

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

AISI 304 L PASLANMAZ ÇELİĞİNİN
GLİSERİN VE ETHANOLAMİN
ÇÖZELTİLERİ İÇERİSİNDE
ELEKTROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİYLE
YÜZEYİNİN SERTLEŞTİRİLMESİ

Kenan TANKAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

AISI 304 L PASLANMAZ ÇELİĞİNİN
GLİSERİN VE ETHANOLAMİN
ÇÖZELTİLERİ İÇERİSİNDE
ELEKTROLİTİK PLAZMA
YÖNTEMİYLE YÜZEYİNİN
SERTLEŞTİRİLMESİ

Kenan TANKAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Metin USTA

GEBZE

2009

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: AISI 304 L Paslanmaz Çeliğinin Gliserin ve Ethanolamin Çözeltileri İçerisinde Elektrolitik Plazma Yöntemiyle Yüzeyinin Sertleştirilmesi

YAZAR ADI: Kenan TANKAL

Bu çalışmada, AISI 304 L ostenitik paslanmaz çeliğin ethanolamin ve gliserin içeren sulu çözeltiler içerisinde, elektrolitik plazma ile yüzey karbürizasyonu incelendi. Yüzey karbürizasyonu, ağırlıkça %10 ve %20 ethanolamin ve de %20 ve %40 gliserin içeren sulu çözeltiler içerisinde (%10 NH_4Cl , %50 - 80 H_2O) gerçekleştirildi. Kaplama işlemleri 5,10 ve 30dk. sürelerde 685°C - 825 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirildi. AISI 304 L paslanmaz çelik yüzeyindeki karbonca zengin sert tabakanın oluşumu x-ışınları kırınım analizi ile ispatlandı. Metalografik çalışmalar altlık malzeme yüzeyinde pürüzlü ve yoğun bir tabaka açığa çıkardı. Deneysel sonuçlar karbürleme süresi ve sıcaklığı arttıkça oluşan tabaka kalınlığının 2,08 μm ile 46,58 μm arasında değiştiğini gösterdi. Karbürlenmiş numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı sertlikleri, kaplama tabakasından altlık malzemeye doğru inildikçe azalmaktadır. Gliserin çözeltilerinde kaplanan numunelerin sertlik değerleri 538 HV ile 935 HV, ethanolamin çözeltilerinde kaplanan numunelerin sertlik değerleri 300 HV ile 840 HV arasında değişmekteyken, kaplanmamış malzemenin sertliği 270HV'dir. Kaplama tabakası üzerinde oluşan baskın fazların demir karbür (Fe_7C_3), kromit ($\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_4$) ve ostenit (YMK) fazları karışımı olduğu x-ışınları kırınım analizi ile belirlendi. Aşınma testi neticesinde, elektrolitik plazma karbürleme işleminden sonra AISI 304 paslanmaz çeliğinin aşınma direncinin arttığı, sürtünme katsayısının azaldığı görülmüştür. Kaplama işlemi sonrası numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri artmıştır. Kaplanan numuneler arasında korozyon direnci en yüksek olan numuneler %10 ethanolamin çözeltisiyle elde edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Surface Hardening of AISI 304L Stainless Steel In The Glycerine and Ethanolamine Solutions Via Electrolytic Plasma Method

AUTHOR: Kenan TANKAL

In this study, surface carburizing of AISI 304 L austenitic stainless steel was investigated in aqueous solutions including glycerine and ethanolamine. Surface carburizing was carried out in different aqueous solutions including 10% and 20% ethanolamine and also 20% and 40% glycerine. Coating process was carried out for the durations of 5,10 and 30 minutes and also at the temperatures between 685°C – 825°C. The formation of hard carbon-rich layer on the surface of AISI 304 L stainless steel was confirmed by XRD analysis. Metallographic studies revealed a rough and dense layer on the surface of the substrate. Experimental results showed that the thickness of the layer increases from 2,08 µm up to 46,58 µm with the increasing process time and temperature. The hardness of the carburized samples decreased with the distance from the surface to the interior of the test material. The hardness value of the carburized samples coated in glycerine solutions ranged from 538 HV to 935 HV and in ethanolamine solutions ranged from 300HV to 840 HV while the untreated sample's hardness value was about 270HV. The dominant phases formed in the coating layer were found as a mixture of iron carbide (Fe_7C_3), chromite ($\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_4$) and austenite (FCC) iron confirmed by XRD. The wear tests showed that the wear resistance of the electrolytic plasma carburized samples was much more resistive and had lower friction coefficient than the untreated one. The roughness values of the carburized samples' surfaces increased after carburizing process. The samples coated in %10 ethanolamine solutions had the most resistive values against the corrosive medium among all the carburized samples in different solutions.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması esnasında, değerli bilgi ve görüşleriyle büyük katkı sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Metin Usta'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında, benimle bilgi ve tecrübelerini paylaşan hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Tarakçı ve Yrd. Doç. Dr. Yücel Genç'er'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Semih Özbey, Arş. Gör. Aytekin Polat, Uzman Ömer Faruk Deniz ve Ahmet Nazım ve de Adem Şen'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi her türlü desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan anne ve babama teşekkürlerimi iletmeyi de bir borç bilirim.

Ayrıca yıllardır görüşemememize rağmen, sevgimin ve saygımın hiç eksilmeyeceği emektar hocam Sn. Semih Talu'ya teşekkürlerimi iletmekten dolayı mutluluk duyarım.

Bu çalışma 105M184 no'lu TÜBİTAK – MAG projesi tarafından desteklenmiştir.

İçindekiler Dizini

	Sayfa
ÖZET.....	ii
SUMMARY	iii
İçindekiler Dizini	v
Simgeler ve Kısaltmalar Dizini	vii
Şekiller Dizini	viii
Tablolar Dizini.....	xii
 1. GİRİŞ	 1
1.1 Paslanmaz Çelikler	1
1.1.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler.....	1
1.1.2 Martenzitik Paslanmaz Çelikler	2
1.1.3 Ostenitik Paslanmaz Çelikler	2
1.2 Ostenitik Paslanmaz Çeliğin Özellikleri	2
1.2.1 Elementlerin İlavesinin Etkisi	3
1.2.2 Demir-Krom-Nikel Sistemine Bağlanan Ostenitik Çelikler	5
1.2.3 Fe-Cr-C Sistemi	6
1.2.4 Sigma Fazı.....	8
2. YÜZEY İŞLEMLERİ.....	10
2.1. Alevle Yüzey Sertleştirme.....	11
2.2. İndüksiyonla Yüzey Serleştirme.....	11
2.3. Daldırma Sertleştirme.....	11
2.4. Kimyasal - Termik Yüzey İşlemleri.....	12
2.4.1. Sementasyon İşlemi.....	12
2.4.2. Karbürizasyon Kinetiği	13
2.4.3. Sementasyondan Sonra Sertleştirme (Su Verme) İşlemi	15
2.4.4. Sementasyon Sıcaklığından Direkt Sertleştirme.....	15
3. ELETROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE YÜZEY SERTLEŞTİRME	16
3.1. Giriş.....	16
3.2. Plazma Elektrolizin Fiziksel Ve Kimyasal Temelleri.....	17
3.2.1. Elektroliz	17
3.2.2. Akım-Gerilim Karakteristiği	18
3.2.3. Plazma-Geliştirilmiş Fiziko-Kimyasal İşlemler.....	20
3.2.4. Plazma Elektrolizde Isı Verme.....	21
3.2.5. Yayınma Prosesi	24
3.3. Plazma Elektrolitik Biiktirme (PED) Teknolojisi	24
3.3.1. Teçhizat	24
3.3.2. DC Kaynak.....	25
3.3.3. PES’de İşlem Kontrolü	25
3.3.4. PES İçin Elektrolit Seçimi	26
4. AŞINMA	27
4.1. Tanım.....	27
4.2. Aşınma Parametreleri	28
4.2.1. Malzeme Seçimi.....	29
4.2.2. Pürüzlülük	29
4.2.3. Sertlik	29

4.2.4.	Yüzey İşlemleri	29
4.2.5.	Yağlama	30
4.2.6.	Temas Geometrisi	30
4.2.7.	Çevre	30
4.2.8.	Zaman.....	30
4.3.	Aşınma Çeşitleri	31
4.3.1.	Adhezyon Aşınması	32
4.3.2.	Abrazyon Aşınması.....	33
4.3.3.	Yorulma Aşınması	34
4.3.4.	Korozyon Aşınması.....	34
4.3.5.	Erozyon Aşınması	35
4.3.6.	Termal Aşınma.....	35
5.	KOROZYON	36
5.1.	Korozyon Tanımı	36
5.2.	Korozyon Hızı	36
5.3.	Korozyon Çeşitleri	37
5.4.	Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri	38
5.4.1.	Kütle Kaybı Yöntemi	38
5.4.2.	Gaz Ölçüm Metodu	38
5.4.3.	Tafel Ekstrapolarizasyonu Yöntemi.....	39
5.4.4.	Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC)	40
5.4.5.	Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	43
6.	ÇALIŞMANIN AMACI	44
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
7.1.	Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler	45
7.2.	Sulu Çözeltide Plazma Elektrolitik Kaplama Sistemi.....	45
7.3.	Plazma Elektrolitik Kaplama.....	46
7.4.	Metalografik İncelemeler	48
7.5.	Mikro Yapı Karakterizasyonu ve EDX analizi	48
7.6.	Sertlik Ölçümü	48
7.7.	Aşınma Deneyi ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	48
7.8.	Kimyasal Analiz	49
7.9.	Korozyon Testi	49
8.	SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	50
8.1.	X-Işınları Kırınım (X-RD) Analizi.....	50
8.2.	Sertlik Ölçümleri.....	61
8.3.	Mikroyapı İncelemesi.....	78
8.4.	Kaplamanın Yüzey ve Derinliğine Göre Kimyasal Kompozisyonu.....	92
8.5.	Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü.....	98
8.6.	Aşınma Testleri.....	103
8.7.	Korozyon Deneyi Sonuçları	112
9.	SONUÇLAR	119
	KAYNAKLAR.....	121
	ÖZGEÇMİŞ.....	123

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μm	mikrometre
Hv	Vickers sertligi
BCC	Hacim merkezli kübik
FCC	Yüzey merkezli kübik
HMT	Hacim merkezli tetragonal
DC	Doğru akım
PED	Plazma elektrolitik biriktirme
PES	Plazma elektrolitik doyurma
Q	Isı akısı
U	Voltaj (Volt)
I	Akım (Amper)
E	Elektrik alanı
J	Akım yoğunluğu (A/m^2)
P	Buhar basıncı
N	Newton
μ	Ortalama sürtünme katsayısı
k	Aşınma oranı (mm^3/Nm)
A°	Pürüzlülük
XRD	X-ışınları kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 % 18 kromlu ve düşük karbonlu bir çeliğin nikel oranı ve sıcaklığa bağlı olarak faz gösterimi [4]	4
1.2 880°C’de Fe-Cr-C faz diyagramı [7]	6
1.3 316L çeliğinde $M_{23}C_6$, σ (sigma), η (laves) ve χ (chi) fazları oluşumunu gösteren TTT diyagramı [13].	7
1.4 Fe-Cr denge sistemi içinde sigma fazının (σ ve $\sigma + \alpha$) bulunuş alanlarını gösterir. [16]	8
2.1 Karbürizasyon diyagramı [21]	14
3.1 Sulu çözelti elektrolizinde elektrot süreçleri [22]	18
3.2 Plazma elektroliz işlemi için iki çeşit akım-voltaj diyagramı [22]	19
3.3 Elektrolitik plazma prosesinde, geleneksel elektrolizde oluşan temel elektrot prosesleri ve plazma elektrolizde oluşan fiziksel-kimyasal prosesler arasındaki ilişki [22]	21
3.4 (I) suyun kaynaması ve (II) plazma elektroliz işlemleri için ısı değişim diyagramı.	22
3.5 Silikat içeren sulu çözeltide Al altlığın sıcaklığına karşın PEO işlem süresi.	23
3.6 PES prosesinin karakteristik potansiyel-sıcaklık (1–4, dolu) ve potansiyel akım (5–8, içi boş) özellikleri	23
3.7 PED işleminde kullanılan araçların tipik sıralaması	25
4.1 Bir tribolojik sistemin elemanları	28
4.2 Aşınma zaman eğrisi	31
4.3 Aşınma mekanizmaların görünüşleri	32
5.1 Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği	39
5.2 Tafel Ekstrapolarizasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{cor}) bulunuşu	40
5.3 a) Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı şeması b) Ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şeması	41
5.4 (2.5) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram	42
5.5 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel	43
7.1 Plazma elektrolitik yüzey karbürizasyon sisteminin şematik gösterimi	46

8.1	Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları	51
8.2	Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 685°C, 725°C, 760°C ve 790°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları	53
8.3	Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 720°C, 770°C, 805°C ve 825°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları	56
8.4	Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 695°C, 735°C, 765°C ve 785°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları	58
8.5	Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri	62
8.6	Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 715°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi	64
8.7	Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 685°C, 725°C, 760°C ve 790°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri	66
8.8	Ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözelti ortamında 10 dk. 685°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi	68
8.9	Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 720°C, 770°C, 805°C ve 825°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri	71
8.10	Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti ortamında 30 dk. 770°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi	72
8.11	Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 695°C, 735°C, 765°C ve 785°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri	75
8.12	Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti ortamında 10 dk. 735°C’de işlem	75

	gören numunenin sertlik değişimi	
8.13	%10 ethanolamin çözeltisiyle 715°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	79
8.14	%20 ethanolamin çözeltisiyle 685°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	80
8.15	(a)Ağırlıkça %10 ve (b)%20 ethanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi	84
8.16	%20 gliserin çözeltisiyle 720°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	85
8.17	%40 gliserin çözeltisiyle 695°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	87
8.18	(a)Ağırlıkça %20 ve (b)%40 gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi	90
8.19	Kaplama işlemine alınmamış AISI 304 L çeliğin yüzeyine ait kimyasal analiz	92
8.20	%10 ethanolamin içeren çözeltiyle 715°C’de 10dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri	94
8.21	%20 ethanolamin içeren çözeltiyle 685°C’de 10dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri	95
8.22	%20 gliserin içeren çözeltiyle 720°C’de 5dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri	96
8.23	%40 gliserin içeren çözeltiyle 695°C’de 5dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES	97
8.24	(a) Kaplanmamış ve (b) Kaplama sonrası numunedeki aşınma izlerinin SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüleri	103
8.25	%10 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz	106

	çeliğin aşınma oranı	
8.26	%10 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	106
8.27	%20 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı	108
8.28	%20 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	109
8.29	%20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı	111
8.30	%20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	112
8.31	%40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı	114
8.32	%40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	114
8.33	Ağırlıkça %1 NaCl solüsyonu içerisinde korozyon testine tabi tutulan numunelerin polarizasyon eğrileri	118
8.34	a) Kaplanmamış AISI 304L b) %20'lik ethanolamin çözeltisinde c)%40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon sonrası optik mikroskop görüntüsü	119

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Ostenitik paslanmaz çeliklerin AISI koduyla sınıflandırılması [4]	3
7.1 Bu çalışmada kullanılan AISI 304L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça)	45
7.2 Ethanolamin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.	47
7.3 Gliserin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.	47
8.1 Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların altındaki difüzyon bölgesinden alınan sertlik değerleri	64
8.2 Ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların sertlik değerleri	68
8.3 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının sertlik değerleri	73
8.4 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının sertlik değerleri	76
8.5 Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri	80
8.6 Ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri	80
8.7 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri	86
8.8 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde	86

	kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri	
8.9	%10'luk etanolamin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	96
8.10	%20'lik etanolamin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	96
8.11	%20'lik gliserin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	99
8.12	%40'lık gliserin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	99
8.13	Ağırlıkça %1 NaCl içeren solüsyon içerisinde gerçekleştirilen polarizasyon testi neticesinde elde edilen elektrokimyasal veriler	112

1. GİRİŞ

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan paslanmaz çelikler, yüksek korozyon mukavemet değerlerine sahipken buna karşın düşük aşınma direnci değerlerine sahip olmalarından dolayı kullanım alanları kısıtlıdır. Kullanım alanlarını özellikle de aşındırıcı partiküllerin transferinin gerçekleştirildiği pompa sanayinde artırmak için çeşitli çalışmalar yapılmış fakat yüzey modifikasyonu için gerekli sürenin fazla olmasından dolayı işlem süresinin oldukça kısa olduğu elektrolitik plazma yöntemi paslanmaz çelik yüzeylerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmıştır.

1.1 Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelikler, özellikle çeşitli ortamlarda gösterdikleri mükemmel korozyon dirençleri nedeniyle seçilen mühendislik malzemeleridir. Paslanmaz çeliklerin korozyon direncinin nedeni, içerdikleri yüksek krom miktarıdır. Krom elementi çelik yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturarak içyapıdaki çelik-krom alaşımını dış etkilere korur. Paslanmaz çeliğin paslanmaz olması için çeliğin %12 krom içermesi gerekmektedir.

Genel olarak üç tür paslanmaz çelik vardır: Ferritik, martenzitik ve östenitik paslanmaz çelikler.

1.1.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler

Normal ısıtma işlem yapılarının çoğunlukla ferrit fazında (α demir türü, YMK) olmasından dolayı bu adı almıştır. α -ferritik faz ile krom aynı kristal yapısında olmasından dolayı α fazı bölgesini genişletir ve γ fazı bölgesini bastırır. Bunun bir sonucu olarak Fe-Cr faz diyagramında γ halkası oluşur ve diyagramı YMK ve HMK şeklinde ikiye ayırır. Krom oranı %12 ile %30 arasında değişmektedir.

Ferrit paslanmaz çelikleri nikel içermediklerinden genellikle kullanım alanları korozyon ve ısıya karşı direnci yüksek olan yerlerde imalat malzemesi olarak kullanılır [1].

1.1.2 Martenzitik Paslanmaz Çelikler

Martenzitik paslanmaz çelikler esas olarak %12-17 Cr ve östenit bölgede su verildiğinde martenzitik bir yapı oluşturmaları için yeterli düzeyde karbon içeren çeliklerdir. Martenzitik paslanmaz çeliklerin bileşimleri sertlik ve dayanım için en uygun hale getirildiğinde bu çeliklerin korozyon dirençleri ferritik ve östenitli paslanmaz çeliklere göre daha düşüktür [1].

1.1.3 Ostenitik Paslanmaz Çelikler

Ostenitik paslanmaz çelikler aslında bir demir-krom-nikel alaşımıdır ve yaklaşık %16.5 Cr, %12 Ni içerir. Bu alaşımlara östenit denmesinin nedeni, yapılarının normal ısı işlem sıcaklıklarında östenitik olmasıdır. YMK kristal yapısında olan nikel, YMK yapının oda sıcaklığında bile var olabildiğini sağlar [1]. Ostenitik paslanmaz çeliklerin yüksek şekillenebilirliği YMK kristal yapısından dolaydır.

Ostenitik paslanmaz çelikler yüksek sıcaklıklardan hızla soğutulunca karbürler katı çözeltide kalabileceğinden normal olarak ferritik ve martenzitik çeliklere göre korozyon direnci daha yüksek çıkar [1].

