağlarla bağlı metalik karbür, nitrür ve karbo-nitrür tabakalar oluşturur (Yılmaz, 2008).

TRD işlemi geleneksel yüzey sertleştirme metotlarına benzemez. Çünkü geleneksel yüzey sertleştirme metotlarında karbon ve azot altlık malzemenin yüzeyini sertleştirmek amacıyla dışarıdan difüze edilmektedir. TRD işleminde ise karbon veya azot altlık malzeme yüzeyine yayılarak sertleştirme gerçekleştirilir. Diğer sementasyon işlemlerinden farklı olarak altlık malzeme yüzeyinde kontrollü bir oluşum söz konusudur (Yılmaz, 2008).

TRD işleminde elde edilen kaplama tabaka kalınlıkları 5 – 20 µm olup kullanım alanları kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri ile aynıdır. CVD tekniği ile elde edilen kaplamaların kalınlıkları genellikle 25 µm altında gerçekleşmektedir. Aynı zamanda CVD kaplamalar ile TRD işlemi sonunda elde edilen kaplamaların dendritik yapılarının birbiri ile benzer oldukları görülmektedir. Bu bakımdan TRD ve CVD kaplamaların birbirine benzer metotlar olduğu söylenebilir (Arai, 1991).

3.1. Termoreaktif Difüzyon Yönteminin Özellikleri

TRD yönteminde malzeme üzerinde karbür, nitrür ve karbo-nitrür kaplamalar tuz banyosu ve akışkan yataklı fırınlar gibi farklı ortamlarda uygulanabilmektedir. Tuz banyosuna daldırma tekniğinde vanadyum, neobyum, titanyum veya krom gibi karbür oluşturu elementlerin ilavesiyle ergimiş boraks kullanılır. Bu yöntemde karbür ve nitrür yapıcı elementlerin çeliğin bünyesinde bulunan karbonla birleşmesi ile kaplama tabakası oluşmaktadır. Kaplama tabakanın kalınlığının karbon ve azotun difüzyonuna bağlı olması sebebiyle, ihtiyaç duyulan kaplama hızını sağlamak için işlem 1250°C'ye kadar yüksek sıcaklık gerektirir. Bunun yanı sıra 15 µm civarında kaplama kalınlığı elde etmek için işlem sıcaklığı ve çeliğin cinsine bağlı olarak 10 saat işlem süresine ihtiyaç duyulabilmektedir. Bu işlem parametreleri çoğu düşük alaşımlı ıslah çelikleri, sementasyon çelikleri ve takım çelikleri için uygundur (Kon, 2006).

3.2. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi Teknikleri

TRD işlemi malzemelere farklı metotlarla uygulanabilmektedir. Kullanılan metotlar ortamlara göre değişmektedir. Genel olarak kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir:

- Tuz banyosu yöntemi
- Akışkan yatak yöntemi
- Kutu sementasyon yöntemi

3.2.1. Tuz banyosu yöntemi

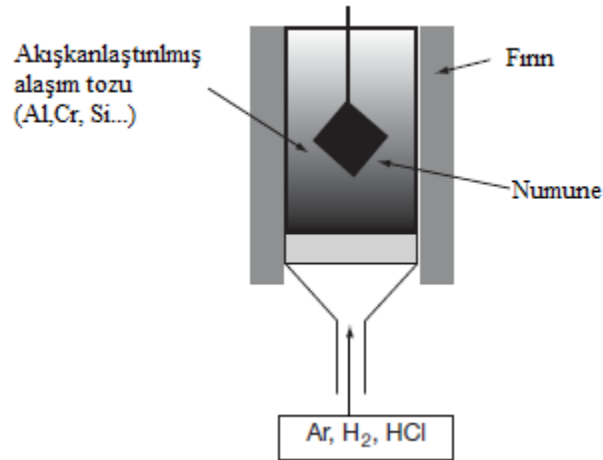
Tuz banyosu yöntemi elektrikli tuz banyosunda veya gaz ısıtmalı fırınlarda gerçekleştirilmektedir. İşlem sonrası parçada çarpılma etkisini azaltmak ve işlem süresini kısaltmak için 500 – 700°C'lerde ön ısıtma işlemi uygulanır. Fırın ya da tuz banyosunda ergimiş boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), karbür veya nitrür yapıcı element ve bor karbür, alüminyum eklenerek 850 – 1050°C arasında 0,5 – 10 saat süre ile malzemeler işlem görür. İşlem süresi

istenen kaplama kalınlığına göre seçilmektedir. Kaplama işlemi sonrası soğutma işlemi hava, su veya yağ ortamlarında gerçekleştirilebilir. Malzemede çarpılmanın azaltılması için tek veya iki kademeli temperleme (menevişleme) de işlem sonrasına eklenebilir (Kekik, 2015).

3.2.2. Akışkan yatak yöntemi

Akışkan yatak yönteminde altlık malzeme, karbür ve nitrür yapıcı elementler için ferro alaşım tozları ile aktivatör olarak kullanılan amonyum klorür (NH_4Cl) 800 – 1050°C sıcaklıklarda akışkan ortamda tutularak işleme tabi tutulur. Bu akışkan ortamı tabandan beslenen soy gaz ile sağlanmaktadır (Şekil 3.1).

Akışkan yatak yöntemi ile yapılan TRD işleminde, CVD tekniği ve tuz banyosunda yapılan TRD işlemi ile elde edilen kaplamalara göre daha iyi aşınma özellikleri, daha iyi adhezif özellikler ve korozyon direnci sağlanabilmektedir. Diğer yüzey işlemlerine göre daha ucuz, temiz ve basit bir yöntemdir. Ön ısıtmadan menevişlemeye kadar yöntem otomasyona uygundur (Kekik, 2015).



Şekil 3.1. Akışkan yatak şematik gösterimi (Nicholls, J.R., 2010).

3.2.3. Kutu sementasyon yöntemi

Kutu sementasyon yöntemi ile yapılan TRD işleminde kaplama tabakası oluşturmak için 850 – 1150°C sıcaklıklarda ve 2 – 16 saat sürede buhar fazında kapalı veya havalandırılmalı bir kutu içinde yapılmaktadır. İşlem parametreleri üretilecek kaplama cinsi ve kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numune genellikle kutu tozları içerisinde yapılmaktadır.

Kutu sementasyon yöntemi ile yapılan TRD işleminde diğer sementasyon yöntemlerine benzer olarak kaplanmak istenen malzeme toz karışımının içine gömülür. Malzemenin gömüldüğü toz karışımı 4 ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar:

- Kaplama yapılacak malzeme, iş parçası.
- Karbür veya nitrür element içeren ferro alaşım tozları.
- Banyodaki tozların yüksek sıcaklıkta birbirleri ile sinterlenmesini önlemek için alümina (Al_2O_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) gibi reaktif olmayan dolgu maddesi.
- Aktivasyon enerjisini düşürmek için amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum florür (NaF) gibi aktivatörler.

3.3. TRD Yönteminde NbN ve TiN Kaplama Tabakasının Oluşumu

Malzemelerin yüzeyinin alaşımlandırılması, katı, sıvı veya gaz ihtiva eden bir ortamda çelik yüzeyine niobyum ve titanyum atomlarının difüze edilmesi esasına dayanır. TRD prosesi termokimyasal bir olaydır. Bu işlemler sonrasında malzeme yüzeyinde TiN ve NbN gibi bileşiklerden oluşan yüzey tabakaları elde edilir ve bir veya iki fazlı kaplama tabakaları oluşturulabilir.

Alaşımlandırma işleminde tabaka kalınlığı, ortam sıcaklığı, işlem süresi ve ana metal seçilebilir. 550°C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda numune yüzeyinde yeterli kalınlıkta nitrür tabakası elde edilemez. 1100°C civarındaki sıcaklıklarda karışımın oluşturduğu tozlar

işlem parçası üzerine sinterlenebilir. Bu nedenle tercih edilen ortam sıcaklığı 800 – 1000°C arasında değişmektedir. Ayrıca tabaka kalınlığının oluşumu işlem süresine de bağlıdır. 30 dakikadan daha kısa süreler, nitrür tabakasının oluşumu için yeterli değildir. İşlem süresinin artmasıyla nitrür tabakasının kalınlığı da artmaktadır. Ancak proses difüzyon kontrollü olduğundan tabaka kalınlığının oluşturulması için 1 – 10 saat arasındaki süreler tercih edilmelidir (Deniz, 2004).

3.4. TRD Yöntemi İle Elde Edilen TiN Kaplamaların Genel Özellikleri

TiN kaplamalar aşınma ve korozyon dayanımlarının yanında yüksek sertliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik iletkenliklerinden dolayı mikro elektrik uygulamalarda da tercih edilmektedir. Ayrıca biyomedikal malzeme olduğu için medikal sektörde implantlarda da kullanılmaktadır (Sen, 2005).

TRD yöntemi ile elde edilmiş TiN kaplamasının sertliği altlık malzemeden bağımsız olarak 3000 HV seviyelerine kadar çıkabilmektedir. Böylece altlık malzemenin sertliğine göre çok daha yüksek sertlik değerleri elde edilebilmektedir (Kekik, 2015).

TiN kaplamalar ile elde edilen yüksek sertlik ile abrasif aşınma direnci önemli ölçüde geliştirilmiştir. Özellikle ortalama 5 µm kaplama kalınlığı malzemelerin aşınma dirençleri dikkate değer derecede artabilmektedir. Kaplama kalınlığının bir seviyeye kadar artması ile çok katmanlı daha kalın kaplamalarda daha tok ve yüksek abrasyon direnci elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı daha da arttığında ise mikroyapının etkisine bağlı olarak aşınma hızında farklılıklar gözlemlenmiştir. Artan kaplama kalınlığından dolayı kaplama tabakasının yoğunluğundaki azalma ve tane boyutu ile kaplama tabakasının daha kararsız yapıya geçmesi ile şiddetli abrasif aşınma şartları altında kohezif kırılma mekanizması ile hasar oluşabilir.

TiN kaplamalar seramik karakterli oldukları için asit, bazik ve tuz ortamlara karşı yüksek korozyon direncine sahiptirler. Kaplama işleminden sonra yüzeyin parlatılması ve pürüzlülüğün azaltılması ile hem korozyon hemde aşınma direnci artırılır (Kekik, 2015).

3.5. TRD Yöntemi İle Elde Edilen NbN Kaplamaların Genel Özellikleri

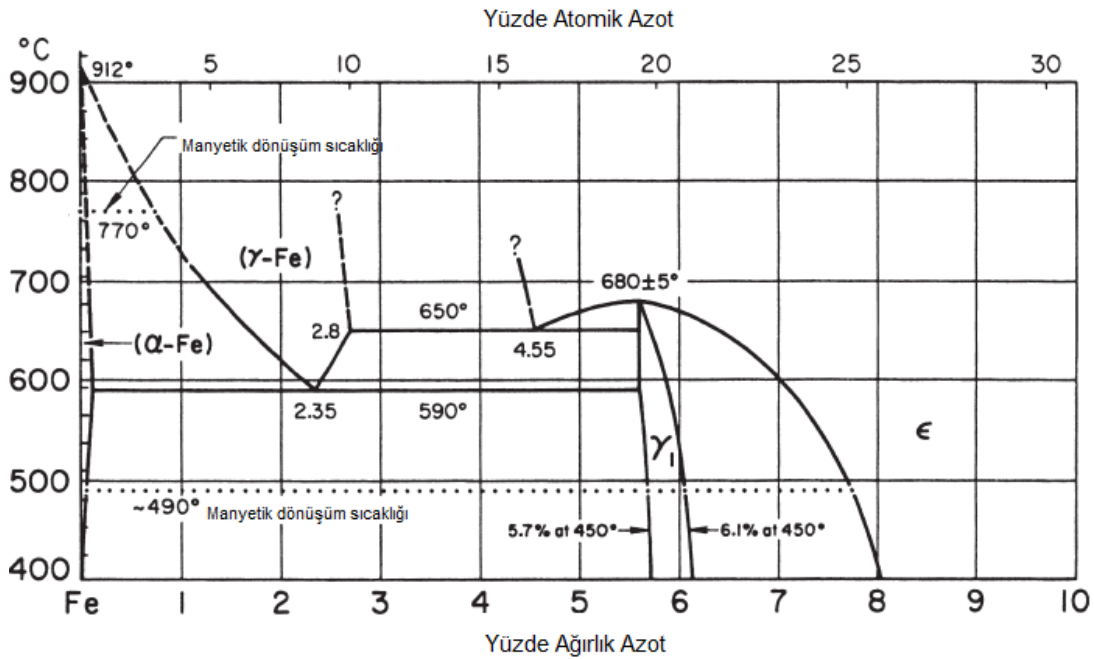
Niobyum elementi 2204°C dereceden daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olan refrakter metal grubundan bir elementtir. Refrakter metallerin korozyon direncinin, yüksek sıcaklık dayanımının, termal şok dayanımının, aşınma dayanımının, elektrik ve ısı iletiminin yüksek olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte niobyum nitrür kaplamalar da sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik özelliklerindeki üstünlük, iyi korozyon dayanımı ile özellikle gaz türbinleri, havacılık ve uzay sanayinde zor şartlar altında çalışan parçaların dayanımı arttırmak için kullanılmaktadır. NbN kaplamalarla elde edilen sertlik ise 2500 HV seviyelerine kadar çıkabilmektedir (Abakay, 2013). NbN kaplamalara ait diğer özellikler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. NbN kaplamaların genel özellikleri (Abakay, 2013).

Fazlar	NbN, Nb ₂ N, Nb ₃ N ₄
Kafes ve Latis Parametreleri	Nb ₂ N(Hegzagonal): a=0,3054nm, c=0,5005nm NbN(Kübik): a=0,4395nm, c=4338nm
Kimyasal Kompozisyon(NbN)	NbN _{0,92} / NbN _{1,06}
Moleküler Ağırlık (NbN)	106,91
Renk	Koyu Gri
X Işını Yoğunluğu	7,3 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı	Yaklaşık 2573 °C
Debye Sıcaklığı	307 K
Spesifik Isı (Cp)	39,01 J/mol. K
Dönüşme Isısı (-ΔHf) (298 K’de)	236 kJ/g-atom metal
Termal İletkenlik (K)	3,76 W/m.°C
Termal Genleşme	10,01 x 10 ⁻⁶ emu/mol
Elektriksel Özdirenc	58 μΩ.cm
Süperiletkenlik Geçiş Sıcaklığı	16 K
Hall Sabiti	-0,52 x 10 ⁻⁴ cm ³ /A.s
Manyetik Duyarlılık	31x10 ⁻⁶ emu/mol
Vickers Sertliği	13,3 GPa
Elastite Modülü	493 GPa
Oksidasyon Dayanımı	Yaklaşık 800°C’de açık atmosferde oksitlenmeye başlar
Kimyasal Dayanım	Oda sıcaklığında kararlıdır. Artan sıcaklıkla beraber konsantrite asit çözeltilerinde dayanımı azalır.

4. NİTRÜRLEME

Nitrürleme işlemi azot atomlarının yüzeyden içeri doğru termokimyasal yayılımı şeklinde tarif edilebilir. Düşük karbonlu ve genellikle içeriğinde nitrür oluşturacak Al, Cr, V, Mo elementlerini bulduran çeliklere uygulanır. Ferrit fazında gerçekleşen yayılım azotun demir içindeki çözünürlüğüne ve Şekil 4.1’de gösterilen Demir – Azot denge diyagramına göre gerçekleşir (Korkmaz, 2009; Şengül, 2011).



Şekil 4.1. Fe-N Faz Diyagramı (Pye, 2003).

Nitrürleme işleminin en önemli özelliği ferrit fazından östenit fazına yada östenit fazından martenzit fazına değişikliği gerektirmemesidir. Böylece alaşım kompozisyonuna bağlı olarak çelikler işlem sonunda ferrit fazında kalmaya devam ederler. Nitrasyonda çeliği östenitik sıcaklıklara ısıtma ve ardından martenzit oluşturmak için su verme olmadığından ve nispeten düşük sıcaklıklarda yapılabildiğinden malzemedeki karbürleme ve temperleme işlemlerinden daha az çarpılma deformasyonu oluşur. Bunun nedeni nitrürleme esnasında

hacim değişikliklerinin nispeten küçük olmasından kaynaklanır. Çünkü östenitten ferrite dönüşüm yoktur (Pye, 2003).

4 farklı nitrasyon işlemi vardır, bunlar:

- Katı nitrürlenme
- Sıvı nitrürlenme
- Gaz nitrürlenme
- Plazma nitrürlenme

4.1. Katı Nitrülenme

Katı nitrürlenme işlemi kutu sementasyon işlemine benzemektedir. Nitrürlenecek parça azot verici olarak kullanılan siyanür tozları ile birlikte kutuya konulduktan sonra 520 – 570°C derece arasındaki fırına yerleştirilir. Bu tekniğin en önemi dezavantajı kaplama sonrası homojen bir yapı elde edilememesi ve yüzeyden malzeme kopmasıdır. Bu nedenle işlem süresinin 12 saati geçmemesi önerilmektedir (Genel, 2010).

4.2. Sıvı Nitrülenme

Sıvı nitrürlenme işlemi, gaz nitrürlenme işlemine alternatif olması ve daha homojen bir difüzyon tabakası oluşturmak için geliştirilmiştir. İşlem siyanür ve siyanat içeren tuz banyolarında gerçekleşir. Sıvı nitrasyon işleminde ortamda sodyum potasyum bulunur. Uygulanan yaşlanma işlemi ile tuz banyosundaki siyanür miktarı azalırken, siyanat ve karbonat miktarları artar. Siyanür ve siyanat miktarlarının oranı, nitrasyon işleminin uygun olarak yapılabilmesi için banyonun 565°C ve 595°C arasında 12 saat bekletilmesi gereklidir. Nitrasyon işlemi için banyoda %30 – 35 oranında siyanür ve %15 – 20 oranında siyanat bulunması gerekir (Hamzaoğlu, 2008).

Sıvı nitrürleme işlemi yaklaşık 550°C ile 570°C derece aralıklarında ve 2 saat süre ile uygulanır. İşlem kontrollü atmosferde veya belli bir basınç altında gerçekleştirilebilir. Basınçlı işlemlerde nitrasyon belli bir basınç altında banyonun altından amonyak verilerek sağlanır, basınç farkından dolayı amonyak yukarı doğru akar. Kontrollü atmosferli banyolarda ise banyo ortamına ölçülü miktarda hava pompalanarak kimyasal tepkime başlatılır. Bu banyoların siyanür oranı ise yaklaşık %50-60, siyanat oranı %32-48 arasındadır.

Sıvı nitrürleme ile gaz nitrürleme yaklaşık aynı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmesine rağmen sıvı nitrürlemede süre daha kısadır. İşlem süresi daha kısa olduğu için boyutsal ölçülerde değişme ya da parçada atma problemi yaşanmaz. Bundan dolayı boyutsal kararlılık korunduğundan en son işlem olarak uygulanabilir. Buna rağmen sıvı nitrürlemede, gaz nitrürleme ile elde edilen sertlik derinlikleri sağlanamaz. Elde edilen sertlik derinliği 3 – 30 µm mertebesindedir. Fakat işlem sonrası beyaz tabaka oluşmadığı için gaz nitrürlemede yaşandığı gibi parça yüzeyi gevrek tabaka oluşmaz (Hamzaoğlu, 2008).

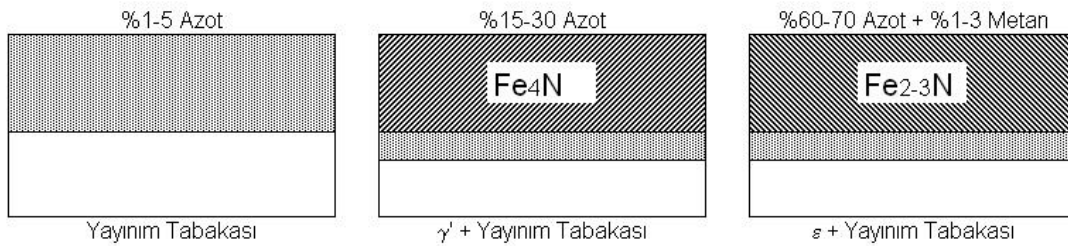
4.3. Gaz Nitrürleme

Gaz nitrürleme işlemi 510 - 550°C sıcaklık aralığında amonyak gazının ayrışmasıyla açığa çıkan azot atomlarının malzeme yüzeyinden içeri difüzyonu ile gerçekleşir. İşlem görece parça fırın içinde işlem sıcaklığına kadar ısıtılır ve nitrasyon işlemi sonrasında yine aynı şekilde soğutulmaktadır. Isınmanın zaman alması nedeni ile işlem süresi uzun sürmektedir. İşlem süresi 12 saat ile 120 saat arasında değişebilmektedir. Nitrürleme süresinin uzun seçilmesi durumunda parçanın çekirdek bölgesinde aşırı temperlemeden dolayı yumuşamaya yol açabilmektedir. Bu yüzden nitrürleme öncesinde çeliğin ıslah edilmesinde kullanılan temperleme sıcaklığının seçimi önem kazanmaktadır. Sertlikteki artış bütün nitrürleme yöntemlerinde olduğu gibi yüzeyde sert nitrür fazlarının oluşumuna bağlıdır (Genel 2000).

4.4. Plazma Nitrürleme

Plazma nitrürleme işlemi, ışıltılı boşalma (glow discharge) teknolojisi kullanılarak azotun malzeme yüzeyine yayılımı metodudur. Plazma ise toplamda nötr olan ve rastgele yönlere serbestçe hareket eden yüklü parçacıkların toplamıdır. Vakum altında yüksek voltajlı elektrik enerjisi ile plazma oluşturulur. Azot iyonları plazma içinde hızlanarak parça yüzeyine çarpar. Bu iyon bombardımanı yüzeyi ısıtır, temizler ve aktif azot sağlar. Plazma nitrürlemede azot gazı kullanıldığından nitrürleme potansiyeli azot miktarının ayarlanması ile hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Bu kontrol, Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, monofaz tabaka veya ϵ ve γ fazlarının birlikte oluşturulmasına ya da bileşen tabakasının hiç oluşturulmamasına olanak verir (Korkmaz, 2009).

Şekil 4.2’de gösterilen γ – fazı (Fe_4N) ve ϵ – fazının ($\text{Fe}_2\text{-}3\text{N}$) birlikte veya tek başlarına bulunduğu tabakaya beyaz tabaka adı verilir. Özellikle bu iki fazın birlikte olduğu tabakalarda farklı kafes yapılarından dolayı iç gerilmeler artarak gevrek kırılmaya olan eğilim artar. Gaz nitrasyonunda beyaz tabakanın oluşumu engellenemez. Sıvı nitrasyonunda sadece ϵ – fazı ile tek fazın oluşumu sağlanabilse bile difüzyon kalınlığındaki artış yine gevrekleşmeye yol açacaktır. Plazma nitrasyon ile ise bu tabaka N_2 ve H_2 gazları kullanarak kontrol edilebilir. H_2 gazı saçılmayı arttırarak yüzeyi temizler ve beyaz tabakanın azalmasına hatta hiç oluşmamasına izin verir (Develi, 2010).

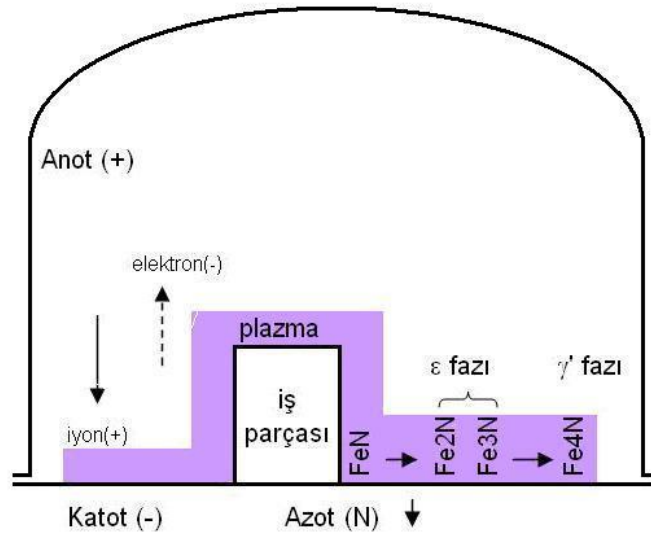


Şekil 4.2. Nitrürlenmiş çelikte gaz oranının etkisi (Korkmaz, 2009).

Plazma nitrüleme teknolojisinde son yıllarda önemli gelişmeler kaydedilmiş, bu konu ile ilgili birçok araştırma yayımlanmıştır. Sürekli doğru akım (DC) plazma ve DC pulse plazma olmak üzere iki yöntem geliştirilmiştir. DC plazma yönteminde ark oluşma riskine karşı DC pulse plazma ile ark oluşumu önlenmiştir. Mindivan vd. (2015), çalışmalarında yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için pulse plazma nitrüleme yöntemini kullanmışlardır. Yaygın olarak kullanılan DC deşarj yönteminde iş parçası katot olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden yöntem katodik nitrüleme olarak da bilinmektedir. Ayrıca radyo frekansı (RF) nitrüleme ve anodik plazma nitrüleme teknikleri de geliştirilmiştir. PVD ve CVD kaplamalar öncesinde uygulanan plazma nitrüleme ile elde edilen dubleks kaplamalarla takım ve kalıp ömürlerindeki artışın daha fazla olduğu görülmüştür (Korkmaz, 2009).

4.4.1. Plazma nitrüleme mekanizması

Elektrik enerjisi ile iyonize olan azot iyonları elektrostatik alana doğru hareket eder ve katot olarak kullanılan iş parçasını bombardımana uğratar. Bu sayede iş parçası yüzeyindeki karbon, oksijen, azot gibi metalik olmayan element atomları, demir ve diğer alaşım elementleri ile elektronlar saçılma ile yüzeyden uzaklaşır. Yüzeye çarpan iyonların büyük kısmı saçılmayı sağlarken az bir kısmı malzeme üzerine yayım yapar. Yüzeyden saçılan demir ve alaşım elementleri ile yüksek enerjili azot atomları yüzeye yakın birleşerek nitrür şeklinde yüzeyde yoğunlaşma ile birikir. Böylece yüzeyde nitrür tabakaları elde edilmiş olur. Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları malzeme üzerine yayılım yapabildiği gibi plazmaya geri de dönebilir. Plazma nitrüleme saçılma ve yoğunlaşma işlemleri kullanılan gaza, basınç ve gerilim parametrelerine bağlıdır. Plazma nitrüleme işleminin şematik gösterimi Şekil 4.3'de gösterilmiştir (Şengül, 2011).



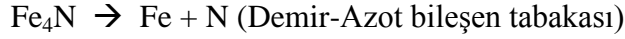
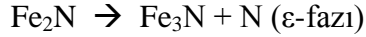
Şekil 4.3. Plazma nitrürleme işlemi (Korkmaz, 2009).

Stokiyometrik olarak plazma nitrasyon sırasında dört reaksiyon gerçekleşir:

- **Reaksiyon I:** Enerji yüklü elektronlar tarafından iyonize ve nötr Azot atomları ortaya çıkar.



- **Reaksiyon II:** Demir ve diğer kirlilikler sıçratma etkisi ile yüzeyden temizlenir. Azot iyonlarının bombardıman etkisi kirlilikleri yerinden çıkarır ve vakum pompası vasıtası ile dışarı atılır.
- **Reaksiyon III:** Yerinden sıçratılan Demir atomları sayesinde yüzeyde Demir-nitrür oluşumu başlar ($Fe + N = FeN$). Bu aşamada yüzey atomik olarak temizlenir.
- **Reaksiyon IV:** Sürekli plazma bombardımanı altında FeN kararsız hale gelir ve bozunur.



4.4.2. Plazma nitrüleme yönteminin avantajları

- Proses 350°C gibi düşük sıcaklıklarda yapılabildiği için distorsiyonlar azdır ve buna bağlı olarak ihmal edilebilir derecede düşük ölçü değişimi söz konusudur. Dolayısıyla, plazma nitrüleme sonrası taşlama ve talaşlı işleme ihtiyacı ortadan kalkabilmektedir.
- Aynı şekilde düşük sıcaklıklarda işlem yapılabildiği için malzeme çekirdek özellikleri değişmemektedir.
- Diğer nitrasyon yöntemlerine göre seri imalatta çok yüksek tekrarlanabilirlik özelliğine sahiptir. Hassas olarak sertleşme kalınlığı kontrol edilebilmekte ve parametreler sabitlenebilmektedir.
- Demir esaslı tüm malzemelere uygulanabilmektedir.
- Temiz bir işlem olması nedeni ile iş parçası üzerinde kalıntılara rastlanmamaktadır,
- Nitration sonrası oluşan beyaz tabakanın kalınlığının kontrolü mümkün olmaktadır.
- Diğer nitrüleme metotlarına göre yüzey pürüzlülüğü daha az çıkmaktadır.

Plazma nitrüleme işlem vakum ortamında gerçekleştiğinden ısınma homojen yapılabilmektedir. Bununla birlikte soğuma sırasında düşük soğuma hızı sayesinde ısıl gerilmeler nedeni ile çarpılma riski en aza inmektedir. Çelik malzemelerde dönüşüm sertleşmesi (martenzit) oluşmadığından yapısal çarpılma riski yoktur (Develi 2010).

5. AŞINMA

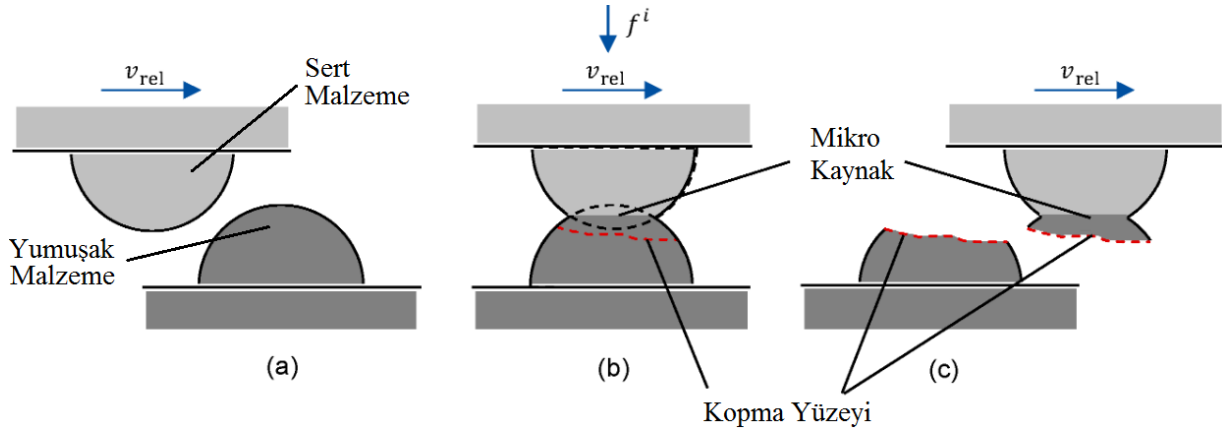
En genel anlamı ile aşınma, birbirleriyle temas halinde olan katı yüzeylerden mekanik yolla malzeme kaybının ortaya çıkmasıdır. DIN 50320 ve ASTM G4093 standartlarına göre ise aşınma, malzemelerin katı, sıvı veya gaz halindeki diğer malzemelerle teması sonrasında mekanik etkenlerle yüzeylerinden küçük parçacıkların kopması sonucu meydana gelen ve istenmeyen yüzey bozulması şeklinde tanımlanmaktadır (Ulutan, 2007).

Aşınma mekanizmaları başlıca 4 grupta incelenebilir. Bunlar;

- Adhesif Aşınma
- Abrazif Aşınma
- Eroziv Aşınma
- Yorulma Aşınması

5.1. Adhesif Aşınma

Adhesif aşınma yapışma aşınması olarak bilinmektedir. Adhesif aşınma bir metal yüzeyinin başka bir metal yüzeyinde bağli hareketi sırasında birbirine kaynaklanma olayının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Temas yüzeylerinde meydana gelen soğuk kaynaklar, hareketin devamı sonucunda kopar ve karşı yüzeye transfer olur. Birbirleri ile eş çalışan metallere biri diğerine göre daha yumuşak olduğunda kaynak bağı vasıtasıyla kırılma yumuşak malzemede olur ve malzeme transferi sert olan malzemede görülür (Balalı 2014). Yumuşak malzemeden kopan parçaların bir kısmı ise sürtünme yüzeyinde kalarak yüzeyleri aşındırmaya devam eder (Stachowiak ve Batchelor, 2001). Bu durum Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilmiştir (Türküz, 2006).

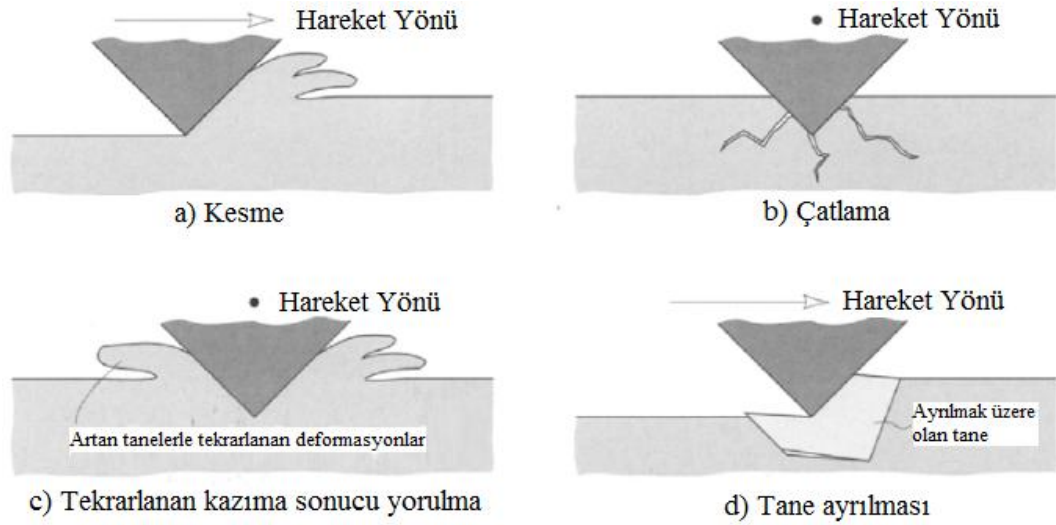


Şekil 5.1. Adhesiv aşınma mekanizması: a) temas öncesi, b) temas sırasında, c) temas sonrasında (Stachowiak ve Batchelor, 2001)

5.2. Abrazif Aşınma

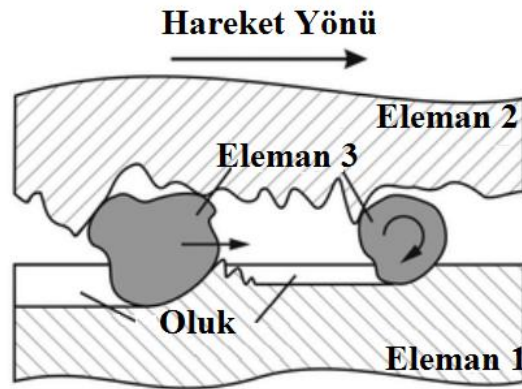
Abrazif aşınma mekanik aşınma yöntemlerinden biri olup yüksek miktarda malzeme kaybına yol açabilen aşınma türüdür (Ulutan, 2007). Malzeme kaybı ile oluşan yüzey hasarı birbiri ile temas halinde olan ve bağıl hareket yapan iki yüzey arasında giren toz, talaş ya da malzeme yüzeylerindeki oksidasyon gibi etkenlerin oluşturduğu sert parçacıkların etkisi ile oluşur. Metal şekillendirmede yaygın olarak kullanılan talaşlı imalat yöntemleri de esasen bu aşınma mekanizmasına dayanmaktadır (Şafak, 2008).

Abrazif aşınma mekanizması iki elemanlı ve üç elemanlı olmak üzere ikiye ayrılır. İki elemanlı abrazif aşınmada sürtünen yüzeyler birbirleriyle doğrudan etkileşim halindedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Abrazif aşınma mekanizmaları (Stachowiak ve Batchelor, 2001)

Üç elemanlı abrazif aşınma mekanizmasında (Şekil 5.3) aşınma temas halindeki iki yüzey arasında serbest olarak hareket edebilen sert partiküller tarafından gerçekleştirilir. Aşınma oranı 2 elemanlı abrazif aşınma mekanizmasında üç elemanlı aşınma mekanizmasına oranla daha fazladır. Bunun nedeni kopan parçacıkların hareket esnasında zamanlarının yaklaşık %90'ını yuvarlanma ile harcayarak sadece %10'unu aşınmaya sebep olmasıdır (Kandeva vd., 2016).

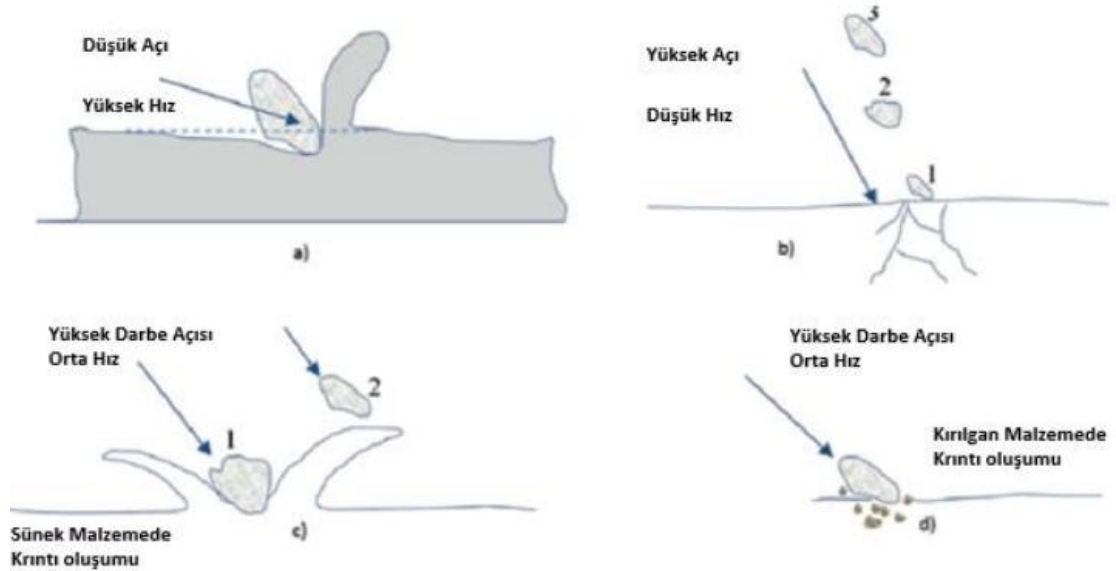


Şekil 5.3. Üç elemanlı abrazif aşınma mekanizması, (Kandeva vd., 2016)

5.3. Eroziyon Aşınma

Eroziyon aşınmada, bir yüzey ile içerisinde sert partiküller bulunduran akışkan teması oluşan aşınma türüdür. Akışkan içerisindeki sert partiküller malzeme yüzeyinden hızla kayarken veya yuvarlanırken malzeme yüzeyinden parça kopararak aşınma oluşmaktadır. (Ulutan, 2007). Bu aşınma tipine örnek olarak toz bulutundan geçen uçağın pervanelerindeki hasar verilebilir.

Bu tür aşınma mekanizmasının abrazyon aşınmaya göre en büyük farkı sert partiküllerin yüzeyi kazıyarak değil de yüzeye çarparak aşınma oluşturmasıdır (Karaoğlu, 2006). Aşınma esnasında sistemdeki sıvı, katı yüzey ile kimyasal olarak da reaksiyona giriyorsa bu durumda malzemenin aşınmasına mekanik etkilerin dışında korozyon olayı da katkıda bulunur. Bilinen eroziyon aşınma mekanizmaları Şekil 5.4’de gösterilmiştir.



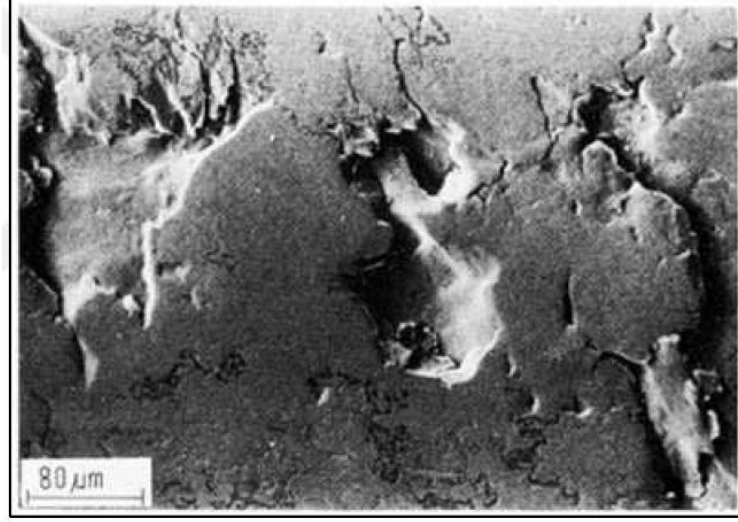
Şekil 5.4. Eroziyon aşınma (Özcan, 2019)

Erozyon aşınmasında plastik deformasyon ve gevrek kırılma bir arada oluşabilir. Bu durum abrasiv aşınmaya benzerlik gösterir. Erozyon aşınmasının yapısı aşınan malzemeye, aşındırıcılara, darbelerin durumuna, başlangıçtaki partikül kütlelerine, hıza ve geliş açısına bağlıdır. Malzemelerin erozyon davranışı aşındırıcının şekli, sertliği, tokluğu ve boyutundan büyük oranda etkilenmektedir. Erozyon özellikleri büyük oranda kullanılan test düzeneğine bağlı olduğundan çok hassas olarak ayarlanmalıdır. Genellikle hızlı gaz ya da sıvı akısıyla bir lüleden taşınan partiküller test malzemelerine gönderilir. Gaz kullanılan metotlar ASTM G76 ve DIN 50332 endüstriyel standartlarında yer almaktadır. Kaplamaların dayanıklılığının tespitinde erozyon kullanılmasıyla ilgili bazı denemeler yapılmıştır. Kalın termal püskürtmeyle elde edilen kaplamalar diğer malzemelerle aynı prensiplerle test edilebilmektedir (Kato ve Adachi, 2001).

5.4. Yüzey Yorulması

Yorulma aşınması tekrarlanan titreşim zorlamalarının olduğu birbiri üzerinde yuvarlanan parçalarda gözlemlenir (Balalı, 2014). Yüzeyde oluşan tekrarlı yük sayısının yüksek veya az oluşuna göre yüksek çevrimli ya da düşük çevrimli yorulma aşınma mekanizmaları görülür (Ulutan, 2007).

Yorulma aşınması tekrarlı yüklemeler sonucunda ray ve tekerlek sistemlerinde, bilyeli yataklarda ve rulman ara yüzeylerinde, dişli çark sistemlerinde, sıcak ve soğuk hadde merdanelerinde, kam mekanizmaları gibi makine elemanlarında ortaya çıkan ve temas yüzeylerinde çok küçük çukurcukların oluşması şeklinde kendini gösteren bir aşınma türüdür (Öge, 2016). Şekil 5.5’de yorulma aşınmasına maruz kalmış çelik yüzeyindeki sığ çukurlar gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Yorulma aşınmasına maruz kalmış sementle edilmiş yüzeyindeki çukur oluşumları (Zum Gahr, 1987).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde TRD yöntemiyle karbür ve nitrür esaslı kaplamaların yapıldığı görülmektedir. Ancak nitrür esaslı kaplamalarla ilgili sınırlı bilgi bulunmaktadır. AISI 1010 çeliğine kaplanan krom nitrür kaplama tabakasının mikroyapısı ve mikrosertlik özellikleri incelenmesi bu çalışmalardan bir tanesidir. Bu çalışmada çelik malzemeye öncelikle yüzeyde azot yoğunluğu arttırmak için ilk adımda nitro – karbürleme işlemi uygulanmıştır. Böylece nitrür tabanlı kaplamaların oluşumu sağlanmıştır. TRD işlemi sonunda homojen yapılı kaplamalar elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre kaplama tabakasının Cr_2C ve $(Cr,Fe)_2N(1-x)$ fazlarından oluştuğu görülmüştür. Mikrosertlik değerleri ise 1785 HV olarak ölçülmüştür. (Ozdemir vd., 2007).

TiN kaplaması kesici takımlarda 1980'li yıllardan beri endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Yüksek sertliği ve yağlama özelliği ile düşük adhezyon eğilimi ve yüksek sıcaklık dayanımıyla evrensel kullanılabilir bir sert kaplama tabakasıdır. Kesici takımlarda TiN kaplamadan sonra TiAlN kaplamaların kullanımı endüstride büyük bir başarıya ulaşmıştır. Özellikle lamel grafitli dökme demir ve ötektoid üstü çeliklerin işlenmesinde karşılaşılan abrasif aşınmalarda TiAlN kaplamaların üstünlüğü kendini göstermiştir. Aynı zamanda TiAlN kaplanmış matkap, Cr ve Ni içerikli çeliklerin işlenmesinde de TiN kaplanmış malzemelere göre daha yüksek aşınma dayanımı göstermiştir. TiAlN kaplamaların TiN kaplamalara göre daha iyi özelliklere sahip olmasının sebebi kübik kafeste depolanan alüminyumun bir metastabil TiAlN bileşiği oluşturmasından ileri gelmektedir. Bağlanma oranının ve kafes gerilmelerinin iyileştirilmesiyle mikrosertlik değeri yaklaşık 3200 HV seviyelerine kadar çıkmıştır. TiN ile kıyaslandığında belirgin şekilde daha yüksek sıcaklık sertliği nedeniyle TiAlN daha yüksek kesme hızlarında çalışmaya imkan sağlamaktadır (Üstel, 1998).

Kesici takımlardaki kullanımında sağlanan başarıdan dolayı TiN kaplaması diğer endüstriyel uygulamalarda da çalışılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmada TRD yöntemi ile TiN kaplanmış AISI 1020 malzemenin, nitrürlenmiş, borlanmış, TRD yöntemi ile VC, CrC ve

TiN kaplanmış AISI 52100 standart rulman bilyesi üzerinde aşınma özellikleri incelenmiştir. Farklı malzemelerle kaplanmış AISI 52100 bilye ile yapılan aşınma testlerinde en düşük aşınma oranı VC kaplanmış numunelerde görülmüştür (Sen, 2005).

TRD işlemi öncesi nitrasyon işlemine tabi tutulan AISI 1020 çeliğinde kaplama işlemi sonrası TiN ve Ti₂N fazları elde edilmiştir. Kaplama tabakasının kalınlığı süre ve sıcaklığa bağlı olarak 5,5 – 19,2 µm aralığında elde edilmiştir. TiN tabakasının sertliği ise 1450 HV olarak ölçülmüştür. Mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde dendiritik yapının CVD (kimyasal buhar biriktirme) kaplama tekniği ile elde edilmiş TiN kaplamalardaki yapıya benzer olduğu görülmüştür. Bu çalışmada reaksiyonun kinetik denklemi de belirlenerek difüzyon katsayının işlem sıcaklığına bağlı olarak arttığı vurgulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonrasında aktivasyon enerjisi 187,09 kJ/mol olarak bulunmuştur (Sen, 2004).

Manaud vd. (2007), çalışmalarında CVD yöntemi ile WC-Co esaslı kesici takımın yüzeyinde CrN, ZrN, TaN, ve NbN tabakalarının oluşturulmasını çalışmışlardır. Kaplama prosesinde 2µm kalınlığında NbN tabakası elde etmişlerdir. CVD yöntemi ile oluşturulan kaplamaların kristalografik yapıları, morfolojileri, elektrik öz dirençleri ve termo kimyasal kararlılıkları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. NbN ve TaN kaplamaları Co için WC-Co takımlarda etkili bariyer olarak görülmüştür.

Rossi vd. (1999), çalışmalarında 304 paslanmaz çelik üzerine PVD kaplama yöntemi ile oluşturdukları Ti/TiN ve (Ti,Cr)N kaplamaların korozyon aşınma davranışlarını incelemiştir. Ti/TiN kaplama sisteminin korozyon aşınma altında en iyi sonucu verdiğini göstermişlerdir.

Chen-Yi ve Fan-Shiong (2004), çalışmalarında D2 takım çeliği üzerine TRD ve TRD + plazma nitrasyon işlemi uygulayıp aşınma davranışlarını incelemiştir. Yapılan TRD kaplama prosesi sonrasında Cr₇C₃ baskın faz olarak elde edilmiştir. TRD yöntemi ile elde edilen Cr₇C₃ kaplamanın, TRD + plazma nitrasyon sonrası elde edilen CrN tabakasına göre daha kötü aşınma özelliklerine sahip olduğu vurgulanmıştır. Cr₇C₃ kaplanmış numune mikro kazınmalar nedeniyle kaplanmamış D2 çeliğine göre bile daha kötü performans sağlamıştır.

Khalaj vd. (2013 a), çalışmalarında DIN 1.2210 çeliğinin yüzeyinde TRD yöntemi ile oluşturulan Cr(C,N) kaplama tabakasının özelliklerini araştırmışlardır. TRD işlemi öncesinde DIN 1.2210 çeliğinin yüzeyine karbonitasyon işlemi uygulanmıştır. Sonrasın da uygulanan TRD işlemi ile en dış tabakada Cr₂N ve alt tabakada CrN bileşikleri elde edilmiştir. Kaplama tabakasının kalınlığının zamana göre parabolik değişimi kuralı çalışılmıştır.

Hakami vd. (2011), çalışmalarında AISI 1045 çeliğinin üzerine plazma nitrasyon işlemi uyguladıktan sonra TRD yöntemi ile kromlama işlemi uygulamışlardır. Oluşan Cr₂N kaplama tabasının karakterizasyonunu araştırmışlardır. Plazma nitrülenmiş numunenin yüzey sertliği 740 HV çıkarken plazma nitrüleme sonrası TRD ile CrN kaplanan numunenin yüzey sertliği 1480 HV çıkmıştır. Elde edilen yüksek sertliğin de etkisi ile aşınma oranında da etkili bir iyileşme sağlanmıştır.

Khalaj ve Pouraliakbar (2013 b), çalışmalarında 5 farklı takım çeliğine önce nitrasyon sonra TRD yöntemi olmak üzere duplex yüzey işlemi uygulamışlardır. Kaplama sonrası elde edilen vanadyum karbonitrür tabakası max 10,2 µm kalınlığa kadar ulaşmıştır. Kaplamanın dış tarafında V(C,N) elde edilirken iç tarafında V₂(C,N) elde edilmiştir. V(C,N) bulunan tabakanın sertliği 3000 HV sertliklere kadar çıkmıştır.

Fan vd. (2010), çalışmalarında AISI H13 takım çeliği üzerine TRD yöntemi ile VC esaslı kaplamalar elde etmişlerdir. TRD yöntemini 1 – 6 saat sürelerde 920°C ve 1000°C sıcaklıklarda uygulayarak vanadyum karbür tabakasının gelişimi ve karakterizasyonunu incelemişlerdir.

Ozdemir vd. (2007), çalışmalarında ön nitrüleme işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 çeliği üzerine TRD yöntemi ile Cr difüzyonu sağlamış ve elde ettikleri CrN tabakasının karakterizasyonunu incelemişlerdir. Elde edilen kaplamaların sertlikleri 1785 HV olarak ölçülmüştür.

Arai ve Moriyama (1995), çalışmalarında tavllanmış AISI1045, W1, D2 ve M2 çeliklerine TRD yöntemi ile Cr ve Nb karbür kaplamalarını incelemiştir. 1173 K (yaklaşık 900°C) sıcaklığın pürüzsüz niyobyum ve krom karbür tabakalarının elde edilmesi için uygun bir sıcaklık olmadığını vurgulamışlardır.

Taktak vd. (2007), çalışmalarında AISI52100 rulman çeliği ve AISI8620 sementasyon çeliği üzerine TRD yöntemi ile krom difüze ettikten sonra plazma nitrasyon işlemine maruz bırakıp CrN tabakası elde etmişlerdir. Plazma nitrasyon sonrası yüzey sertliği 2135 HV seviyelerine kadar çıkmıştır. Ayrıca bu çalışmalarında plazma nitrasyon işleminin aşınma davranışlarına olumlu etkisini de göstermişlerdir.

Shan vd. (2012), çalışmalarında nitrokarbürleşmiş AISI H13 çeliği üzerine TRD yöntemi ile V ve Nb elementlerini difüze ederek sert difüzyon bölgesinde vanadyum ve niyobyum karbonitrür tabakaları oluşturmuşlardır. Yumuşak sertlik geçişi sağlayarak 1350 HV seviyelerinde sertlik elde etmişlerdir. Çalışmalarında aktivasyon enerjilerini de karşılaştırarak karbonitrür tabakalarında aktivasyon enerjisinin daha fazla olduğunu vurgulamışlardır.

Oliveira vd. (2005), çalışmalarında AISI H13 ve M2 takım çelikleri üzerine TRD yöntemi ile 4 saat 1000°C sıcaklık parametrelerini kullanarak Nb difüze ettirmiş, oluşan NbC tabakasının mikro abrasif aşınma özelliklerini incelemiştir. Kaplama sertlikleri H13 çeliğinde 2333 HV kaplama kalınlığı ise 6 µm çıkarken M2 çeliği üzerinde 2345 HV ve 9 µm kalınlıkta kaplama elde edilmiştir. İki çelik malzeme için de benzer kaplama özellikleri elde edilmiştir. Altlık malzemelerle kıyaslandığında NbC kaplanmış numunelerin aşınma dayanımlarının arttığı vurgulanmıştır.

Sen vd. (2007), TRD yöntemi ile ön borlama işlemine maruz bırakılmış AISI M2 çeliği üzerine niyobyum borür kaplama üzerine çalışmışlardır. TRD yönteminin zaman parametresine bağlı olarak 0,97 – 3,25 µm kalınlığında tabakalar elde edilmiştir, sıcaklık 950°C’de sabit tutulmuştur. Elde edilen niyobyum borür kaplamasının sertliği 2738 HV olarak ölçülmüştür.

Fernandes vd. (2015), AISI 52100 rulman çeliği üzerine TRD yöntemi ile niyobyum karbür kaplama üzerine korozyon ve aşınma davranışlarını içeren çalışma yapmışlardır. Kaplama ile altlık malzeme arasında pürüzsüz bir geçiş mevcutken kaplama üzerinde mikro porozitelere rastlanılmıştır. Aşınma davranışı incelendiğinde kaplama tabakasının altlık malzemeye göre 10 kat daha az aşınma oranına sahip olduğu ölçülmüştür.

Castillejo vd. (2014), çalışmalarında AISI D2 takım çeliği üzerine niyobyum karbür, krom karbür ve niyobyum krom karbür kaplama üzerine araştırma yapmışlardır. Kaplamada kullanılan TRD yöntemi 1020°C sıcaklıkta 4 saat uygulanmıştır. En sert kaplama Nb – Cr karbür kaplanan numunede elde edilmiştir. İki farklı karbür yapının aynı tabakada yer alması ayrıca aşınma direncinin de daha iyi çıkmasına neden olmuştur.

Casteletti vd. (2020), çalışmalarında vermiküler dökme demir malzeme üzerine TRD yöntemi ile Nb karbür, V karbür ve Nb – V karbür kaplama prosesinin aşınma ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 1000°C sıcaklıkta 2 saat süre ile uyguladıkları yöntem sonunda 25 µm kalınlığa kadar kaplama tabakası elde edebilmişlerdir. Nb karbür tabakasından 2300 HV, V karbür tabakasından 2500 HV sertlik elde edilirken Nb – V karbür tabakasından 3050 HV sertlik elde edilmiştir. Aşınma davranışları incelendiğinde TRD yöntemi ile alt malzemeye göre çok daha iyi sonuçlar elde edildiğini vurgulamışlardır.

Kılınç vd. (2014), kaplanmamış, gaz nitrasyon yöntemi ile nitrürlenmiş, TRD yöntemi ile (Cr – Al – N) kaplanmış numunelerin aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Aşınma testlerini silisyum nitrür bilyeye karşı 0,1 m/s hızda ve 2,5 N / 5 N / 10N yükler altında gerçekleştirmişlerdir. Gaz nitrasyon işlemini 575°C sıcaklıkta 8 saat sürede azot ve amonyak atmosfer içinde gerçekleştirirken, TRD yöntemini 1000°C'de 2 saat süre ile uygulamışlardır. Altlık malzeme üzerine kaplanan krom alüminyum nitrür tabakasının kalınlığı 11,8 µm olarak tespit edilmiştir. Kaplama tabakasının ortalama sertliği ise 2067 HV olarak ölçülmüştür. Krom alüminyum nitrür kaplanmış AISI D2 çeliğinin sürtünme katsayısı ise 0,153 ile 0,446 arasında ve kaplama tabakasının uygulanan yüke bağlı olarak aşınma hızları ise $15,921 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ ve $60,663 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ arasında ölçülmüştür. Buna göre çeliklerin aşınma hızlarının krom alüminyum nitrür kaplama işlemi ile 2 – 4 kat azaldığı vurgulanmıştır.

Britchi vd. (2008), çalışmalarında 316L östenitik paslanmaz çelik üzerine TRD yöntemi ile titanyum difüzyonunu incelemiştir. Kaplama banyosu NH_4Cl , Al_2O_3 ve titanyum tozlarından oluşan işleminde proses parametrelerinden sıcaklık ve süreye bağlı olarak 30 – 350 μm kalınlığında kaplama tabakaları elde edilmiştir. Kaplama tabakasının sertliği 849 HV olarak tespit edilmiştir.

Literatürde 31CrMoV9 malzemesine TRD yöntemi ile kaplama çalışmalarına rastlanılmamıştır. Ancak Efe vd. (2008) çalışmalarında 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 malzemesinin borlama işleminin kinetiğini incelemiştir. 850 – 900 – 950°C sıcaklıklarda 2, 4, 6 ve 8 saat sürelerde Ekabor II kullanarak borlama işlemine tabi tutmuşlardır. X ışınları kırınımı analizi ile FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₂B fazlarının oluştuğunu gözlemlemiştir. Elde edilen kaplama tabakalarının altlık malzemelerden daha yüksek sertlikte olduğunu vurgulamışlardır.

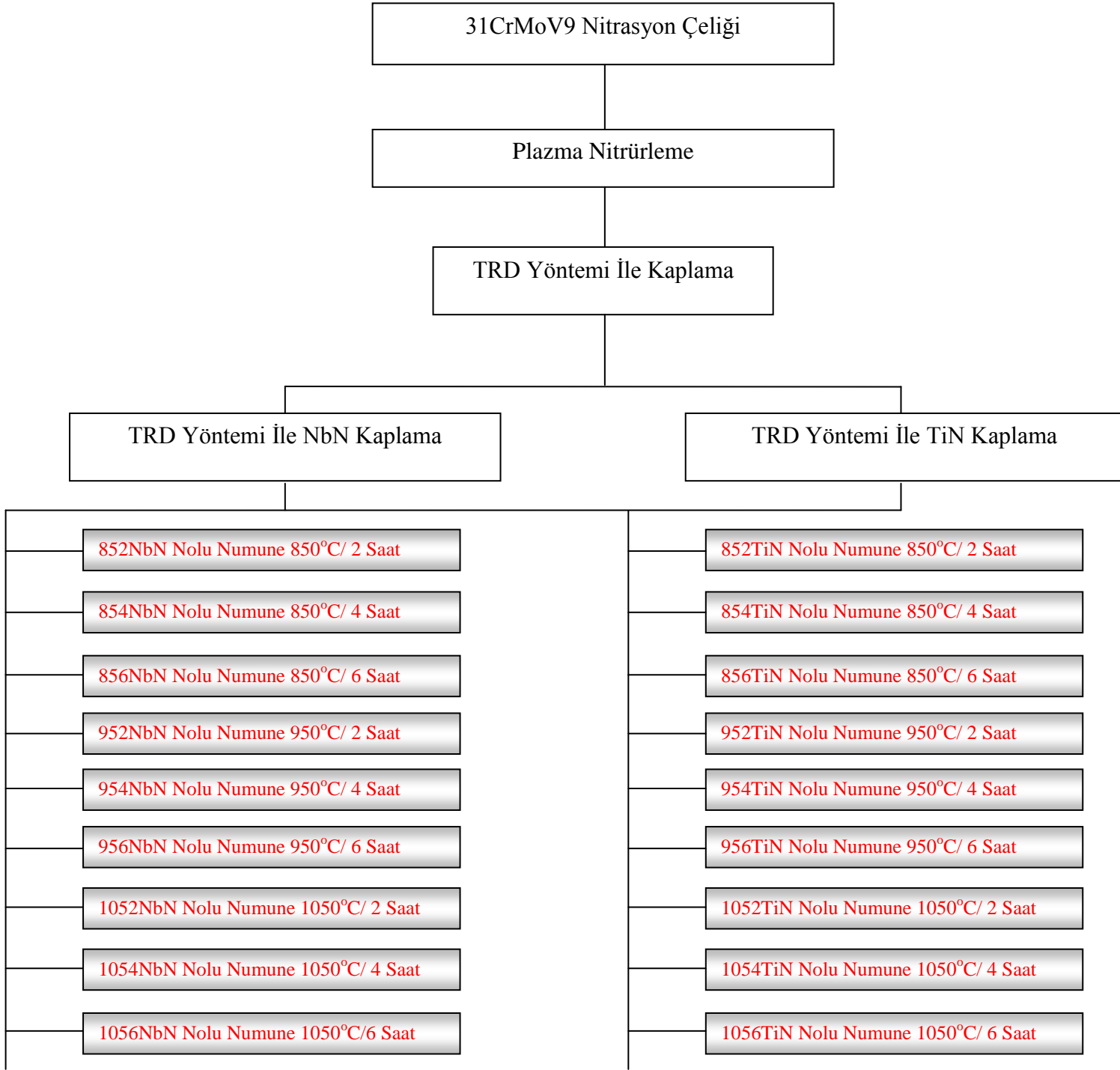
Gecü (2009) yüksek lisans tez çalışmasında gaz nitrasyonla sertleştirilmiş 31CrMoV9 çeliğinin kalıntı gerilme ve sertlik değişimlerini incelemiştir. Yapılan çalışmada 200 μm ve üzeri difüzyon tabakası elde edilmiş, bu tabakanın sertliğinin 895 HV civarına kadar çıkabildiği vurgulanmıştır. Nitrasyon öncesi sertleştirilen ve temperlenen malzemenin ise sertliği 404 HV olarak ölçülmüştür.

7. MATERYEL VE YÖNTEM

Bu çalışmada DIN 31CrMoV9 nitrasyon çeliğine plazma nitrasyon işlemi uygulandıktan sonra termoreaktif difüzyon yöntemi ile yüzeyinde NbN ve TiN kaplamalarının oluşturulması sağlanmıştır. Elde edilen bu kaplamaların mikroyapı, sertlik ve aşınma davranışlarını araştırılmıştır.

Kullanılacak altlık malzeme için 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinden 70 mm çapında 200 mm boyunda çubuk malzeme torna tezgahında kalınlığı 10 mm olacak şekilde kesilmiştir. Elde edilen 70 mm çapında 10 mm kalınlığında disk malzemeler tel erozyon tezgahına bağlanarak 10 x 10 x 10 mm³ boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin yüzeylerine zımpara işlemi uygulanarak temizlenmiştir.

Plazma nitrürlenmiş numunelere termoreaktif difüzyon yöntemi uygulanmadan önce beyaz tabakanın kaldırılması için 1200 mesh zımparalama işlemi uygulanmıştır. Kaplama için hazırlanan toz karışımları ve plazma nitrülenmiş numuneler pota içerisine yerleştirilerek vakum ortamda Şekil 7.1'deki iş akışında belirtildiği gibi 2, 4 ve 6 saat sürelerde 850°C, 950°C ve 1050°C'lerde bekletilmişlerdir. Bu yöntemle farklı sıcaklık ve zaman değişkenlerine göre malzeme yüzeyinde sert nitrür tabakaları elde edilmiştir.