1.2 Ostenitik Paslanmaz Çeliğin Özellikleri

Paslanmaz çelikler en basit tanımıyla yaklaşık en az %13 krom içeren demir krom alaşımlarıdır. Metalurjik yapılarına göre östenitik, ferritik ve martensitik olarak üç temel sınıfa ayrılırlar. Östenitik sınıfın böyle adlandırılmasının sebebi oda sıcaklığında östenitik fazın nikel elementi sayesinde kararlı olarak bulunmasıdır. Bunun için %18 krom, %8 nikel paylaşımları ideal koşuldur. Bugün krom, demir ve nikel alaşımı olarak bilinen östenitik paslanmaz çelikler 200 ve 300 serisi olarak piyasada bilinmektedir. Yüksek mukavemet ve korozyon direnci sayesinde uçak, kimya, petro-kimya, gıda, ilaç endüstrisinde, nükleer enerji santrallerinde ve takım paslanmaz eşya endüstrisinde kullanılırlar [2]. 304 ve özellikle bunun düşük karbonlu modeli olan 304L tipi paslanmaz çelikler kaynaklanabilme özelliği sayesinde taşıma tanklarında ve kaynatma kazanlarında tercih edilir. 304 tipi çeliğin

yeterli olmadığı koşullarda kimyasallara ve çukurcuklaşmaya karşı dirençli olan 316 ve 316L tipi paslanmaz çelikler kullanılır. 316 (%2-4 molibden içeren) tipi paslanmaz çelikler düşük karbonlu olarak 316L, dayanıklılığı arttırmak için nitrojen eklenmesi ile 316N, işlenebilirliği iyileştirmek amacıyla sülfür eklenmesi 316F ve yüksek karbon değerlerinde 316H olarak adlandırılır [3]

Ticarî olarak satılan hadde mamulü ostenitik paslanmaz çeliklerin çoğu AISI tarafından sınıflandırılmış olup Tablo 1-1 bunları göstermektedir. [4]

Tablo 1.1 Ostenitik paslanmaz çeliklerin AISI koduyla sınıflandırılması [4]

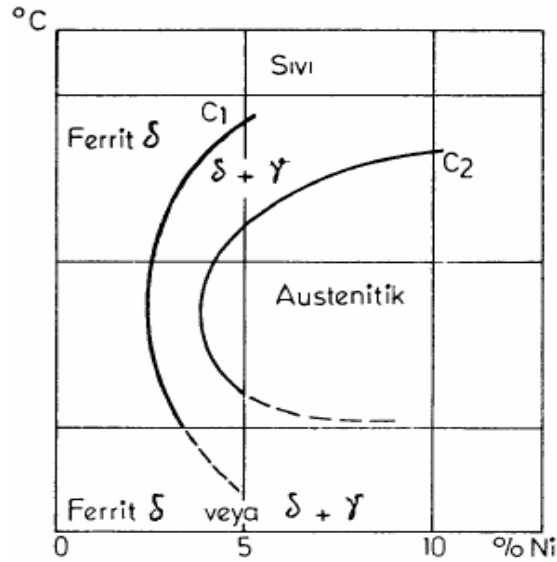
Haddelenmiş Austenitik Paslanmaz Çeliklerin AISI No.su ve Bileşimleri				
AISI No	Karbon %	Krom %	Nikel %	Diğer Elementler %
201	0,15	16,00-18,00	3,50-5,50	N:0,25, Mn:5,50-7,50, P:0,06 N:0,25, Mn:7,50-10,00, P:0,06 Si : 2,00-3,00 S : 0,15 min, P:0,20 Se:0,15 min.
202	0,15	17,00-19,00	4,00-6,00	
301	0,15	16,00-18,00	6,00- 8,00	
302	0,15	17,00-19,00	8,00-10,00	
302 B	0,15	17,00-19,00	8,00-10,00	
303	0,15	17,00-19,00	8,00-10,00	
303 Se	0,15	17,00-19,00	8,00-10,00	
304	0,08	18,00-20,00	8,00-12,00	
304L	0,03	18,00-20,00	8,00-12,00	
305	0,12	17,00-19,00	10,00-13,00	
308	0,08	19,00-21,00	10,00-12,00	Si : 1,50 Si : 1,50 Si : 1,50-3,00 Mo : 2,00-3,00 Mo : 2,00-3,00 Mo : 3,00-4,00 Ti : 5·C min. Cb +Ta : 10·C min.
309	0,20	22,00-24,00	12,00-15,00	
309S	0,08	22,00-24,00	12,00-15,00	
310	0,25	24,00-26,00	19,00-22,00	
310S	0,08	24,00-26,00	19,00-22,99	
314	0,25	23,00-26,00	19,00-22,00	
316	0,08	16,00-18,00	10,00-14,00	
316L	0,03	16,00-18,00	10,99-14,00	
317	0,08	18,00-20,00	11,00-15,00	
321	0,08	17,00-19,00	9,00-12,00	
347	0,08	17,00-19,00	9,00-13,00	

1.2.1 Elementlerin İlavesinin Etkisi

Ostenitik grubu çelikler korozyon ve oksidasyona fevkalade mukavemetleriyle belirlenirler. %13-25 oranlarında krom tek başına eklendiğinde alfa demiri içinde bir katı eriyik teşkil edip meydana çıkan alaşım, kuvvetle magnetik olan bir ferritik dokuya sahiptir.[3]

Kuvvetli bir ostenit teşkil edici element olan nikelin ilâvesi, demir-krom-karbon alaşımının magnetik ferritik dokusunu, bütün sıcaklıklarda ostenitik olan bir yapıya dönüştürür. Nikel bundan başka yüksek sıcaklık mukavemeti ile korozyona dayanmayı da artırır

Şekil 1.1 'de % 18 kromlu ve düşük karbonlu bir çeliğin nikel oranı ve sıcaklığa nazaran dokusunu gösterir. Nikel olmadığı zaman bu alaşım tamamen ferritik olup % 5 ilâ 6 nikelin altında, teşekkül eden ostenitik, martensitik sertleşmeye uğrayabilir. Kısaca az miktarda nikel çelik bir demir-krom alaşımı gibi davranır. Nikel miktarı, C1 değerinin altında kalmayıp artarsa alaşım yine solidus'un hemen altında delta ferritinden oluşur fakat ısı azalınca iki ostenit - ferrit fazlı bir alana girer ve, nikel oranı yeterli ise, sıcaklık azalınca tamamen ostenite dönüşür. Ve nihayet, C2 nikel oranının üstünde alaşım saf ostenitten oluşmuştur.



Şekil 1.1 % 18 kromlu ve düşük karbonlu bir çeliğin nikel oranı ve sıcaklığa bağlı olarak faz gösterimi [4]

Genellikle ostenitik paslanmaz çelikler % 15'den fazla krom ile 1100°C'ın altında bütün sıcaklıklarda, çevre sıcaklığına kadar basitçe soğuma ile martensitik sertleşmeye uğramayan bir ostenitten oluşmuş olmaları için gerekli ve yeterli miktarda nikel içerirler. % 15 -16 krom için bu miktar % 6 - 8 olup alaşım elementler ilave edilir. % 18 krom ve % 10 nikelli çelikler (ve daha yüksek alaşımlı olanlar) çevre sıcaklığında plastik şekil değiştirmeye ve martensitik değişmeye az hassastırlar.

Bu alaşım elementlerden manganez, karbon ve azot gibi bazıları nikelin ostenit stabilizatörü etkisini artırırken molibden, kolombiyum ve titanyum gibileri de dokuda delta ferritin teşekkülünü teşvik edip karbür meydana getirirler. Bunların etkisi kromunkine eştir. Bu alaşımların çeşitli uygulamaları için gerekli özellikleri meydana getirmek üzere ostenit ve ferrit teşkil edici elementler uygun şekilde dengelenir [4].

Alaşımın korozyon direncini sağlayan, yüzeyde oluşan ince ve gözle görülmeyen oksit filmidir. Krom kimyasal olarak demire göre daha aktif olduğundan uygun koşullar sağlandığında oksijenle reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka oluşturur. Nikel elementi demir ve kroma göre daha az aktif olmasına rağmen korozyon direncini iyileştirici yönde etki eder, indirgen ortamda korozyon direncini artırır ve bölgesel korozyonu frenler. Diğer bir yandan molibdenin %2-4 kadar düşük oranda katılması bile indirgen ortamlarda, pasifleşmeyi kolaylaştırdığı görülmüştür. Özellikle klorürlü ortamda çukurcuk korozyonunu engeller. Molibden, 316, 317 tiplerinde, yüksek sıcaklıkta mukavemet ile redükleyici ortamda korozyona dayanmayı artırır. Ferrit oluşmasını teşvik eder [5].

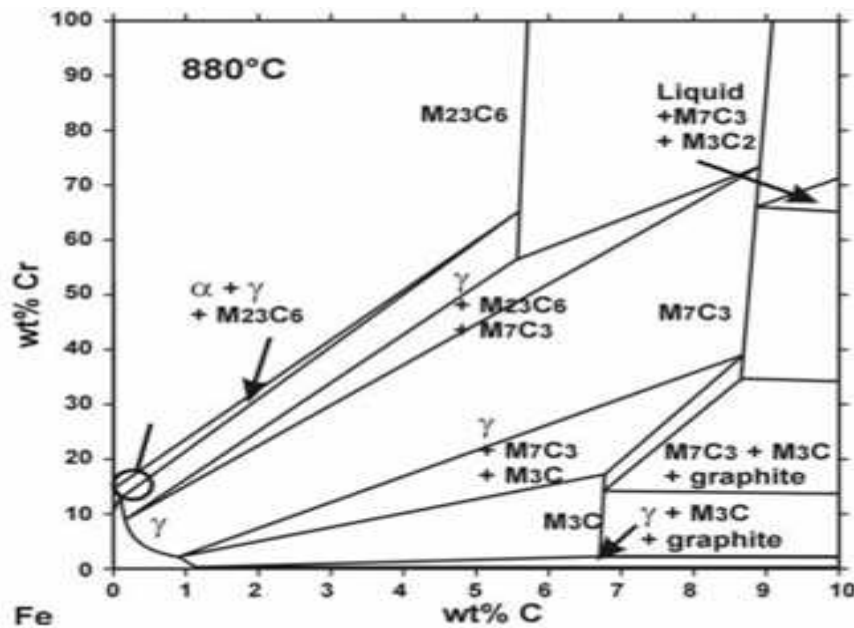
1.2.2 Demir-Krom-Nikel Sistemine Bağlanan Ostenitik Çelikler

Demir-krom-nikel ostenitleri içinde karbonun erime kabiliyeti, sıcaklık düştükçe azalır; bu durum bu tip paslanmaz çeliklerin metalürjisinde önemli bir rol oynar. Ekser ostenitik çelikler % 0,15'ten az karbon içerirler ve bu miktar, 1000°C'ın üstünde, ostenitte tamamen eriyebilir. Bu çelikler yavaş soğutulduklarında veya 500-900°C arasında kısa süre bile tutulduklarında krom (ve muhtemelen başka alaşım elementlerini de içeren) karbürleri çökelebilir. Gerçekleşen krom karbür çökelti oluşumu (genellikle $Cr_{23}C_6$), karbür civarındaki bölgelerde krom konsantrasyonunun, kritik değer olan %13'ün altına düşmesine neden olur [6] . Krom paslanmaz çeliklerde önemli bir element olduğundan ve bu bölgelerdeki krom azlığından kaynaklanan hassasiyetten dolayı korozyon taneler arasında ilerler ve korozyon direncimi düşürür. Ostenitik paslanmaz çeliklerin 1000 -1100°C'den itibaren havada veya suda su verilmiş halde kullanılmalarının başlıca nedeni budur; zira hızlı soğuma karbürlerin çökmesine imkân bırakmaz.[4]

Tanelerarası korozyonun önlenmesi krom karbür oluşumunun azaltılması ya da engellenmesinden geçer. Alaşımın karbon içeriğinin düşürülmesi seçeneklerden biridir. Karbon miktarının %0.08'den %0.02'ye düşürülmesiyle, krom karbürün çökeltme kinetiğinde 0.1'den 100 saate kadar bir artış görülmektedir[8]. Bir diğer seçenek, çeliğe molibden eklenmesidir. Molibden eklemesi, çeliğin tanelerarası korozyona duyarlı hale getirecek ısı işlem sürecinin uzamasına neden olur[8]. Diğer bir yöntem de, oluşmuş olan karbürleri yüksek sıcaklıkta çözündürerek, hızlı soğutma ile tekrar oluşmalarını önlemektir. Ayrıca kromdan daha iyi karbür yapıcıları (titanyum veya niyobyum gibi) sisteme ilave etmek de oldukça yaygındır. Titanyum veya niyobyum karbon ile reaksiyona girerek kendi karbürlerini oluştururlar ve krom karbür oluşumu için gerekli olan serbest karbon miktarını düşürürler.

1.2.3 Fe-Cr-C Sistemi

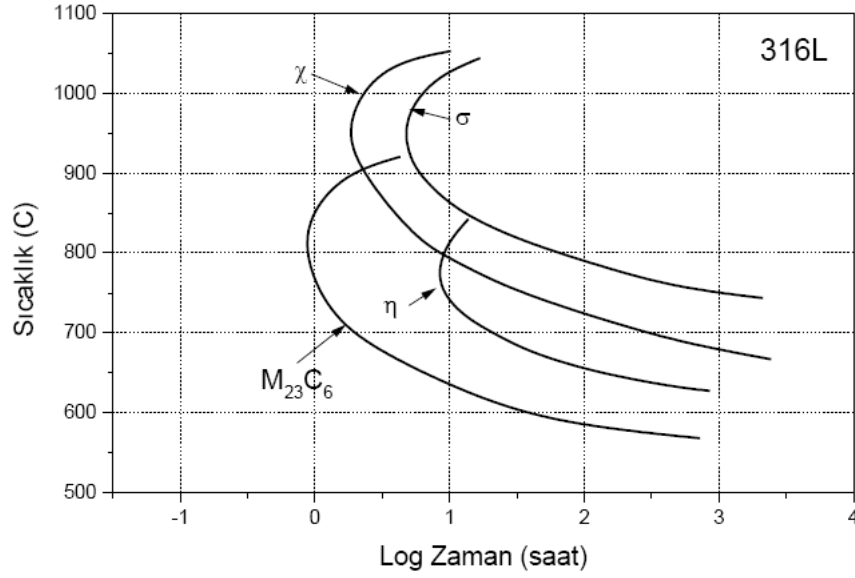
Şekil 1.2'de 880°C'de Fe-Cr-C diyagramı gösterilmektedir. Karbon ve krom elementlerinin derişimlerine bağlı olarak oluşan faz bölgeleri gösterilmektedir. Bölgelerde gösterilen α ; ferrit fazını, γ , ostenit fazını $M_{23}C_6$ ve M_7C_3 fazları da oluşabilecek karbür fazlarını göstermektedir. M demir, krom ve molibden zengin bir oluşumdur.



Şekil 1.2 880°C'de Fe-Cr-C faz diyagramı [7]

AISI standartlarına göre, 316L tipi çeliklere eklenen molibden çoğunlukla kromdan düşürülür, krom miktarının azalması ise karbonun çözünürlüğünü artırır ve $M_{23}C_6$ karbürün oluşum kinetiğini yavaşlatır[8]. Ancak molibden karbür içinde yüksek miktarlarda çözündüğü için, karbürün östenit içindeki çözünürlüğünün düşmesine, dolayısıyla karbürün daha kararlı olmasına yol açar [9]. Bu durumun karbür oluşum kinetiğini biraz hızlandıracağı düşünülse de, molibden ilavesinin en önemli etkisi östenit fazındaki krom ve karbon yayılımını en az on kat yavaşlatmasıdır. [10] Sonuç olarak, hem karbür oluşumu ve büyümesi için gerekli elementlerin yayılımının yavaşlaması hem de karbür içinde krom dışında molibdenin de [ar olması ve az da olsa kromun yerine geçmesi nedeniyle, taneler arası duyarlılığı yaratacak kadar krom yetersizliğine ulaşmak için gerekli karbür oluşum süreci oldukça uzar. Ayrıca karbürün molibden içermesi, krom'a benzer bir şekilde, karbürün oluşumu sırasında tane sınırlarında molibden tüketimine de sebep olur [11,12].

Östenitik paslanmaz çeliklerde, 500 - 900 °C sıcaklık ve maruz kaldığı zaman aralıklarına bağlı olarak mikroyapılarında değişiklikler, farklı birçok çökeltinin oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 1.3'de 316L için verilen sıcaklık-zaman-dönüşüm (TTT) diyagramından da görüldüğü gibi 316L tipi çeliklerde $M_{23}C_6$ karbür çökeltisinin oluşumu bir kaç saatte gerçekleşirken diğer fazların çökmesi (sigma, chi, laves) uzun zaman ve yüksek sıcaklıklar gerektirir. Yani ara metalik fazlar karbüre göre daha zor oluşur [13-15]. FeCr formüllü, yada daha geniş tanımıyla $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$ sigma fazı 800 °C' de yaklaşık 100 saatlerde çoğunlukla tane sınırlarında görülür. Fe_2Mo formülüne sahip olan laves fazı 750 °C'de 10 saatlerde oluşurken, $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ formüllü chi fazı ise 800 °C'de 10 saatlerde oluşurlar. 316 çeliğinde karbon miktarının artmasıyla karbür oluşumunun dakikalar düzeyine indiği, ara metalik fazların oluşumunun ise on kat kadar geciktiği gözlenmiştir [13]. Özellikle sigma fazının oluşumunun, molibden içeriğinin fazla olmasından ve çözeltideki molibden ve kromu bağlamasından dolayı korozyon direncini, özellikle çukurcuk oluşumuna karşı direnci azalttığı da bilinmektedir [3].



Şekil 1.3 316L çeliğinde $M_{23}C_6$, σ (sigma), η (laves) ve χ (chi) fazları oluşumunu gösteren TTT diyagramı [13].

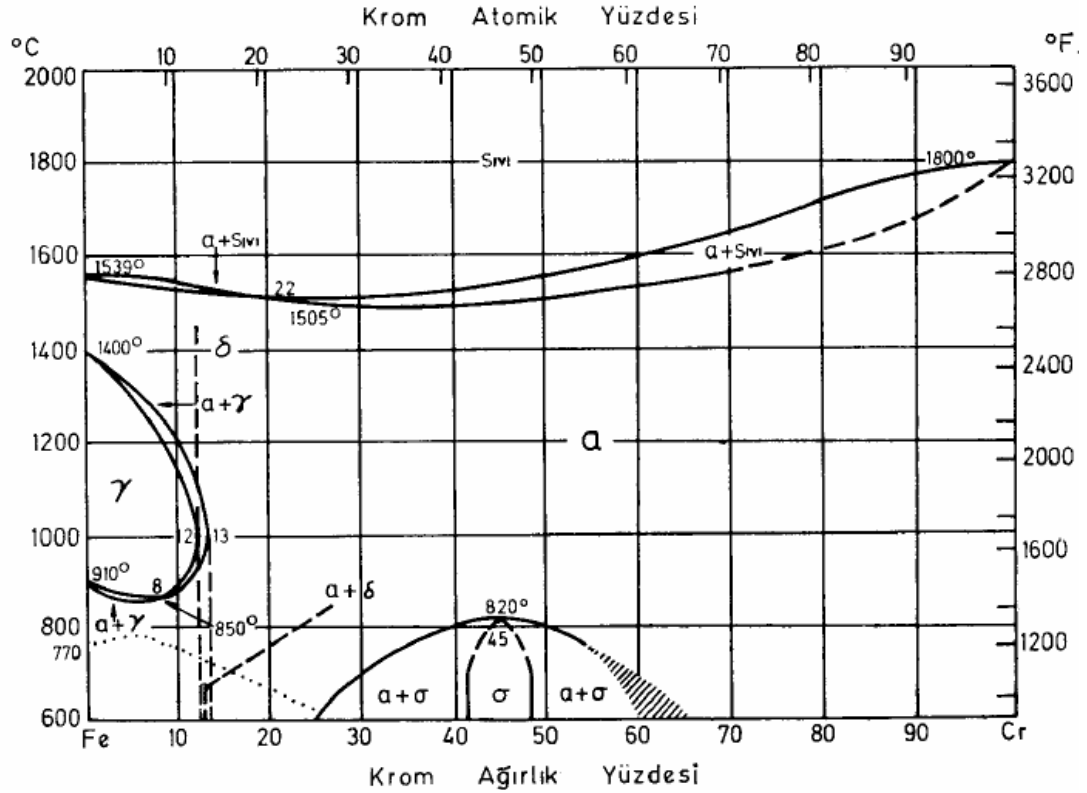
1.2.4 Sigma Fazı

Ostenitik paslanmaz çeliklerde alışıla gelen olarak bulunan austenik, ferrit ve karbürlerin yanı sıra bazı hallerde «sigma fazı» (B «brittle» gevrek'ten) adı verilen bir metaller -arası krom-demir bileşiğine de rastlanır. Bu bileşik ferritik ve yarı-ferritik çeliklerin kaynağında önemli bir rol oynamazsa da ostenitik paslanmaz çeliklerin kaynağında bu fazın önemi büyüktür.