Şekil 7.1. Yüzey işlemleri deneysel iş akış şeması

7.1. Altlık Malzeme

Plazma nitrasyon, TiN ve NbN kaplanacak numuneler 31CrMoV9 ticari çubuk malzeme olarak satın alınmıştır. Bu malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Talaşlı imalat ile hazırlanan numuneler plazma nitrasyon öncesi yüzeyindeki oksit tabakasının giderilmesi ve yüzey pürüzlülüğünün sağlanması için 320, 800 ve 1200 mesh zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler 3µm elmas süspansiyon ile parlatma işleminden geçirilmiştir. Zımparalama ve parlatma işlemlerinin tüm aşamalarında numune yüzeyleri etil alkol ile yıkanarak temizlenmiştir.

Çizelge 7.1. DIN 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinin kimyasal kompozisyonu

Bileşim (%)							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0,300	0,27	0,63	0,010	0,008	2,48	0,22	0,16

7.2. Plazma Nitration İşlemi

Numunelerin plazma nitration işlemleri Er & Mir Tekstil ve Makine San. Tic. Ltd. Şti. de gerçekleştirilmiştir. Plazma nitration işleminde uygulanan parametreler Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Plazma nitration parametreleri

Plazma Nitration Parametreleri	
İşlem Sıcaklığı	450°C
İşlem Süresi	12 saat
Gaz Ortamı	Azot / Hidrojen
Gaz Oranı	3/1
İşlem Basıncı	2,5 milibar (Vakum ortamı)

7.3. Kaplama Tozları

Plazma nitrülenmiş 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinin yüzeyini alaşımlandırmak için hazırlanan toz karışımında Fe-Ti ve Fe-Nb tozları ile Al_2O_3 (Alümina) ve NH_4Cl (Amonyum Klorür) kullanılmıştır. Büyük kütleler halinde temin edilen ferro-titanyum (Fe-Ti) ve ferro-niyobyum (Fe-Nb) tozları Fritsch Pulverisette 1 marka çeneli kırıcıdan geçirilerek 500 μm tane boyutu altına düşürülmüştür. 500 μm tane boyutlu tozlar Fritsch Pulverisette 6 marka bilyeli öğütücü yardımıyla tungsten karbür bilyalar ve 250 ml'lik hazne (Şekil 7.2) kullanılarak 65 μm boyut altına düşürülmüştür (Şekil 7.3).



250 lik Hazne



Tungsten karbür bilyalar

Şekil 7.2. Tungsten karbür bilyalar ve kullanılan hazne



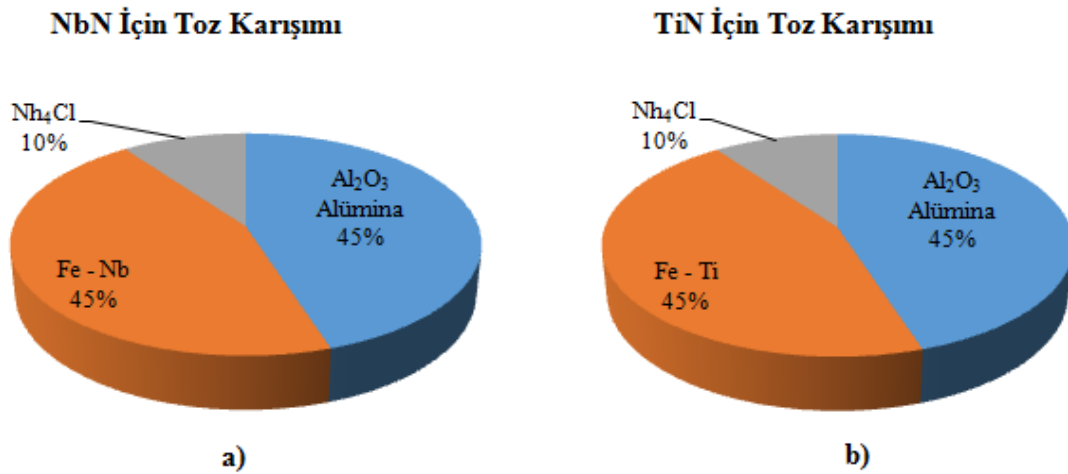
Fritsch Pulverisette 1 çeneli kırıcı



Fritsch Pulverisette 6 bıyalı öğütücü

Şekil 7.3. Toz öğütmede kullanılan cihazlar

Elde edilen alaşım tozları, alümina ve amonyum klorür ile hassas terazi yardımıyla tartılarak Şekil 7.4'de gösterilen oranlarda karıştırılmışlardır. Her deney için aynı orana sahip toz karışımı kullanılmıştır.



Şekil 7.4. Kaplamaların toz karışımı oranları: a) NbN kaplamalar b) TiN kaplamalar

7.4. Deney Düzenegi

TRD işlemleri için numuneler daha önce hazırlanan toz karışımının bulunduğu numune potalarına konulmuştur. Bu potalar paslanmaz çelikten üretilen başka bir fırın potası içine yerleştirilmiştir. Fırın potası 1200°C’de sızdırmaz olarak tasarlanmıştır. Sızdırmazlığın sağlanabilmesi için o-ring ve sıvı conta kullanılmıştır. Sızdırmazlık elemanlarının ve deney düzeneginin 1200°C’de çalışabilmesi için fırın potası soğutucu ünite ile devamlı soğutulmuştur. Fırın olarak yüksek sıcaklık pota fırını kullanılmıştır. Fırının içindeki istenmeyen oksijeni tahliye etmek için vakum pompası kullanılmıştır. Bununla birlikte olası oksijen varlığında kontrollü atmosferi sağlamak için argon gazı kullanılmıştır. Şekil 7.5’de deneyde kullanılan potalar ve yüksek sıcaklık pota fırını ile Şekil 7.6’da işlem bitiminde fırın potasının fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 7.5. Termo reaktif kaplama prosesinde kullanılan yüksek sıcaklık pota fırını, fırın potası ve vakum pompası



Şekil 7.6. Termo reaktif difüzyon işlemi sırasında fırın potası görünümü

7.5. TRD Kaplama İşlemi

TRD kaplama işlemi Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalografi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Plazma nitrülenmiş numunelerin bütün yüzeyleri zımparalama sonrası alkolle temizlenmiştir. Numuneler ve kaplama tozları potalara yerleştirilmiştir. Numune potaları fırın potasının içerisine yerleştirilerek 850°C, 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat süre zarfında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.6). İşlem sonrasında fırından çıkarılan potalar havada soğutulmuş ve potadan çıkarılan numunelerin yüzeyleri 1200 mesh zımpara ile temizlenmiştir.

7.6. Metalografik Numune İnceleme

TRD yöntemiyle kaplandıktan sonra yüzeyleri temizlenen numuneler Metkon Ecopress 50 cihazı ile bakalite alınmıştır. Bakalite alınmış numuneler sırasıyla kaba ve ince zımpara kademelerinden geçirilmiş, son olarak 1200 mesh ile zımparalanmışlardır. Enine kesit yüzeyi Mikrotest yarı otomatik zımparalama ve parlatma cihazı ile parlatılmıştır (Şekil 7.7).

Yüzeyi parlatılan numuneler %1'lik nital çözeltisi kullanılarak dağlanmıştır. Kaplama tabakası kesitinin optik fotoğrafları için Nikon MA 100 ters metal mikroskobu ve Clemex görüntü analiz programı kullanılmıştır (Şekil 7.7).



Sıcak Bakalite Cihazı



Yarı Otomatik Zımparalama Cihazı



Ters Metal Mikroskobu

Şekil 7.7. Metalografik numune incelemede kullanılan cihazlar

7.7. Mikrosertlik Analizi

TRD kaplama yönteminden sonra numunelerin mikrosertlik ölçümleri Future Tech FM-700 (Şekil 7.8) mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 10 saniye süre ile 50 ve 100 gf yük kullanılarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri kaplama tabakası kesitinden, ara bölgeden ve ara bölgeye yakın ana malzemeden alınmıştır.



Şekil 7.8. Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı

7.8. Aşınma Testleri

Numunelere, CSM Tribometer aşınma test cihazı (Şekil 7.9) ve küre-disk aşınma geometrisi kullanılarak kuru kayma şartlarında adhesiv aşınma testleri uygulanmıştır. Aşınma testlerinde deneyin standart olması için tüm numunelerin aşınma testi uygulanacak yüzeyleri zımparalama ve parlatma işlemleri ile aynı yüzey kalitesine getirilmiştir.

Tüm numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ değerinde olması sağlanmıştır. Aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı ve aşınma mesafesi anlık olarak kaydedilmiştir. Tüm aşınma deneylerinde 3 mm çapında WC-Co aşındırıcı küreler kullanılmıştır. Her deney için yeni bir aşındırıcı küre kullanılmıştır. Deneyler 22°C sıcaklığında, %35-40 bağıl nemli ortamda, 5N yük ve 100 metre aşınma mesafesi ve 3cm/s çevresel hız kullanılarak yapılmıştır.

Aşınma deneyleri sonrasında yüzeyde oluşan aşınma izi Mitutoyo SurfTest SJ-400 yüzey profilometresi ile ölçülmüştür. Ölçülen değerlerden aşınma kanalının enine kesit yüzey alanı belirlenerek, aşınma oranı değeri hesaplanmıştır. Ayrıca aşınma mekanizmalarını belirleyebilmek için aşınma kanalları SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir. Aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma oranları, sürtünme katsayıları ve aşınma kanallarında yapılan SEM mikroskobu incelemeleri ile EDS analizi sonuçları sayesinde numunelerin tribolojik davranışları incelenmiş ve numuneler arasında karşılaştırmalar yapılmıştır.



Şekil 7.9. CSM Tribometer aşınma test cihazı ve Mitutoyo SurfTest SJ-400 yüzey pürüzlüğü ölçüm cihazı.

7.9. X Işını Kırınımı ve SEM Analizi

Optik mikroskopta incelenmiş mikroyapı numunelerinin detaylı incelemeleri için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JSM-5600 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobu ile farklı büyütme oranlarında mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Yüksek büyütme oranında mikroyapı görüntüleri üzerindeki farklı nokta ve bölgelerden kalitatif elementer analizler (EDS) yapılmıştır.

Kaplama bölgesinde oluşan fazları belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Panalytical Empyrian X ışını difraksiyon cihazı kullanılmıştır. İncelemelerde $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılmıştır. Numune yüzeyleri, 20° - 100° arasındaki açılarda 2θ (2 theta) $0,02$ adım büyüklüğünde (step size), $0,5$ derece/dakika hızında taranarak X ışını difraksiyon paternleri elde edilmiştir. Bu dağılım grafikleri kullanılarak faz analizleri X'Pert HighScore Plus paket programı ile gerçekleştirilmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Mikroyapı İncelemeleri

TRD işlemi ve farklı kaplama tozları ile yüzey özellikleri değiştirilen numunelerdeki kaplama tabakalarının mikroyapıları büyük oranda değişmiştir. Sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak kaplama tabakalarında homojen bir kalınlığın elde edildiği ve herhangi bir yapısal kusurun bulunmadığı gözlenmiştir. Böylece 31CrMoV9 nitrasyon çeliğinin yüzeyinde TiN ve NbN kaplamalar oluşturulmuştur.

8.1.1. TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri

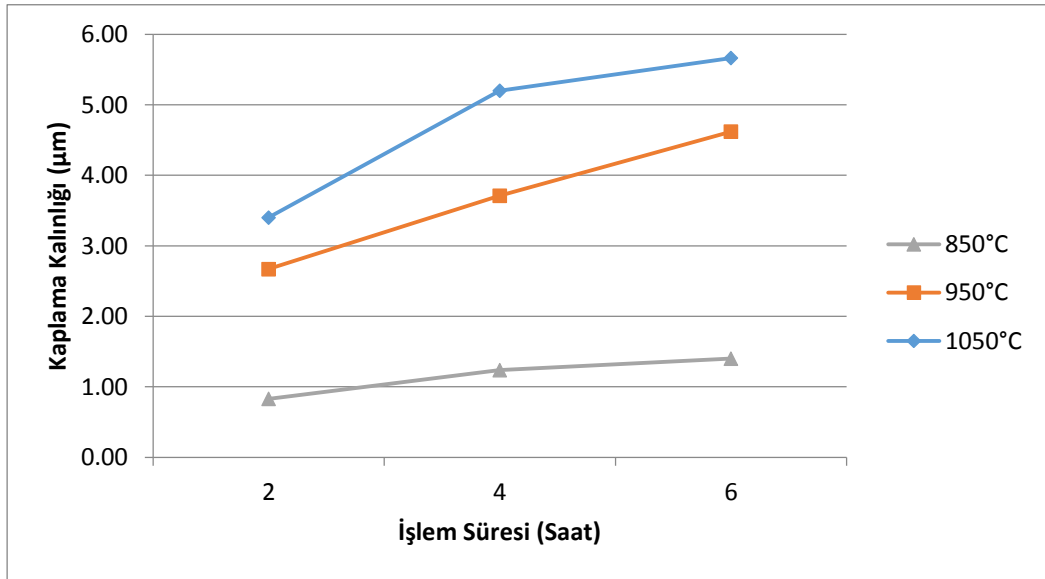
Plazma nitrülenmiş numunelere sıcaklık ve zaman faktörlerine bağlı olarak TRD yöntemi ile yapılan TiN kaplama sonucunda oluşan kaplama kalınlıkları Çizelge 8.1'de gösterilmiştir. Kaplama kalınlığının zaman sıcaklığa bağlı değişimi ise Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

En yüksek kaplama kalınlığı beklenildiği gibi 1050°C'de 6 saat süre ile işlem yapılan numunede (1056TiN) elde edilmiştir. 1056TiN numunesinde kaplama kalınlığı 5,66 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 8.2 ve Şekil 8.3'de gösterilen mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde genel olarak 950°C ve üzeri sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda altlık malzeme ile kaplama arasında belirgin bir geçiş bölgesi olduğu görülmüştür. 850°C sıcaklıkta yapılan deneylerde elde edilen kaplamaların kalınlıkları 1 µm civarında ölçülürken, kısmen poroziteli süresiz bir yapıda olduğu görülmüştür. Literatürde de TRD yöntemi için en efektif sıcaklığın 900°C ve üzeri olduğu belirtilmiştir (Arai ve Moriyama, 1995).

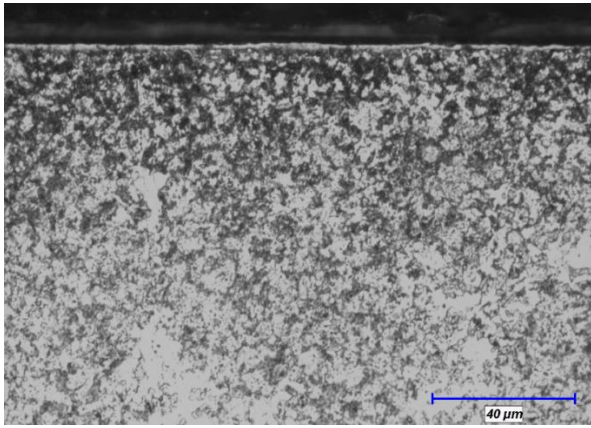
Kaplama kalınlığına süre ve sıcaklığın etkisi karşılaştırıldığında sıcaklığın etkisinin daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Sıcaklık sabit tutulup süre arttırıldığında kaplama kalınlığında yaklaşık %67 artış sağlanırken, süre sabit tutulup sıcaklık arttırıldığında kaplama kalınlığının yaklaşık yüzde %304 oranında arttığı görülmektedir.

Çizelge 8.1. TiN kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının sonuçları

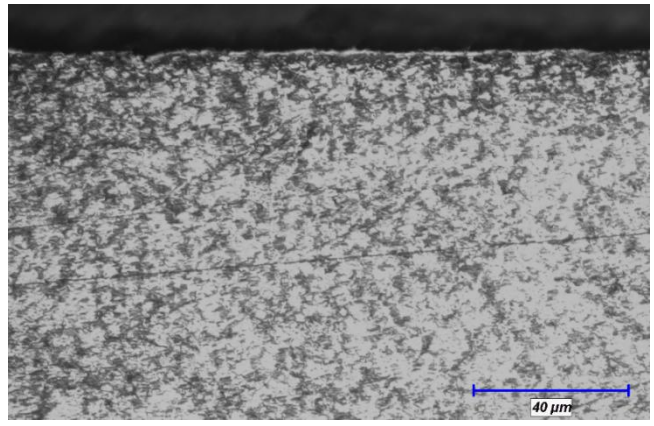
Numune No	Kaplama Kalınlığı (μm)	İşlem Süresi (Saat)	Kaplama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
852TiN	0,83	2	850
854TiN	1.24	4	850
856TiN	1,4	6	850
952TiN	2.67	2	950
954TiN	3.71	4	950
956TiN	4.62	6	950
1052TiN	3.40	2	1050
1054TiN	5.20	4	1050
1056TiN	5.66	6	1050



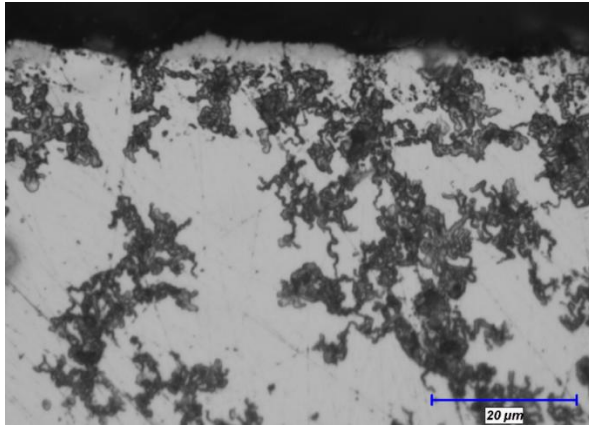
Şekil 8.1. TiN kaplama kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı değişimi



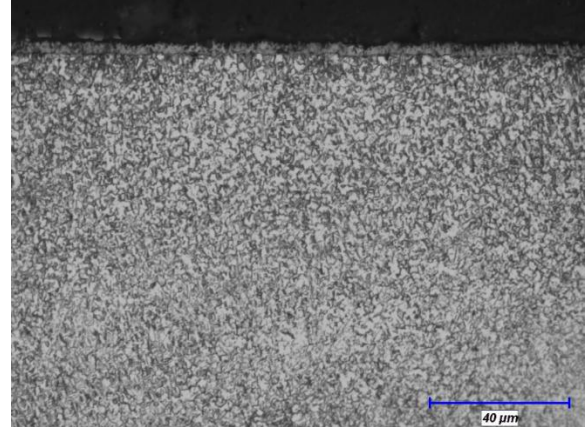
a) 852TiN nolu numune



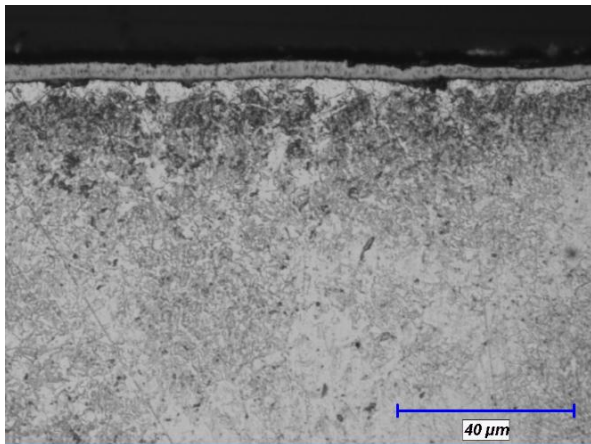
b) 854TiN nolu numune



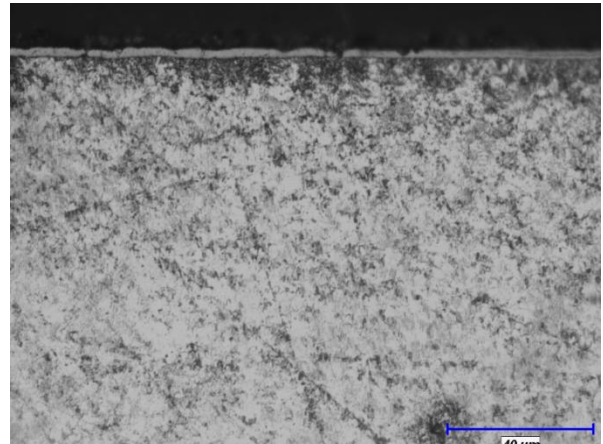
c) 856TiN nolu numune



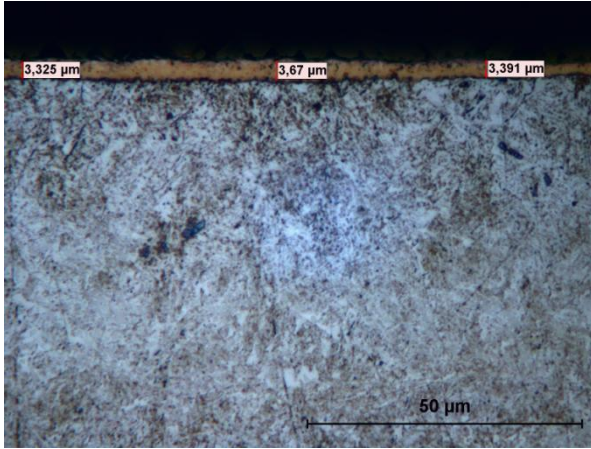
d) 952TiN nolu numune



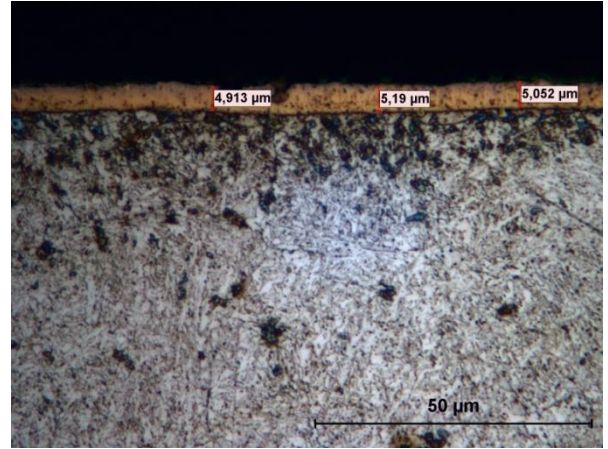
e) 954TiN nolu numune



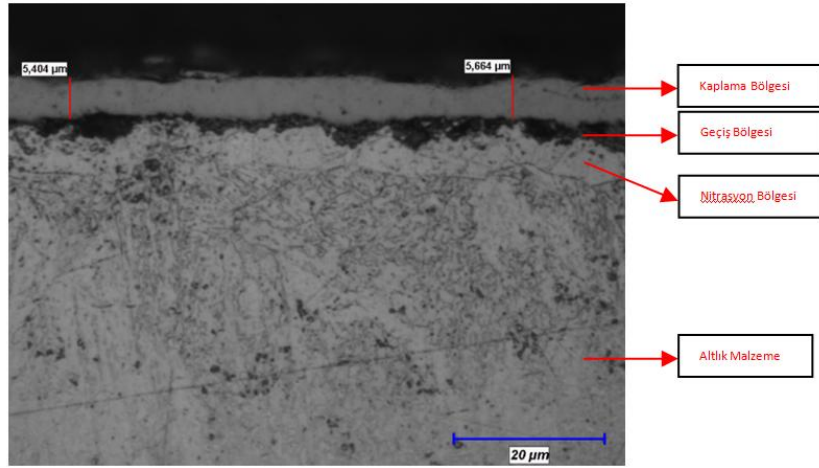
f) 956TiN nolu numune



g) 1052TiN nolu numune

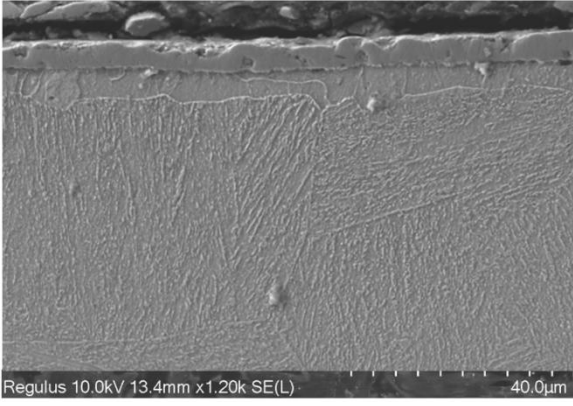


h) 1054TiN nolu numune

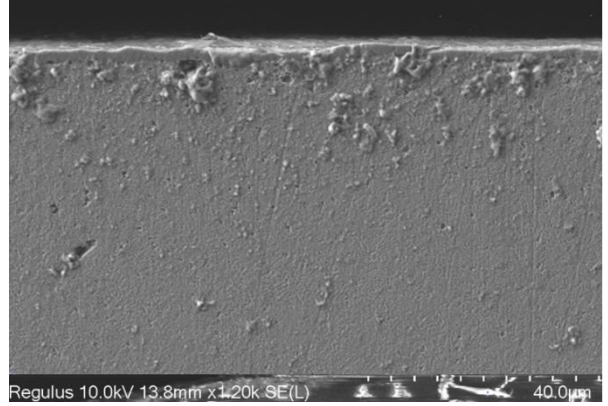


i) 1056TiN nolu numune

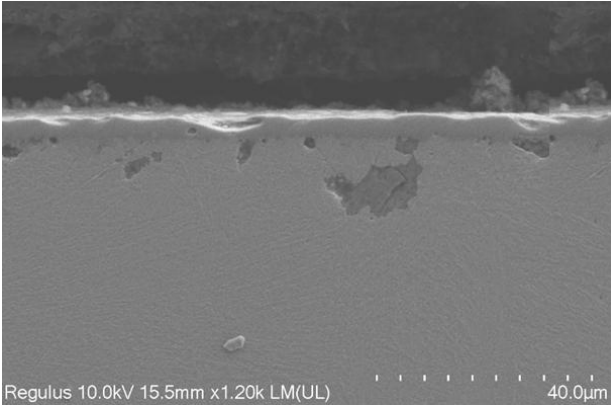
Şekil 8.2. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin mikroyapı fotoğrafları: a) 852TiN nolu numune, b) 854TiN nolu numune, c) 856TiN nolu numune, d) 952TiN nolu numune, e) 954TiN nolu numune, f) 956TiN nolu numune, g) 1052TiN nolu numune, h) 1054TiN nolu numune, i) 1056TiN nolu numune



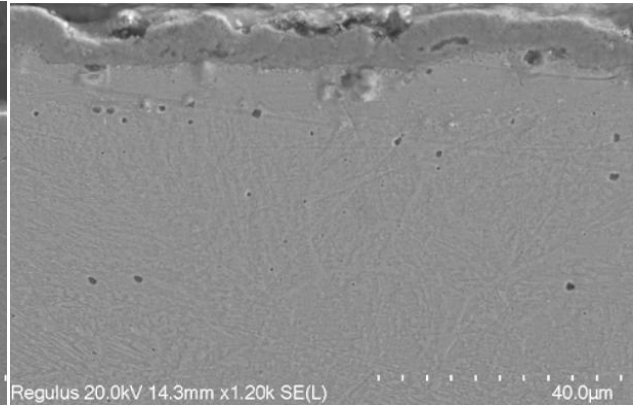
a) 954TiN nolu numune



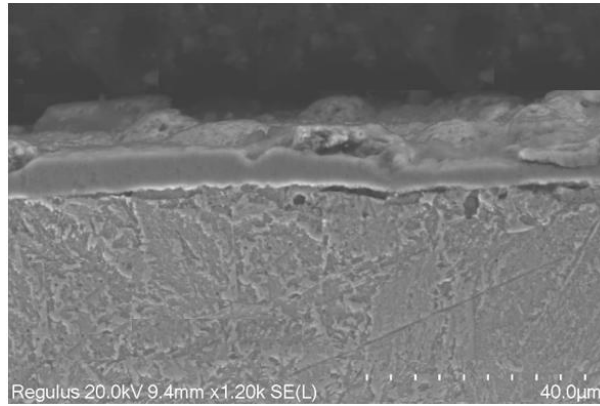
b) 956TiN nolu numune



c) 1052TiN nolu numune



d) 1054TiN nolu numune



e) 1056TiN nolu numun

Şekil 8.3. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin SEM fotoğrafları: a) 954TiN nolu numune, b) 956TiN nolu numune, c) 1052TiN nolu numune, d) 1054TiN nolu numune, e) 1056TiN nolu numune

8.1.2. NbN kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri

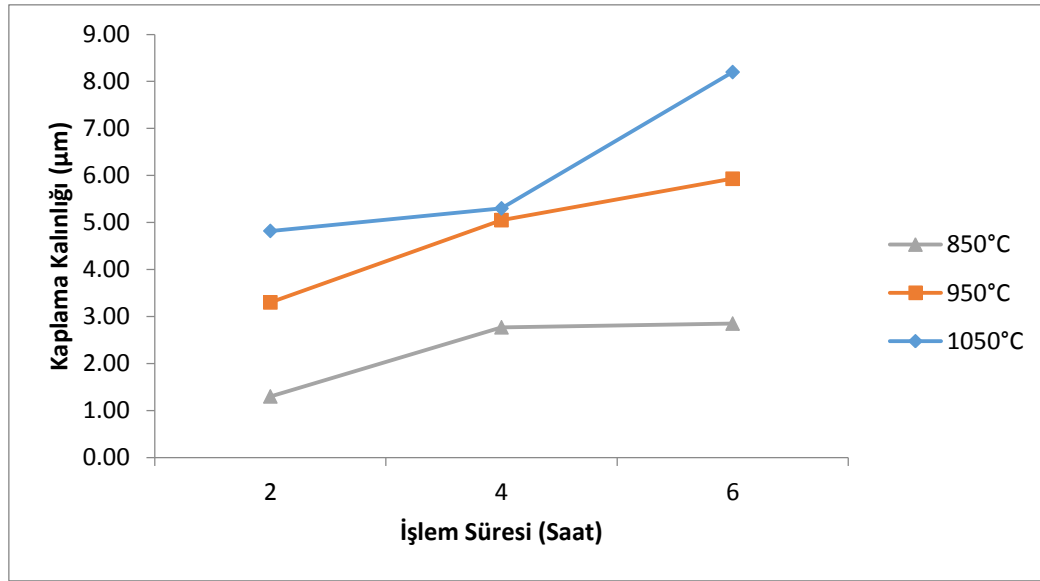
Plazma nitrürlenmiş numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde TRD yöntemi ile yapılan NbN kaplama sonucunda kaplama kalınlıkları Çizelge 8.2’de verilmiştir. Kaplama kalınlıklarının zaman ve sıcaklığa bağlı değişimi ise Şekil 8.4’de gösterilmiştir.

1050°C’de 6 saat süre ile 1056NbN numunesinde yapılan TRD işlemi sonucunda en yüksek kaplama tabakası kalınlığı 8,20 µm olarak ölçülmüştür. TiN kaplamalara göre düşük sıcaklıklarda daha homojen yapıda kaplama elde edilmiştir. 850°C’de ve 2 saat süre ile yapılan TRD işleminde en düşük 1,30 µm kalınlığında kaplama elde edilmiştir. 950°C ve üzeri sıcaklıklarda farklı sürelerde yapılan kaplama işlemine ait mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 8.5 ve Şekil 8.6) kaplama tabakasının homojen bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Mikroyapı fotoğraflarında işlem gören bölgede nitrasyon bölgesi, geçiş bölgesi ve kaplama tabakası görülmektedir. TRD işlemi öncesi uygulanan plazma nitrasyon işlemi sayesinde kaplama tabakasının azotça zenginleştirilmiş yüzeyinde çok daha kararlı bir yapı oluşturularak gözeneksiz bir kaplama tabakası elde edilmesi sağlanmıştır.

Kaplama kalınlığına süre ve sıcaklığın etkisi karşılaştırıldığında TiN kaplamada olduğu gibi yine sıcaklığın etkisinin daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Sıcaklık sabit tutulup süre arttırıldığında kaplama kalınlığında yaklaşık %70 artış sağlanırken, süre sabit tutulup sıcaklık arttırıldığında kaplama kalınlığının yaklaşık yüzde %188 oranında arttığı görülmektedir.

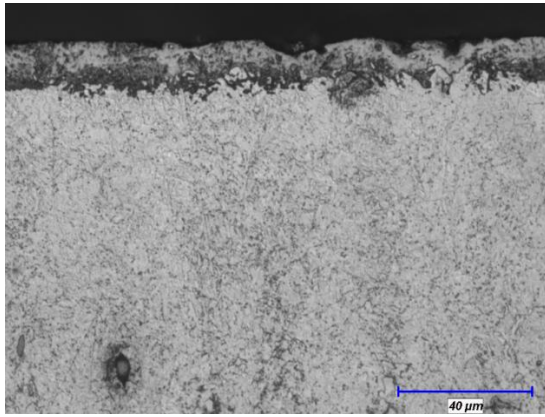
Çizelge 8.2. NbN kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının sonuçları

Numune No	Kaplama Kalınlığı (μm)	İşlem Süresi (Saat)	Kaplama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
852NbN	1,30	2	850
854NbN	2,77	4	850
856NbN	2.85	6	850
952NbN	3.30	2	950
954NbN	5.05	4	950
956NbN	5.93	6	950
1052NbN	4.82	2	1050
1054NbN	5.30	4	1050
1056NbN	8.20	6	1050

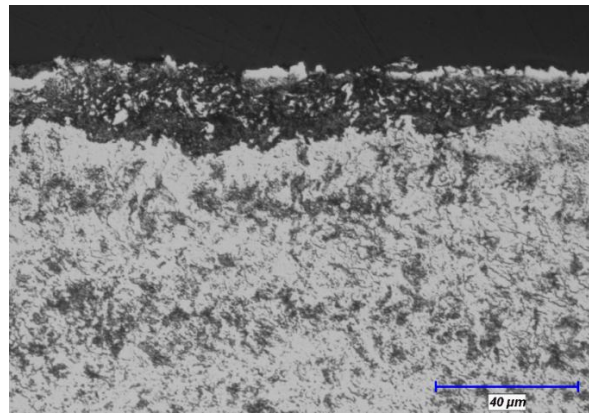


Şekil 8.4. NbN kaplama kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı değişimi

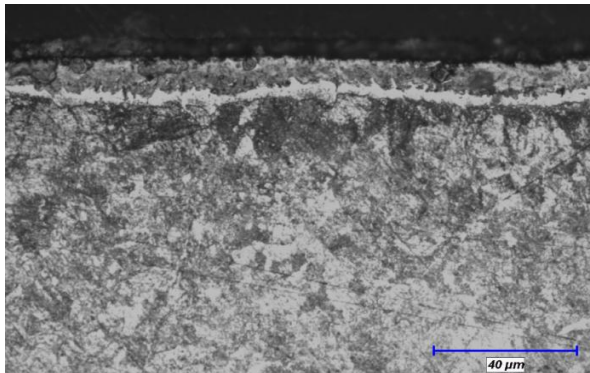
Numunelerin mikroyapı incelemelerinde kaplama tabakası ile altlık malzeme arasında belirgin bir geçiş bölgesinin olduğu görülmüştür. Oluşan niyobyum nitür kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri Şekil 8.5’de, SEM fotoğrafları ise Şekil 8.6’da gösterilmiştir.



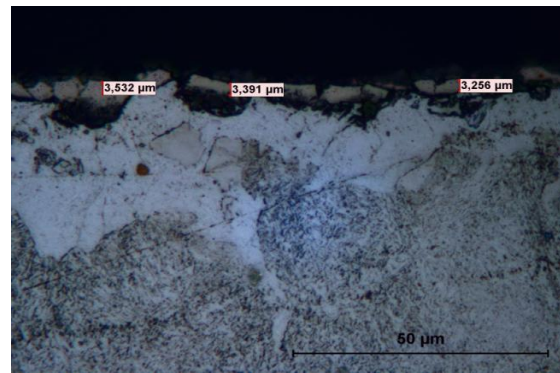
a) 852NbN nolu numune



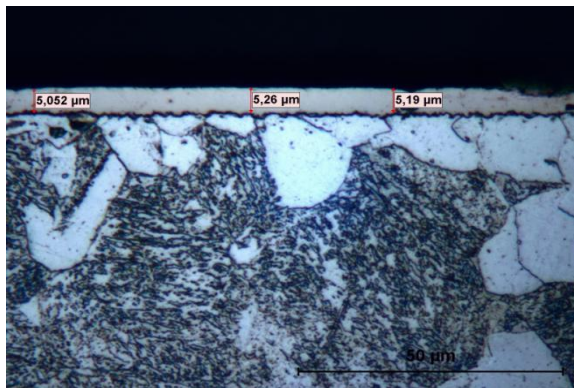
b) 854NbN nolu numune



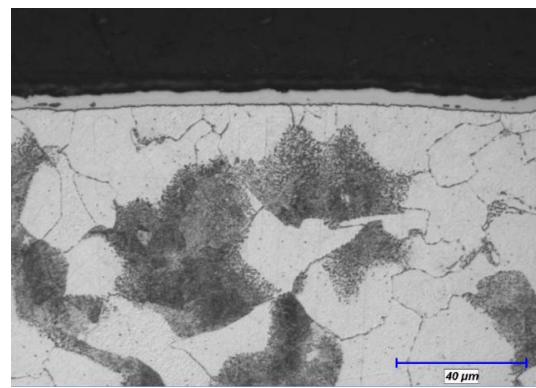
c) 856NbN nolu numune



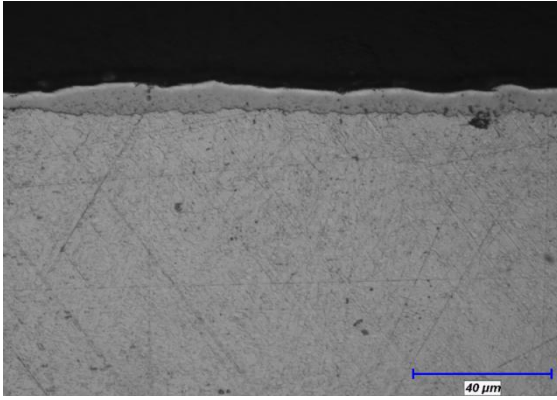
d) 952NbN nolu numune



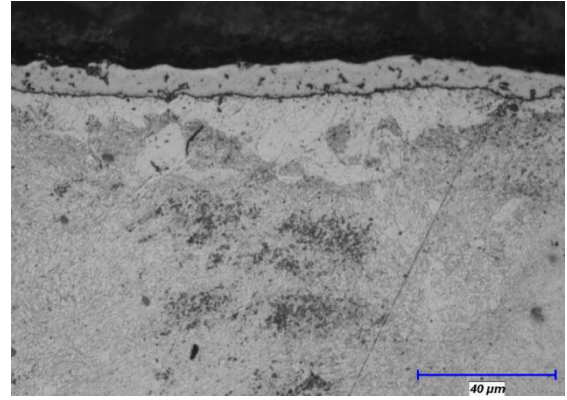
e) 954NbN nolu numune



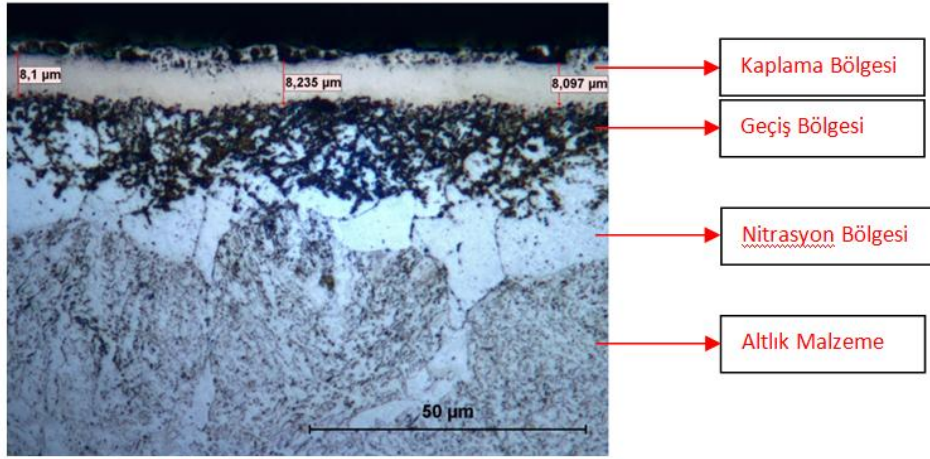
f) 956NbN nolu numune



g) 1052NbN nolu numune

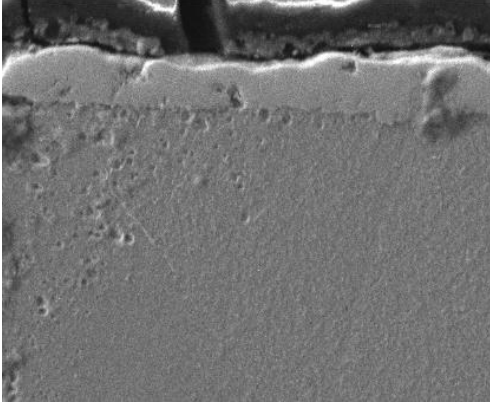


h) 1054NbN nolu numune

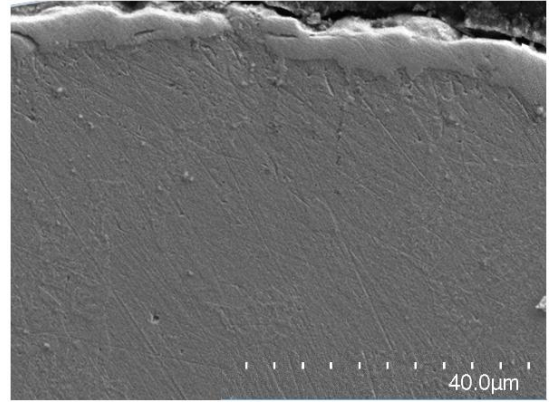


i) 1056NbN nolu numune

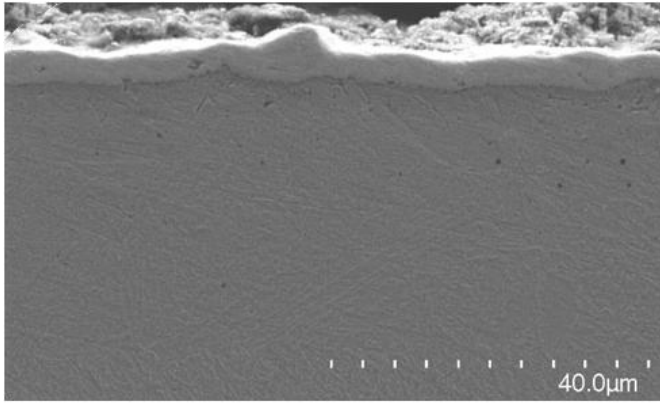
Şekil 8.5. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin mikroyapı fotoğrafları: a) 852NbN nolu numune, b) 85NbN nolu numune, c) 856NbN nolu numune, d) 952NbN nolu numune, e) 954NbN nolu numune, f) 956NbN nolu numune, g) 1052NbN nolu numune, h) 1054NbN nolu numune, i) 1056NbN nolu numune



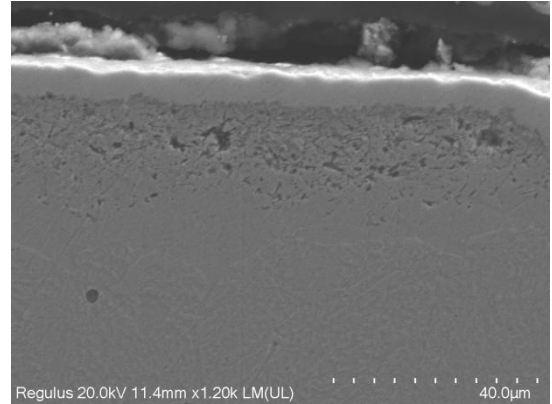
a) 956NbN nolu numune



b) 1052NbN nolu numune



c) 1054NbN nolu numune

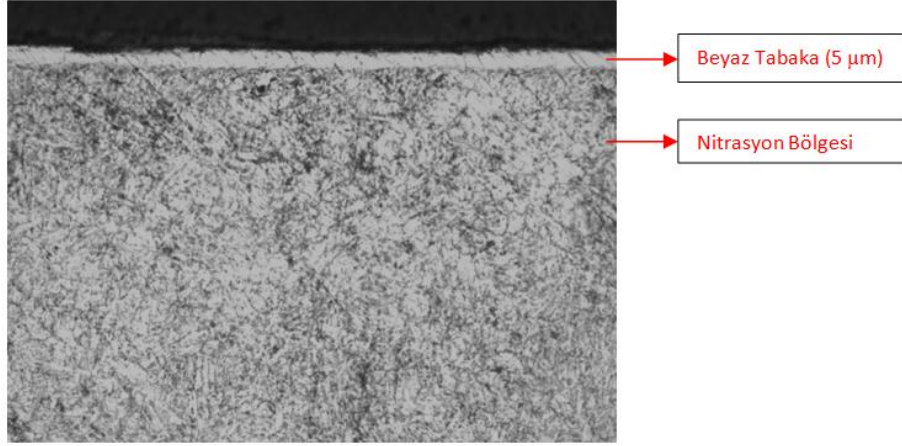


d) 1056NbN nolu numune

Şekil 8.6. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin SEM fotoğrafları: a) 956NbN nolu numune, b) 1052NbN nolu numune, c) 1054NbN nolu numune, d) 1056NbN nolu numune

8.1.3. Plazma nitrülenmiş numunelerin mikroyapı incelemeleri

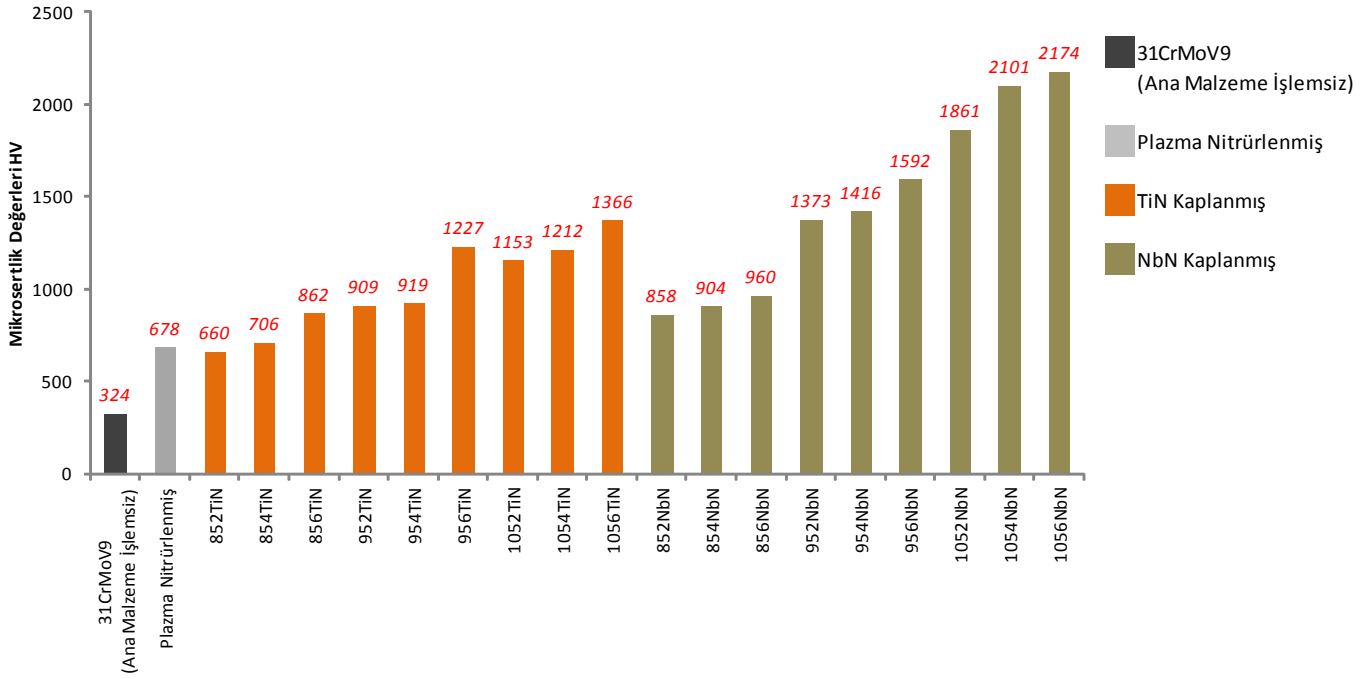
450°C ve 12 saat süre ile plazma nitrüleme işlemi yapılan numunenin mikroyapı fotoğrafı Şekil 8.7'de gösterilmiştir. Mikroyapı fotoğrafı incelendiğinde yüzeyde işlem sonunda 5 µm kalınlığında beyaz tabaka oluştuğu görülmüştür. Nitrüleme öncesi sertleştirme ve temperleme işlemleri yapılan numunede oluşan martenzit yapısı açıkça görülmektedir.



Şekil 8.7. Plazma nitrülenmiş numunenin mikroyapı fotoğrafı

8.2. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Altlık malzeme, plazma nitrülenmiş numune ve TRD yöntemi ile TiN, NbN kaplanmış numunelerin yüzey sertlikleri Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Nitrasyon çeliği 31CrMoV9 altlık malzemenin sertlik değeri 324 HV_{0,1} olarak ölçülmüşken, plazma nitrülenmiş numunenin sertliği 660 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. En yüksek sertlik NbN kaplanmış numunelerde 2174 HV_{0,1} olarak elde edilmiştir. TiN kaplamalarda en yüksek sertlik ise 1366 HV_{0,1} olarak elde edilmiştir.

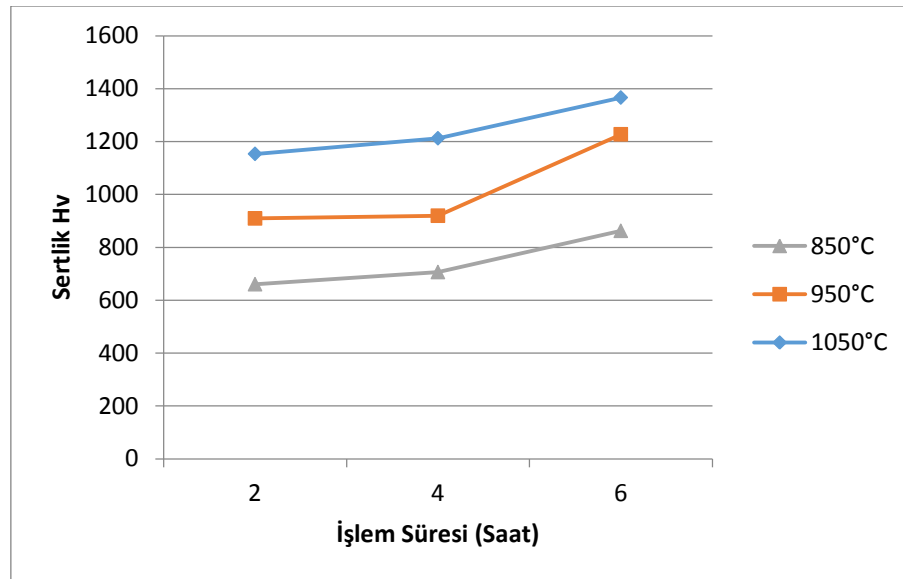


Şekil 8.8. Numunelerin mikrosertlik ölçüm sonuçları

TRD işlemi ile TiN kaplanmış numunelerin sertlikleri incelendiğinde 850°C’de işlem gören numunelerin sertlik değerlerinin plazma nitrülenmiş numune ile yakın olduğu görülmektedir. 850°C’de yapılan TRD işlemi sonucu elde edilen kaplama tabakasının homojen olmaması sebebi ile sertlik alınan bölgenin nitrasyon bölgesine denk gelmesinden dolayı ölçülen sertlik değerinin TiN kaplanan diğer numunelerden daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Sıcaklık artışı ile özellikle 1050°C’de yapılan kaplamaların sertliklerinde önemli artış sağlanmıştır. Çizelge 8.3’de TiN kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri görülmektedir. Şekil 8.9’da sertlik değerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Çizelge 8.3. TiN kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri

Numune No	Sertlik (Hv)	İşlem Süresi (Saat)	Kaplama Sıcaklığı (°C)
852TiN	660	2	850
854TiN	706	4	850
856TiN	862	6	850
952TiN	909	2	950
954TiN	919	4	950
956TiN	1227	6	950
1052TiN	1153	2	1050
1054TiN	1212	4	1050
1056TiN	1366	6	1050



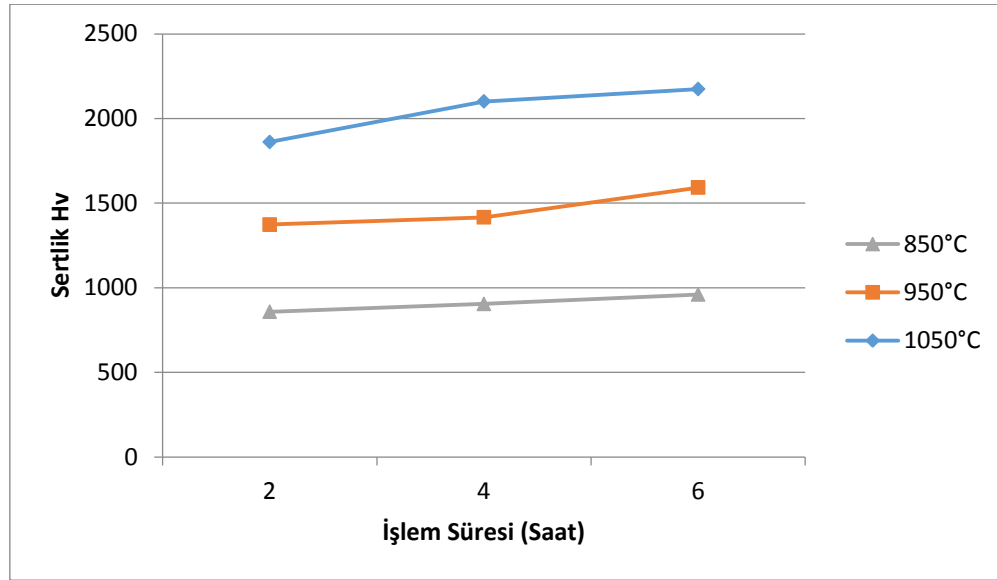
Şekil 8.9. TiN Kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerlerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı değişimi

TRD işlemi ile NbN kaplanmış numunelerin sertlikleri incelendiğinde 850°C’de kaplanan numunelerin mikrosertlik değerinin ortalama 907 HV_{0.1}, 950°C’de kaplanan numunelerin mikrosertlik değerinin ortalama 1460 HV_{0.1}, 1050°C de kaplanan numunelerin ise mikrosertlik değerinin ortalama 2045 HV_{0.1} olarak çıktığı görülmüştür. Kaplama tabakasının sertliği sabit sıcaklıkta süreye bağlı olarak çok fazla değişkenlik göstermemiştir.

Ancak süre sabit tutulduğunda sıcaklık yükseldikçe sertlik artışı görülmektedir. Sıcaklık ile nitrür fazındaki artışa bağlı olarak sertlik değerinin de arttığı düşünülmektedir. Çizelge 8.4’de NbN kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri görülmektedir. Şekil 8.10’da sertlik değerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Çizelge 8.4. NbN kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri

Numune No	Sertlik (Hv)	İşlem Süresi (Saat)	Kaplama Sıcaklığı (°C)
852NbN	858	2	850
854NbN	904	4	850
856NbN	960	6	850
952NbN	1373	2	950
954NbN	1416	4	950
956NbN	1592	6	950
1052NbN	1861	2	1050
1054NbN	2101	4	1050
1056NbN	2174	6	1050



Şekil 8.10. NbN Kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerlerinin işlem süresi ve sıcaklığa bağlı değişimi

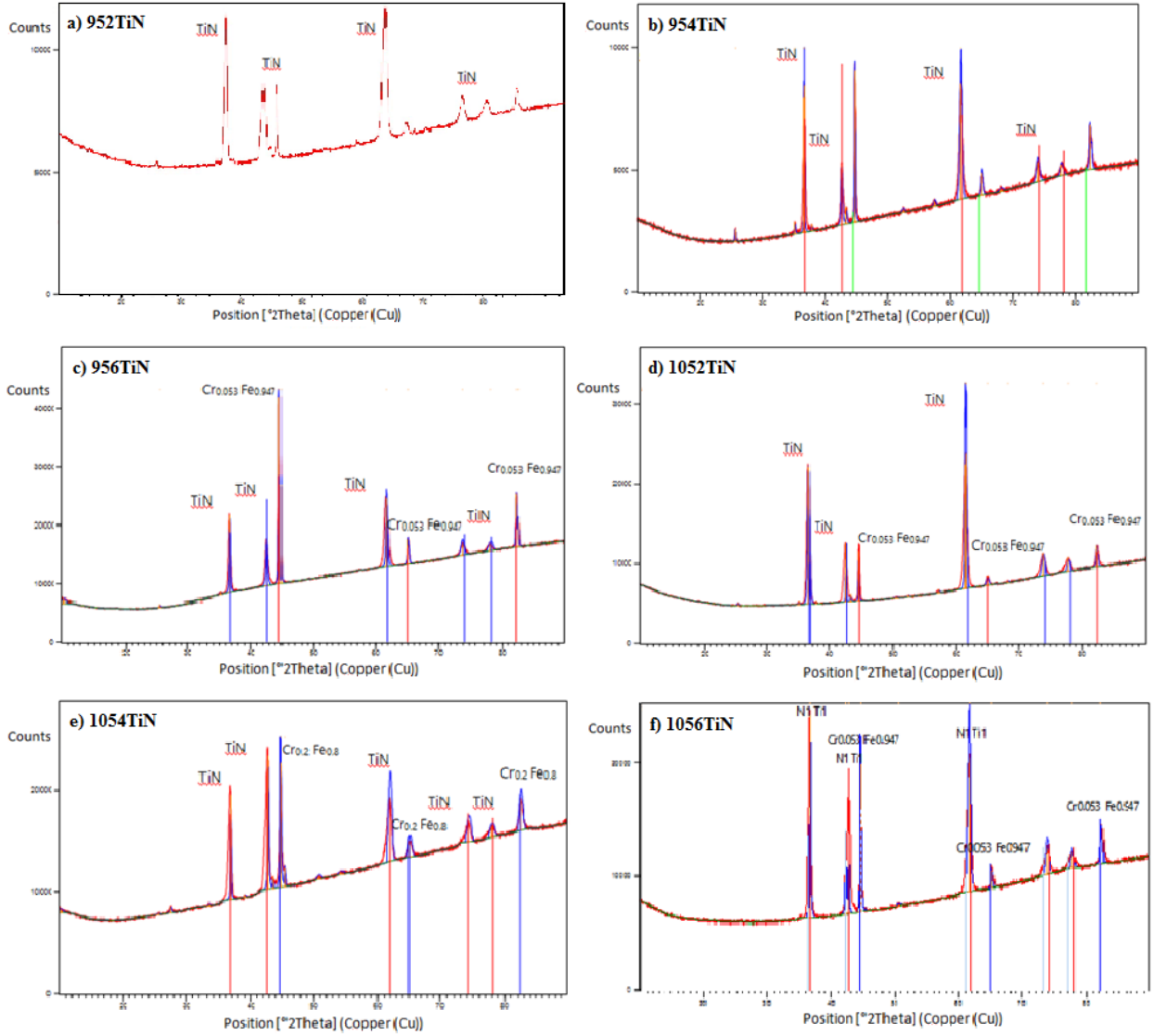
TiN ve NbN kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde ana malzemenin sertliğine ve plazma nitrürlenmiş numunelere göre yüksek değerler elde edilmiştir. Özellikle plazma nitrürlenmiş numuneye göre daha yüksek sertlik elde edilmiş olması TRD yönteminin başarılı bir şekilde geręekleřtirildięini göstermektedir.

8.3. X Işını Kırınımı Analiz Sonuçları

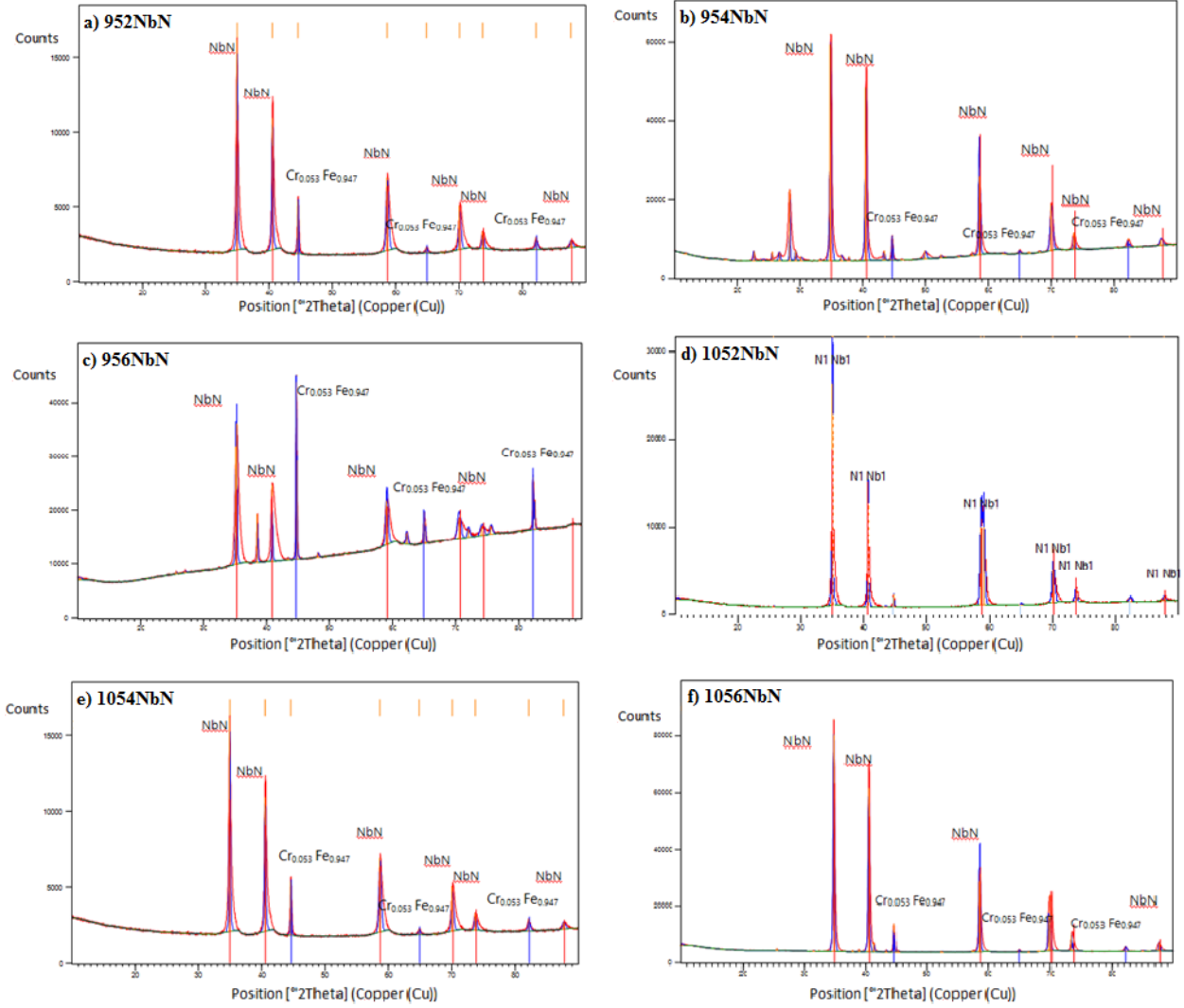
Farklı sıcaklık ve sürelerde TRD işlemi ile kaplama yapılan 31CrMoV9 nitrasyon ęelięinden numunelerin kaplama yüzeylerine temizleme işlemi uygulanmıştır. Işlem sonrası yüzeyde oluşan nitrür fazlarını tespit etmek amacıyla X işını kırınım analizi yapılmıştır.

TiN kaplamaların şekil 8.11'deki XRD analizlerinden görülebileceği üzere işlem süresi ve sıcaklık arttıķa TiN ve CrFe yapısının piklerinin şiddeti artmaktadır. Yapıdaki hakim fazların TiN ve $Cr_{0,053}Fe_{0,097}$ fazları olduğu görülmektedir.