Bu sigma fazı çok sert, kırılgan ve magnetik olmayan bir metaller arası bileşiktir (eşit atomlu Fe-Cr bileşiğinin çevresinde oluşur) . Fe-Cr-Ni gibi üçlü alaşımlarda, belirli oranlarda bir üçüncü elementi eritebilir.

Bu faz genellikle çeliğin, alaşımın bileşimine göre, 650 ile 900°C arasında bir sıcaklıkta uzun süre tutulması sonucu ferritten transformasyon suretiyle teşekkül eder. Fakat başlangıçta tamamen ostenitik olan alaşımlarda gelişebilir.

Şekil 1.4'den görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça bu fazın mevcut olduğu alan azalır, 820°C civarında da hemen hemen yok olur. Her iki yönde $\alpha \rightarrow \sigma$ transformasyonu çok yavaş meydana gelir. 775°C'ta $\alpha \rightarrow \sigma$ dönüşmesi 36 saatte tamamlanırken 790°C ta 100 saat gerekmektedir. 810°C'de ise 300 saat sonra bu dönüşüm ancak başlar.



Şekil 1.4 Fe-Cr denge sistemi içinde sigma fazının (σ ve $\sigma + \alpha$) bulunuş alanlarını gösterir. [16]

Çevre sıcaklığında çok kırılgan olup ciddi çatlamalara yol açması, bu sert fazın sertlik değerinin tayinini güçleştirmektedir. % 48 Cr'lu bir alaşımda $\alpha \rightarrow \sigma$ tam transformasyonu ile elde edilmiş bir sigma fazının sertliği 68 Rockwell C mertebesindedir. Sigma fazı, onu meydana getiren alfa fazından daha yoğun olup $\alpha \rightarrow \sigma$ dönüşmesi bir büzülme ile sonuçlanır.

Bu ferrit $\rightarrow$ sigma transformasyonu hakkındaki sonuçlara göre de sigma, daha önceden tahmin edilenden çok daha hızlı şekilde oluşmakta fakat bu transformasyon sadece karbür çökmesinden sonra meydana gelmektedir.[4]

2. YÜZEY İŞLEMLERİ

Yüzey sertleştirme, metalik malzemelerin yumuşak ve tok iç kısımlarını etkilemeden aşınma dirençlerini artıran, çok geniş teknikler içeren bir işlemdir. Ayrıca çeliğin yüzeyinin serleştirilmesi avantaj sağlar. Çünkü düşük ve orta karbonlu çeliklerin yüzeyleri kalın kesitlerin sertleştirilmesinde distorsiyon ve çatlama riski olmadan sertleştirilebilirler [18].

Yüzeyde sertliğin artırılması için, başlıca iki ana yöntem olarak cidar tabakasında kimyasal bileşimi değiştirmeden yapılan işlemler ve cidar tabakasında kimyasal bileşimi değiştirerek yapılan işlemler olarak ayırım yapmak mümkündür. Yaygın olarak kullanılan bu ana iki yöntemin dışında, yüzeye çelik püskürterek, baskı parlatması yaparak, özel haddelme uygulayarak soğuk şekillendirme ile de yüzey sertliği arttırılabilir. Yüzeyin kaynakla, püskürtmeyle ya da galvanik kaplama (kromlama) ile kaplanmasıyla da yüzeyde sert tabaka oluşturmak mümkündür.

Cidar tabakasında kimyasal bileşimi değiştirmeksizin yüzeyin sertleştirilmesi, hem tüm parçanın tam olarak ısıtılmasından sonra yalnızca cidarın ani soğutulmasıyla hem de yalnızca cidarın bölgesel olarak ısıtılmasıyla ve ani soğutulmasıyla yapılabilir. Genel makine yapımında, daha çok ikinci yöntem kullanılır. Böylece sertleştirme işlemi yalnızca cidar bölgesinde sınırlı kalır ve iç kısımda ısınma meydana gelmez. Bunun için, kısa zaman içerisinde oldukça yoğun bir ısıtmanın yüzeyde gerçekleştirilmesi zorunludur. Bu amaçla pratikte, gaz-oksijen üfleçleri (alevle yüzey sertleştirme) yüzey ısıtması veya indüktif orta ya da yüksek frekanslı girdap akımlarıyla (indüksiyonla yüzey sertleştirme) yüzey ısıtma ya da özel durumlarda yüksek sıcaklığa ısıtılmış tuz ya da metal banyolarına parçanın kısa süreli daldırılmasıyla (daldırma yüzey sertleştirme) yüzey ısıtması yapılabilir.

Kimyasal termik yöntemler adı verilen ve cidar tabakasında kimyasal bileşimi değiştirerek yüzeyin sertleşmesinde, normal şartlarda yeterli düzeyde sertlik elde edilemeyen çeliklerin yüzeyine karbon verilerek sertleştirme yapılabilir (sementasyon ve sertleştirme) veya yüzeye sertlik arttırıcı element atomları, örneğin azot nüfuz ettirilebilir (nitrasyon). Ayrıca karbon ve azot birlikte nüfuz ettirilerek

sertleştirme uygulamak suretiyle karbonitrasyon, karbon, azot, kükürt birlikte nüfuz ettirilerek sülfokarbonitrasyon gibi işlemler uygulanabilir.

2.1. Alevle Yüzey Sertleştirme

Alevle yüzey sertleştirme, gaz üfleçleri yardımıyla yüzeyin çabuk ısıtılması ve ani soğutma işlemidir. Arzu edilen ısı birikimine ulaşılabilmek için, gaz üfleçlerinin yeterli güçte olması zorunludur. Parçalar alevle sertleştirildikten sonra, 150–200 °C arasında menevişlenerek, gerilmeler giderilir ve artık ostenit yok edilir.

2.2. İndüksiyonla Yüzey Sertleştirme

Alevle sertleştirmede olduğu gibi indüksiyonla sertleştirmede de, parça yüzeyinde ince bir tabaka hızlı bir şekilde sertleştirme sıcaklığına ısıtılır ve ani soğutma ile yüzey sertleştirilir. Alevle yüzey sertleştirmeye göre fark, ısının elektrik enerjisinin dönüşümü ile parça yüzeyinde oluşturulmasıdır.

İndüksiyonla ısıtmadan sonra, ani soğutma genellikle su ile yapılır. Gerilmeleri ve bununla ilgili çatlamayı önlemek için 50–60 °C sıcaklıklarda su, tuz ya da yağ banyosu kullanılabilir. Sertleştirmeden sonra, gerilmeleri gidermek ve artık osteniti kübik martensite dönüştürmek için, 150–200 °C sıcaklıklarda menevişleme yapılır.

2.3. Daldırma Sertleştirmesi

Daldırma sertleştirmesinde, alevle ve indüksiyonla yüzey sertleştirmede olduğu gibi, sertleşebilir çeliklerinin yüzeyi çok kısa zamanda ostenitleme sıcaklığına ısıtılır. Bu amaçla, ısıtma ortamı olarak, yüksek sıcaklıkta olan sıvı ortamdan, yani banyolardan yararlanılır. Bu işlemde de, yalnızca yüzeyin belirli bir

derinliğe kadar ısınması ve çekirdeğe doğru ısı iletimiyle yayılmaması için, ısıtmanın çok hızlı gerçekleştirilmesi zorunludur.

2.4. Kimyasal-Termik Yüzey İşlemleri

Kimyasal-termik yüzey işlemleri teriminden, malzeme yüzeyinin kimyasal bileşimini tam değiştiren ısı işlemler anlaşılır. Belirli metalik ya da metalik olmayan elementlerle yüzeyin zenginleştirilmesi, difüzyon (yayınma) ile gerçekleştirilir. Bu olay daha çok yüzeyin sertliğini ve aşınma dayanımını artırır, ancak bu esnada malzemenin sürekli dayanımı da olumlu olarak etkilenir [18].

2.4.1. Sementasyon (Karbürleme, Karbürizasyon) İşlemi

Karbürizasyon çeliğe uygulanan en yaygın yüzey sertleştirme tekniklerinden biri olup, başlıca kullanılma sebebi mekanik özellikleri daha üstün kombinasyonlar sunabilmesidir. Sertleştirme prensipleri, “sementasyon” prosesi ile işlenmiş demirin çeliğe dönüştürülmesi yüzyıllar önce kullanılmıştır. Genelde, karbürizasyon işlemi boyunca, içeriği % 0,1 – 0, 25 düşük karbonlu çelik yüksek sıcaklıklara ısıtılır, genelde karbonca zengin ortamda 900 – 1100°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Karbon atomlarının demire difüzyonu, YMK formundaki demirin (γ) 910°C’ nin üzerinde yeterli derinliğe sahip karbonca zengin tabakayı oluşturmaya yetecek sıcaklıkta beklemesiyle sağlanmaktadır. Sonuç olarak, karbürlenmiş tabaka demir yüzeyinde üretilir. Karbonca zengin tabaka daha sonra hem yeniden ısıtma ve suverme hem de karbürleme sıcaklığından direk su verilerek sertleştirilebilir. Yapılan işin kapsamına ve doğasına bağlı olarak katı, sıvı ve gaz karbürizasyon işlemleri kullanılabilir. Karbürizasyon ortamlarının etkisi çalışma parçasının yüzeyine karbon atomlarını serbest bırakmaktır yani, karbürizasyon sıcaklığında, çelik içerisinde ara yerlere nüfuz etmektir [19].

Yüzey bölgesine C-emdirme, çeşitli ortamlarda (katı, sıvı ve gaz) ve şekillerde gerçekleştirilebilir [20]. Karbon verici gaz olarak, karbonmonoksit (CO) ve gaz formunda hidrokarbon içeren gaz karışımları kullanılır. Sıvı sementasyon

ortamı olarak, daha çok sodyumsiyanür ve potasyum siyanür gibi karbon verici maddeleri içeren ergitilmiş tuzlardan yararlanılır. Aktifleştirici maddeler ilave edilmek suretiyle, karbon verme etkisi çok geniş sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Tuz banyolarındaki sementasyon, özellikle küçük parçalar için uygundur ve sementasyon derinliğinin çok sık değiştirilebilir olma üstünlüğü vardır. Buna karşın, banyo buharı ve tuzların zehirli olması, önemli bir sakıncadır. Katı karbon verici ortam (odun kömürü ve benzer karbon içerenler), daha çok el işçiliği gerektirir ve teknik olarak da daha zor uygulanır. Bundan dolayı, yalnızca büyük parça ya da küçük işletme gibi özel durumlarda kullanılır.

Sementasyon işleminden sonra, cidar bölgesindeki karbon miktarının yaklaşık % 0,7 ile 0,8 arasında olması gerekir. Ötektoid üstündeki karbon miktarlarında kırılğan Fe_3C ağ yapısı teşekkül eder, daha düşük karbon miktarlarında da maksimum sertliğe ulaşamaz. Cidar ve çekirdek arasındaki karbon miktarı geçişi, mümkün olduğunca yumuşak yapılarak sertleştirmeden sonra cidar ve çekirdek arasındaki iç gerilmeler mümkün olduğunca azaltılmaya çalışılır. Diğer taraftan, eğer sertleştirmeden sonra meydana gelen ölçü ve form değişimlerinin taşlanarak tashihi yapılacaksa, yüzeyde sertlik düşmemesi için cidardaki karbon miktarının belirli bir derinliğe kadar sabit olması da gereklidir. Karbon alan cidar kalınlığı için genellikle kılavuz değer olarak, 930 °C sıcaklıkta 4 saat sementasyon için 1 mm kabul edilebilir. Sementasyon derinliği teriminden, çekirdekteki karbon miktarına ulaşılan kadar karbon alan cidar tabakasının kalınlığı anlaşılır [18].

2.4.2. Karbürizasyon Kinetiği

Difüzyon, malzeme içerisindeki atomların hareket etmesi olayıdır. Bu olay gazlar, sıvılar ve sonuç olarak çelikler ve diğer metalik sistemlerde meydana gelir. Difüzyonun ısıt işlemlerde büyük bir önemi vardır. Bu nedenle, difüzyon mekanizmasının ve difüzyon kanunlarının iyi anlaşılması, karbürizasyon (karbürleme), dekarbürizasyon, nitrasyon ve tavlama gibi ısıt işlemlerin kavranmasını kolaylaştırır. Demir atomlarına oranla çok küçük boyutta olan C ve N atomları demir atomlarının aralarına yerleşerek arayer katı eriyik oluştururlar. Bu küçük atomlar boşlukların yardımı olmaksızın difüze olurlar ve difüzyon hızları yer alan atomlardan daha yüksektir.

Belirli bir karbürizasyon süresi sonunda belli bir mesafedeki karbon konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir. Bu bağıntıda mevcut bazı miktarları gösteren karbürizasyon diyagramı Şekil 2.1.' de gösterilmektedir



Şekil 2.1 Karbürizasyon diyagramı [21]

Burada,

C = Yüzeyin altında x derinliğindeki gerekli karbon konsantrasyonu

C_0 =Çeliğin esas karbon miktarı

C_1 =Çelik yüzeyinin karbon miktarı

x = Yüzeyin altındaki derinlik (difüzyon mesafesi) (cm)

D = Difüzyon katsayısı (cm^2 / San)

t = Zaman (Saniye)

erf =Hata fonksiyonu

2.4.3. Sementasyondan Sonra Sertleştirme (Su Verme) İşlemi

Su vererek sertleştirmede iş parçası östenitleme sıcaklığına kadar ısıtılarak perlit ve ferrit oluşumuna izin vermeden hızla soğutulur. Suya çekilmiş çeliğe kazandırılacak en yüksek sertlik yalnızca karbon konsantrasyonu ile kontrol edilir ve alaşımın kritik soğuma hızına eşit veya daha büyük hızlarda elde edilir [21].

2.4.4. Sementasyon Sıcaklığından Direkt Sertleştirme

Sertleştirme işlemi, sementasyon sıcaklığından suda ya da alaşımlı çeliklerde yağda ani soğutma ile yapılır. Tuz çözeltileri ve emülsiyonlar da ani soğutma ortamı olarak kullanılabilir. Bazı hallerde de çelik, yaklaşık 200–250 °C 'deki sıcak banyoda soğutulur. Sertleştirmenin direkt yapılması, pek az zorlanan çeliklerde kullanılabilir. Ayrıca, küçük sementasyon derinliklerinde de uygulanabilir. Direkt sertleştirme için parçalara, siyanür banyolarında ya da gaz sementasyonda karbon verilmiş olması gerekir. Eğer, ince taneli çelikler kullanılmazsa, sertleştirilmiş yapıda kaba taneli martensit ve büyük miktarda artık ostenit görülür [18].

3. ELETROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE YÜZEY SERTLEŞTİRME

3.1. Giriş

Elektrolitik plazma tekniği ile metallerin yüzey modifikasyonu, geleneksel elektroliz ve atmosferik plazma prosesinin birlikte uygulandığı bir yöntemdir. Plazma destekli yayılım işlemlerinde amaç, metalin aşınma ve korozyon direnci ile yorulma ve oksidasyon dayanımını arttırmaktır. Geleneksel yüzey işlemlerinden farklı olarak elektrolitik plazma tekniği iki olayı kapsamaktadır. İlk önce, iş parçası ve karşı elektrot arasında farklı elektrik potansiyellerinin uygulanması ile sıvı ortamın elektrolizi gerçekleşir. Sonra, iş parçası yüzeyinin çevresinde elektriksel boşalmalar oluşur.

Boşalma olayının elektroliz ile ilişkilendirilmiş olması ile beraber bir asırdan daha da evvel Sluginov tarafından keşfedilmiş ve 1930'larda ayrıntılı bir şekilde Günterschlutze ve Betz tarafından incelenmiştir. McNiell ve Gruss Nb içeren bir elektrolit içerisinde kadmiyum anot üzerine kadmiyum niobat biriktirme için kıvılcım boşalmasını kullanmışlardır. 1970'lerde Markov ve arkadaşları tarafından ark boşalma şartları altında alüminyum anot üzerine oksit biriktirme geliştirilmiş ve araştırılmıştır. Daha sonra bu teknik geliştirildi ve 'mikro-ark oksidasyon' olarak adlandırılmıştır. 1980'lerde Rusya'da çeşitli metaller üzerine oksit biriktirme, yüzey boşalmalarından faydalanılma ihtimalleri daha ayrıntılı olarak Snezhko ve arkadaşları, Markov ve arkadaşları, Fyedorov ve diğerleri, Gordienko ve arkadaşları tarafından daha ayrıntılı bir şekilde araştırıldı ve ilk sanayi uygulamalarının ortaya konulduğu Almanya'da Kurze ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar hem Rusya'da hem de ABD'de bu alanla ilgilenmeye başladılar.

Bu gelişmelere paralel olarak, sıvı elektrolitlerde yüzey boşalmalarının ısıtma etkileri Lazarenko ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiş ve metal ısıl işlemleri amacıyla kullanılmıştır. Bundan başka, Duradzhy ve arkadaşları tarafından elektrot yüzeyine elektrolitik elemental yayılım olayı fark edilmiş ve plazma elektrolitik ısıtma esnasında ısı yayılım etkilerini araştırmışlardır. 1980'li yıllarda bu çalışmalar hacimli malzemelerin çeşitli elementlerle yüzeylerinin doyurulması ile ilgili bir

takım yol gösteren işlemleri geliştirmek amacıyla kullanılmıştır; böylece ‘plazma elektrolitik doyurma (PES) olarak adlandırılan tekniğin endüstriyel uygulamaları için yeni olasılıklar ortaya çıkmıştır. [22]

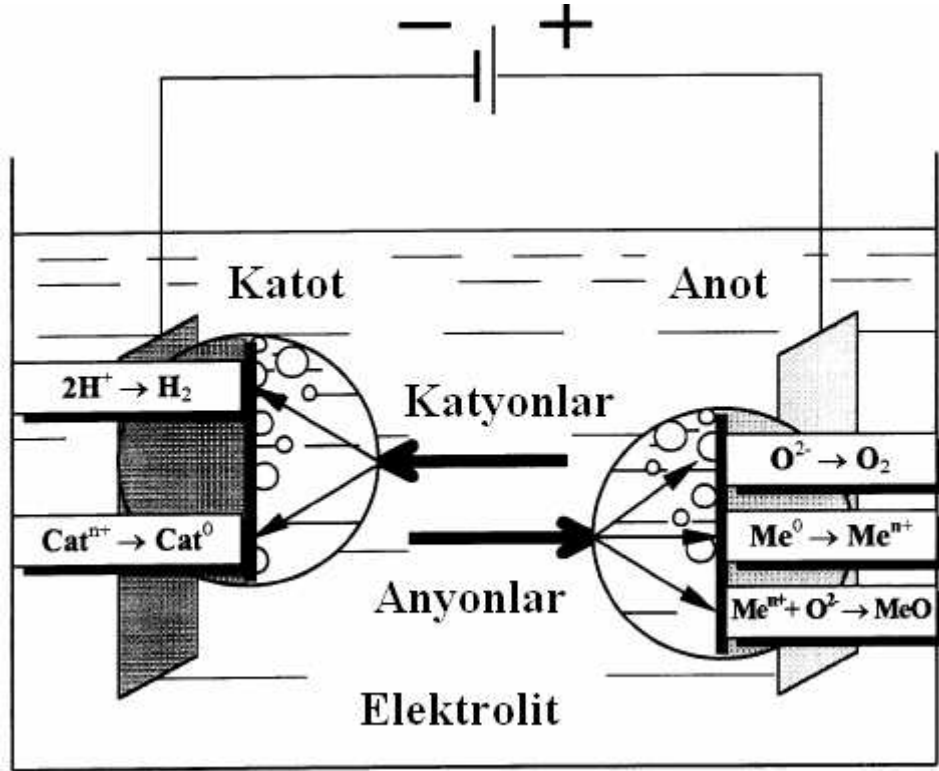
Plazma elektrolitik yüzey sertleştirme işlemi literatürde orta ve yüksek karbonlu çeliklerin (AISI 1050) yüzeyinin sertleştirilmesinde kullanılmıştır [23]. Yüzey sertleştirme için elektrolitik plazma işlemi, yumuşak çelik (0,4 % C + 1 % Cr) ve düşük karbonlu çelik (SAE 1020) üzerine karbon/azot yayılımı ile nitrür/karbür oluşumunda ve alüminyum alaşımlarının oksidasyonunda yaygın olarak araştırılmıştır [23]. Saf demir yüzeyinin plazma elektrolitik karbürizasyonu araştırılmıştır [19]. Q235 tipi çeliğin plazma elektrolitik karbonitrüleme işlemi çalışılmıştır [24]. Paslanmaz çeliklerde plazma elektrolitik karbonitrüleme işlemi çalışılmıştır [25]. Titanyumun plazma elektrolitik karbonitrüleme işlemi çalışılmıştır [26]. Ayrıca, paslanmaz çeliklerde plazma elektrolitik karbonitrüleme ve iyon destekli biriktirme işlemi çalışılmıştır [19,20]. Bunların yanısıra yüksek hız çeliğine plazma elektrolitik borosulfokarbonitrüleme işlemi de çalışılmıştır [27]. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi ise çeşitli alüminyum alaşımlarına [28-30].