şekil 8.12'de ise NbN kaplamaların XRD analizlerinin sonuçları görülmektedir. Bu sonuğlara göre kaplama sresindeki artış ve sıcaklığın etkisi ile NbN ve $Cr_{0,053}Fe_{0,097}$ fazlarının piklerinin şiddetlendiği görülmektedir. TiN kaplamalarda olduğu gibi bu kaplamalarda da hakim fazların NbN ve $Cr_{0,053}Fe_{0,097}$ fazları olduğu görülmektedir.



Şekil 8.11. TRD yöntemi ile TiN kaplanmış numunelerin X ışını kırınım (XRD) analizleri: a) 952TiN nolu numune b) 954TiN nolu numune c) 956TiN nolu numune, d) 1052TiN nolu numune, e) 1054TiN nolu numune, f) 1056TiN nolu numune



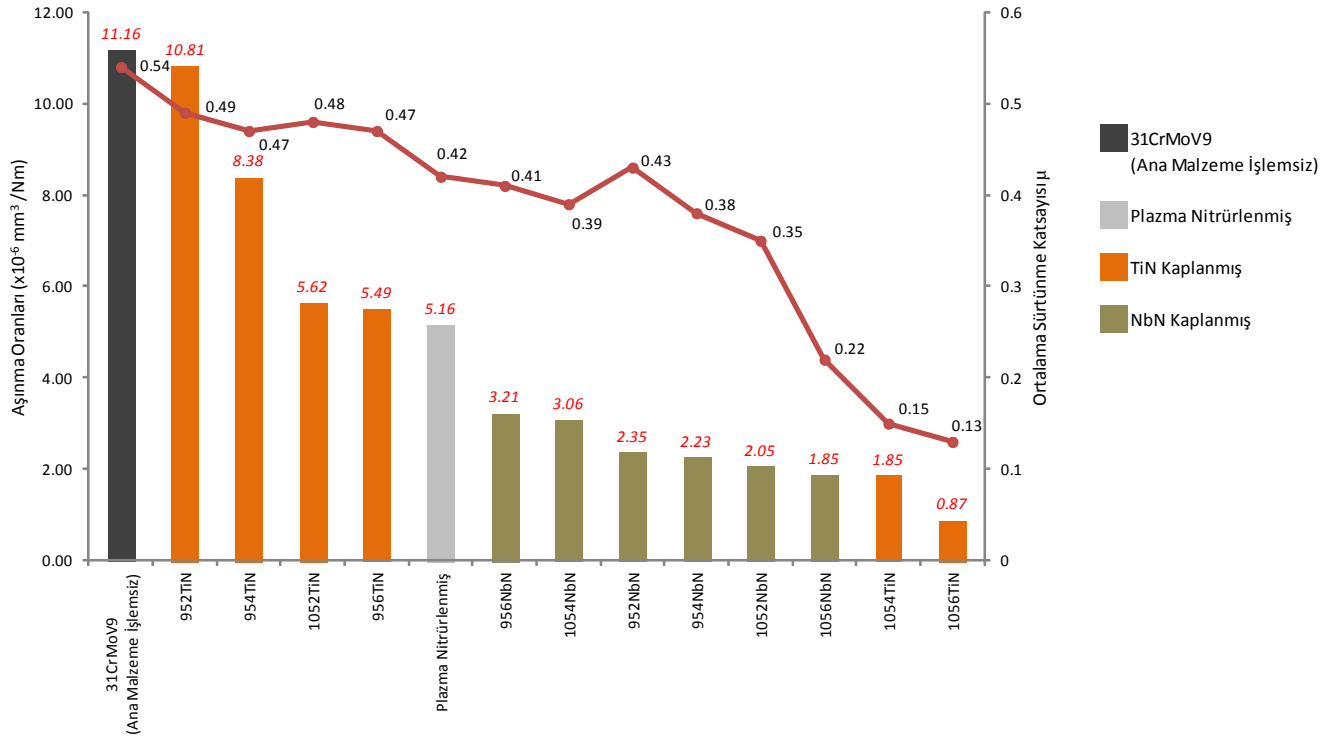
Şekil 8.12. TRD yöntemi ile NbN kaplanmış numunelerin X ışını kırınım (XRD) analizleri: a) 952NbN nolu numune b) 954NbN nolu numune c) 956NbN nolu numune, d) 1052NbN nolu numune, e) 1054NbN nolu numune, f) 1056NbN nolu numune

8.4. Adhesiv Aşınma Deneyi Sonuçları

Plazma nitrasyon işleminden sonra TRD işlemi ile TiN ve NbN kaplanan numunelere aynı şartlarda küre – disk yöntemi ile (%94WC - %6Co sertifikalı küre) adhesiv aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aşınma oranlarının ve sürtünme katsayılarının değerleri Çizelge 8.5’de verilmiştir. Şekil 8.13’de ise aşınma oranlarının ve sürtünme katsayılarının karşılaştırması yapılmıştır. Sürtünme katsayısı en düşük ve aşınma oranı en az olan numunelerin 1050°C’de kaplama yapılan TiN kaplanmış numunelere ait olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı 3µm’dan az olan TiN kaplamaların plazma nitrülenmiş numuneden daha fazla aşındığı, hatta işlemsiz numuneye yakın değerler elde edildiği görülmüştür. NbN kaplamalarda aşınma sadece kaplama bölgesinde gerçekleşmiş ve ana malzemeye kadar ilerlememiştir. Bundan dolayı NbN kaplamaların aşınma oranları ve sürtünme katsayısı değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

Çizelge 8.5. Adhesiv aşınma deneyi sonrası elde edilen aşınma oranları ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri

Numune No	Aşınma Oranı [$\times 10^{-6}$ mm ³ /Nm]	Sürtünme Katsayısı μ
31CrMoV9	11.16	0.54
952TiN	10.81	0.49
956TiN	8.38	0.47
1052TiN	5.62	0.48
954TiN	5.49	0.47
Plazma Nitrülenmiş	5.16	0.42
956NbN	3.21	0.41
1054NbN	3.06	0.39
952NbN	2.35	0.43
954NbN	2.23	0.38
1052NbN	2.05	0.35
1056NbN	1.85	0.22
1054TiN	1.85	0.15
1056TiN	0.87	0.13



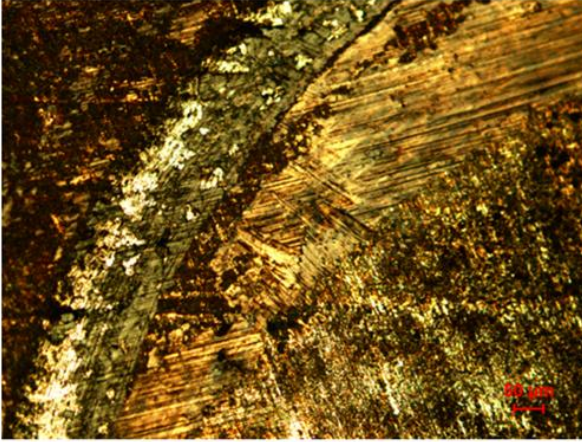
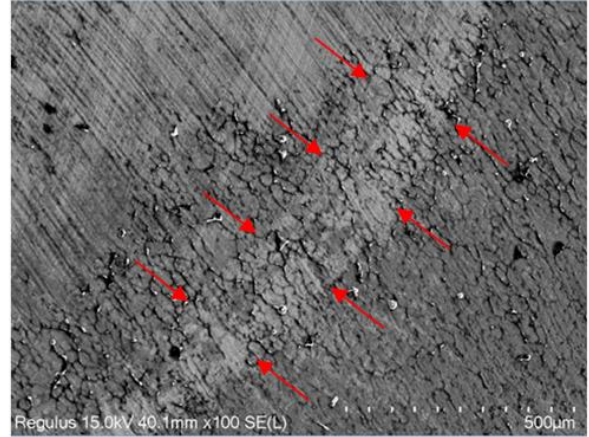
Şekil 8.13. Numunelerin aşınma oranlarının ve sürtünme katsayılarının karşılaştırılması

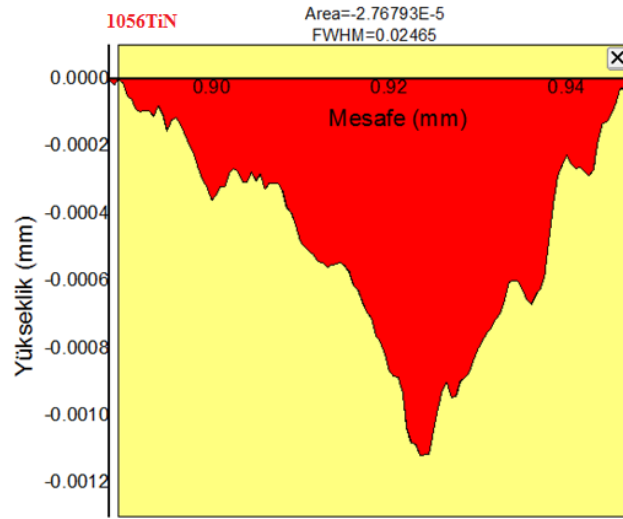
8.4.1. TiN Kaplanan numunelerin adhesiv aşınma sonuçları

Şekil 8.13’de görüldüğü gibi 1056TiN numunenin aşınma kaybı $0,87 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve sürtünme katsayısı 0,13 olarak belirlenmiştir. Bu değerler tüm numune grupları içerisinde en düşük aşınma oranı ve sürtünme katsayısı değerleridir. 1050°C ’de 6 saat süreyle TiN kaplanmış 1056TiN numunesinin aşınma deneyi sonrası aşınma profili, aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları Şekil 8.14’de gösterilmiştir. Kaplama kalınlığı ortalama $5,5 \mu\text{m}$ numunenin aşınma profilinden aşınma derinliğinin $1 \mu\text{m}$ civarında olduğu görülmektedir. Şekil 8.14’deki optik ve SEM fotoğrafları incelediğinde aşınma izinin oldukça sığ olduğu görülmektedir.

1056TiN numunesinin diğer numuneler ile aşınma oranları karşılaştırıldığında en düşük aşınma oranına ve sürtünme katsayısına sahip olmasında oluşan TiN tabakasının yüksek sertliği ve kararlı yapısının etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 8.14’de yer alan aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları ile Şekil 8.15 EDS analizleri incelendiğinde ara yüzeyde hareketli üçüncü cisim ve partiküller görülmemektedir. Ayrıca Şekil 8.14’de yer alan optik ve SEM fotoğraflarında da belirgin abrazyif aşınma izleri görülmemektedir. Bu durum aşınma oranının düşük çıkmasını desteklemektedir.

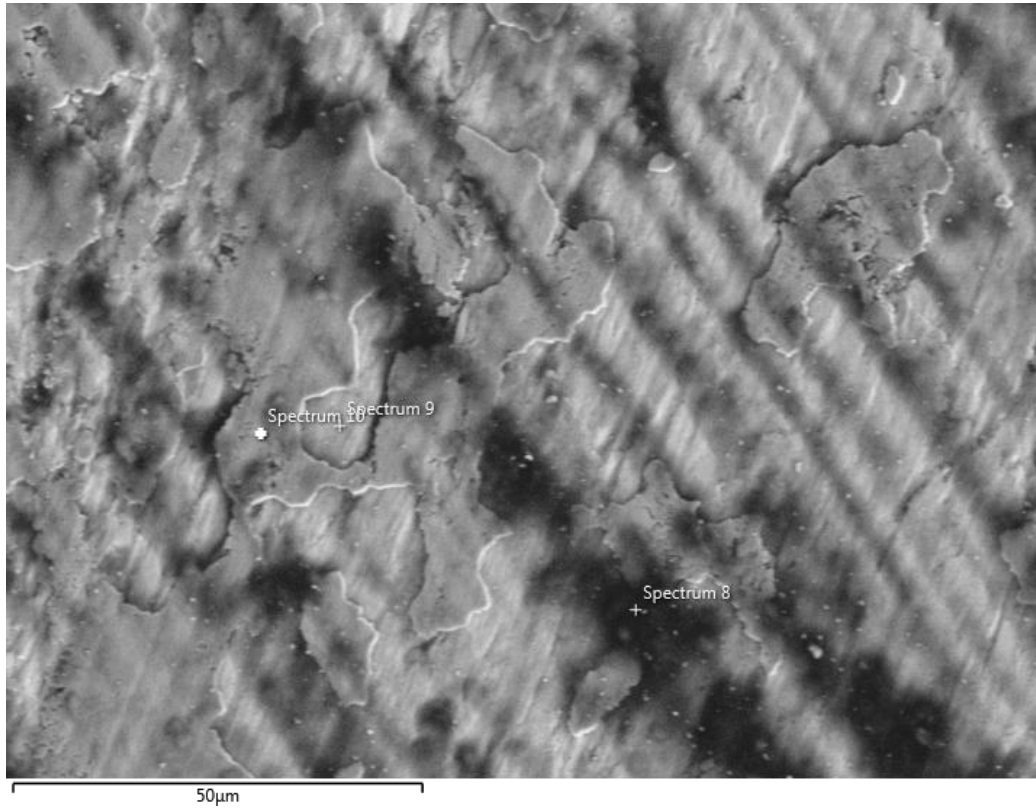
Aşınma sırasında oluşan oksitler metal – metal temasını azaltarak abrazyif aşınmanın düşük çıkmasında etkili olmuştur. Şekil 8.15 EDS analizleri incelendiğinde bu yüzeye kuvvetle tutunmuş Fe ve Ti içerikli tribo oksitlerin bulunduğu bölge görülmektedir. Ti içerikli bu oksitlerin 0,21’den düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu bilinmektedir (Cheng vd., 2012).

**a)****b)**

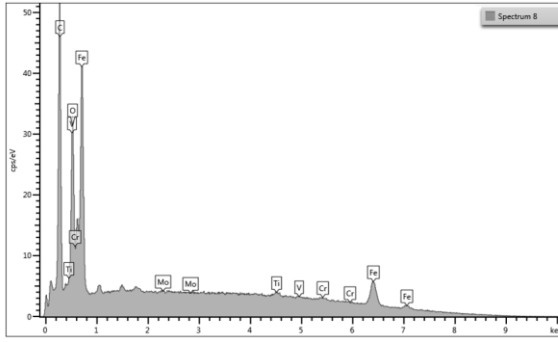


c)

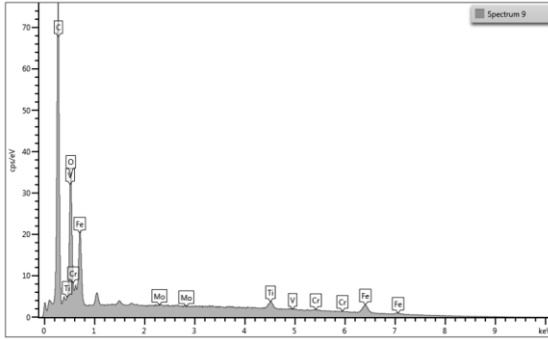
Şekil 8.14. 1056TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



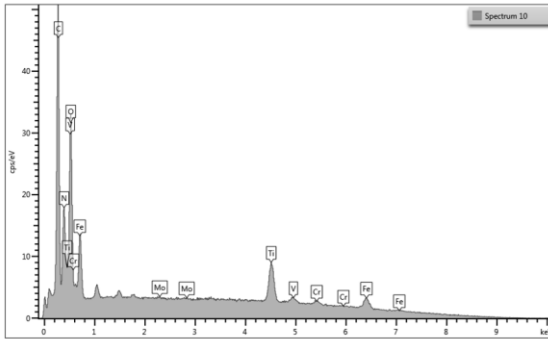
a)



Element	Spektrum 8
O	5.58
Ti	1.04
V	0.00
Cr	2.49
Fe	90.00
Mo	0.89
Toplam	100.00



Element	Spektrum 9
C	50.78
O	17.86
Ti	4.68
V	0.00
Cr	1.05
Fe	25.19
Mo	0.45
Toplam	100.00



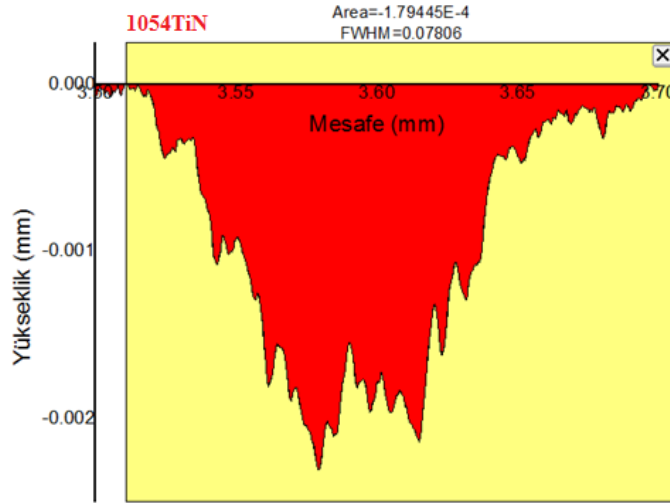
Element	Spektrum 10
C	33.95
N	4.28
O	19.32
Ti	17.62
V	0.29
Cr	2.83
Fe	21.44
Mo	0.25
Toplam	100.00

b)

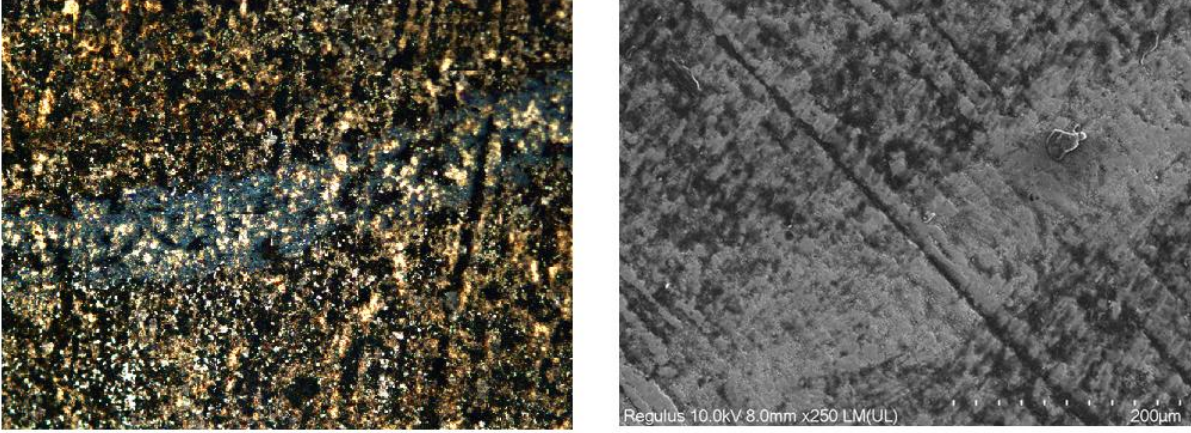
Şekil 8.15. 1056TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

1056TiN numunesinden sonra en düşük aşınma kaybı $1,85 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve en düşük sürtünme katsayısı 0,15 olarak 1054TiN numunesinde ölçülmüştür (Şekil 8.13). 1050°C’de 4 saat süreyle TiN kaplanmış 1054TiN numunesinin aşınma deneyi sonrası aşınma profili, aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları Şekil 8.16’da gösterilmiştir. Bu aşınma izinin de oldukça sığ olduğu anlaşılmaktadır.

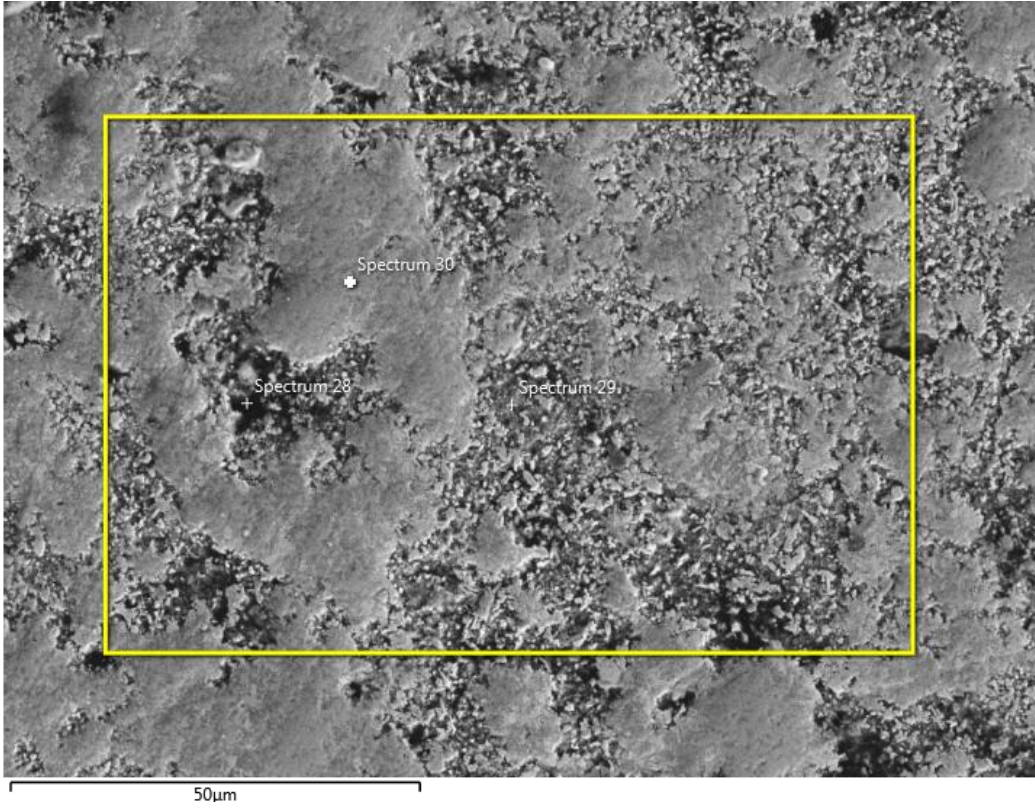
1054TiN numunesinde de 1056TiN numunesine benzer şekilde Şekil 8.16’daki optik ve SEM fotoğraflarında abrazif aşınma izlerin rastlanmamıştır. Ayrıca Şekil 8.17 EDS analizleri incelendiğinde ara yüzeyde hareketli üçüncü cisim ve partiküller görülmemektedir. Yine Şekil 8.17’deki EDS analizleri incelendiğinde yüzeyde Ti içerikli tribo oksitlerin bulunduğu görülmektedir. TiN kaplamanın kararlı yapısı ile birleştiğinde bütün bunlar aşınma oranının düşük çıkmasını desteklemektedir.

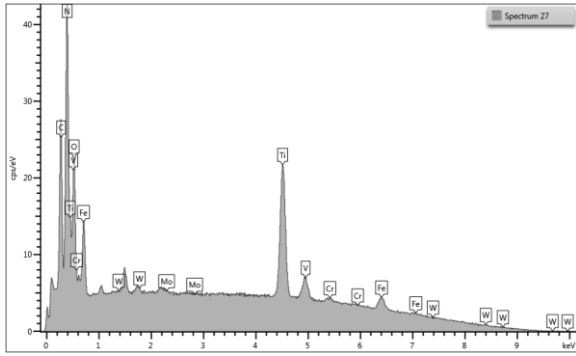


a)

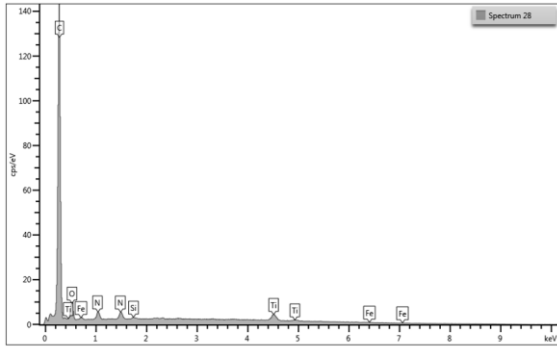
**b)****c)**

Şekil 8.16. 1054TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili

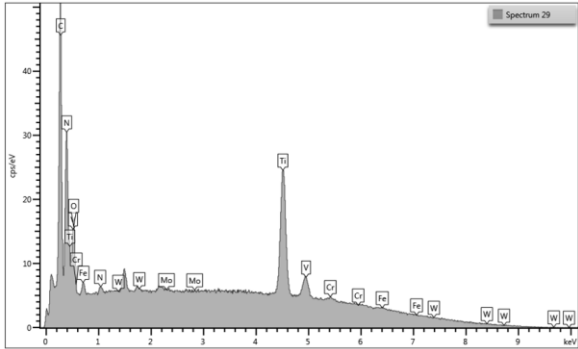
**a)**



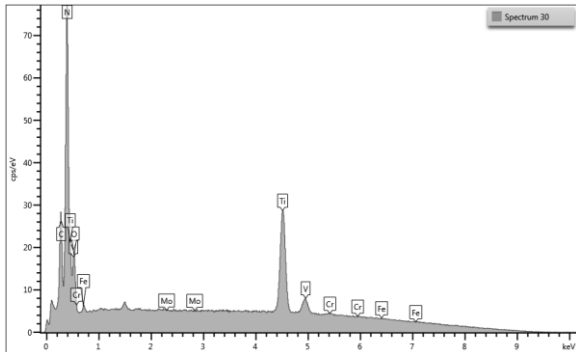
Element	Spektrum 27
C	14.63
N	9.03
O	14.38
Ti	40.83
V	2.20
Cr	1.58
Fe	17.36
Mo	0.00
W	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 28
C	79.29
O	7.13
N	2.59
Si	0.28
Ti	9.13
Fe	1.57
Toplam	100.00



Element	Spektrum 29
C	26.00
N	8.96
O	10.76
Ti	48.10
V	3.10
Cr	1.69
Fe	2.40
Mo	0.00
W	0.00
Toplam	100.00

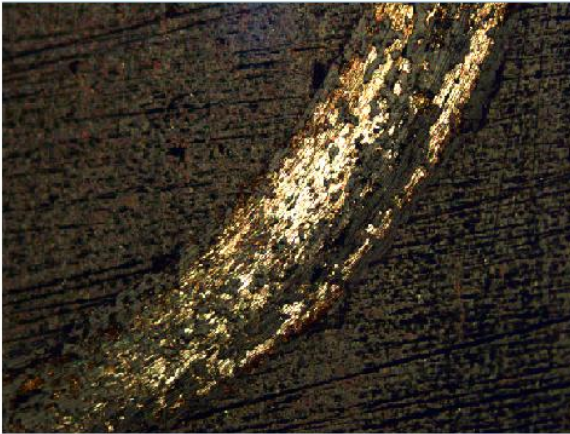


Element	Spektrum 30
C	11.84
N	16.39
O	13.63
Ti	54.97
V	1.71
Cr	1.25
Fe	0.12
Mo	0.09
Toplam	100.00

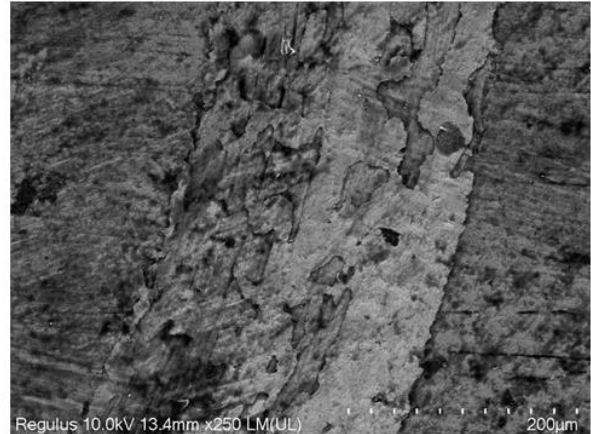
b)

Şekil 8.17. 1054TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

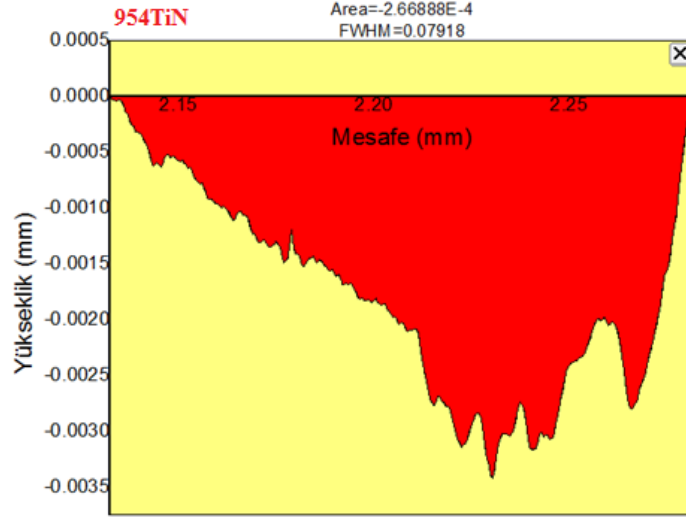
Şekil 8.13 incelendiğinde bütün deney numuneleri arasında işlemsiz numuneden sonra en yüksek aşınma ve sürtünme katsayısının sırasıyla 952TiN ve 954TiN numunelerinde ölçüldüğü görülmektedir. 950°C'de 4 saat süreyle TiN kaplanmış 954TiN numunesinin aşınma deney sonrası aşınma profili, aşınma izinin optik ve SEM fotoğrafları Şekil 8.18'de gösterilmiştir. Şekil 8.18b incelendiğinde ortaya çıkan yüksek aşınma oranını destekler şekilde geniş bir aşınma bölgesi görülmektedir. Bu bölgenin Şekil 8.19'da EDS fotoğrafı ve analizleri incelendiğinde spektrum 20 noktasında yüzeyde geniş bir oksit tabakası oluştuğu görülmektedir. Bu tabakanın artan aşınma mesafelerinde tekrarlı yüklerin etkisi ile kırılarak dökülmesi sonucunda aşınma oranı oldukça şiddetlenmiştir. Bu durum aşınma oranının $8,38 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ile en yüksek değerlerde çıkmasını desteklemektedir. Aynı EDS analizinde Şekil 8.16 spektrum 22 noktası incelendiğinde aşınma sırasında oluşan alt yüzey görülmektedir. Spektrum 22 noktasında Fe elementinin artışı ve W miktarının spektrum 20 noktasına göre düşük olması üst kısımda bu tabaka oluşumunu göstermektedir. Nispeten düşük sıcaklıkta 4 saat sürede işlem gören bu numunede oluşan kaplamanın alt tabakasının bu yüklere yeterli destek veremediği görülmüştür.



a)

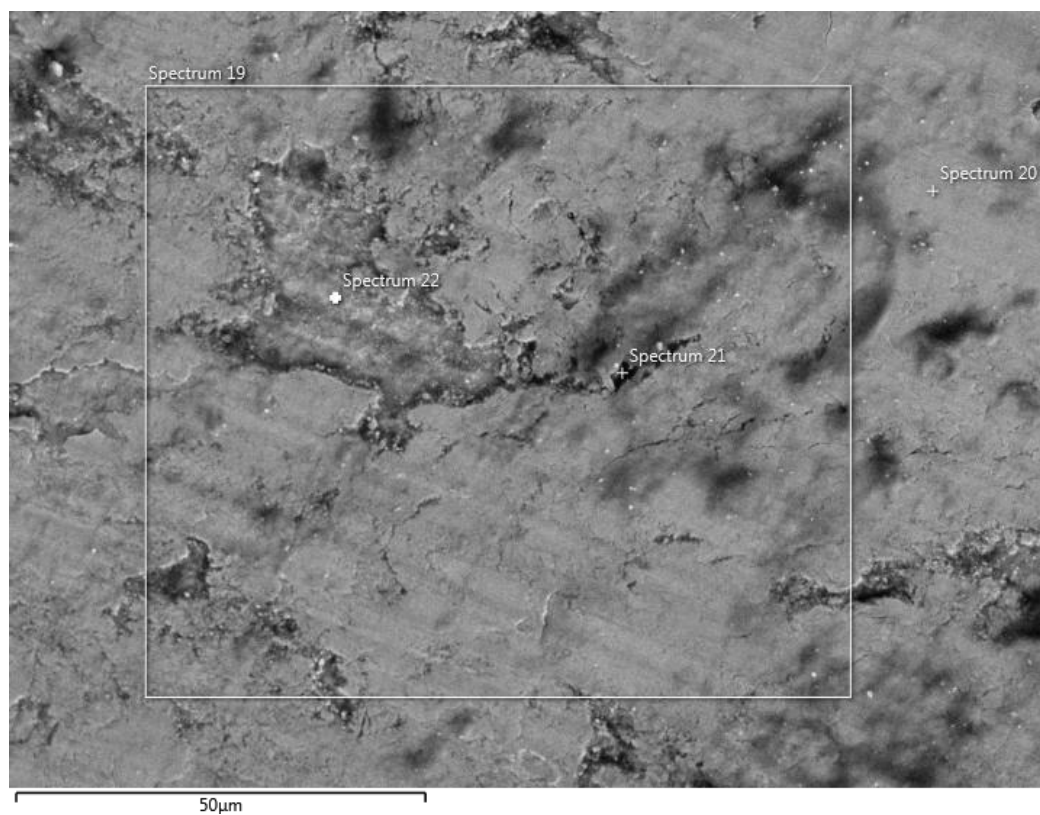


b)