3.2. Plazma Elektrolizin Fiziksel Ve Kimyasal Temelleri

3.2.1. Elektroliz

Anot yüzeyinde oksijen gazı çıkışı ve/veya metalin oksitlenmesi gerçekleşir. Elektrolit ve metalin kimyasal aktivitesine bağlı olarak, oksidasyon işlemi ya yüzey çözünmesi ya da yüzeyde oksit filim oluşumu yönünde ilerler. Aynı zamanda, katot yüzeyinde hidrojen gazı çıkışı ve/veya katyon indirgenmesi meydana gelebilir. Elektrolitik plazma yöntemi geleneksel elektroliz işlemine (elektrokaplama, elektrokimyasal işleme, anodize etme, vs.) benzer biçimdedir. Ancak, elektrolitik plazma yönteminde uygulanan elektrot potansiyeli çok daha fazladır. Geleneksel elektroliz işleminde karşılaşılan iki fazlı elektrot / elektrolit sistemi katodik işlemde (elektrolitik plazma) üç fazlı elektrot / gaz (plazma) / elektrolit sistemine dönüşmektedir. Plazma içerisindeki elektriksel boşalma alanında, kimyasal plazma

etkileşimleri gerçekleşmektedir [31]. Şekil 3.1’de elektroliz şematik olarak gösterilmektedir.



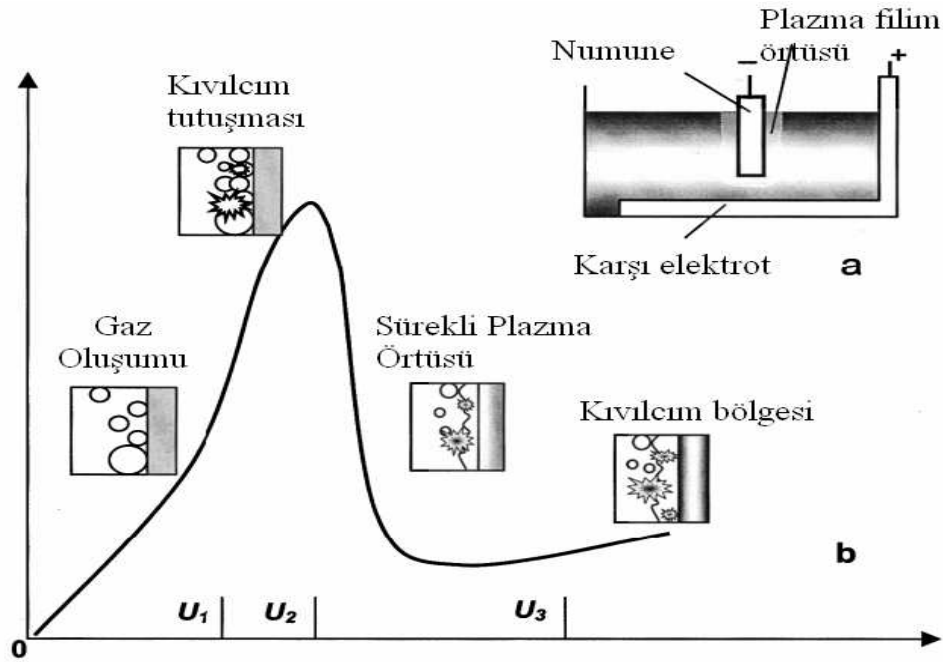
Şekil 3.1 Sulu çözelti elektrolizinde elektrot süreçleri [22]

3.2.2. Akım-Gerilim Karakteristiği

Elektrolitik plazma işleminin elektrokimyasal sistemin karakteristik akım-voltaj ilişkisini etkiler. Şekil 3.2’deki akım-voltaj eğrisi gaz çıkışının anot veya katotta olduğu metal-elektrolit sistemini vermektedir. Düşük gerilimlerde sistemin elektrot reaksiyonları faraday kuralına uyar ve akım-gerilim ilişkisi ohm kuralına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, voltajın artması akımın orantılı yükselmesine öncülük eder ($0-U_1$). Ancak, belirli bir kritik voltajdan (U_1) sonra sistemin davranışı önemli ölçüde değişmektedir.

U_1-U_2 bölgesinde, potansiyelin artması karasız ışıldamanın eşlik ettiği akım salınımına neden olur. Akımın yükselmesi elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünü gazların (O_2 veya H_2) kısmi kalkan gibi davranması ile kısıtlanır. Elektrotun sıvı ile temas ettiği bölgelerde, akım yoğunluğu artışı sürdürür ve elektrolitin bölgesel

kaynamasına sebep olur. U_2 voltaj değerinin üzerinde elektrot, elektriksel iletkenliği düşük bir sürekli gaz plazma buharı ile sarılır. Elektrotu saran gaz plazma buharı ile hücredeki voltaj düşer. Bu bölgedeki elektrik alan mukavemeti 10^6 ile 10^8 V/m arasında bir değere yaklaşır ki bu da oluşan buhar filmin iyonlaşmasını başlatması için yeterlidir. İyonlaşma olayı başlangıçta yayılan gaz kabarcıklarındaki hızlı bir kıvılcım saçma ile görülür ve daha sonra buhar plazma tabakası boyunca homojen dağılımlı parlaltıya dönüşür. Voltaj U_3 değerine yükseldiğinde, katot (iş parçası) akımda keskin bir düşüşün olduğu sürekli plazma buhar (gaz) ile sarılır. Burası plazmanın kararlı olduğu ve iş parçası yüzeyinde plazma elektrolitik işleminin gerçekleştiği bölgedir.

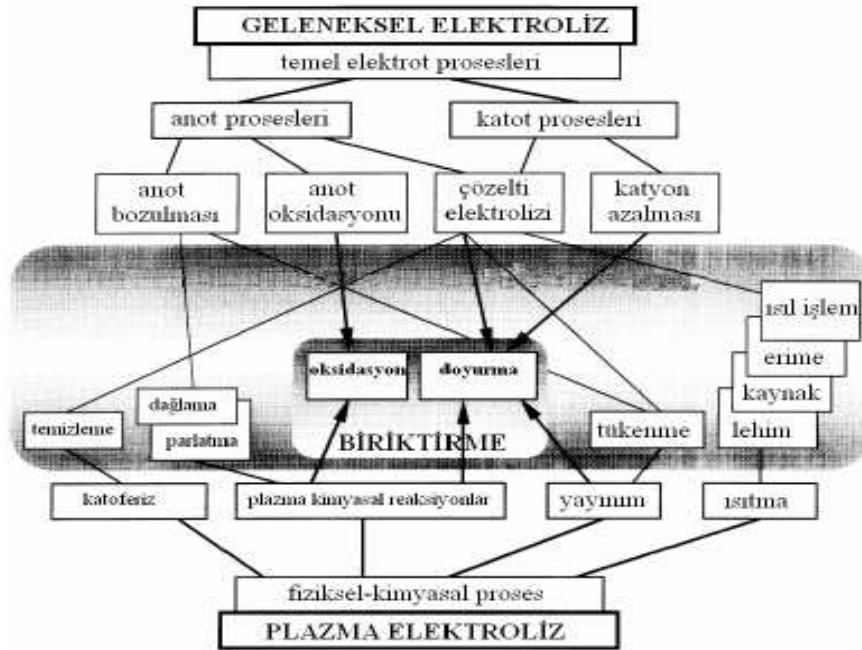


Şekil 3.2 Plazma elektroliz işlemi için iki çeşit akım-voltaj diyagramı [22]

Pratikte, elektrot yüzeyine yakın alanlarda, yukarıda anlatılan elektrot prosesleri aynı zamanda gerçekleşebilmektedir. Kritik voltaj değeri U_1 'in üzerine çıkan elektrokimyasal sistemlerde, geleneksel basit iki faz elektrot-elektrolit modelinin daha kompleks bir üç faz sistemi (metal--gas-elektrolit) ile yer değiştirdiği göz önünde tutulmalıdır. Asıl voltaj düşüşü düşük iletkenli fazın (gaz) oluşması ile yoğunlaşır[22].

3.2.3. Plazma-Geliştirilmiş Fiziko-Kimyasal İşlemler

Plazma yöntemi, temel elektrot proseslerini, fiziksel ve kimyasal yan proses ürünlerinin çoğalması ve elektrot yüzeyinde yeni proseslerin gerçekleşmesi sebebiyle önemli ölçüde değiştirmiştir (Şekil 3.3). Böylece, elektroliz esnasında, ısı ve yayılım prosesleri, yeni kimyasal plazma reaksiyonları ve makro-parçacık taşınımı (yani kataforetik etki) mümkün olabilmektedir. Bu proseslerden ısı işlem ve ergitme, kaynak, temizleme, dağlama ve parlatma, yayılım boşalması ve biriktirme (PED) işlemlerini içeren plazma elektrolizin çeşitli uygulamalarında faydalanılmaktadır [22].



Şekil 3.3 Elektrolitik plazma prosesinde, geleneksel elektrolizde oluşan temel elektrot prosesleri ve plazma elektrolizde oluşan fiziksel-kimyasal prosesler arasındaki ilişki [22]

Bu plazma elektrolitik tekniklerden PED (plazma elektrolitik biriktirme) grubu (PEO yöntemlerini içeren ve plazma elektrolitik karbürleme (PEC), plazma elektrolitik nitrürleme (PEN), plazma elektrolitik borlamayı (PEB) içeren PES (plazma elektrolitik doyurma) yöntemleri, v.b.) aşınma, korozyon ve ısı bariyer performansı yüksek yüzey tabakalarını fiyat-performans açısından oluşturmada umut vermektedir. Şekil 3,3’de elektrot yüzeyinde kimyasal plazma reaksiyonları ve yayılım prosesleri ile temel elektrot proseslerinin modifikasyonu sonucunda

tabakalar oluşturulmaktadır. Bu başlangıç olarak, plazma elektrolitik oksidasyonda (PEO) olduğu gibi anot oksidasyonu ve plazma elektrolitik doyurmada (PES) olduğu gibi çözelti elektrolizi ve katyon indirgenmesidir [22].

3.2.4. Plazma Elektrolizde Isı Verme

Plazma elektrolizde, elektrot yüzeyindeki ısı dengesi; elektrota yakın bölgelerde açığa çıkan Q oluşan ısı, metal altlık ve elektrolitin ısı soğurması ile tarif edilmektedir. Meydana gelen iki bileşen; oluşan kimyasal reaksiyonlar ve yüzeyde meydana gelen I akım akışının ohmik ısıtma etkisi ile net ısı akısı Q yükselmektedir;

$$Q = \Sigma \Delta H_i + \Delta UI \quad (3.1)$$

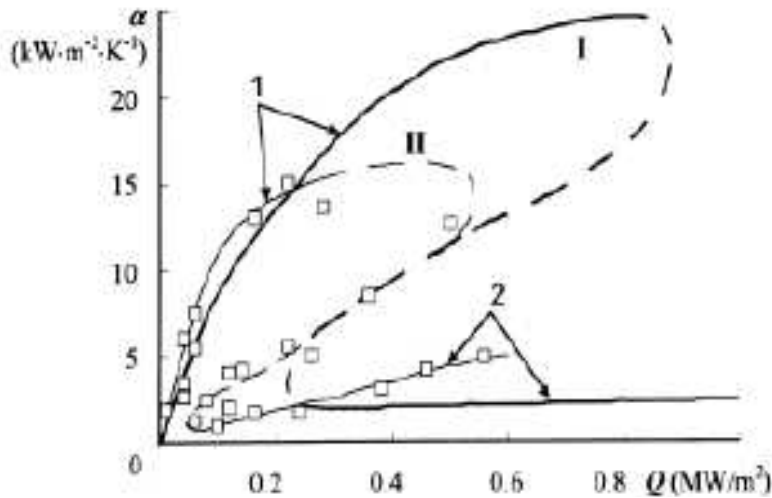
$\Sigma \Delta H_i$, elektrot yüzeyinde ve civarında meydana gelen entalpilerin toplamını ifade etmekte ve ΔU elektrota bitişik alan içerisindeki voltaj düşüşünü tarif etmektedir. Bu bileşenler arasında, elektrot yakınındaki alanlarda ohmik ısı etkindir, çünkü ΔU voltaj düşüşü; iletkenliği düşük buhar örtü ve/veya büyüyen oksit film gibi (özellikle PEO' da olduğu gibi) fazlarda yoğunlaşmaktadır. Elektrot yüzeyinde ohmik ısıtma ile üretilen enerji çok belirgin olabilir ve tipik $0,1-1 \text{ MW/m}^2$ olarak hesaplanmaktadır. Ekzotermik elektrokimyasal işlemlerden üretilen ısı, elektrot yüzeyinde plazma termokimyasal iyon momentum-transfer reaksiyonları ile birleştirilmiştir, genelde ohmik ısıtmadan üretilen ısıнын üçte birinden daha azdır. Bu ısıtma kaynakları elektrot-altlık ve elektrolitin her ikisinin ısı soğurması ile dengelenmektedir:

$$Q + \alpha(T_s - T_e) = \lambda_s \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.2)$$

Burada, T_s altlığın T_e elektrolitin sıcaklığı; λ_s altlığın ısı iletim katsayısı ve α elektrot-elektrolit ara yüzey ısı transfer katsayısıdır. Isı transfer katsayısı elektrotelektrolit arayüzeyinde ısı değişim şartlarına bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Suyun kaynama işlemine benzer olarak, farklı şartlarda

kabarcık oluşumu ile ilgili olarak ve sırasıyla sürekli veya süreksiz gaz örtü üretmek için plazma elektrolizde filim kaynama ayırt edilebilmektedir. Şekil 3.4’de gösterilen ısı değişim diyagramı; oluşan ısı akısı, elektrot yüzeyinde ısı değişim şartlarını anlatan birinci unsurdur. Fakat, elektrot ile oksidasyon/indirgenme yoğun gaz çıkışına sebep olmakta, kıvılcım ve ark boşalmalarının hidrodinamik hareketinin yanı sıra, diyagramda belirli özellikler sunmaktadır. Gerçi gaz çıkışı düşük ısı akışlarında sürekli buhar kılıf dengeleme bölgesinin uzamasına sebep olabilir, aksine ileri gelen boşalma şartları kararlı hal gaz kabarcığının kaynamasını geliştirebilir.

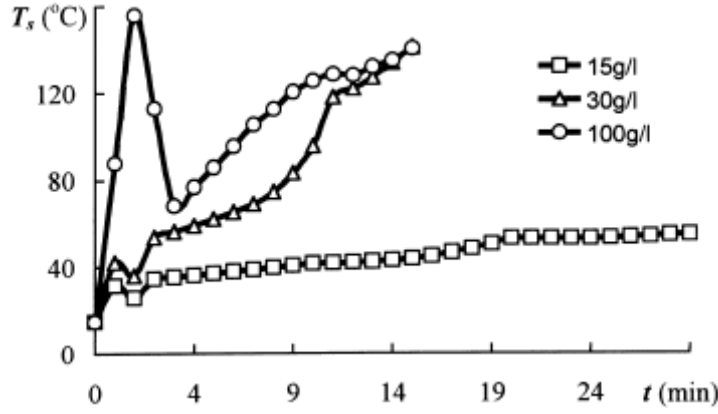
İki faktör elektrota bitişik bölgelerde yerleştirilmiş boşalma üretimini kolaylaştırır, bunlar (i) elektrot çevresindeki elektrik alanın üniform olmayan dağılımı ve (ii) yüzeyinde yalıtkan filimin varlığıdır. Bu yüzden PEO ve PES işlemlerinin her ikisinde de iş parçasının keskin köşelerinde daha yoğun ark gözlemlenir. Ayrıca, PEO işleminde pasif (oksit) film oluşumu tüm yüzeylerde ark meydana gelmesini sağlar. Bu yüzden kabarcık kaynama şartları özellikle PEO işlemleri için ortaktır.



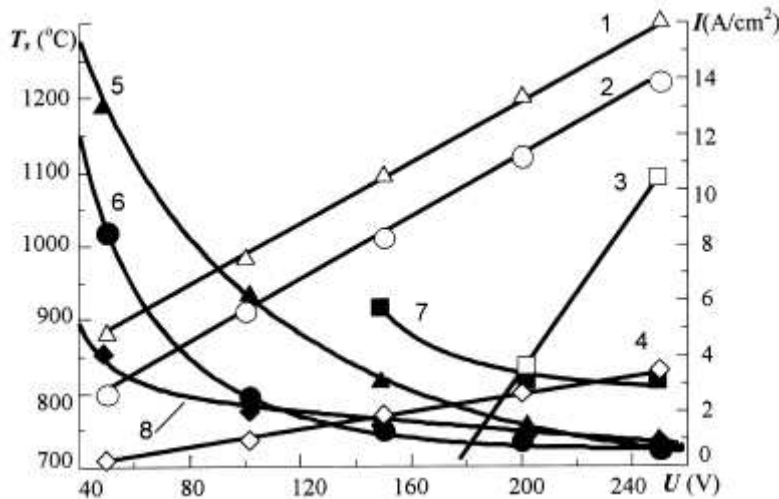
Şekil 3.4 (I) suyun kaynaması ve (II) plazma elektroliz işlemleri için ısı değişim diyagramı. 1. ve 2. eğri sırasıyla kabarcık kaynaması ve buhar filim dengeleme şartlarına uymaktadır. Kareler PEO deneysel verilerinden çıkarılmıştır.

Bu şartlar altında genellikle ısı transfer katsayısı uygulanan ısı akısının artışına oranla yükselir ve bu yüzden Şekil 3.5’den görüldüğü üzere T_s 100–180°C den sonra artık ya yükselmez ya da sadece yavaşça yükselir.

Aksine, elektrot yüzeyinde eğer yalıtkan film oluşturulamazsa, sonra sürekli buhar kılıf şartları çabucak fark edilir ve α uygulanan ısı akısı ile hafifçe yükselir. Bu şartlar altında elektrot yüzeyinin yüksek hızda ısıtılması mümkündür. Şekil 3.6'da düşük α değerlerinde, geniş çalışma potansiyellerinin biraz üzerinde sadece 1-3 dakika içerisinde yüzey sıcaklığı 900 °C den 1200 °C ye yükselebildiği görülmektedir.



Şekil 3.5 Silikat içeren sulu çözeltide Al altlığın sıcaklığına karşın PEO işlem süresi. 15 g/l, 30 g/l ve 100 g/l elektrolit konsantrasyonlarında net ısı akısı Q sırasıyla 0.1–0.05 MW/m², 0.2–0.1 MW/m² ve 0.5–0.3 MW/m² aralıklarında değişimi göstermektedir [22].



Şekil 3.6 PES prosesinin karakteristik potansiyel-sıcaklık (1–4, dolu) ve potansiyel akım (5–8, içi boş) özellikleri: 1,5–borlama, 2,6–karbürleme, 3,7 – karbonitrürleme, 4,8 – nitrürleme

Burada Ts uygulanan voltajın lineer bir fonksiyonu haline gelir, eşitlik (5); elektrot yüzeyindeki tüm ısı akısından kimyasal ısıtma bileşimlerinin ihmal edilebilir bir katkı sağladığını göstermektedir. Buna rağmen, yüzeye-yakın kompozisyonların modifikasyonu oluşabilmektedir, ilk olarak yüksek (yerel) yüzey sıcaklığı ile içeriye doğru çok hızlı difüzyon işlemleri başlar ve birkaç yüz volt uygulanan elektrik alan altında yüksek akım yoğunluğu/düşük enerji iyon aşılama (buhar kılıf içerisindeki iyonize gazdan) ile geliştirilir [22].

3.2.5. Yayınma Prosesi

Plazma elektrolitik biriktirme tekniklerinde, ısıtılan metal elektrot yüzeyi ile elektrotu saran buhar tabakasının kimyasal kompozisyonlarındaki farklılık yayınım proseslerinin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Elementlerin metal altlık içerisine (doygunluk) ve yüzeyden dışa yayınması gözlemlenir. Yüzey doygunluğu hem anodik hem de katodik proseslerde mümkündür

3.3. Plazma Elektrolitik Biriktirme (PED) Teknolojisi

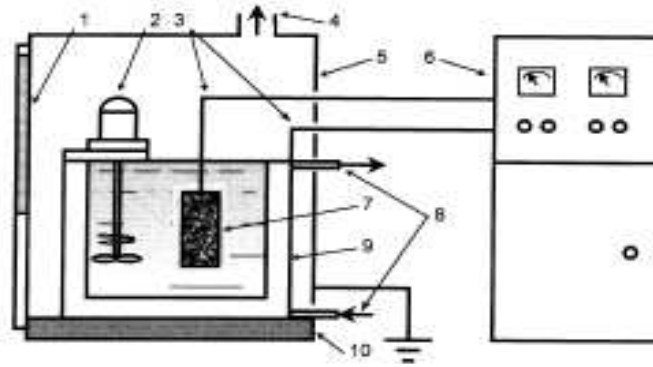
3.3.1. Teçhizat

Plazma elektrolitik biriktirme (PED) işlemi için gerekli olan işlem birimi; elektroliz ünitesi ve çok güçlü bir elektrik kaynağından oluşmaktadır (Şekil 3.7). Elektroliz ünitesi genelde karşı elektrot olarak da kullanılan, paslanmaz çelik'ten yapılmış su soğutmalı bir banyodur. Yalıtılmış akım kaynağı ve işlemi gözlemlemek için bir penceresi olan yalıtkan bir tabana yerleştirilmiş ve çelik çerçeveye tutturulmuştur. Elektroliz ünitesi elektriksel elemanların yanı sıra elektrolit karıştırma, devir daim ve gaz çıkış elemanlarını bir arada tutmaktadır. Topraklanmış çerçeve (yalıtkan tabanlı), bağlantılı kapı ve havalandırılmış atık gazlar işlem yapan kişinin güvenliğini sağlamak amacıyla tasarlanmıştır [22].

3.3.2. DC Kaynak

Bunlar normalde köprü devresine dayanmakta ve doğru akımın galvanostatik veya potansiyostatik uygulamalarına izin vermektedir.

Ancak yüzey boşalma özelliklerinin düzenlenmesindeki zorluklar sebebiyle plazma elektrolitik biriktirme (PED) işleminin kontrolü sınırlıdır. Bu sebeplerden dolayı DC güç kaynakları sadece basit şekilli parçalarda ve ince kaplamalarda kullanılmaktadır [22].



Şekil 3.7 PED işleminde kullanılan araçların tipik sıralaması: (1) pencere, (2) karıştırıcı, (3) bağlantı kabloları, (4) gaz atış vantilatörü, (5) topraklanmış kasa, (6) güç ünitesi, (7) iş parçası, (8) soğutma sistemi, (9) banyo, (10) izolasyon plakası

3.3.3. Plazma Elektrolitik Biriktirmede (PED) İşlem Kontrolü

PES işlemi iş parçasının her iki katodik ve anodik kullanımı ile gerçekleştirilebilir. İş parçasının polaritesi seçilirken; eğer difüzyon bölgesinin üzerinde bulunan dış kısımdaki ince oksit tabakası giderilmemişse anodik işlem göz önünde bulundurulmalıdır. Katodik işlemde genelde hidrojen çıkışı meydana geldiğinden dolayı güvenlik koşulları dikkatle göz önünde alınmaktadır. Oksidasyonun aksine, PES yönteminde voltaj kontrol edilmesi gereken başlıca özelliktir. İşlem kontrolü ilk aşamada voltajı hızla artırma ve ikinci aşamada işlem sıcaklığını stabilize etmek için potansiyostatik şartları sürdürmeden oluşmaktadır. Birinci aşamanın başlarında, hızlı voltaj artışı çözeltinin şiddetli elektrolizi ve Joule

ısının çıkması sebebi ile elektrot yüzeyinde birçok kabarcık oluşturur. Bu noktada hücrenin voltaj-akım özellikleri Ohm kanununa uymaktadır. U_1 (yaklaşık 75V) değerine ulaşıldığında, kabarcık içerisindeki buhar bozulur ve kıvılcım boşalması gözlemlenir. Uygulanan voltajın artırılması kıvılcım yoğunluğunda artışa sebep olur. Karakteristik U_3 (175V civarı) voltajına ulaşıldığında, elektrotu saran kabarcık kıvılcımları, sürekli bir parıldama dönüşümü sağlarlar. Bu noktada sürekli buhar kılıf vasıtasıyla elektrotun elektrolitten tam olarak ayrılması elektrot yüzeyinde akımın keskin bir şekilde azalması anlamına gelmektedir. PES işlem şartları, numune sıcaklığının voltajın lineer bir fonksiyonu olduğu şeklinde belirlenmiştir. İşlem esnasında akım yoğunluğu normal olarak $0,5-1 \text{ A/cm}^2$ bölgesindedir. İkinci aşamada, arzu edilen numune sıcaklığını sağlamak için bir sabit bir voltaj değeri seçilir. Parıldama bölümündeki plazma yüzeye tepkimeli çökelen, yüksek bölgesel sıcaklığın etkisi altında içeriye doğru difüze olan ve aktif türlerin konsantrasyonundan meydana gelen (örneğin) karbon ve nitrojenin aktif iyonlarını içerir. Bu şartlar altında yüzey doyurma işlemi çoğu kez sadece 3–5 dakika içerisinde başarılabilir ve işlem daha sonra etkin biçimde tamamlanır. Her iki işlem için de, kaplama oluşturulduktan sonra, numuneler tamamen temizlenir.

3.3.4. Plazma Elektrolitik Biriktirme İçin Elektrolit Seçimi

PES işlemi için elektrolit seçimi basittir. Örneğin, PEC/N için elektrolit C/ içerikli organik bileşikler ve elektrolit' te %5–10 iletken çözelti örneğinden ($\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$) meydana gelmektedir. Geleneksel kutu ve siyanit kullanılan sıvı bazlı işlemlerin aksine ekolojik olarak dost çeşitli organik bileşikler plazma termal ayrışma sayesinde, arzu edilen karbon/nitrojen iyonları ve/veya atomları sağlayabilmektedirler. Bu nedenle genellikle formamid (HCONH_2), etanolamin ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) ve carbamid ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) sırasıyla nitrürleme, nitrokarbürleme ve karbürleme için kullanılmaktadır. Su içeriği elektriksel parametreleri etkilemektedir; bunlar ; %5 den az H_2O plazma kılıf stabilizasyonu için kritik voltaj değerlerinde artışa sebep olur; %10'dan fazla H_2O voltaj-sıcaklık eğrisinin eğiminde keskin bir artışa yol açmaktadır [22].

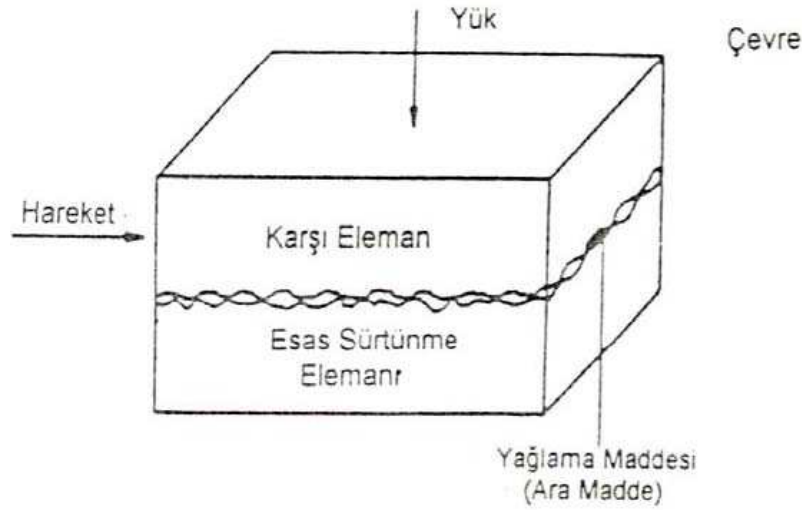
4. AŞINMA

4.1. Tanım

Aşınmanın çok karmaşık mekanizmasından dolayı birçok tanımı yapılmaktadır. 1953’ de yayımlanan DIN 50320’ de aşınma; malzeme yüzeylerinden, mekanik nedenlerle ufak parçacıkların ayrılması sonucu, arzu edilmeyen şekilde değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre; yüzeylerin talaş kaldırılarak işlenmesi, taşlanması, parlatılması veya makina parçalarının alıştırılması gibi işlemler aşınma olayı olarak kabul edilmemektedir. Bunun nedeni, istenilerek ve kontrollü olarak meydana getirilmiş olmasıdır. Kimyasal, termik, elektriksel veya fiziki nedenlerle eskime veya yüzeyden büyük parçaların kırılarak ayrılması da aşınma olayı olarak düşünülmemektedir. Mekanik sistemlerin enerji kayıplarının en aza indirilmesi için yaygın olarak kullanılan yağlamalı sürtünme veya kuru sürtünme sırasında ortaya çıkan aşınma olayının analizini sağlayan yeni bir bilim dalına gereksinim sonucunda triboloji bilimi ortaya çıkmıştır. Triboloji, bir izafi hareket içinde bulunarak birbirlerine etki eden yüzeylerin ve bunlarla ilgili olayların bilimi veya tekniği şeklinde yada sürtünme, aşınma ve yağlama konumlarında ve bunların aralarındaki bağlantıları üzerine yapılan araştırmalar ve teknik uygulamalar bilimi olarak tarif edilmektedir. İçinde aşınma ve sürtünme olaylarının meydana geldiği teknik sistemlere ise “Tribolojik sistem” adı verilmektedir. 1976’ da yeniden düzenlenen DIN 50320’ ye göre aşınmanın yeni tanımı şöyle verilmektedir. Aşınma; katı cisim yüzey bölgesinden tribolojik zorlanma sonucu sürekli ilerleyen malzeme kaybıdır. Burada, aşınmanın; malzeme değişimi, şekil değişimi veya küçük malzeme parçacıklarının koparak ayrılması şeklinde meydana geleceğine dikkat çekilmiştir. Aşınmanın bir başka tanımında tribolojik sistemi oluşturan eleman ve faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin ortak bir ürünü olarak mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal etkenlerin tribolojik sistem içinde karşılıklı etkileşimle aşınmayı meydana getirdiğini belirtmiştir. Aşınma olayını, olaya etki eden faktörlerin bileşik etkilerini göz önüne alarak incelemek gerekir. Yani aşınma bir sistem bütünlüğü içinde ele alınmalıdır. Aşınma özelliği veya mukavemeti, sertlik veya çekme mukavemeti gibi kesin bir malzeme özelliği değil, bir sistem özelliğidir.

4.2. Aşınma Parametreleri

Aşınma olayında beş parametre gözlenir. Bunlar; 1. Ana malzeme (aşınan), 2. Aşındıran, 3. Ara malzeme, 4. Hareket, 5. Yüktür. Ayrıca sıcaklıkta altıncı parametre olarak eklenebilir. Bir tribolojik sistemin elemanları Şekil 4.1. de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Bir tribolojik sistemin elemanları

Aşınan ve aşındıran malzeme birlikte “aşınma çifti” olarak tanımlanır. Aşınma çifti arasındaki “ara malzeme” sert taneli, sıvı, gaz ve buhar halinde olabilir. Aşınma parçacıkları da, ara malzeme gibi etki yaparak aşınma olayına katılabilirler. Aşınma çifti ile ara malzemeye birlikte “aşınma kombinasyonu” denilir. Aşınma çifti arasındaki izafi hareket, aşınmanın çeşidini belirtir. Aşınma olayı sırasında bunların büyüklüğü, yönü ve süresi (zaman ve kayma yolu) ve hız ile sıcaklık değişimi tespit edilir. Yük statik, dinamik ve darbe şeklinde olabilir. Aynı zamanda, büyüklük ve yönü de değişebilir. Pratikte genellikle birçok aşınma çeşidi, bir arada etki yaptıklarından dolayı buna “kombine aşınma” da denilmektedir. Aşınmayı olayını etkileyen diğer faktörleri incelersek;

4.2.1. Malzeme Seçimi

Aşınma dayanımını arttırmak için birbiriyle temas halinde çalışan parçaların malzemeleri farklı seçilmelidir. İki farklı malzemenin birbiriyle kaynak yapabilme özelliği kötü olduğundan adhezyon aşınmasını önlemede olumlu yönde katkıda bulunacaktır.

4.2.2. Pürüzlülük

Genelde yüzey pürüzlülüğü arttıkça kontak noktaları (yükü taşıyacak olan gerçek alan) azaldığı için aşınma miktarı artacaktır. Bunun aksine pürüzsüz sayılabilecek bir yüzeyde aşınma artıklarının kalabilmesi ve sürtünen iki yüzeyin arasındaki çekim kuvvetinin fazla olması da adhezyon ve abrazyon aşınmalarını arttıracaktır.

4.2.3. Sertlik

Diğer faktörler sabit kalmak üzere sertliğin artırılması aşınma miktarını azaltır. Sertleştirilmemiş malzemenin yüzeyinde deformasyon sertleşmesine maruz mikro bölgeler oluşur. Bu bölgelerin sünekliliği azalır ve kolayca kopar. Aşınma dayanımını arttırmak için alaşımlandırmayla veya ısıtma işlemiyle yüzey sertleştirilmelidir.

4.2.4. Yüzey İşlemleri

Yüzeyde kimyasal, elektro-kimyasal veya termo-kimyasal metotlarla oluşturulacak tabakalar birlikte çalışan iki metal arasındaki sürtünme katsayısını ve tutunabilme özelliğini azaltıcı etki yaptıkları için, aşınmaya karşı olumlu yönde katkıda bulunurlar. Bu işlemlerde elde edilecek reaksiyon tabakası metal matrisine rijit bir şekilde tutunarak çeşitli çalışma şartlarında yüzeyden koparak abrasiv etki oluşturmamalıdır.

4.2.5. Yağlama

Yağlama, aşınmaya karşı alınabilecek en ekonomik ve kolay tedbirdir. Yağlayıcı maddenin görevi sürtünen yüzeyler arasındaki metal-metal sürtünmesi yerine sıvı-metal sürtünmesini sağlamaktır. Kullanılan yağlayıcılar yağlama özelliğini uzun süre muhafaza edebilecek ve mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklara kadar yağlama görevini sürdürebilecek niteliklere sahip olmalıdır.

4.2.6. Temas Geometrisi

Sürtünme elemanlarının temas geometrisi aşınma miktarını etkiler. Aşınma artıklarını iki yüzey arasından dışarı çıkarmaları kolaylaştıkça parçaların abrazyon aşınması azalır.

4.2.7. Çevre

Aşınma miktarına diğer bir etkende çevredir. Atmosferde bulunan oksijen yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturur. Ortam olarak soy gaz (argon v.b) kullanıldığında oksit oranı azalacaktır. Bu oksit tabakalarının koparılmasıyla metal metal teması oluşur ve parça adhezyon aşınmasına uğrar. Ayrıca atmosferdeki bağıl nem oranı da aşınmayı etkilemektedir. Bağıl nem oranı arttıkça sürtünme katsayısı azalmakta, dolayısıyla aşınma miktarı düşmektedir.

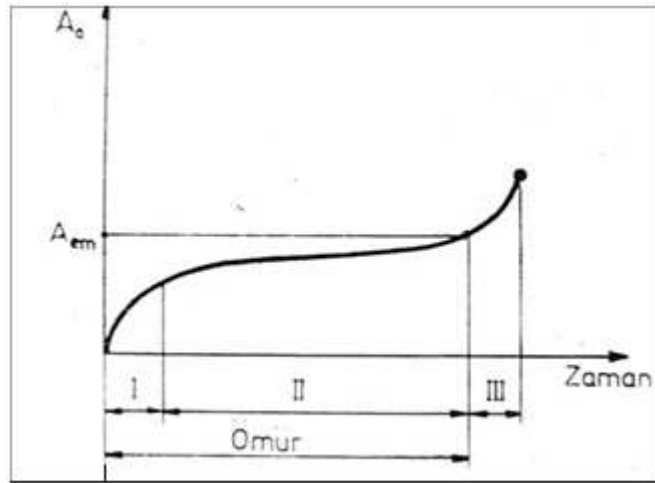
4.2.8. Zaman

Metal yüzeyinin yorulması ve deformasyon sertleşmesi devir sayısına, frekansa ve toplam zamana bağlıdır. Dolayısıyla yüzeyin aşınması zaman, frekans ve devir sayısının fonksiyonu olmaktadır. Anlaşılacağı gibi aşınma olayının pek çok değişkeni mevcuttur. Bu yüzden aşınmanın kontrolü ve ona karşı alınacak tedbirler oldukça güçtür.

4.3. Aşınma Çeşitleri

Aşınmanın sınıflandırılması birkaç değişik yolla yapılabilmektedir. Aşınmanın miktarına göre hafif aşınma şiddetli aşınma olarak sınıflandırılacağı gibi mekanik, kimyasal ve termal olarak da sınıflandırılabilir.

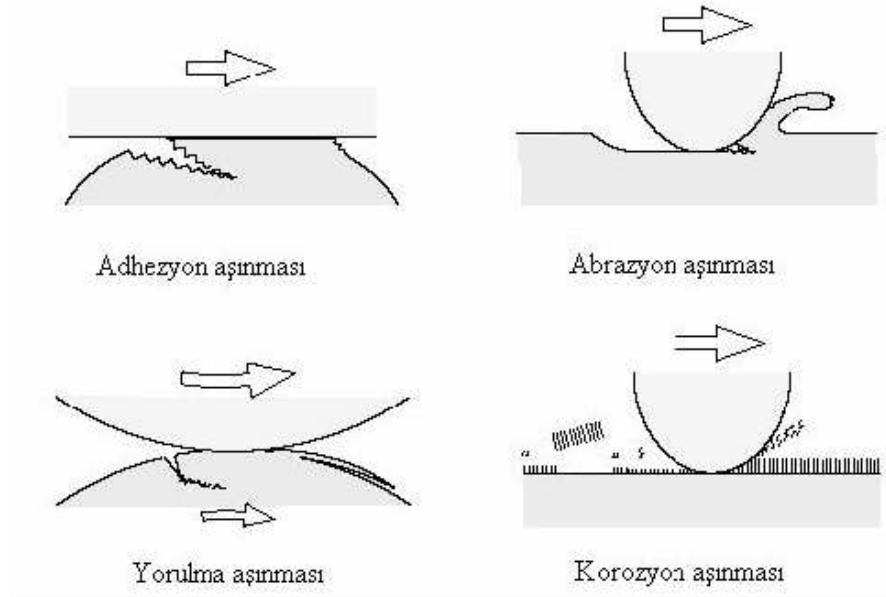
Pratik bakımdan aşınma olayları zamanla gelişen ve aniden meydana gelen aşınma olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Zamanla meydana gelen aşınma Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi olay üç safhadan ibarettir.