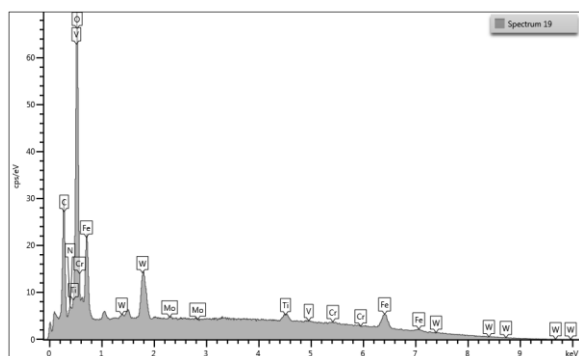


c)

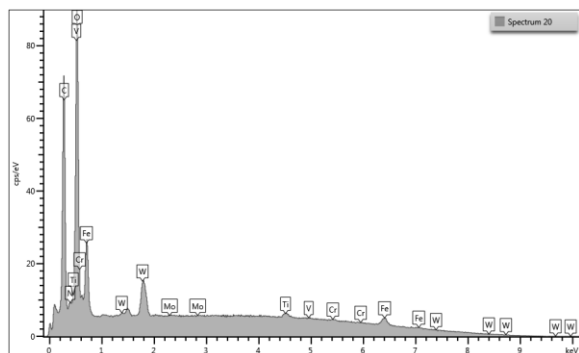
Şekil 8.18. 954TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



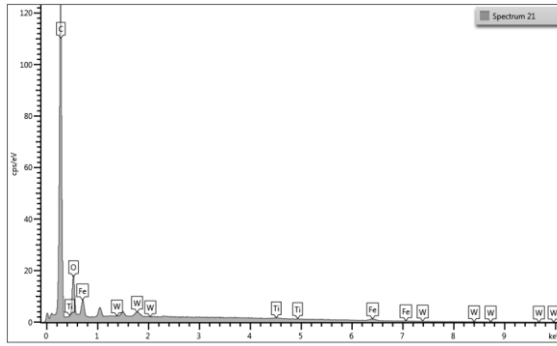
a)



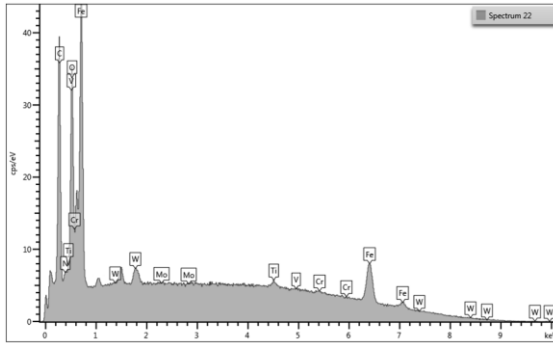
Element	Spektrum 19
C	21.66
N	0.00
O	24.72
Ti	3.82
V	0.30
Cr	1.02
Fe	34.78
Mo	0.52
W	13.18
Toplam	100.00



Element	Spektrum 20
C	37.36
N	0.00
O	29.08
Ti	2.35
V	0.00
Cr	1.29
Fe	19.28
Mo	0.15
W	10.50
Toplam	100.00



Element	Spektrum 21
C	73.39
O	12.53
Ti	0.79
Fe	10.11
W	2.18
Toplam	100.00

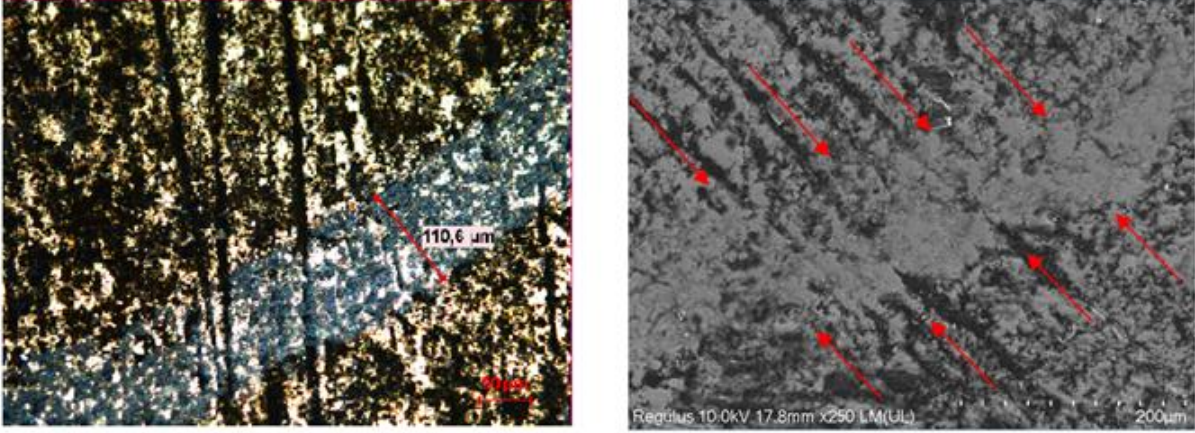


Element	Spektrum 22
C	27.56
N	0.00
O	10.35
Ti	1.58
V	0.21
Cr	0.86
Fe	56.77
Mo	0.15
W	2.52
Toplam	100.00

b)

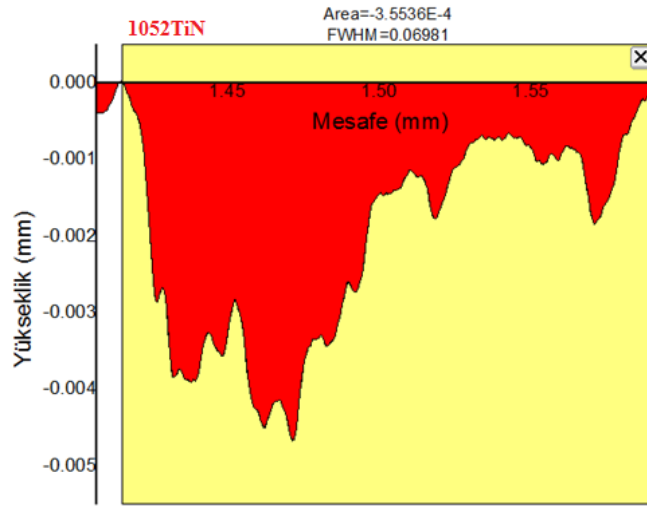
Şekil 8.19. 954TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

1050°C’de 2 saat süreyle TiN kaplanmış 1052TiN numunesinin aşınma deneyi sonrası aşınma profili, aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları Şekil 8.20’de gösterilmiştir. Şekil 8.20c aşınma profilinden 1052TiN nolu numunenin aşınma derinliğinin yer yer ana malzemeye kadar ulaştığı görülmektedir. EDS analizi incelendiğinde Şekil 8.21’de gösterilen spektrum 24 ve 26 noktalarında Ti ve oksit içerikli bir aşınma tabakası oluştuğu görülmektedir. Bu tabaka 950°C ve 4 saat daha uzun süre işlem gören numuneye göre daha kararlı yapıdadır. 954TiN numunesine benzer şekilde bu aşınma sırasında da oluşan oksit içerikli aşınma tabakasından partiküllerin ayrıldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak kısmen abrazif etkiler de görülmektedir. Bu abrazif aşınma çizgilerine dayanarak aşınmaya karşı direncin kısmen arttığı söylenebilir. Ayrıca 0,48 olarak ölçülen ortalama sürtünme katsayısının ara yüzeyde hareket halinde olan koparak ayrılan bu partiküller nedeni ile olduğu düşünülmektedir.



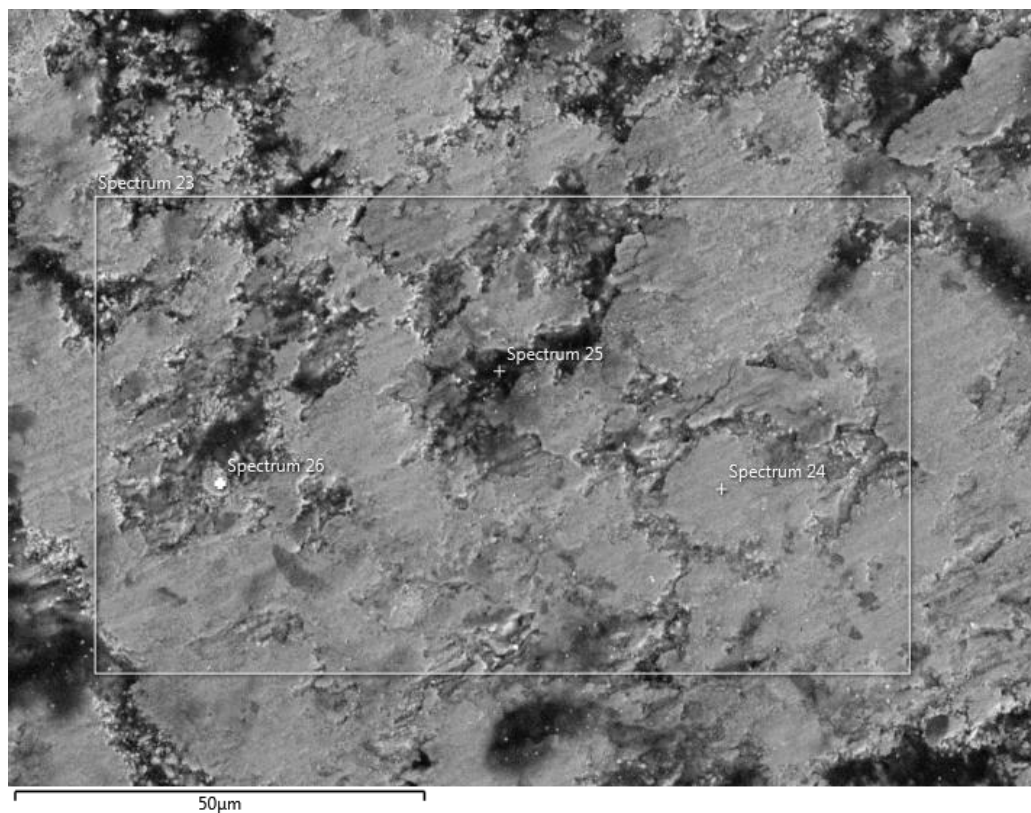
a)

b)

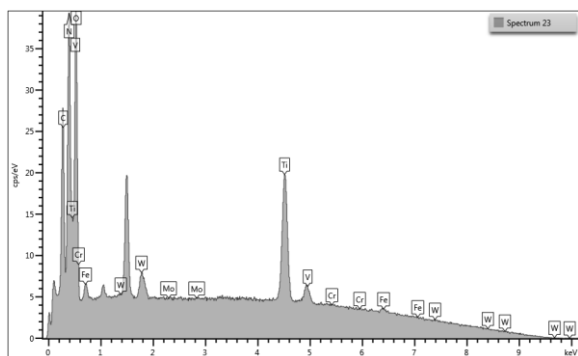


c)

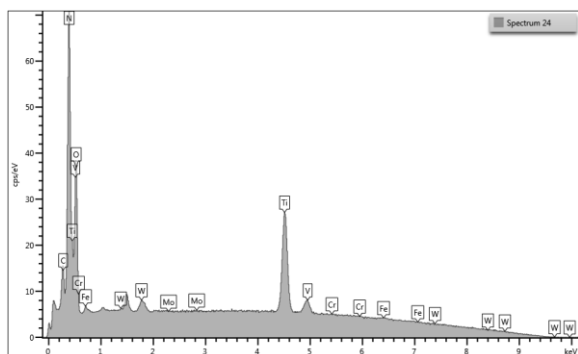
Şekil 8.20. 1052TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



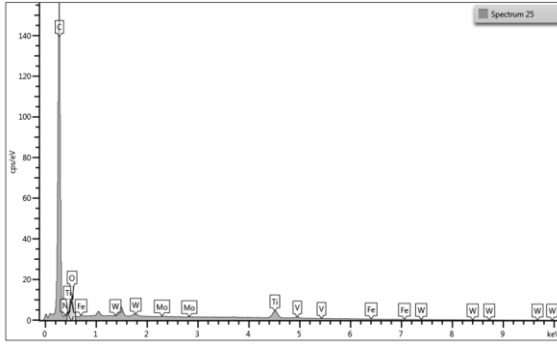
a)



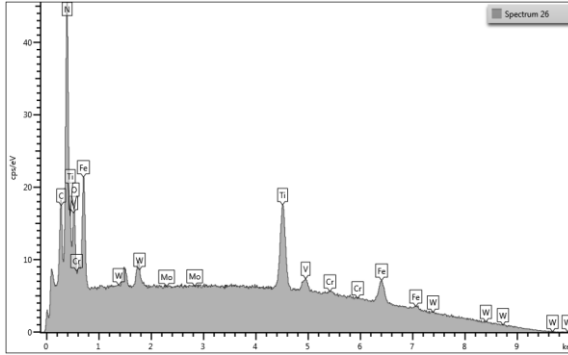
Element	Spektrum 23
C	14.70
N	8.79
O	27.21
Ti	40.06
V	0.92
Cr	0.10
Fe	4.87
Mo	0.00
W	3.35
Toplam	100.00



Element	Spektrum 24
C	5.03
N	12.74
O	26.06
Ti	50.27
V	0.55
Cr	0.13
Fe	2.80
Mo	0.04
W	2.39
Toplam	100.00



Element	Spektrum 25
C	78.35
N	0.80
O	8.24
Ti	10.96
V	0.31
Fe	0.24
Mo	0.24
W	0.86
Toplam	100.00

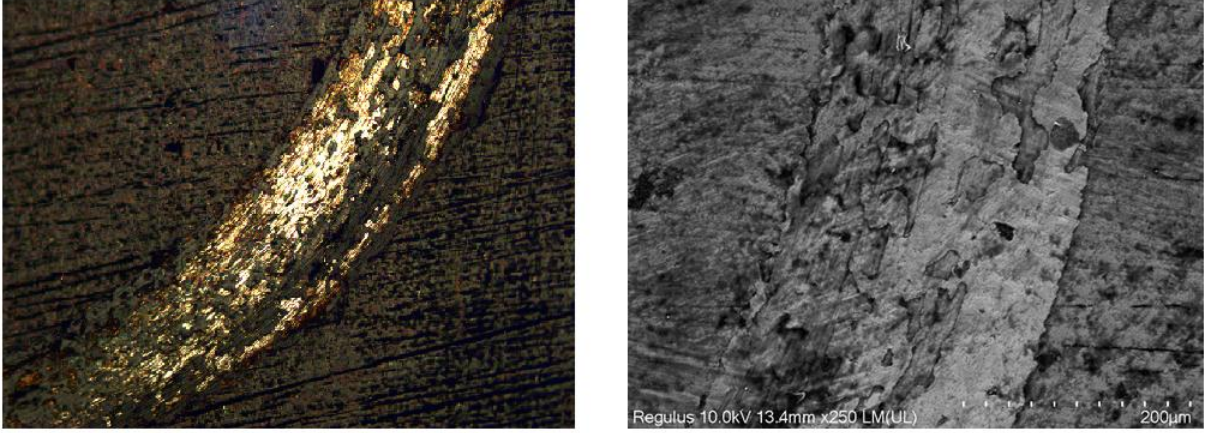


Element	Spektrum 26
C	9.52
N	9.94
O	9.49
Ti	29.98
V	1.18
Cr	1.68
Fe	36.49
Mo	0.28
W	1.44
Toplam	100.00

b)

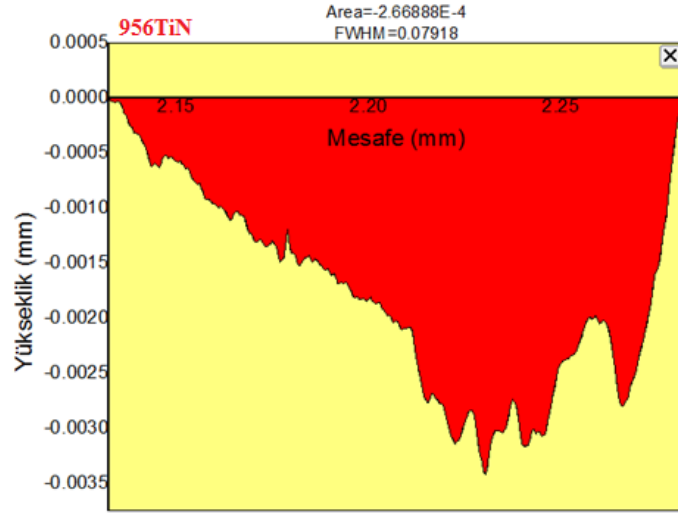
Şekil 8.21. 1052TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

950°C’de 6 saat süreyle TiN kaplanmış 956TiN numunesinin aşınma deney sonrası aşınma profili, aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları Şekil 8.22’de gösterilmiştir. Aşınma izinin profilinden aşınmanın bu numunede de ana malzemeye ulaştığı görülmüştür. Şekil 8.22 aşınma izi optik ve SEM fotoları incelendiğinde 1052TiN numunesine benzer şekilde numune yüzeyinden tabaka kopmaları ve ayrıca belirgin abrazif aşınma izleri görülmektedir. Şekil 8.23’de EDS analizleri spektrum 15 noktasında TiN yapı ve W içeriğine rastlanıldığı görülmektedir. Sert TiN tabakanın WC küreye karşı direnç gösterdiği buradan da anlaşılmaktadır. Sürtünme katsayısının 0,47 olarak ölçüldüğü bu numunede kopan partiküllerin 1052TiN numunesinde olduğu gibi ara yüzeyde aşınmayı şiddetlendirdiği düşünülmektedir.



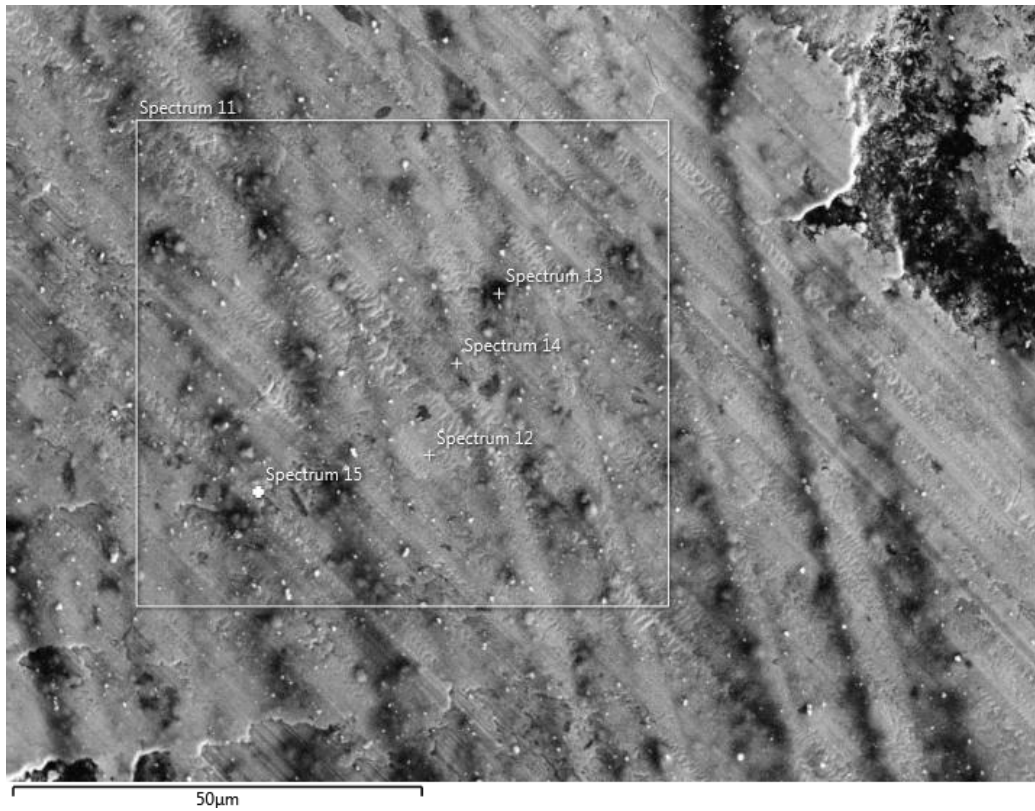
a)

b)

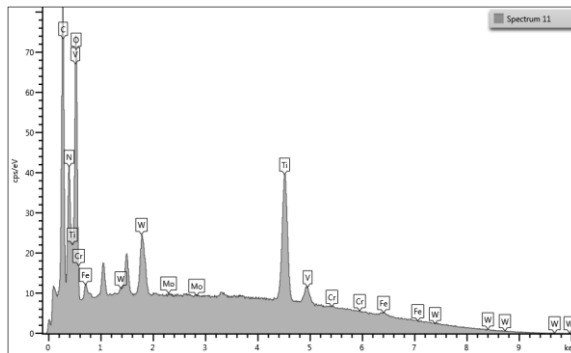


c)

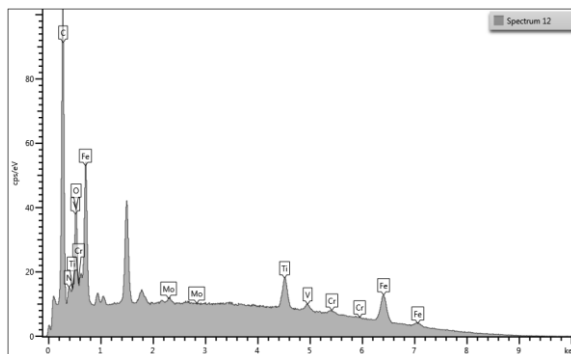
Şekil 8.22. 956TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



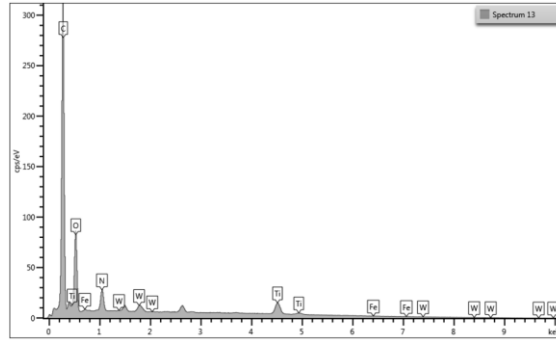
a)



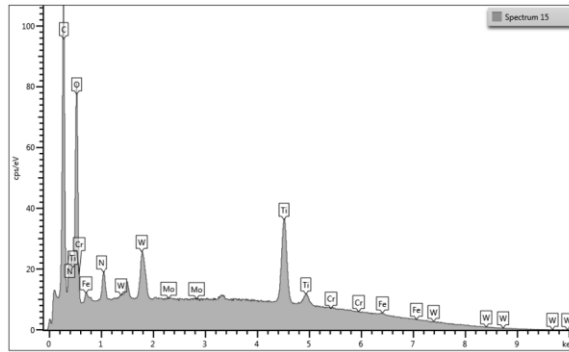
Element	Spektrum 11
C	22.37
N	3.48
O	23.07
Ti	37.92
V	0.55
Cr	0.69
Fe	3.49
Mo	0.22
W	8.21
Toplam	100.00



Element	Spektrum 12
C	33.68
N	0.00
O	8.04
Ti	10.62
V	1.40
Cr	1.77
Fe	43.57
Mo	0.92
W	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 13
C	61.20
O	20.61
N	2.82
Ti	12.15
Fe	0.26
W	2.96
Toplam	100.00



Element	Spektrum 15
C	29.33
N	1.95
O	23.61
Ti	33.53
Cr	0.45
Fe	2.36
Mo	0.08
W	8.69
Toplam	100.00

b)

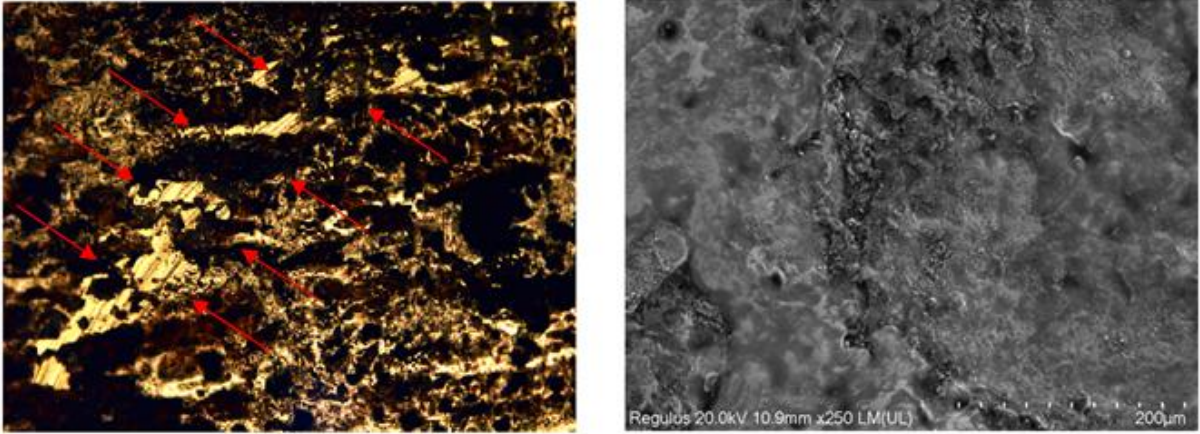
Şekil 8.23. 956TiN nolu numunenin aşınma bölgesine ait a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

8.4.2. NbN Kaplanan numunelerin adhesiv aşınma sonuçları

Tez çalışmasında farklı sıcaklık ve süreler uygulanarak plazma nitrasyon sonrası TRD yöntemi ile üretilen 6 adet NbN kaplanmış tabakanın aşınma oranları $3,21 - 1,85 \times 10^{-6}$ mm³/Nm arasında çıkmıştır. Bu değerler incelendiğinde aşınma oranlarının birbirine yakın olduğu söylenebilir. Ayrıca 0,22 ile 0,41 arasında sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir (Şekil 8.13).

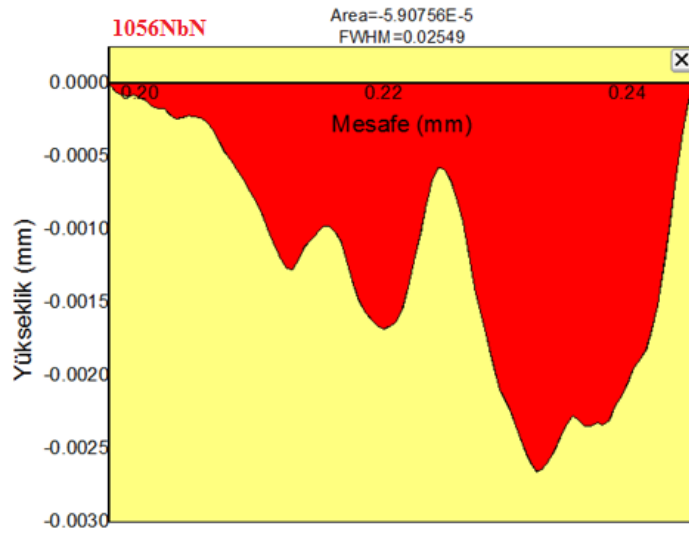
Bu numune grubunda 1056NbN numunesi $1,85 \times 10^{-6}$ mm³/Nm aşınma oranı ile tüm numuneler arasında en düşük üçüncü, NbN kaplanan numuneler arasında ise aşınma direnci açısından en iyi durumdadır. Şekil 8.24c aşınma izinin profili incelendiğinde aşınma sonrasında dalgalı derinlikte bir aşınma bölgesi olduğu görülmektedir. Şekil 8.25b EDS analizleri incelendiğinde ara yüzeyde hareketli üçüncü cisim ve partiküller görülmemektedir. Şekil 8.24'deki optik ve SEM fotoğraflarında yüzeyde aşınma oranını artırıcı abrazif etkiler

de görülmemektedir. Bütün bunlarla birlikte aşınma sırasında oluşan dalgalı yapının temas alanını azaltarak sürtünme katsayısının düşük çıkmasında olumlu etki yaptığı düşünülmektedir.



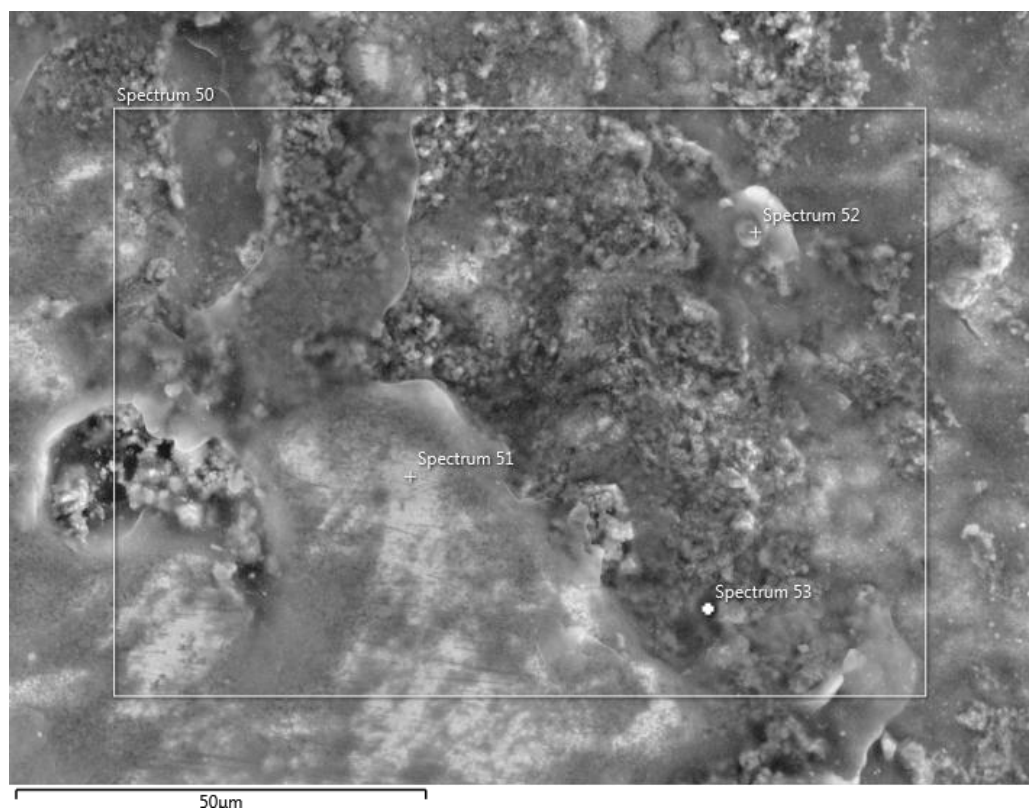
a)

b)

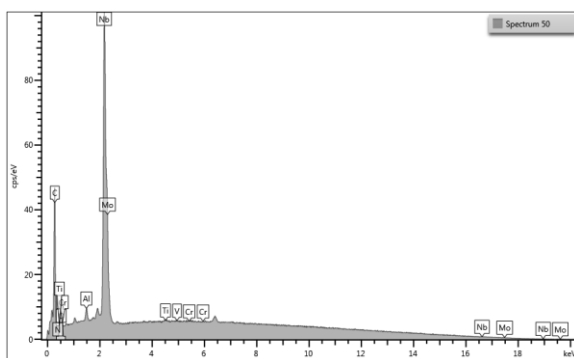


c)

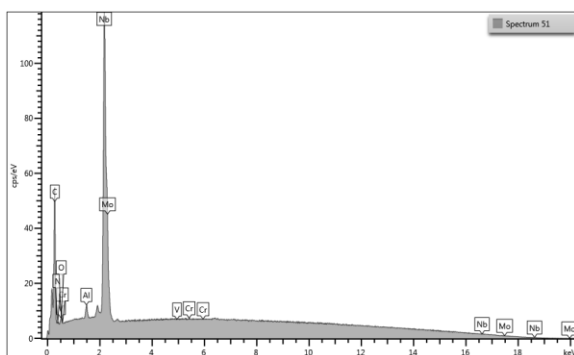
Şekil 8.24. 1056NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



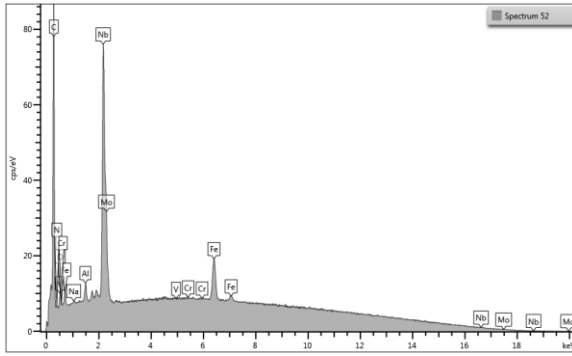
a)



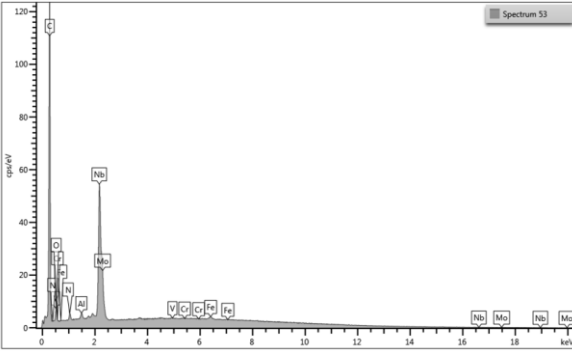
Element	Spektrum 50
C	60.44
N	0.00
O	8.84
Al	0.50
Ti	0.18
V	0.02
Cr	0.01
Nb	30.01
Mo	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 51
C	63.68
N	2.14
O	1.81
Al	0.54
V	0.01
Cr	0.04
Nb	31.77
Mo	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 52
C	70.58
N	0.87
O	3.14
Na	0.11
Al	0.51
V	0.01
Cr	0.02
Fe	6.43
Nb	18.33
Mo	0.00
Toplam	100.00

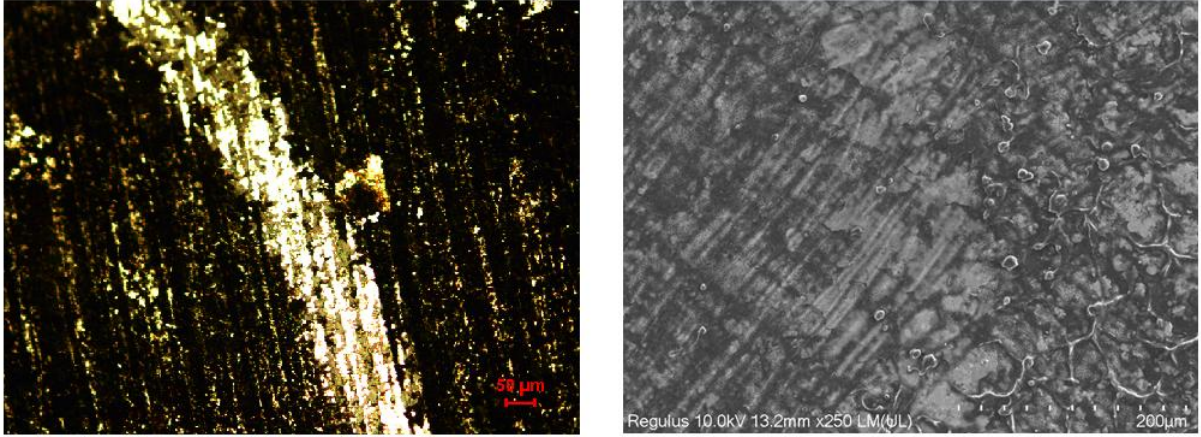


Element	Spektrum 53
C	75.25
N	0.87
O	3.14
Al	0.51
V	0.01
Cr	0.02
Fe	17.33
Nb	2.87
Mo	0.00
Toplam	100.00

b)

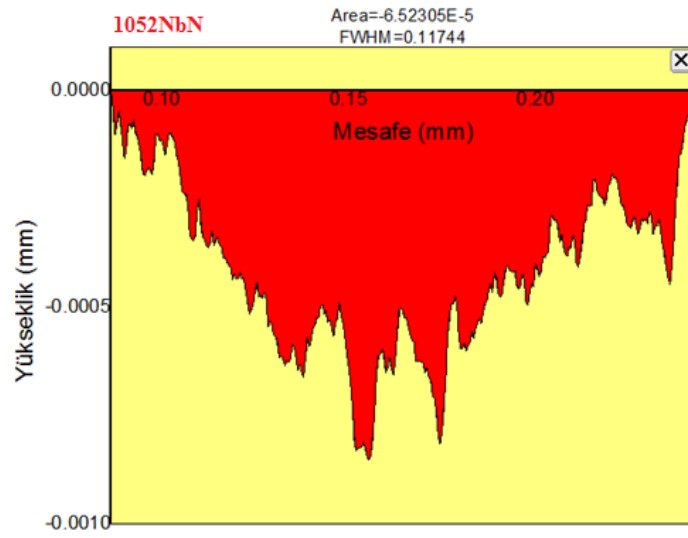
Şekil 8.25. 1056NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

1052NbN numunesi aşınma oranı bakımında $2,05 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ değeri ile yaklaşık olarak 1056NbN ile aynı değeri gösterirken, sürtünme katsayısında ise kısmen artış yaşanmasıyla 0,35 katsayısı ile daha büyük değere sahiptir. Bu numunenin Şekil 8.26'daki aşınma izi profili, aşınma izi optik ve SEM fotoğraflarından aşınma bölgesinin düzgün olarak geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. Sürtünme katsayısının 1056NbN numunesine göre yüksek çıkması ara bölgede aşınma sırasında oluşan ve yüzeyden ayrıldığı düşünülen NbN partiküllerinin hareketinin artışı ile gerçekleşmiştir. Şekil 8.27 EDS analizleri incelendiğinde bu durum belirgin şekilde görülmektedir.



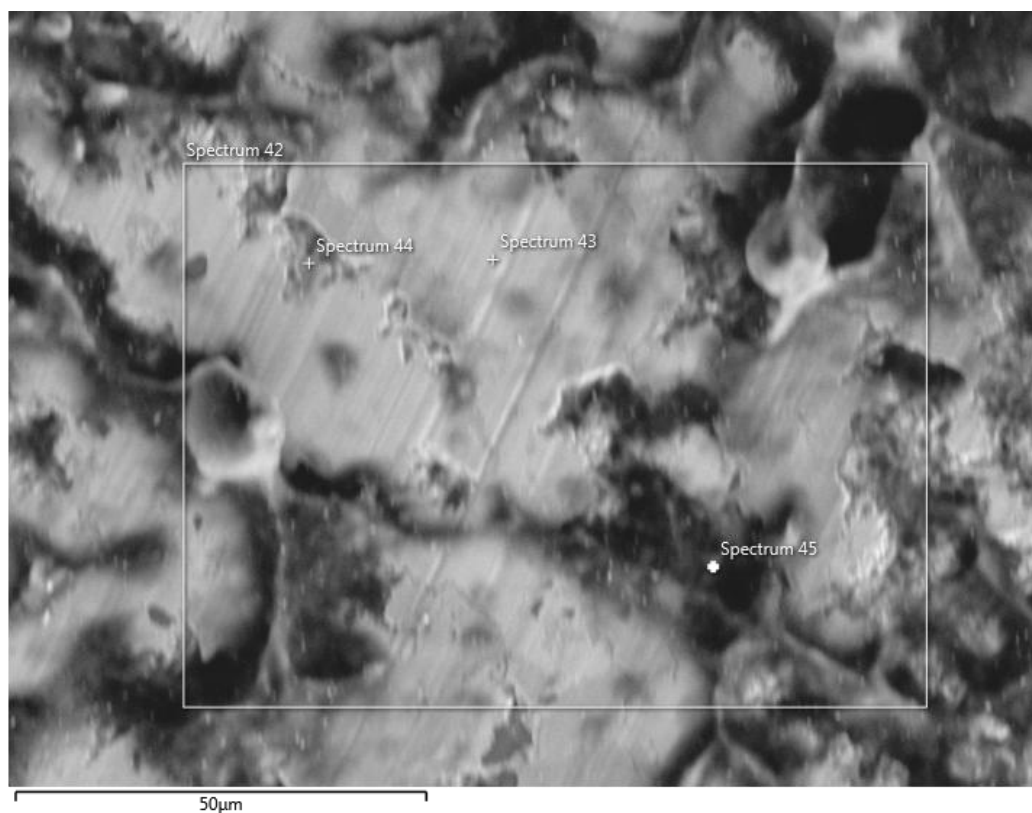
a)

b)

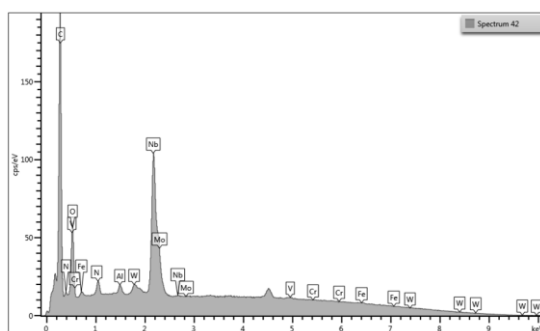


c)

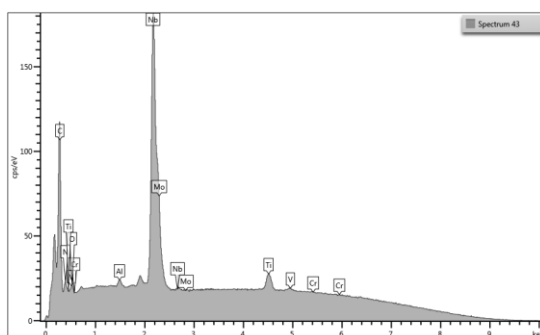
Şekil 8.26. 1052NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



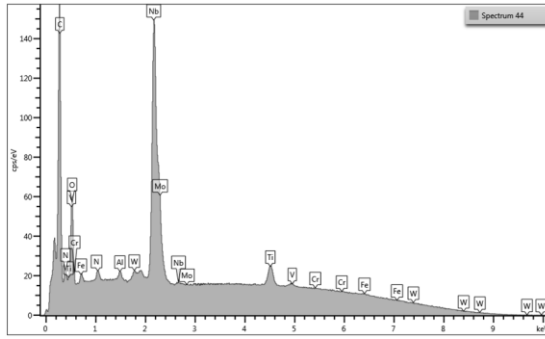
a)



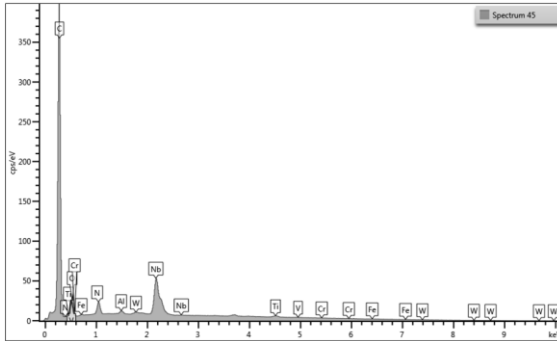
Element	Spektrum 42
C	54.27
N	2.27
O	8.46
Al	0.52
V	0.72
Cr	0.04
Fe	1.10
Nb	30.59
Mo	0.00
W	2.02
Toplam	100.00



Element	Spektrum 43
C	39.63
N	1.54
O	1.12
Al	0.34
Ti	6.58
V	0.25
Cr	0.06
Nb	50.48
Mo	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 44
C	43.33
N	0.99
O	7.89
Al	0.35
Ti	6.20
V	0.19
Cr	0.14
Fe	1.08
Nb	38.53
Mo	0.00
W	1.31
Toplam	100.00

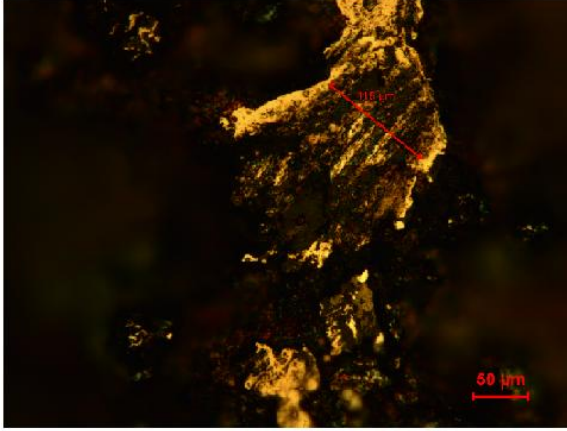


Element	Spektrum 45
C	75.98
N	1.27
O	4.46
Al	0.34
Ti	1.10
V	0.05
Cr	0.04
Fe	0.34
Nb	15.62
W	0.81
Toplam	100.00

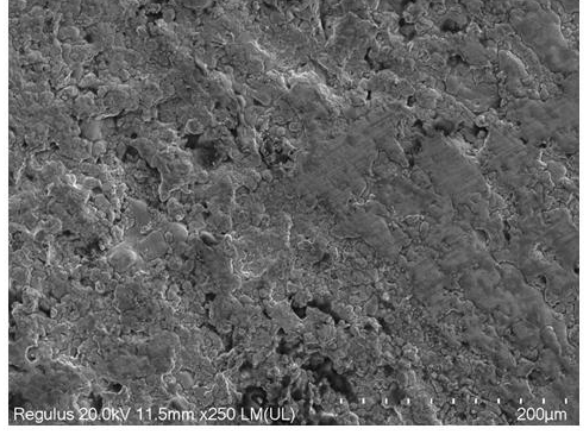
b)

Şekil 8.27. 1052NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

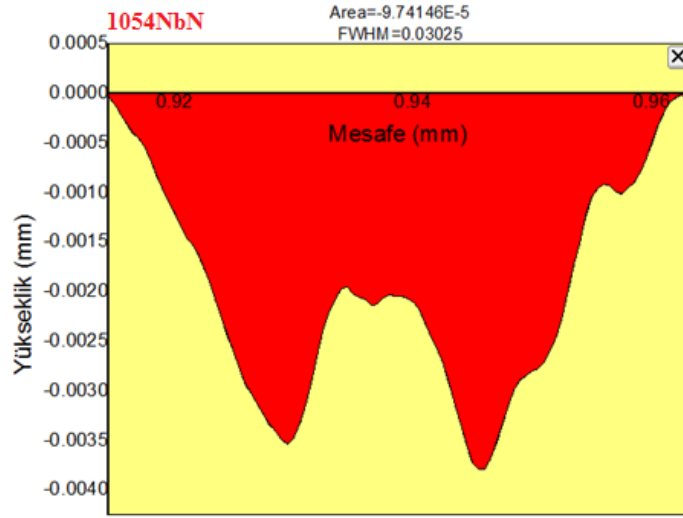
1054NbN numunesinde kaplama kalınlığı Çizelge 8.2’de 5,3 mikron olarak belirtilirken Şekil 8.28’de aşınma derinliğinin maksimum 3,5 mikron olarak görülmüştür. Sadece kaplama bölgesinde gerçekleşen aşınma sırasında yüzeyde oluşan çatlakların ilerlemesi ile yer yer kaplama tabakasının delaminasyonu şeklinde malzeme kaybı görülmektedir. Bu durum malzemedeki aşınma kayıplarının şiddetlenmesine sebep olmuştur. Ayrıca Şekil 8.28 ve Şekil 8.29 optik ve SEM fotoğraflarında yüzeyde görülen kısmi abrazyon izleri de aşınmanın bu mekanizma ile de arttığını göstermektedir.



a)

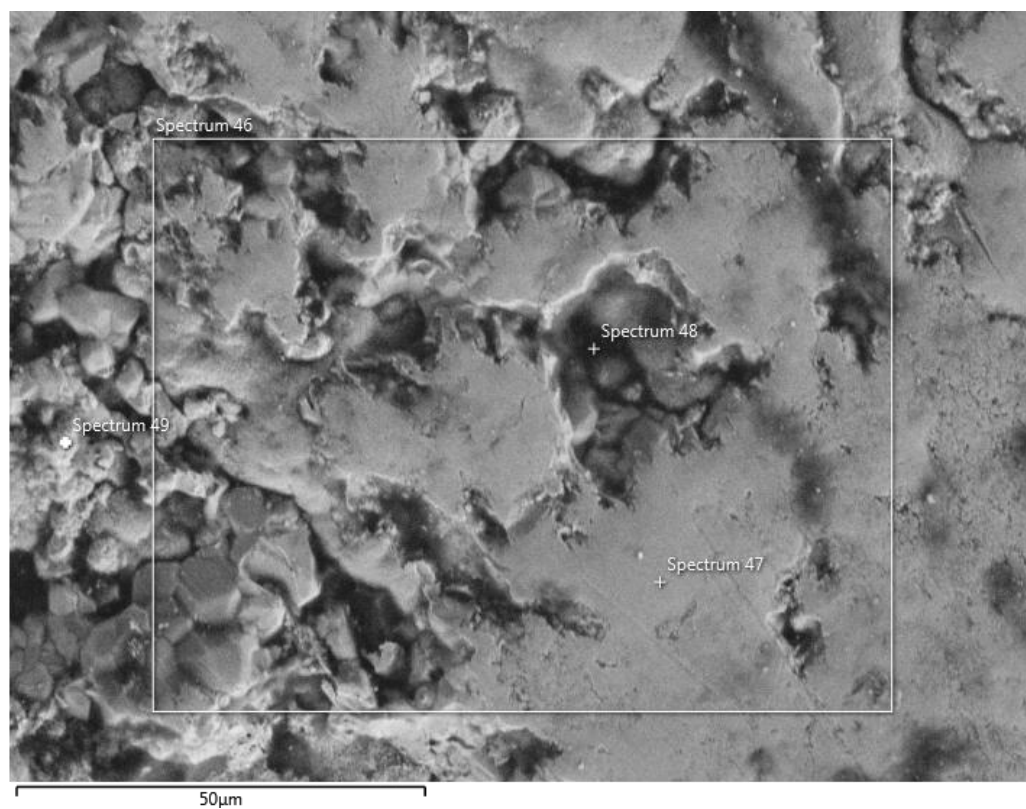


b)

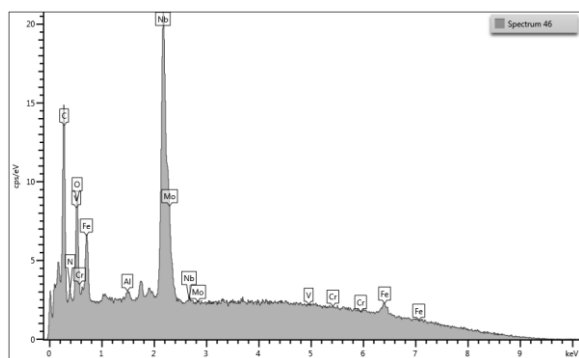


c)

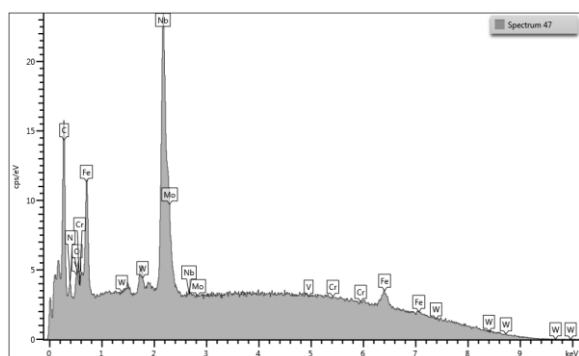
Şekil 8.28. 1054NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



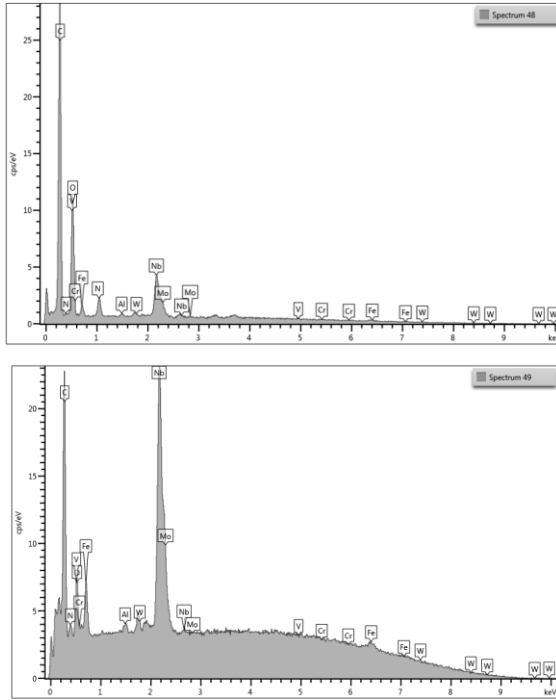
a)



Element	Spektrum 46
C	33.99
N	1.83
O	8.29
Al	0.36
V	0.00
Cr	0.50
Fe	13.36
Nb	41.67
Mo	0.00
Toplam	100.00



Element	Spektrum 47
C	32.74
N	1.98
O	2.45
V	0.00
Cr	0.00
Fe	19.85
Nb	41.94
Mo	0.00
W	1.05
Toplam	100.00



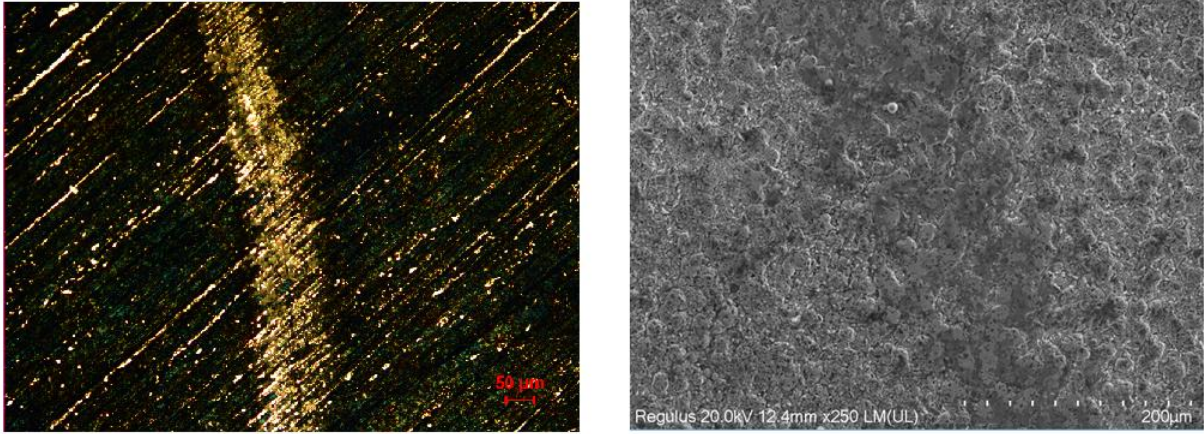
Element	Spektrum 48
C	60.56
N	2.53
O	18.13
Al	0.27
V	0.22
Cr	0.39
Fe	3.29
Nb	13.63
Mo	0.69
W	0.30
Toplam	100.00

Element	Spektrum 49
C	43.75
N	2.48
O	4.84
Al	0.39
V	0.07
Cr	0.00
Fe	7.46
Nb	40.33
Mo	0.00
W	0.68
Toplam	100.00

b)

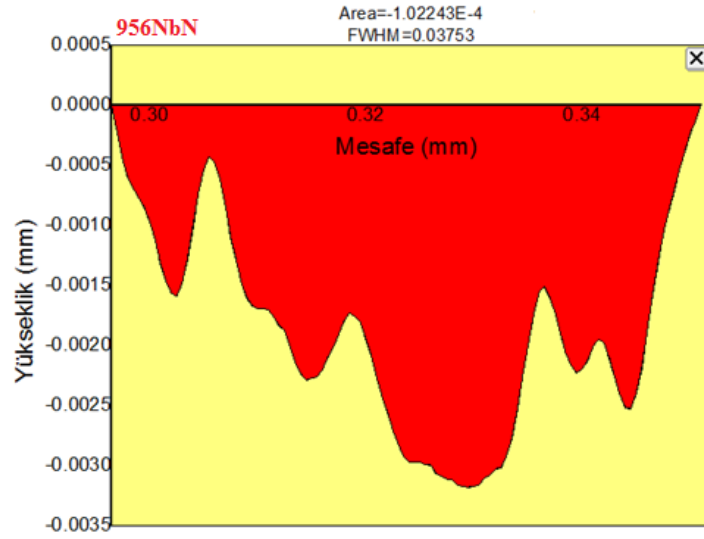
Şekil 8.29. 1054NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

950°C ve 6 saat TRD işlemi ile yüzeyinde NbN oluşturulan 956NbN numunesinde 1054NbN numunesine ile benzer şekilde yüzey delaminasyonu görülmektedir (Şekil 8.30). Bu numunede göreceli olarak daha kalın oluşan kaplama tabakasından ayrılan kısımların oranı da aynı miktarda artmaktadır. Bu durum kısmen malzeme kayıplarını şiddetlendirmektedir. NbN kaplanan numuneler içerisinde en yüksek malzeme kaybı $3,21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ile bu numunede oluşmuştur. 1054NbN numuneye göre düşük sıcaklıkta uzun süre kalması yüzeydeki termal gerilmelere etki etmektedir. Bu durum yüzeyde oluşan çatlakların 1054NbN numunesine göre daha fazla ilerlemesine ve kaplama tabakasının delaminasyonunun artmasına sebep olmuştur. Şekil 8.31 EDS analizleri incelendiğinde NbN yapı ve W içeriğine rastlanıldığı görülmektedir. NbN tabakanın WC küreye karşı direnç gösterirken kopan partiküllerin ara yüzeyde aşınmayı daha da şiddetlendirdiği düşünülmektedir.



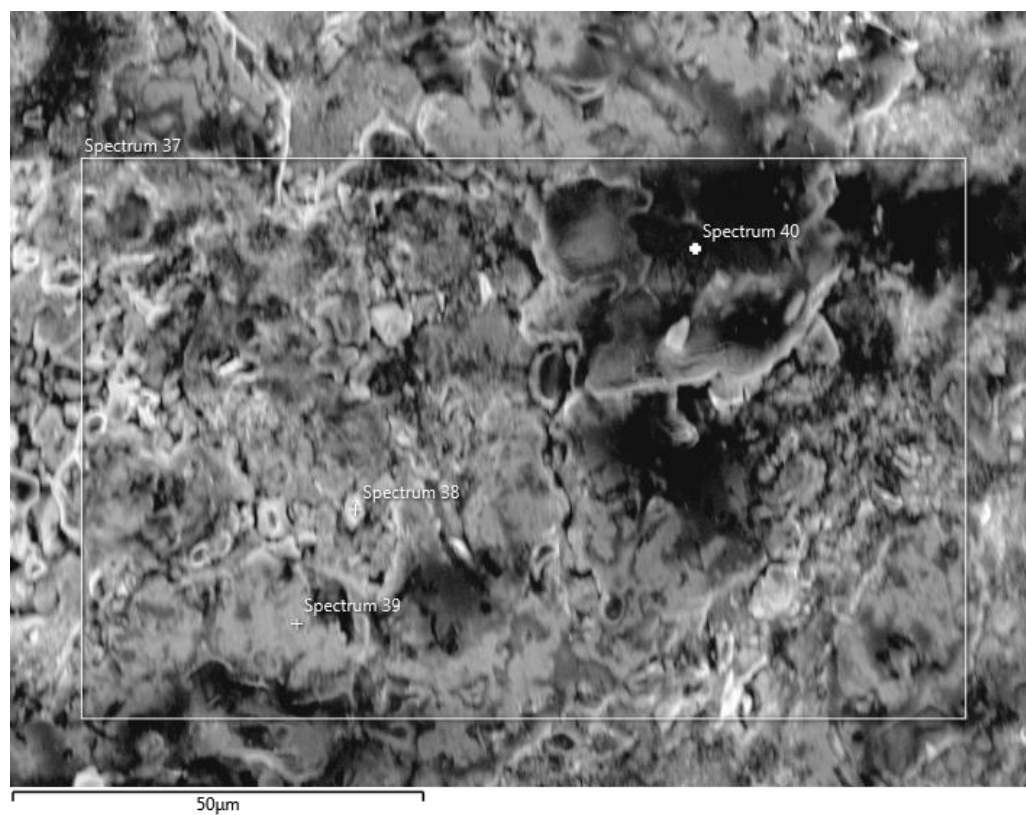
a)

b)

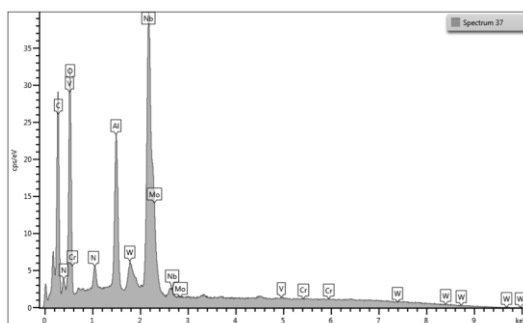


c)

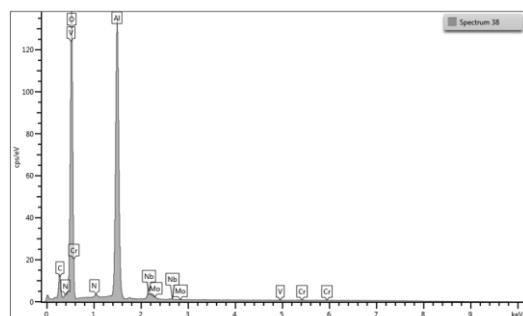
Şekil 8.30. 956NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



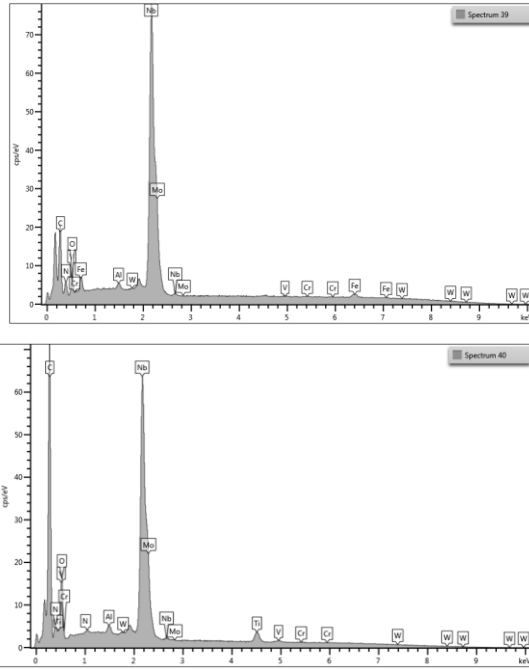
a)



Element	Spektrum 37
C	32.49
N	3.67
O	15.34
Al	5.70
V	0.13
Cr	0.00
Nb	38.85
Mo	0.10
W	3.70
Toplam	100.00



Element	Spektrum 38
C	15.38
N	1.33
O	41.25
Al	37.46
V	0.09
Cr	0.10
Nb	4.38
Mo	0.00
Toplam	100.00



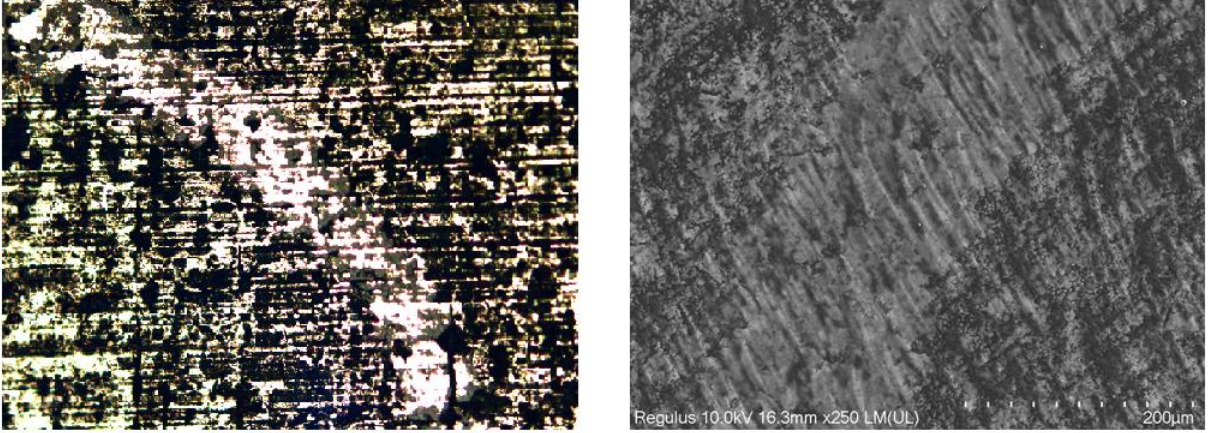
Element	Spektrum 39
C	23.85
N	4.19
O	1.91
Al	0.35
V	0.49
Cr	0.38
Fe	6.61
Nb	61.91
Mo	0.00
W	0.32
Toplam	100.00

Element	Spektrum 40
C	48.70
N	0.12
O	6.15
Al	0.34
Ti	3.33
V	0.12
Cr	0.24
Nb	40.64
Mo	0.00
W	0.38
Toplam	100.00

b)

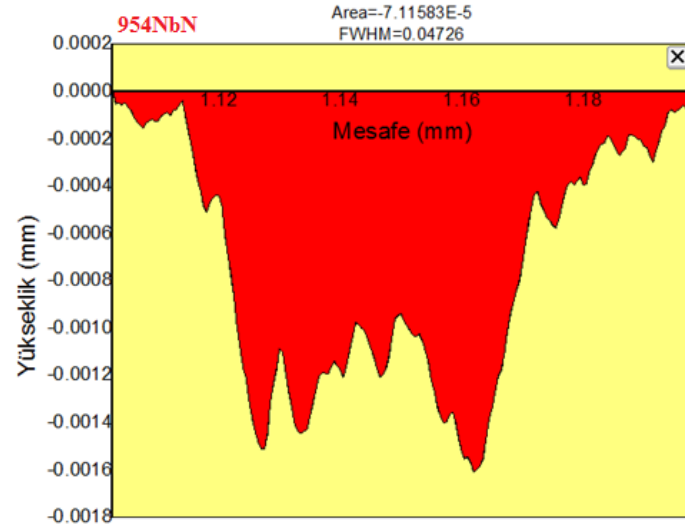
Şekil 8.31. 956NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

Şekil 8.13 incelendiğinde 954NbN numunesinin aşınma miktarının $2,23 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 952NbN numunesinin aşınma miktarının yaklaşık aynı değerlerde $2,35 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ölçüldüğü görülmektedir. Şekil 8.32 aşınma izi optik ve SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyde belirgin abrazif aşınma izleri görülmemektedir, ancak kaplamadan kopmalar şeklinde ayrılmalar da görülmektedir. Ayrıca Şekil 8.33 EDS analizlerinde karşı cisimden gelen W elementinin bulunması abrazif aşınma direncinin kısmen arttığını göstermektedir. Kopan partiküllerin ara yüzeydeki hareketi ortalama sürtünme katsayısının 0,38 çıkmasına dolayısıyla 1056NbN numunesine göre yaklaşık 1,5 kat artmasına neden olmuştur.