Şekil 4.2 Aşınma zaman eğrisi

Birinci safhada (I), yani parçaların ilk çalışması sırasında şiddetli bir aşınma meydana gelir. Rodaj denilen bu safha parçaların birbirine alıştırılma safhasıdır. İmalatın devamı olarak sayılabilecek bu safha parçanın daha sonraki aşınmasını büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle parçaların rodajın iyi yapılması ve kısa sürede gerçekleştirilmesi önemlidir. Genellikle rodaj, yüksüz ve normal hızdan daha küçük hızlarda yapılır. Rodajın iyi ve kısa sürede tamamlanması için özel yağlar kullanılır. İkinci safha (II), esas çalışma sırasındaki aşınmayı gösterir. Aşınma hızı oldukça artan üçüncü safhaya (III), şiddetli aşınma bölgesi denir. Aniden meydana gelen aşınmada, parçaların yüzeyleri birden bire bozulur veya bazı hallerde birbirine kilitlenir çalışmaz duruma gelir. Genellikle eş çalışan malzemelerin seçiminde yapılan hatalardan veya yağlamanın yetersiz olmasından meydana gelir[32]. İkinci sınıflandırmada göz önüne alınan husus parçanın maruz kaldığı etkilerdir.

Adhezyon, abrazyon, yorulma mekanik aşınma çeşitleridir. Korozyon ve erozyon ise kimyasal aşınma çeşitleridir. Aşınma çeşitleri Şekil 4.3.de gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Aşınma mekanizmalarının görünüşleri

4.3.1. Adhezyon Aşınması

Birbirleriyle temas halinde ve bağlı harekete sahip parçalardan birinden diğerine malzeme transferi olarak tanımlanır. Malzeme transferinin sebebi ise kontak halindeki noktada yüksek basınçtan dolayı oluşan soğuk kaynak bölgelerinin meydana gelmesi ve çalışma esnasında bunların kopmasıdır. Adhezyon aşınması ile ilgili deneylerden elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Adhezyon aşınması, benzer veya kolay alaşım yapabilen malzemeler arasında meydana gelmektedir.
- Olay, yüzeylerin izafi hızına ve normal kuvvete bağlıdır. Pratik bakımdan nispeten yüksek hızlarda ve yüklerde görülen bir aşınma şeklidir.
- Oksit veya nemden oluşan doğal tabakanın aşınma üzerinde etkisi büyüktür. Temiz yüzeylerde aşınma daha küçük hızlarda ve yüklemelerde ortaya çıkar.

- Yağlamanın etkisi çok büyüktür. Yüzeylere yapışmış yağ tabakası adhezyon aşınmasını büyük ölçüde önler.
- Yüzeylerden birinin sertliği diğerine göre büyük ise, kaynak bağlarını kopması yumuşak malzemede olur ve yumuşak malzeme, sert malzemenin yüzeyine taşınır.
- Kalay (Sn), selenyum (Se), arsenik (As) ve tellür (Te) gibi metallerde adhezyon aşınması görülmemiştir.
- Yüzeyler arasında sert malzeme parçacıkları, yani abrazyon aşınması meydana getirecek koşullar bulunuyorsa adhezyon aşınması oluşmaz. Bu nedenle adhezyon aşınması, yüzeyler arasında abrazif bir etkenin bulunmaması halinde oluşan bir aşınma türü olarak ifade edilmektedir. Adhezyon aşınmasını önlemek için alınması gereken önlemler:
- Eş çalışacak malzeme çiftleri uygun seçilmelidir.
- İyi bir yağlama yöntemi sağlanmalı ve uygun yağlayıcı maddeler ile katkıları kullanılmalıdır.

4.3.2. Abrazyon Aşınması

İki yüzeyin arasında bulunan dışarıdan girmiş veya sürtünen malzemelerden kopmuş minyatür sert parçacıklardan dolayı çalışma esnasında oluşan aşınma tipine abrazyon aşınması denir. Bu sert parçacıklar yumuşak olan yüzeye gömülür ve karşı malzemeyi aşındırır.

Abrasiv aşınmanın iki cisimli ve üç cisimli olmak üzere iki temel tipi vardır. İki cisimli abrasiv aşınma, pürüzlü bir yüzeyin veya sabit aşındırıcı taneciklerin hareketi ile yüzeyden malzemenin kaldırılmasıdır. Bu abrasiv aşınmanın en basit modelidir. Bu mekanizmada rijit olarak destekli sert tanecikler veya sert pürüzler daha yumuşak olan metal yüzeyinin karşısında basınç ve izafi hareketin sonucunda metal yüzeyinde yivler oluşturur. Üç cisimli abrasiv aşınma ise yuvarlanma ve kayma hareketi yapabilen aşındırıcı taneciklerin yüzeyden malzeme kaldırmasıdır. Burada sert yüzey üçüncü bir cisimdir. Genellikle aşınmanın çok küçük bir partikülüdür. Bu mekanizmada aşındırıcı tanecikler, iki metal ara yüzey arasında metal yüzeylerin birbirlerine göre izafi hareketleri sonucunda iki metalde de yivler oluşturmak sureti ile aşınma olayı gerçekleşir. Üçüncü cisim olarak araya giren toz,

mineral taneleri, çizilme sonunda serbest hale geçen mikro talaşlar veya parçalanmış oksit tabakaları olabilir. Üç cisimli abrasiv aşınma, aşınmayı hızlandırır. Başlangıçta aşınma mekanizması, ara yüzeyde tutunmuş olan aşındırıcı partiküllerle oluşan bir adhesiv aşınmadır. Üç cisimli abrasiv aşınmadaki aşınma oranı iki cisimli abrasif aşınmaya göre daha düşüktür. Bunun sebebi hareketli taneciklerin uygulama zamanının %90'ını kesme etkisi meydana getirmeden yuvarlanma eğiliminde olmasıdır.

Abrazyon aşınmasını önlemek için alınacak önlemler:

- Yüzeyler sertleştirilmelidir.
- Dışarıdan sert maddelerin yüzeyler arasına girmesi iyi bir sızdırmazlık tertibatıyla önlenmelidir.
- Makinalar ve sistemler talaştan ve diğer pisliklerden sık sık temizlenmelidir.

4.3.3. Yorulma Aşınması

Genellikle, dinamik zorlanma sonucunda temas yüzeyinin altında ve yüzeye yakın yerlerde, iç yapının yorularak hasara uğraması sonucu, yüzeyden yer yer ayrılmalar olmasıdır. Dişli ve rulmanlarda görülen pitting olayı bu çeşit bir aşınmadır. Deney ve tecrübeler göstermiştir ki, pitting oluşumunda malzemenin doğal sertliği önemli rol oynar. Doğal sertlikteki malzemelerde, örneğin çeliklerde pitting meydana gelmektedir. Bu aşınma türü yumuşak malzemelerde görülmemektedir. Yorulma aşınmasını önlemek için en önemli tedbir temas yüzeylerinin sertleştirilmesidir.

4.3.4. Korozyon Aşınması

Malzemenin çevre ile kimyasal ve elektrokimyasal olarak etkileşiminden dolayı oluşan aşınma tipidir. Yüzeyde korozyona karşı koruyucu bir tabak oluşturulmazsa korozif ortamda aşınma kaçınılmazdır.

4.3.5. Erozyon Aşınması

Sıvı veya gaz içerisinde çalışan bir makina parçasına ortamda bulunan katı parçacıkların ve sıvı damlalarının yaptığı darbelerden dolayı yüzeyde malzeme kaybıdır.

4.3.6. Termal Aşınma

Sıcaklık etkisi ile atomik hareket hızlanır. Malzemenin yumuşaması ve erimesi nedeni ile atomik aşınma gerçekleşir. Termal şok ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon da termal aşınmaya neden olur. [34]

5. KOROZYON

5.1. Korozyon Tanımı

Korozyon, genel olarak maddelerin özellikle de metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkisiyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu aşınmasına korozyon denir.

Doğada bulunan bileşiklerden fiziksel ya da kimyasal işlemlerle bileşenlerine ayrılarak meydana getirilen metaller endüstride de kullanılmaktadır. Fakat bütün metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi göstererek korozyona uğrarlar. Enerji ve emek sarfederek güçlükte elde edilen metaller doğal yapılarına çok kolay dönerler [34]

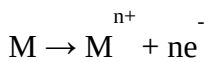
5.2. Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyon dayanımları hakkında fikir edinmek için her birinin nicel olarak hesaplanan korozyon hızlarına bakılmalıdır. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun olduğu bölgelerde korozyon hızı, korozyonun derinliğine ilerlemesi biçiminde verilir.

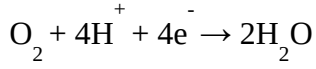
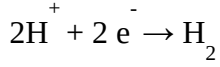
Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir [34].

Elektrokimyasal olarak yürüyen korozyon olayı metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde yürür. Korozyon sırasındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkimenin olduğu yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür. Korozyona uğrayan metal, kısa devre yapan bir pile benzer.

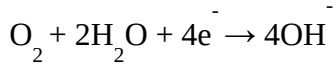
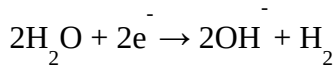
Korozyon hücresinde M metalin anot tepkimesinde korozyona uğraması genel olarak şu şekilde gösterilebilir.



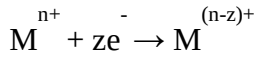
Asitli ortamlarda meydana gelen korozyonda, katot bölgesinde yürüyen iki indirgenme reaksiyonu, H_2 gazı oluşması ve oksijenin indirgenmesidir.



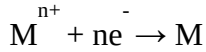
Nötr ve alkali ortamlarda ise suyun ve çözünmüş oksijenin indirgenme reaksiyonlarıdır.[35,36], olup



Ayrıca, metal iyonun indirgenmesi,



ve metal çökmesi,



Tepkimeleri de söz konusudur.

5.3. Korozyon Çeşitleri

Korozyonun başlaması ve yürümesi tamamen elektrokimyasal pilde olduğu gibidir. Ancak, başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşması, çözelti içinde özel aktif iyonların bulunması, metalik yapıtın dizaynı, alaşımları oluşturan metallerin bir birine göre aktifliklerinin farklılıkları gibi nedenlerle korozyona uğramış metal yüzeyinin ve yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik biçimde sınıflara ayrılmıştır. Bunları şöyle sıralayabiliriz:

1) Genel Korozyon

2) Galvanik ya da Metal Çifti Korozyonu

3) Aralık Korozyonu

4) Çukurcuk Korozyonu

5) Taneler Arası Korozyon

6) Seçimli Korozyon

7) Erozyon Korozyonu

8) Gerilim Çatlama Korozyonu

9) Hidrojen Kırılması Korozyonu

5.4. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

5.4.1. Kütle Kaybı Yöntemi

Bu yöntemle korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşması gerekir. Korozyon akımı faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir;

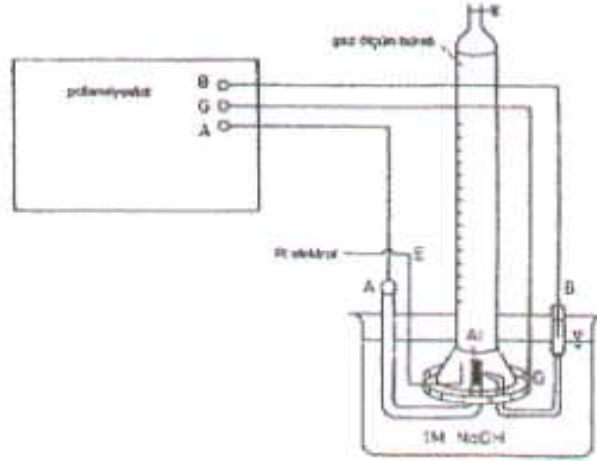
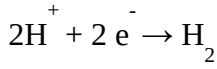
$$i_{cor} = \Delta m \cdot n \cdot F / M \cdot S \cdot \Delta t$$

Bu eşitlikte kütle kaybı Δm , korozyona uğrayan metalin çözeltiye geçme değerini n , Faraday sabitini F (96500 C), zaman aralığını Δt , metalin mol kütlesini M ve yüzey alanı ise S olarak verilmiştir.

5.4.2. Gaz Ölçüm Metodu

Korozyon süresince oluşan gaz ürünlerinin miktarı belirlenerek de tepkimeye giren madde miktarı dolayısıyla korozyon hızı bulunur. Örneğin, korozyon esnasında

oluşan hidrojen miktarı ölçülebilir. Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği Şekil 5.1’de verilmiştir.



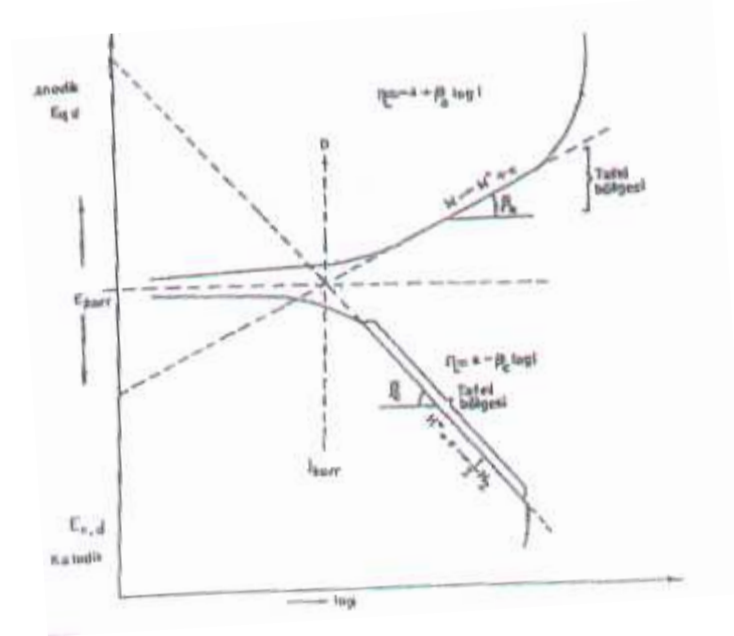
Şekil 5.1 Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği [37]

5.4.3. Tafel Ekstrapolarizasyonu Yöntemi

Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı yani korozyon hızı belirlenir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolarizasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde bir çok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışı topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{cor}) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama

toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (I_{cor}) denir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu (i_{cor}), metalin korozyon hızını verir.

Akım-potansiyel eğrileri, ya akım ya da potansiyellerden birinin kontrollü olarak değiştirilmesiyle diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için Korozyon hızı bulunur. i_{cor} ve korozyon potansiyeli E_{cor} Şekil 5.2’de gösterilmiştir.

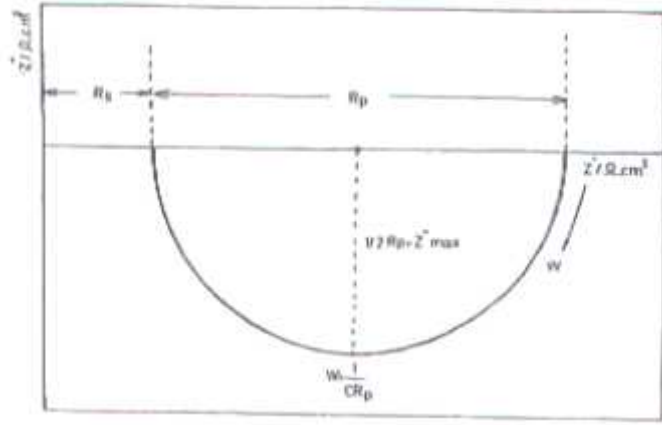


Şekil 5. 2 Tafel Ekstrapolarizasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{cor}) bulunuşu

5.4.4. Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi korozyon hızının bulunmasının esası Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir.

Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (R_p) değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır. Yöntemin esası basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın, C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 5.3.a ve 5.3.b’deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir.



Şekil 5.3 a) Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı şeması b) Ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şeması

Şekil 5.3’de metal M, metalin elektrolit içindeki potansiyeli E, zeta potansiyeli E’, dış hemholtz tabakası OHP, çift tabakanın kapasite eşdeğeri C, polarizasyon direnci ise R_p ’yi göstermektedir.

Şekil 1.3 .b’deki devreye göre toplam empedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + R_p / (1 + jWC R_p) \quad (5.1)$$

Burada R_s çözelti direncini, W alternatif akım frekansını ($W = 2\pi f$) ve $j = (1)^{1/2}$ 'i göstermektedir. Bu bağıntının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] - j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (5.2)$$

Elde edilen bu Bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek empedans (Z'), son terim ise kompleks empedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır.

$$Z' = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (5.3)$$

$$Z'' = -j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (5.4)$$

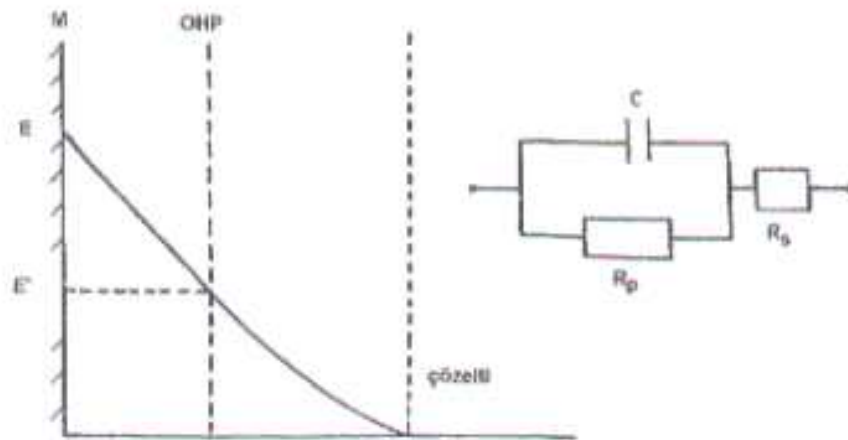
Olarak yazılıp (5.3) ve (5.4) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$Z' - [R_s + R_p/2]^2 + (Z'')^2 = [R_p/2]^2 \quad (5.5)$$

(5.5) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 5.4'de gösterilmiştir.

Yazılan bağıntılarda, kompleks diyagramdaki çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklıdır. Fakat teorik olarak elde edilen (5.5) bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanmamaktadır.

Literatürde bu sapmalar bazı düzeltme faktörleri ile giderilmeye çalışılmış ancak bir düzeltme faktörü henüz önerilmemiştir [34]



Şekil 5.4 (5.5) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram

Bu yöntemin yüksek dirençli ortamlarda da korozyon olaylarına uyarlanabilmesi yönetime üstünlük sağlar.

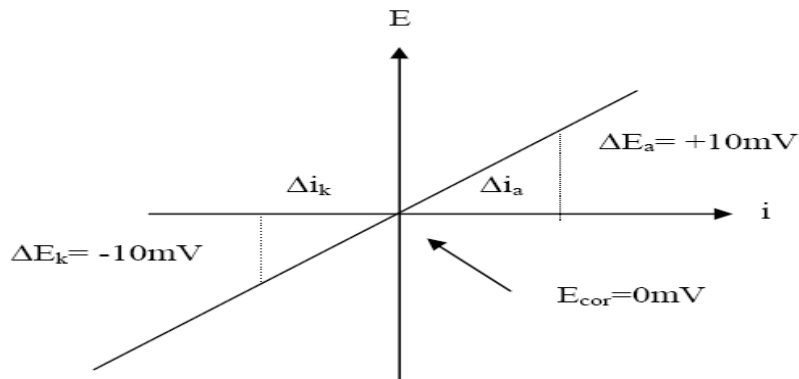
5.4.5. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Günümüzde, korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya çizgisel polarizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ilk çalışmayı yapanlar, 1955'te Simmons, 1957'de Skold ve Larson'dur. Adı geçen bilim adamları, yapmış oldukları deneylerde potansiyel ile katodik ve anodik akım arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Yöntemin kurama bağlı temelleri ise 1957'de Stern ve Geary [38] tarafından verilmiştir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın olarak uygulanan ΔE ($\pm 10\text{mV}$) potansiyel farkı ile devreden geçen ΔI akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olabileceğini göstermişlerdir.

$$i_{cor} = \beta a \cdot \beta c / 2,303 (\beta a + \beta c) \cdot (\Delta I / \Delta E) = \beta a \cdot \beta c / 2,303 (\beta a + \beta c) \cdot 1/R_p = B/R_p \quad (5.6)$$

Buradaki i_{cor} korozyon akımını, βa anodik, βb katodik Tafel doğrularının eğimidir. Burada, eğim polarizasyonu direncinin tersi olup; $\Delta I / \Delta E = 1/R_p$ 'dir. R_p polarizasyon direncini göstermektedir.

Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmın eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak da korozyon hızı belirlenebilir.



Şekil 5.5 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda ortaya çıkan ve gelişen elektrolitik plazma yönteminin, çevreye karşı duyarlı bir yüzey modifikasyon prosesi olmasının yanında kaplama süresinin diğer metotlara göre çok daha kısa olması, tercih edilen başlıca sebepler arasında yer almaktadır. AISI 304L ostenitik paslanmaz çelik korozyon direnci yüksek olmasından dolayı birçok sanayi uygulamalarında (uçak, petro-kimya, gıda, ilaç endüstrisi, nükleer enerji santrallerinde) yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Ne var ki bu çeliklerin aşınma dirençlerinin düşük olmasından dolayı, hem yüksek aşınma direnci hem de yüksek korozyon direnci gerektiren uygulama alanlarında yer alamamaktadır. AISI 304L paslanmaz çeliğin mukavemetini artırarak kullanım alanını genişletmek için elektrolitik plazma yöntemi ile karbürleme işlemi yapılmak istenmiştir. Literatürde elektrolitik plazma yöntemi ile ostenitik paslanmaz çelik üzerine bir çok uygulama yer almasına rağmen [39-50], gliserin ve etanolamin içeren sulu çözeltiler içerisinde kaplama işlemi hiç çalışılmamıştır. Etanolamin ve gliserin içeren çözeltilerde elektrolitik plazma yöntemi ile AISI 304L paslanmaz çelik üzerine farklı sıcaklıklarda ve sürelerde karbürizasyon işlemi uygulanarak yüzey modifikasyonu işlemi sonrası sahip olduğu mukavemet ve korozyona karşı olan direnç değişimleri incelenecektir.

Çalışmada bilgi edinilmek istenilen durumlar şöyle sıralanmıştır:

- AISI 304L paslanmaz çelik yüzeyinde karbürizasyon işlemi başarılı olacak mı?
- Farklı çözeltilerde karbon yayılımının nasıl gerçekleştiği?
- Farklı çözeltilerde sıcaklık ve süre değişiminin tabaka kalınlığına etkisi.
- Yüzeyde sertlik ve aşınma direnci iyileştirilebilecek mi?
- Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişim.
- Kaplama işlemi sonrası numunelerin korozyon direnci değişimi.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler

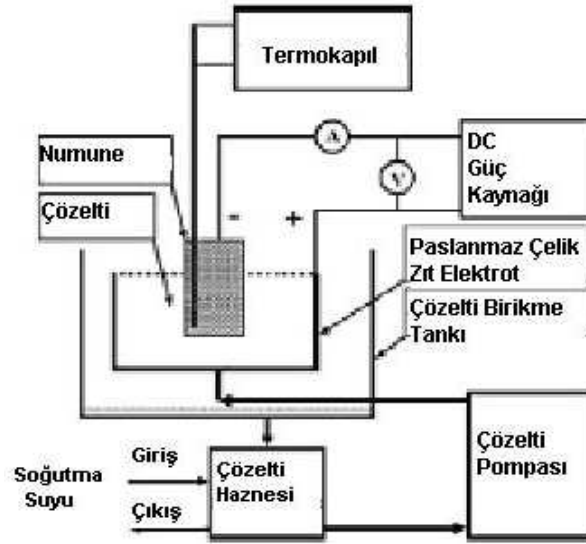
Bu çalışmada altlık malzemesi olarak çapı 14 mm, kalınlığı 3 mm olan AISI 304L paslanmaz çelik kullanıldı. AISI 304L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu Tablo 7.1 de verilmektedir. Tüm numuneler plazma elektrolitik kaplama işleminden önce etil alkol ile temizlendi, 80'den başlayıp 240 no'lu zımpara kağıtları ile zımparalandı.

Tablo 7.1 Bu çalışmada kullanılan AISI 304L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça)

C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe	Diğer El.
0,026	18,30	8,32	1,60	0,66	67,54	3,554

7.2. Sulu Çözeltide Plazma Elektrolitik Kaplama Sistemi

Plazma elektrolitik kaplama işlem cihazı; 300 V ve 25 A uygulanabilme özelliklerine sahip DC güç kaynağı ünitesi, numuneyi aşağı ve yukarı yönde hareket ettirebilme özelliğine sahip stepper motoru, katot tutturma ucu, anodik bağlı paslanmaz çelik plaka, çözelti haznesi, çözelti biriktirme tankı ve çözelti pompasından oluşmaktadır. Plazma elektrolitik kaplama işlem ünitesi şematik diyagramı Şekil 7.1 de gösterilmiştir. Sistemde; numune katot, paslanmaz çelik plaka ise anot olarak bağlandı. Numune ve termokupl bağlanmış çubuğa iliştirildi ve stepper motoru vasıtası ile yukarı ve aşağıya hareket ettirildi. Çözeltinin dolaşımı pompa ile sağlandı ve çözelti tekrar tankta toplandı. Isınmış çözelti motorun tahriki ile alttan gelen taze çözelti ile devir daim oldu. Tanka dolan çözelti tank cidarlarının eşanjör vasıtasıyla soğutulmasıyla oda sıcaklığına soğutuldu.



Şekil 7.1 Plazma elektrolitik yüzey karbürizasyon sisteminin şematik gösterimi

7.3. Plazma Elektrolitik Kaplama

Kaplama işlemi sulu ortamda; ağırlıkça %80 su, %10 NH_4Cl , %10 etanolamin $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$ ve %70 su, %10 NH_4Cl , %20 etanolamin $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$ bileşimlerinden meydana gelen iki farklı etanolamin çözeltileri ile; ağırlıkça %70su + %10 NH_4Cl + %20 gliserin ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$), %50 su + %10 NH_4Cl + %40 gliserin ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) bileşimlerinden meydana gelen iki farklı gliserin çözeltisinde toplam dört farklı çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta suya NH_4Cl ilave edilir ve suda tamamen çözününceye kadar karıştırılır ardından etanolamin veya gliserin (belirlenen elektrota göre) ilave edilerek tekrar karıştırılır ve çözelti hazırlanmış olur. Bu sulu çözeltide, elektrolitik iletkenlik NH_4Cl ile sağlanmış karbon kaynağı olarak ise etanolamin ve gliserin kullanılmıştır. Numunenin sıcaklık ölçümü ise termokupl ile gerçekleştirildi. Dört farklı çözelti için uygulanan gerilime karşılık gelen sıcaklık değerleri Tablo 7.2 ve Tablo 7.3'te verilmiştir. Ancak belirlenen sıcaklık değerleri bağlanan aparatın iç kısmından ölçülmüştür ve dış kısmın sıcaklığının iç kısımdan yaklaşık olarak $70\text{ }^\circ\text{C}$ daha yüksek olduğu daha önce yapılan çalışmada tespit edilmiştir[19].

Tablo 7.2 Ethanolamin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.

Gerilim (V)	Ağırlıkça %10 Ethanolamine İçeren Çözelti	Ağırlıkça %20 Ethanolamine İçeren Çözelti
	Sıcaklık (°C)	
180V	715°C	685°C
200V	755 °C	725°C
220V	790 °C	760°C
240V	820°C	790°C

Tablo 7.3 Gliserin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.

Gerilim (V)	Ağırlıkça %20 Gliserin İçeren Çözelti	Ağırlıkça %40 Gliserin İçeren Çözelti
	Sıcaklık (°C)	
180V	720 °C	695°C
200V	770 °C	735 °C
220V	805 °C	765 °C
240V	825°C	785 °C

Numuneler her bir çözelti için 180V, 200V, 220V ve 240V voltluk gerilimler altında her bir voltaj değeri için 5 dk, 10 dk ve 30 dk süresince kaplama işlemine tabi tutuldu, gücün kesilmesi ile doğrudan oda sıcaklığına soğutuldu. Numunelerin oda sıcaklığına soğutulmasından sonra, numuneler bağlama aygıtından çıkarıldı ve etil alkol ile temizlendi.

7.4. Metalografik İncelemeler

Tabaka kalınlık ölçümleri ZEIS Axio Imager marka optik mikroskop ile ölçüldü. Tabakanın yaklaşık 10 ayrı yerinden kalınlık değerleri alındı.

Taramalı elektron mikroskobu muayenesinden evvel numuneler 120, 240, 400, 600, 800, 1200 ve 2500 nolu zımparalar ile zımparalandıktan sonra koloidal silika solusyonu ile parlatıldı. Mikro yapı incelemesi için dağlayıcı olarak nitrik asit (15 %) kullanıldı.

7.5. Mikro Yapı Karakterizasyonu ve EDX analizi

Rigaku X – ışını difraktometresi dalga boyu 1,541 Å, 2θ üzerinde 20° ve 90° aralığında değişen (DMAX 2200) Cu Kα radyasyon kaynağı numunelerin oluşan kaplama tabakasının faz karakterizasyonu için kullanıldı. Kesit yüzeyin ve kaplama gerçekleşen tabakanın mikroyapısal incelemesi ve EDX analizi Philips Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Philips Field Emission Scanning Electron Microscope (FE – SEM)) kullanılarak yapıldı.

7.6. Sertlik Ölçümü

Mikro sertlik ölçümü için, numuneler kaplama çözeltisine daldırma yönüne dik bir şekilde elmas kesici vasıta ile kesildi. AISI 304L paslanmaz çeliğin karbonca zengin tabakanın kesit yüzey sertliği, tabakadan altlığa doğru sertlik değişimini gösterecek şekilde 5 gr veya 10 gr yük altında ZEIS marka mikroskop ile entegreli çalışan Anton Paar MHT-10 marka mikro sertlik cihazı vasıtasıyla ölçüldü.

7.7. Aşınma Deneyi ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Karbürleşmiş numunenin aşınma davranışlarını ve sürtünme katsayısını ölçmek için CSM Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Her bir numune 5 N' luk yük altında 0,2m/s kayma hızında 300 m mesafe boyunca aşındırılmıştır. Hazırlanan numuneler 6 mm çapında alümina bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında ölçülmüştür. Aşınma izleri Dektak 8 Programmable Surface Profiler marka profilometre vasıtasıyla ölçüldükten sonra aşınma izi verileri aşınma cihazı yazılımına girilerek aşınma oranları yazılımdan alınmıştır.

Yüzey pürüzlülüğü Dektak marka profilometre vasıtasıyla numune merkezlerinden 6000 μm ' luk bir mesafe taranarak incelenmiştir. Veriler cihazla entegreli çalışan yazılımdan alınmıştır.

7.8. Kimyasal Analiz

Bütün numunelerin yüzey analizi Glow Deşarj Optik Emisyon Spektroskobu (RF GD-OES) cihazı ile yapıldı. Bu cihaz ile altlık kompozisyonu ve istenen bütün elementlerin derinlikle beraber değişimleri incelenmiştir. Fe, C ve Cr elementlerinin incelenmesi yapılmıştır.

7.9. Korozyon Testi

Korozyon deneyleri Ag/AgCl referans elektrodu olarak, 5cm² 'lik platinyum levha karşıt elektrodu ve çalışma elektrodu ile klasik 3 elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. Ph değeri 6.3 olan %1'lik NaCl çözeltisinde, oda sıcaklığında 2700 saniye bekletildikten sonra deney analizi aşamasına geçilmiştir. Numunelerin korozyon parametrelerini belirlemek için Tafel Ekstrapolarizasyon yöntemi ile -400mV potansiyelinden başlanarak 1600mV potansiyele kadar saniyede 5mV/s ile tarama hızında Voltalab 402 PGZ cihazı ile taratılmıştır. Her bir numune için bu işlemler 3 kere tekrar edilmiştir.

8. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

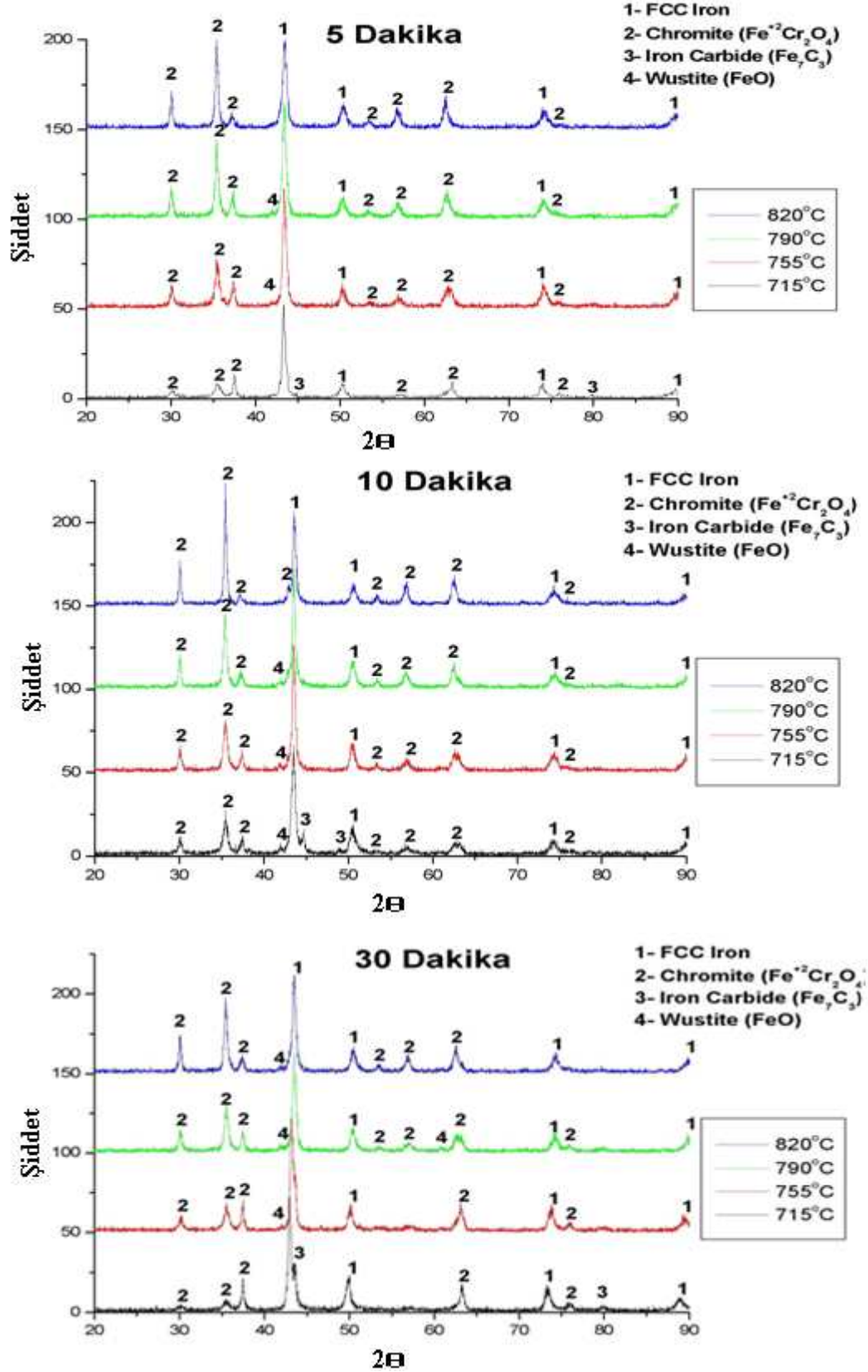
8.1. X-Işınlari Kırınım (X-RD) Analizi

Farklı konsantrasyonlardaki etanolamin ve gliserin içeren çözeltilerde, zaman ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek elektrolitik plazma yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulan AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının içerdiği mevcut fazları belirlemek için X-ışınları kırınım analizi yapılmıştır.

Şekil 1.2’de paslanmaz bir çeliğin yüksek sıcaklık altında içerdiği karbon ve krom miktarına bağlı olarak oluşabilecek fazlar diyagram üzerinde gösterilmektedir. Paslanmaz çeliklerin geneli için kullanılabilecek bu diyagram sayesinde, üzerinde çalıştığımız malzeme olan AISI 304L (%18 Cr , % 0,026 C) çeliğinin elektrolitik plazma kaplama sonrası sahip olabileceği fazların tabakadaki karbon miktarının artışıyla östenit ve M_7C_3 olabileceği görülmektedir. M harfi metalik bir elementi (Cr , Fe, Mn vs.) belirtmektedir. Literatürde yapılan düşük ($400-500^{\circ}C$) sıcaklıkta uzun süre (~ 40 saat) uygulanan plazma kaplama çalışmalarında 304 L paslanmaz çeliğine yapılan sementasyon işlemleri neticesinde de kromit ($Fe^{+2}Cr_2O_4$), hagg karbür (Fe_5C_2), demir karbür (Fe_7C_3), YMK demir ($\gamma-Fe$) ve demir oksitli fazlar bulunduğu görülmüştür. [22, 24, 25, 31, 40, 43, 53, 61]

8.1.1. Ethanolamin İçeren Çözelti İçerisinde Kaplanan Numunelerin X-Işınlari Kırınım Analizi

Şekil 8.1’ de ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltide $715^{\circ}C$, $750^{\circ}C$, $790^{\circ}C$ ve $820^{\circ}C$ sıcaklıklarda 5,10 ve 30 dakika süreyle elektrolitik plazma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin x-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmiştir.



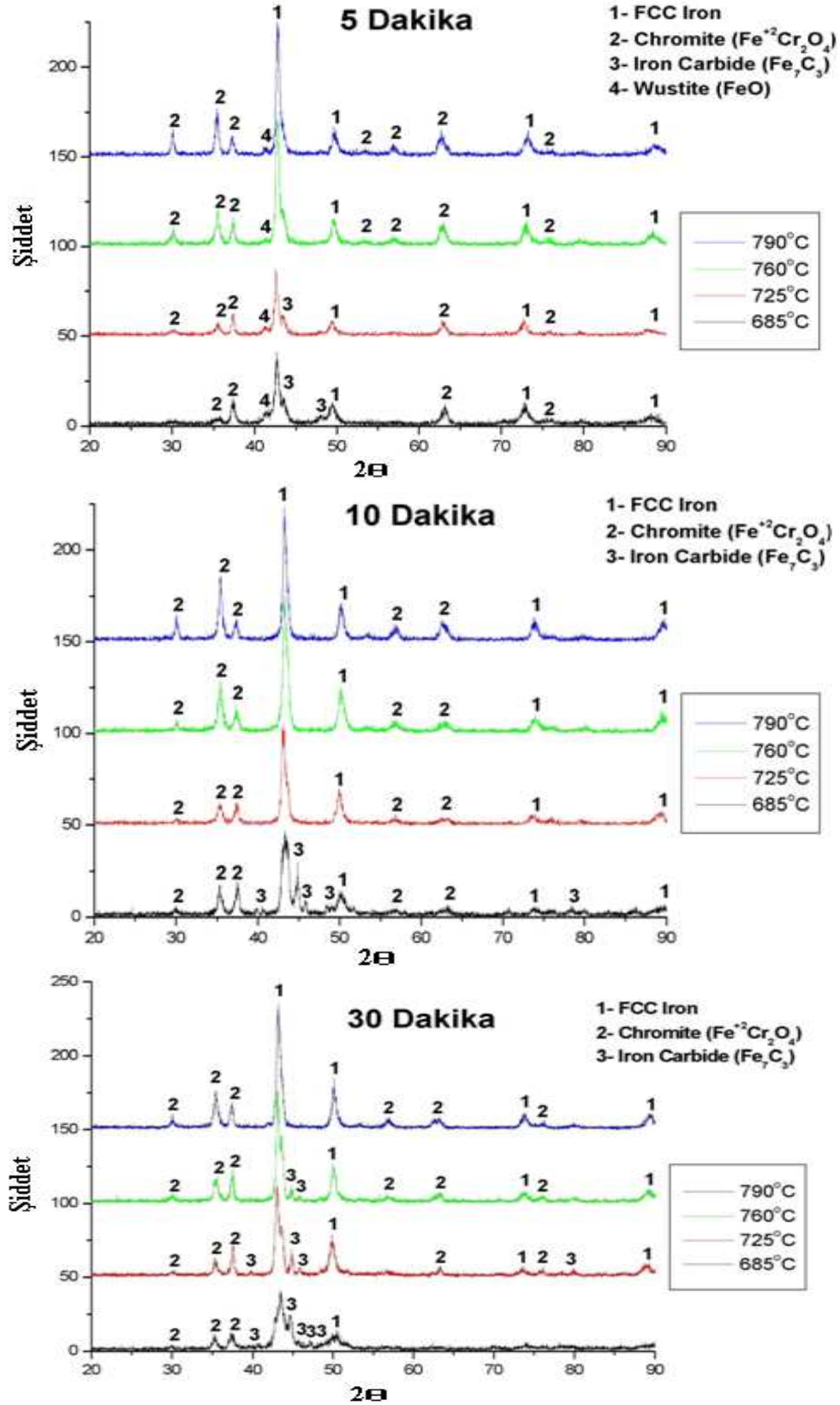
Şekil 8.1. Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları

Şekil 8.1'den görüleceği üzere %10 ethanolamin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde elektrolitik kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin hepsinde kromit ve östenit fazları bulunmaktadır. Bütün numuneler için bir genelleme yapılacak olursa kromite ait piklerin şiddetinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı, demir karbür fazının yalnızca 715°C'de işleme alınan numunelerde oluştuğu ve bu fazın şiddetinin kaplama süresinin artmasıyla birlikte arttığı ve bu sıcaklıkta kromit piklerinin şiddetinin en düşük değerlerde olduğu görülmüştür.