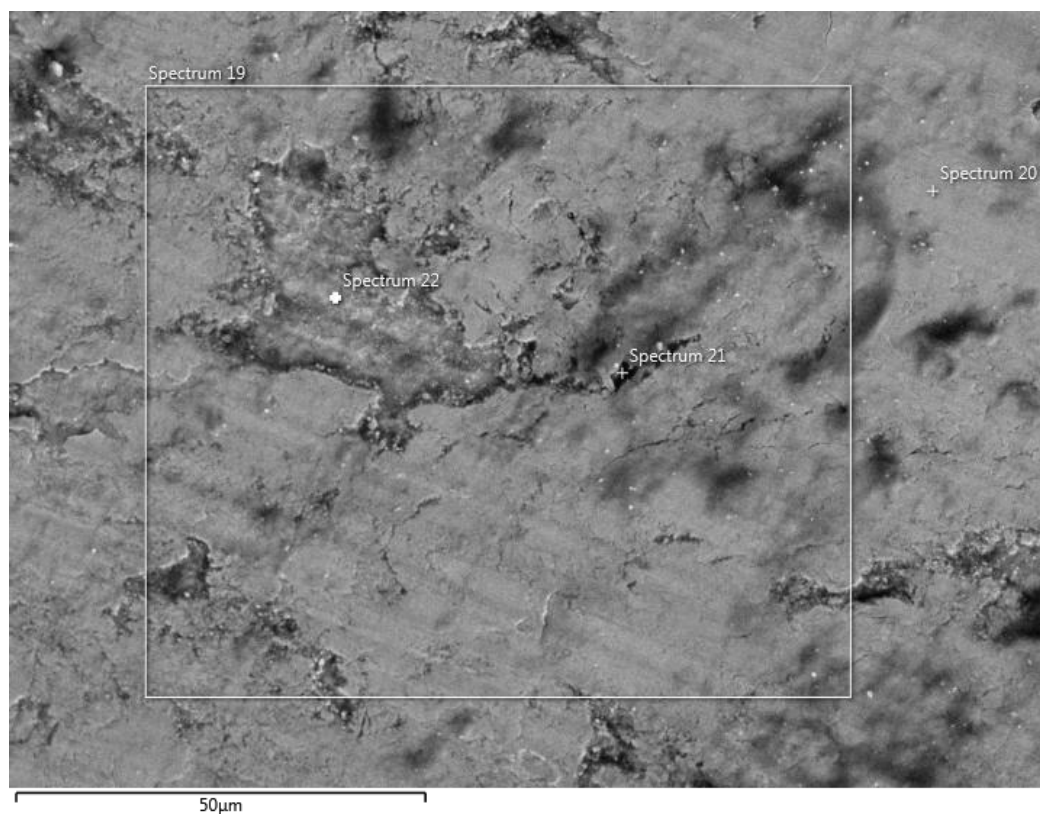
a)

b)

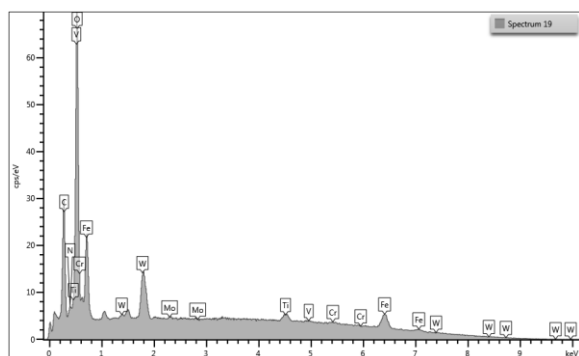


c)

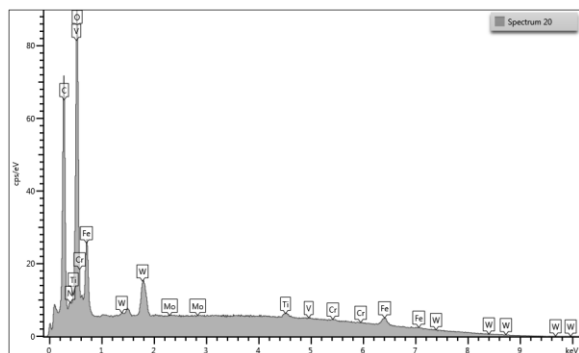
Şekil 8.32. 954NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



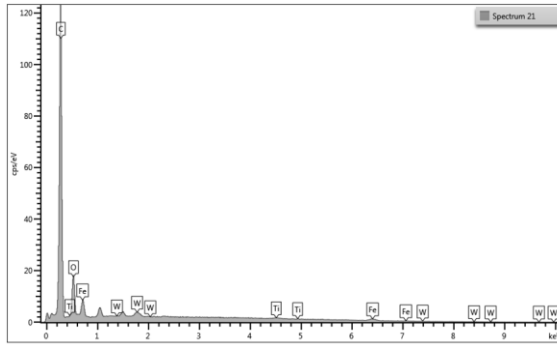
a)



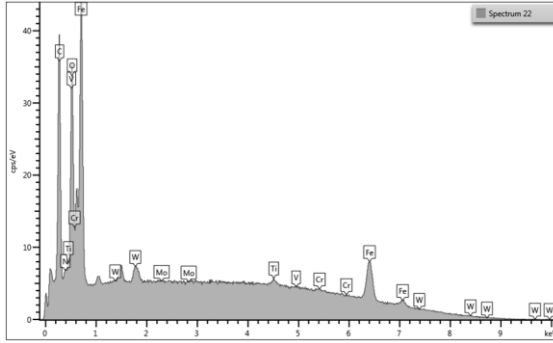
Element	Spektrum 19
C	21.66
N	0.00
O	24.72
Ti	3.82
V	0.30
Cr	1.02
Fe	34.78
Mo	0.52
W	13.18
Toplam	100.00



Element	Spektrum 20
C	37.36
N	0.00
O	29.08
Ti	2.35
V	0.00
Cr	1.29
Fe	19.28
Mo	0.15
W	10.50
Toplam	100.00



Element	Spektrum 21
C	73.39
O	12.53
Ti	0.79
Fe	10.11
W	2.18
Toplam	100.00



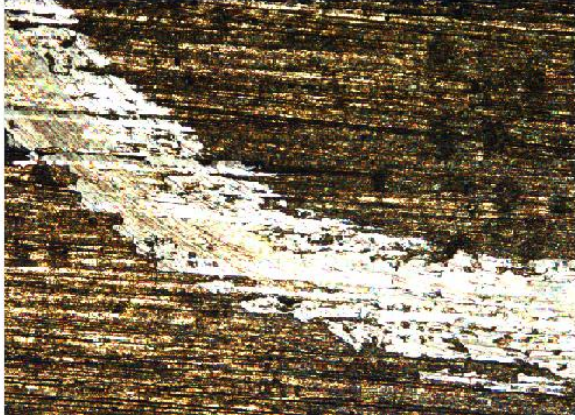
Element	Spektrum 22
C	27.56
N	0.00
O	10.35
Ti	1.58
V	0.21
Cr	0.86
Fe	56.77
Mo	0.15
W	2.52
Toplam	100.00

b)

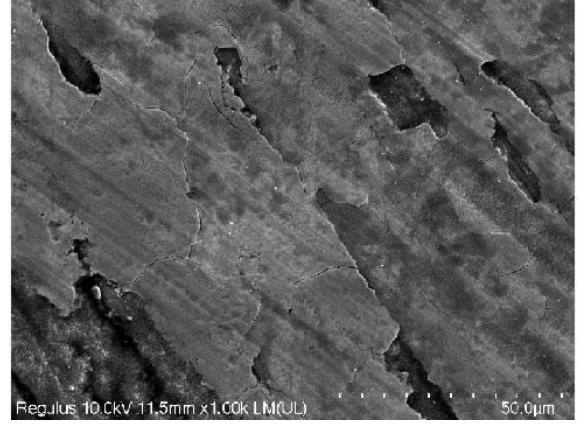
Şekil 8.33. 954NbN nolu numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

8.4.3. Plazma nitrülenmiş numunenin adhesiv aşınma sonuçları

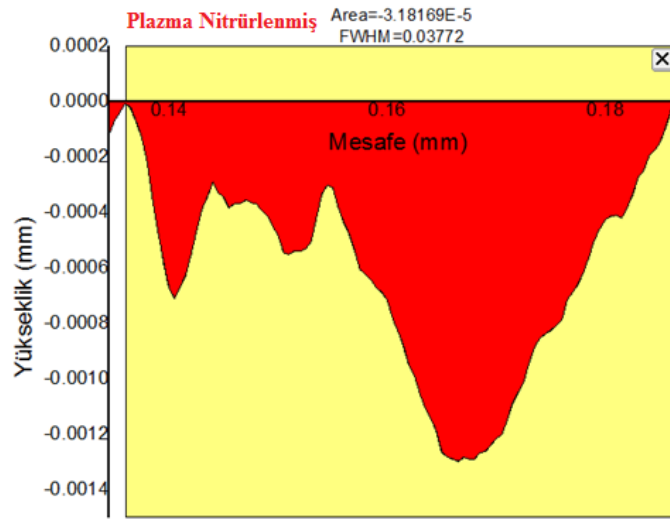
Plazma nitrasyon işlemi uygulanmış numunenin aşınma kaybı Şekil 8.13'de gösterildiği gibi $5,16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer işlem görmemiş altlık malzemeye göre yaklaşık %50 daha iyi bir aşınma direnci sağladığını göstermektedir. Nitrülenmiş numune özellikle kısmen düşük sıcaklık ve sürelerde işlem yapılarak TiN kaplanmış numunelere göre de daha düşük aşınma kaybı değerleri vermiştir. Nitrülenmiş numunenin aşınma yüzeyi incelendiğinde (Şekil 8.34) nitrür tabakasında sığ abrazif izler görülmektedir. Aşınma mesafesi arttıkça sade nitrür tabakasından kopma şeklinde aşınma kayıpları meydana gelmiştir. Bu durum TiN numunelere göre iyi sonuçlar vermesine neden olmuştur. Ayrıca yüzeyden kopan ve oksitlenen partiküllerin tekrar ara yüzeye dolması aşınma kayıplarını bir miktar azaltmıştır. Bu durum Şekil 8.35 EDS analizlerinde spektrum 55 ve spektrum 57'de görülmektedir.



a)

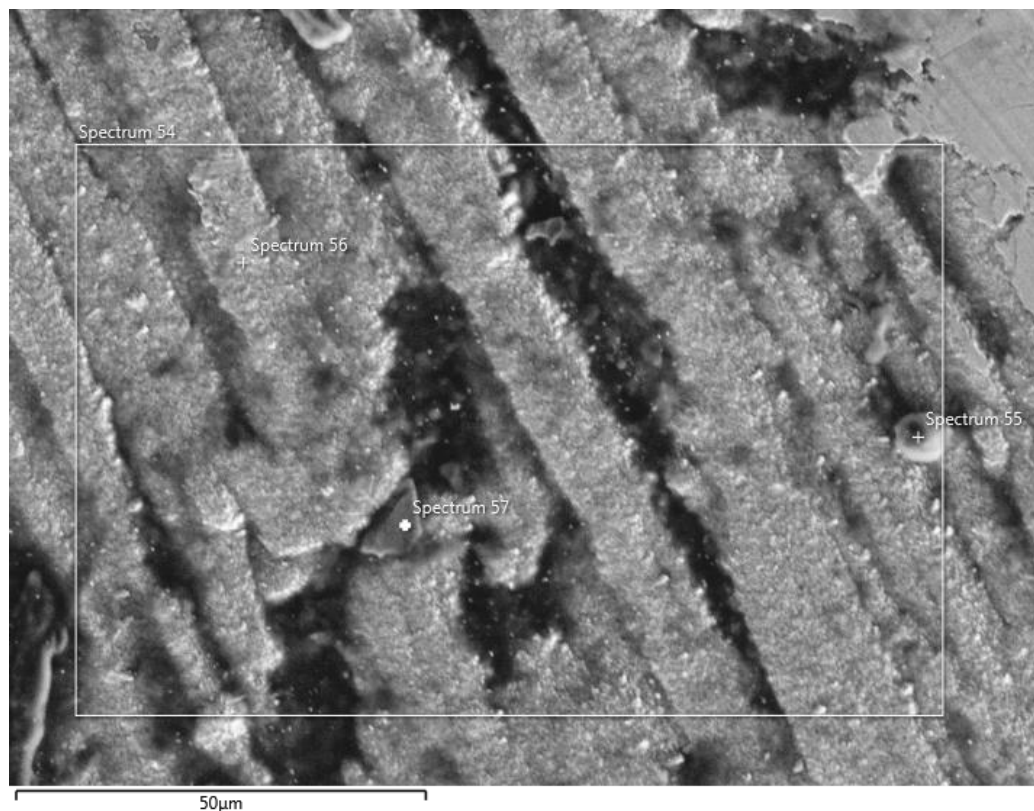


b)

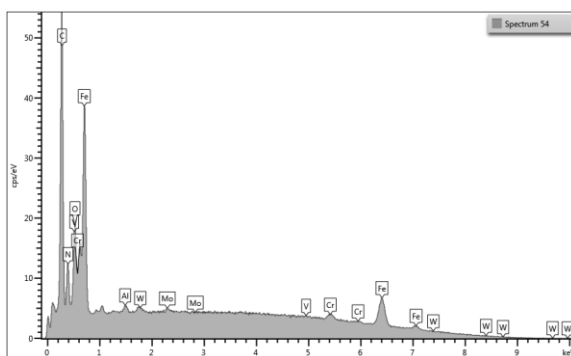


c)

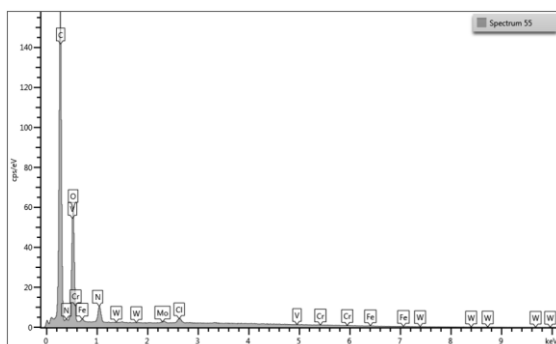
Şekil 8.34. Plazma nitrülenmiş numunenin aşınma bölgesine ait: a) optik fotoğrafı, b) SEM fotoğrafı, c) aşınma izi profili



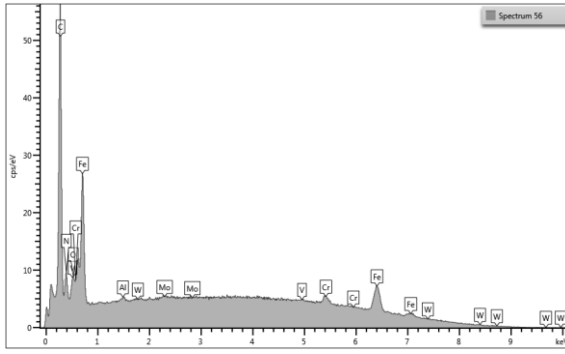
a)



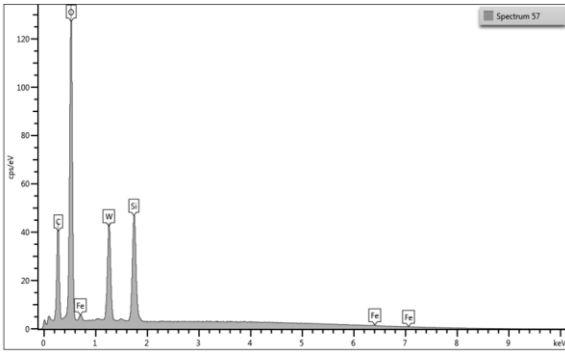
Element	Spektrum 54
C	36.42
N	5.43
O	5.04
Al	0.40
V	0.34
Cr	3.64
Fe	47.40
Mo	0.76
W	0.58
Toplam	100.00



Element	Spektrum 55
C	66.95
N	3.43
O	26.23
Cl	1.26
V	0.01
Cr	0.25
Fe	0.96
Mo	0.83
W	0.08
Toplam	100.00



Element	Spektrum 56
C	39.26
N	3.66
O	1.44
Al	0.22
V	0.48
Cr	5.22
Fe	49.14
Mo	0.47
W	0.10
Toplam	100.00



Element	Spektrum 57
C	34.42
O	50.00
W	9.93
Si	13.76
Fe	1.82
Toplam	100.00

b)

Şekil 8.35. Plazma nitrülenmiş numunenin aşınma bölgesine ait: a) EDS fotoğrafı, b) EDS analizi

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, termoreaktif difüzyon yöntemi ile yüzeyine önceden plazma nitrasyon işlemi uygulanmış 31CrMoV9 nitrasyon çelik malzemenin yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Numunelerin mikroyapı özellikleri, mikrosertlik dağılımları ve aşınma davranışları araştırılmıştır. Termoreaktif difüzyon yöntemi ile oluşturulan TiN ve NbN kaplamaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

TiN ve NbN kaplamaların TRD yöntemi ile ön nitrülenmiş çelik numunelerin yüzeyinde üretimi başarıyla sağlanmıştır. Optik mikroyapı analizlerinden TiN ve NbN kaplanan numuneler için tüm parametrelerde kaplama tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ve sürelerde kaplama kalınlıklarında artış belirlenmiştir.

950°C ve 1050°C derecelerde ve farklı sürelerde yapılan deney sonuçlarına göre TiN ve NbN kaplama mikroyapılarında çatlak, boşluk ve poroziteye rastlanılmamıştır. 850°C derecede ve farklı sürelerde yapılan deney sonucuna göre ise kaplama tabakasında homojen yapı elde edilememiştir. Bu açıdan kaplama için en efektif sıcaklığın 950°C olduğu görülmüştür.

Kaplama tabakalarında elde edilen homojen ve gözeneksiz yapıya TRD öncesi uygulanan plazma nitrasyon işlemi ile ulaşıldığı düşünülmektedir.

Aynı deney şartlarında NbN kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı TiN kaplanan numunelere göre daha yüksek ölçülmüştür. Nb elementinin N ile bileşik yapma eğiliminin Ti elementinin N ile bileşik yapma eğiliminden daha fazla olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Kaplanmış numunelerin yüzeylerinden alınan X ışını kırınım analiz sonuçlarında kaplama tabakalarında TiN ve NbN fazlarının piklerine rastlanmıştır.

Elde edilen kaplamaların sertlik değerleri altlık malzemedan daha yüksek olarak ölçülmüştür. En yüksek sertlik değeri 2174 HV ile NbN kaplanan numunelerde elde edilmiştir. TiN kaplanan numunelerde sertlik değeri maksimum 1366 HV ölçülmüştür. Sertlik değerinin önemli olduğu uygulamalarda NbN kaplamalar tercih edilebilir.

NbN kaplamalar uygulanan yöntem, sıcaklık ve sürelerle uyumlu aynı zamanda orantılı sonuçlar vermiştir. Bu kaplamalarda kaplama kalınlığı ve yapısı TiN kaplamalara göre daha düzgün ve homojendir. Ancak TiN kaplamalara göre aşınma direnci açısından düşük değerler vermiştir. Sürtünme katsayılarında da kısmen artışlar görülmüştür.

Aşınma deneylerinde en düşük sürtünme katsayısı TiN kaplanan numunelerde elde edilmiştir. Aynı şekilde aşınma oranları karşılaştırıldığında en düşük değer TiN kaplamalarda ölçülmüştür. Her ne kadar NbN kaplamaların sertlik değeri daha yüksek ölçülmüş olsa bile aşınma davranışları karşılaştırıldığında TiN kaplamalarda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. TiN kaplamaların aşınma deneyi sırasında oluşan triboksitler yağlayıcı etki yaparak sürtünme katsayısının azalmasına ve buna bağlı olarak aşınma oranının azalmasına sebep olmuştur.

NbN kaplamalara göre sahip olduğu bu yüksek aşınma özellikleri ve düşük maliyetle kolay tedarik edilebilme nedenleri ile endüstriyel alanlarda, havacılık ve savunma sanayinde TiN kaplamaların daha yaygın kullanılmasını desteklemektedir.

Bu çalışma sonrasında plazma nitrasyon ve farklı nitrür yapıcı elementlerle araştırma yapılabilir.

Benzer şekilde plazma nitrasyon parametreleri, farklı nitrasyon çelikleri ve farklı elementlerle TRD işlemi uygulanarak yeni çalışmalar yapılabilir. Kaplamaların korozyon ve oksidasyon davranışları da incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abakay, E., 2013, Termo-reaktif difüzyon (TRD) yöntemi ile çeliklerin Nb-Al-N kaplanması, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 180 s.
- Arai, T., 1991, ASM Handbook Volume 4 heat treating, ASM International, p.1000-1014.
- Arai T., Moriyama S., 1995, Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt bath immersion coating process, Thin Solid Films, p.174-180
- Balalı, M.Y., 2014, PVD (Fiziksel buhar biriktirme) yöntemi ile kaplanmış hidrolik pompa elemanlarının aşınma davranışlarının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 197 s.
- Brandes, E.A., Brook, G. B., 1992, Smithells Metals Reference Book, Reed Educational and Professional Publishing, p.78-98
- Britchi M., Ene N., Olteanu M., Radovici C., 2009, Titanium diffusion coatings on austenitic steel obtained by the pack cementation method, Journal of The Serbian Chemical Society, p.203-212
- Callister, D.W., 2007, Materials science and engineering, John Wiley & Sons, Inc., p.111-126.
- Castillejo F.E., Marulanda D.M., Olaya J. J. And Alfonso J. E., 2014, Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, Surface And Coating Technology, p.104-111
- Chen-Yi W., Fan-Shiong C., 2004, Characterization on multi-layer fabricated by TRD and plasma nitriding, Materials Chemistry And Physics, p.178-184
- Cheng T., Peng J.Z., Nie Y.X., 2012, Low frictional TiO₂ and MoS₂/TiO₂ coatings on Ti-6Al-4V alloy, Advanced Materials Research, p.334
- Çeğil, Ö., 2012, Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin yüzeyinde Ti-Al-N esaslı kaplamaların oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 293 s.
- Deniz, G., 2004, Termoreaktif difüzyon tekniği ile AISI 1010 ve AISI M2 çeliklerinin titanyum nitrür kaplanması, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 154 s.
- Develi, F., 2010, Plazma nitrüleme ve borlama ile çift yüzey işlem uygulanmış AISI8620 çeliğinin aşınma davranışının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Efe G.Ç., İpek M., Özbek İ., Bindan C., 2008, Kinetics of borided 31CrMoV9 and 34CrAlNi7 steels, *Materials Karakterization*, p.23-31
- Ezirmik, K.V., 2008, Mo-N-Ag Nanokompozit kaplamaların üretimi ve tribolojisi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 180 s.
- Fan X.S., Yang Z.G., Zhang C., Zhang Y.D., Che H.Q., 2010, Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition / diffusion technique, *Surface And Coating Technology*, p.641-646
- Fernandes F.A.P., Gallego J., Picon C.A., Filho G.T., Casteletti L.C., 2015, Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel, *Surface And Coating Technology*, p.112-117.
- Gecü, R., 2014, Gaz nitrülenerek sertleştirilmiş 31CrMoV9 çeliğinde indentasyon yönemiyle kalıntı gerilme ve sertlik değişimlerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 100 s.
- Genel K., 2000, İyon nitrülenmiş AISI 4140 çeliğinin yorulma ve korozyonlu yorulma davranışı, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 146 s.
- Hakami F., Sohi M.H., Ghani J.R., Ebrahimi M., 2011, Chromizing of plasma nitrided AISI 1045 steel, *Thin Solid Films*, p.6783-6786
- Hamzaoğlu, E., 2008, Plazma nitrülenmenin WC-Co kesici uçların performansına etkisi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87 s.
- Kandeva, M., Vencl, A., Karastoyanov, D., 2016, Advanced tribological coatings for heavy-duty applications, Prof. Marin Drinov Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences, p.24-35
- Karaoğlu, Y., 2006, Bir aşınma test cihazının tasarımı ve imalatı, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 94 s.
- Kato. K., Adachi, K., 2001, *Modern Tribology Handbook*, CRC Press LLC, p.265-290.
- Kekik, İ. F., Termoreaktif difüzyon tekniği (TRD) ile Cr-Ti-N esaslı kaplamaların gerçekleştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 193 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khalaj G., Nazari A., Khoei S.M. M., Khalaj M.J., Pouraliakber H., 2013, Chromium carbonitride coating produced on DIN 1.2210 steel by thermo reactive deposition technique: Thermodynamics, kinetics and modeling, Surface And Coatings Technology, p.1-10.
- Khalaj G., Pouraliakbar H., 2013, Computer aided modeling for predicting layer thickness of a duplex treated ceramic coating on tool steels, Ceramic International, p.1-10
- Kılınç B., Çeğil Ö., Şen U., Şen Ş., 2014, Termo-Reaktif difüzyon tekniği ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin aşınma davranışı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, s. 297-302.
- Kon, Ö., 2006, Termoreaktif difüzyon yöntemiyle TiBCN kaplanmış WC-Co kesici takımların ve çeliklerin aşınma özellikleri, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 218 s.
- Korkmaz, E.E., 2009, İyon implantasyonu ve plazma nitrürleme yöntemi ile yüzeyi sertleştirilmiş soğuk iş takım çeliklerinin iç yapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.
- Manaud, J.P., Poulon, A., Gomez, S., Le Petitcorps, Y., 2007, A comparative study of CrN, ZrN, NbN, and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools, Surface and Coatings Technology, p.202, 222-231.
- Mariani F.E., Takeya G.S., Lombardi A.N., Picone C.A., Casteletti L.C., 2020, Wear and corrosion resistance of Nb-V carbide layers produced in vermicular cast iron using TRD treatments, Surface And Coating Technology, p.1-8.
- Matijevic, B., Stupnisek, M., 2009, Novelty in diffusion coating technology, University of Zagreb Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, p.887-893.
- Mindivan, F., Samur, R., Mindivan, H., İlhan, M., Güney, B., 2014, Pulse plazma nitrasyon ile paslanmaz çelik kaplamaların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, Industrial Paint & Surface Dergisi
- Mutlu, Ş.D., 2011, Metallerin ısı işlemleri, https://kupdf.net/download/metallerin-305-s-305-l-i-351-lemeleri_5afb64cee2b6f53d7b7bafc4_pdf, erişim tarihi: 19.05.2020
- Nicholls, J.R., Long, K.A., Simms, N.J., 2010, Diffusion Coatings, Carenfield University, Elsevier, p.2540

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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 And Coating Technology, p.5140-5144
- Ozdemir, O. Sen, S. Sen, U., 2007, Formation of chromium nitride layers on AISI 1010 steel by nitro-chromizing treatment, Vacuum, p.567-570.
- Öge, M., 2016, Oksit içerikli seramik kaplamaların yüksek sıcaklık aşınma davranışının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 148 s.
- Öztürk, A., 2003, Manyetik sıçratma tekniği ile üretilmiş Mo₂N ve nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların kazımalı aşınma davranışlarının araştırılması, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 145 s.
- Pye, D., 2003, Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. ASM International, p.1-12.
- Rossi S., Fedrizzi L., Leoni M., Scardi P., Massiani Y., 1999, (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates wear-corrosion behavior, Thin Solid Films, p.161-167
- Sen, U., 2004, Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique, Vacuum, p.339-345.
- Sen, U., 2005, Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, Material and Design, p.167-174.
- Sen, U., Pazarlıoğlu S.S., Sen S., 2007, Niobium boride coating on AISI M2 steel by boron-niobizing treatment, Materials Letters, p.567-570
- Shan, Z.J., Pang Z.G., Luo F.Q., Wei F.D., 2012, Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V-Nb-RE deposition technique, Surface And Coating Technology, p.4322-4327
- Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., 2001, Engineering Tribology, Butterworth Heinemann, p. 484 - 527
- Şengül, A.B., 2011, Plazma nitrüleme yapılmış çelik malzemenin değişken yük altındaki davranışı, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 145 s.
- Şafak, H.E., 2008, Yüzeyi PVD yöntemiyle kaplanmış metallerde tribolojik özelliklerin belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 135 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Şengül, A.B., 2011, Plazma nitrüleme yapılmış çelik malzemenin değişken yük altındaki davranışı, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 145 s.
- Taktak, S., Ulker S., Gunes I., 2007, High temperature wear and friction properties of duplex surface treated bearing steels, Surface And Coating Technology, p.3367-3377.
- Türküz, M.C., 2006, Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 291 s.
- Ulutan, M., 2007, AISI 4140 çeliğinin yüzey sertleştirme işlemleri ve kaplama yöntemleri sonrası mekanik davranışlarının araştırılması, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 289 s.
- Üstel, F., 1998, Kutu sementasyon tekniği ile yüksek hız çeliği yüzeyinde TiCxNLx türü yüksek sert tabakaların üretilebilirliğinin araştırılması, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 146 s.
- Yılmaz, E., 2008, Termoreaktif difüzyon yöntemiyle Çeliklerin Demir Alüminid Kaplanması, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 149 s.
- Zum Gahr K.H., 1987, Microstructure and Wear of Materials. Elsevier Science Ltd, p.100