715°C'de 5dk ve 30dk, 820°C'de 5dk. ve 10dk. kaplanan numunelerde wüstite fazının oluşmadığı görülürken, bu faza ait pik sayısının 790°C'de 30 dk. süreyle işleme alınan numunede artmış olduğu görülmektedir. 755°C ve 790°C'de farklı sürelerde kaplanan numunelerin hepsinde östenit piklerinin şiddeti, diğer sıcaklıklarda (715°C ve 820°C) kaplanan numunelerden elde edilen östenit piklerinin şiddetine nazaran daha fazla olduğu fark edilmiştir. 715°C'de 30dk. süreyle işleme alınmış numunenin östenit pikinde bir kayma olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeninin literatür araştırmalar neticesinde, YMK latisindeki arayer atomlarının artışıyla (karbon, azot gibi) YMK kafeste bir genişleme ve bunun sonucu olarak da distorsiyon oluşturmamasından kaynaklandığı öğrenilmiştir. [41]

Şekil 8.2' de ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözeltide 685°C, 725°C, 760°C ve 790°C sıcaklıklarda 5,10 ve 30 dakika süreyle elektrolitik plasma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin x-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmiştir.

%20 ethanolamin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde elektrolitik kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin hepsinde kromit ve östenit fazları bulunmaktadır. Bütün numuneler için bir genelleme yapılacak olursa kromit ve östenite ait piklerin şiddetinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı, östenite ait piklerin şiddetinin ayrıca kaplama süresinin artışıyla da arttığı, wüstite ait piklerin sadece 5dk. süreyle kaplanan numunelerde görüldüğü ve demir karbüre ait piklerin şiddetinin ve sayısının artan zamanla birlikte arttığı, bununla birlikte sıcaklıktaki artışla demir karbür piklerindeki şiddette bir düşüş olduğu gözlenmektedir. 685°C'de farklı sürelerde kaplanan numunelerin hepsinde demir karbür fazına rastlanırken, 725°C'de kaplanan numunelerin 5dk. ve 30 dk. süresince işleme alınanlarında demir karbür fazına rastlanılmaktadır. 760°C'de kaplanan numunelerden yalnızca 30dk. süresince işleme alınan numuneden demir karbür fazı elde edilmiştir.



Şekil 8.2. Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 685°C, 725°C, 760°C ve 790°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları

Ağırlıkça %20 ve %10 etanolamin içeren çözeltilerle elektrolitik plazma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin x-ışınları kırınımı analizini irdelediğimizde; %10 etanolamin içeren çözeltiyle oluşturulan kaplama tabakasındaki mevcut kromit fazlarının şiddetleri, %20 etanolamin içeren çözeltiyle elde edilen kaplamalardaki mevcut kromit ve wüstit fazlarının pik şiddetinden çok daha yüksek değerlerdedir. Buna benzer şekilde %20'lik etanolamin çözeltisiyle elde edilen kaplama tabakasındaki demir karbür fazlarının pik şiddetlerinin ve de sayısının %10'luk etanolaminden elde edilenlerinkine göre daha fazla olmasının nedeni, %20'lik etanolamin çözeltisinin ihtiva ettiği karbon miktarının daha fazla olmasındandır. Bu da yüzeye difüze eden karbon miktarının artmasına neden olmuş, karbon miktarının artışıyla da Şekil 1.2'den görüleceği üzere kaplama tabakasında demir karbür çökelmeleleri meydana gelmiştir.

Burada dikkat edilmesi gereken husus ise etanolamin içeren çözeltilerle kaplanan numunelere genel olarak baktığımızda, düşük sıcaklıklarda kromit fazlarına ait piklerin şiddetinin azlığı ve de demir karbür fazlarına ait piklerin şiddetinin yüksek olmasıdır. Dolayısıyla kaplama tabakası içerisinde kromit fazının artmasıyla demir karbür çökmesi güçleşmekte, kromit fazının yoğun olarak bulunduğu kaplama tabakasında ise demir karbürün çökmediği X-ışınları kırınım analizi sonucunda belirlenmiştir.

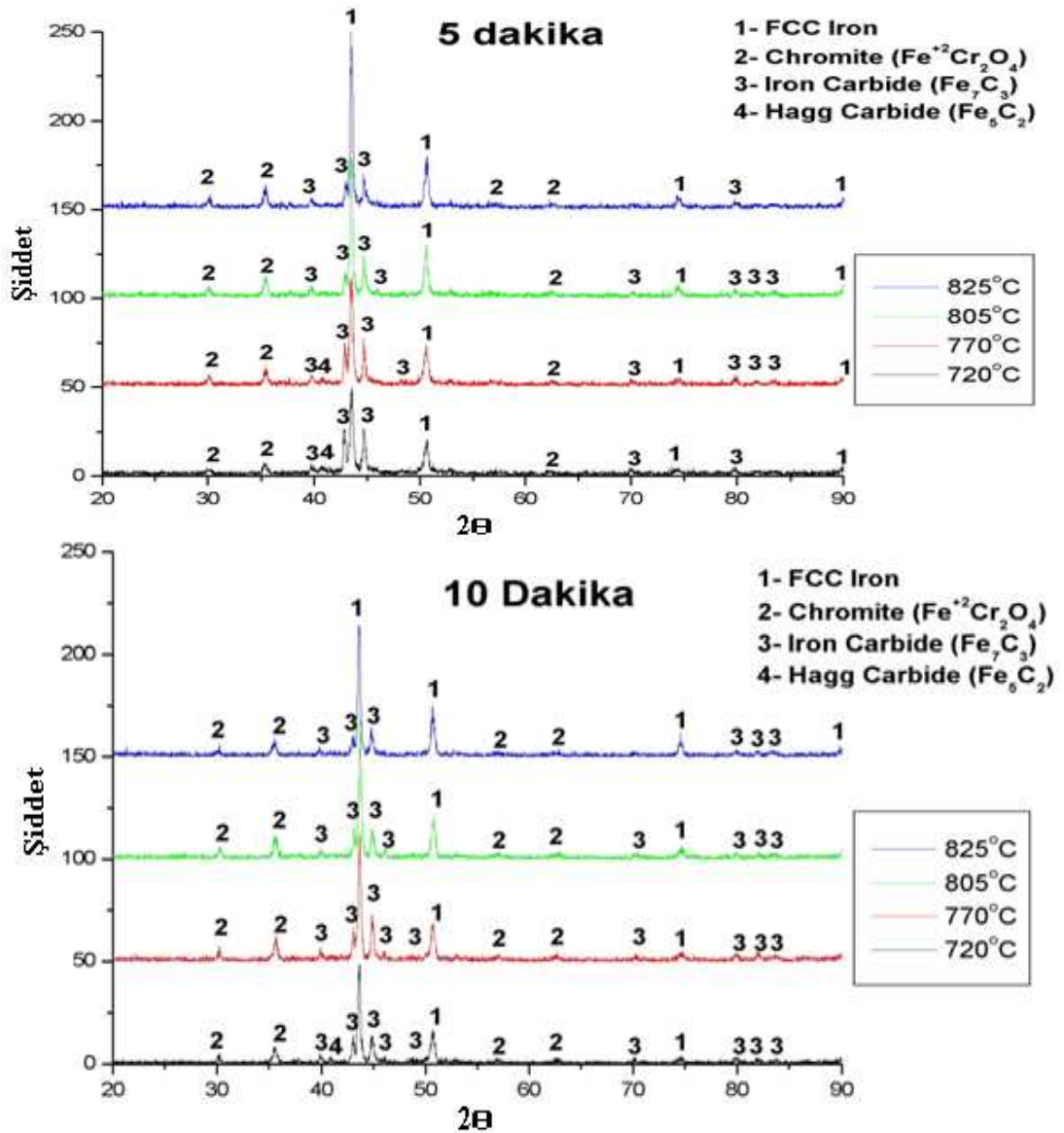
Ağırlıkça %20 ve %10 etanolamin içeren çözeltilerle elektrolitik plazma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerde, amacımız yüzeyde karbonitrürleme işlemi yapmaktır. Fakat X-ışını kırınım analizi sonucunda nitrojen içeren fazlara rastlanılmamıştır. Nitrojen difüzyonunun gerçekleşmemesindeki sebep, artan kromit miktarıyla yüzeyde oluşan demir-krom oksit tabakasının karbonun difüzyonunu engellediği gibi nitrojenin difüzyonunu engellemede daha da etkili olduğu düşünülmekte ve yahut elektrolitik plazma kaplama prosesinde karbon ve nitrojen kaynağı olarak kullanılan ağırlıkça %10 ve %20 etanolamin (C_2H_7NO) içeren çözeltinin içerdiği nitrojen miktarının yetersiz olduğu düşünülmektedir.

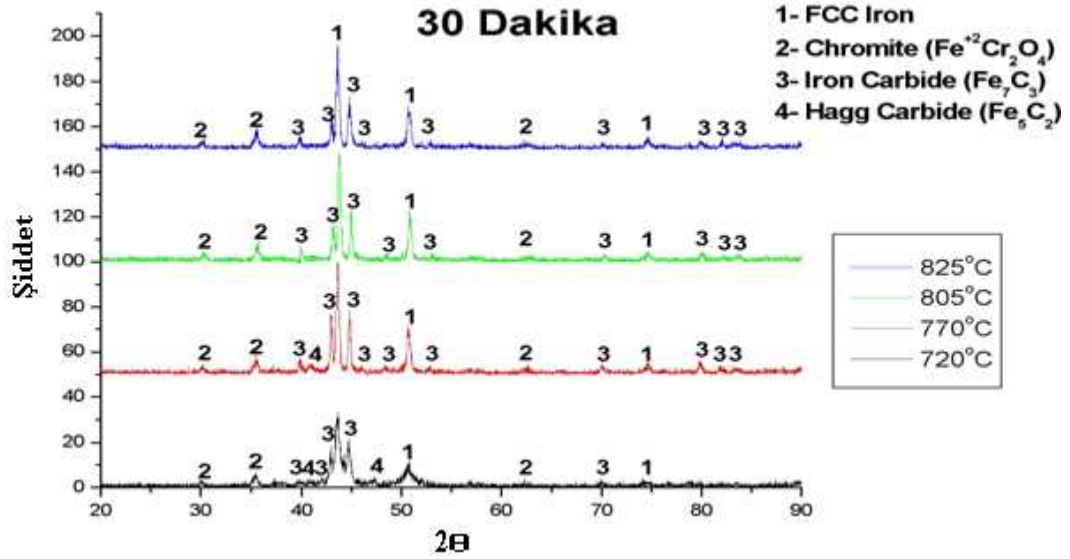
Nitekim, ileriki bölümlerde bahsedilecek olan kaplamanın kimyasal kompozisyonu ve de kaplamadan altlık malzemesine doğru göreceli olarak yapılan

elementel analiz (RF-GDOES) ölçümleri neticesinde, kaplamada nitrojenin difüzyonuna rastlanılmamıştır.

8.1.2. Gliserin İçeren Çözelti İçerisinde Kaplanan Numunelerin X-Işınlari Kırınım Analizi

Şekil 8.3' de ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 720°C, 770°C, 805°C ve 825°C sıcaklıklarda 5,10 ve 30 dakika süreyle elektrolitik plasma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin x-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmiştir.





Şekil 8.3. Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 720°C, 770°C, 805°C ve 825°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları

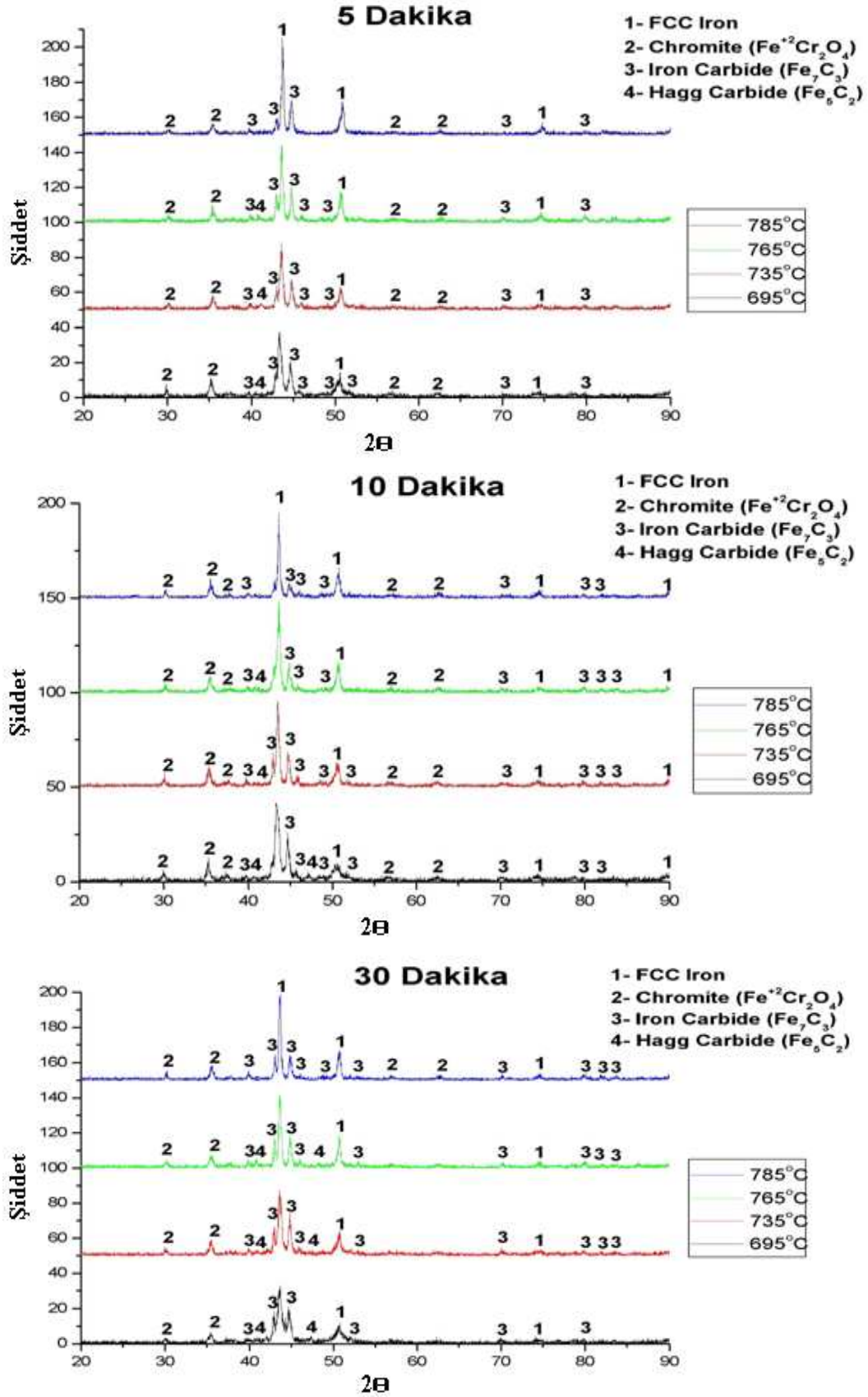
Şekil 8.3'den görüleceği üzere %20 gliserin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde elektrolitik kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin hepsinde kromit, östenit ve demir karbür fazları bulunmaktadır. Bütün numuneler için bir genelleme yapılacak olursa östenite ait piklerin şiddetinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı fakat artan işlem süresiyle birlikte azaldığı, 5,10 ve 30 dk. süresince 720°C'de oluşturulan kaplamalardaki demir karbür fazlarının pik şiddetlerinin 770°C'de kaplananlarınkine nazaran daha düşük, ayrıca sıcaklığın daha da artırılmasıyla yani 805°C ve 825°C'lerde kaplananlarınkine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunlara ilave olarak 5dk. ve 30 dk. sürelerinde oluşan kaplamalardaki kromit fazının pik şiddetlerinin sıcaklık artışıyla birlikte az da olsa arttığı gözlenmiştir.

Dikkat edilecek bir husus da, kaplama tabakalarının X-ışınımı kırınımı analizi neticesinde mevcudiyeti ortaya çıkan hagg karbür (Fe_5C_2) fazıdır. Elektrolitik plazma kaplama işlemi esnasında numunelerin yüksek sıcaklıklardan aniden sulu çözelti içerisinde soğutulması neticesinde hagg karbür fazının demir karbür fazına dönüşmesi için gerekli zamanı bulamamasından dolayı yarı kararlı bir faz olan hagg karbür, kaplama tabakası içerisinde bulunabilmektedir. Bu faz hakkında yapılan literatür araştırmaları neticesinde, hagg karbür fazına karbürleme tabakalarında

nadiren rastlanıldığı, bu fazın yarı kararlı bir faz olduğu ve de artan süre veya sıcaklıkla birlikte demir karbür (Fe_7C_3) fazına dönüştüğü öğrenilmiş fakat dönüştüğü sıcaklık hakkında kesin bir bilgi verilememiştir.[40] Nitekim yapmış olduğumuz x-ışınları kırınım analizi neticesinde, hagg karbür fazının demir karbür fazına dönüşmesi neticesinde demir karbür piklerinin şiddetinde veya sayısında bir artma olduğu gözlenmiştir. Burada dikkat edilecek bir başka husus ise, hagg karbürün demir karbüre dönüşmesi esnasında kromit piklerindeki az da olsa olan artışlardır. Bu düşüncayı örneklendirmek gerekirse; 5dk. , 10dk. ve 30dk. sürelerinde 720°C 'de kaplanan numunelerden elde edilen hagg karbür fazlarının pikleri, 770°C 'ye çıkıldığında ya tamamen demir karbür fazına dönüşüp, demir karbür fazına ait yeni bir pik oluşmasına veyahut demir karbürün piklerinde artışa sebebiyet vermiş ya da hagg karbürün pik şiddetindeki azalmayla demir karbürün pik şiddetinde artışa neden olmuş, ayrıca bu dönüşüm esnasında kromit fazına ait piklerdeki ufak çaplı artışlar görülmüştür. Demir karbür ve hagg karbür fazlarına ait piklerin en şiddetli olduğu numune 30dk. süreyle 770°C 'de kaplanan numunede elde edilmiştir.

Şekil 8.4' de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide 695°C , 735°C , 765°C ve 785°C sıcaklıklarda 5,10 ve 30 dakika süreyle elektrolitik plasma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin x-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmiştir.

%40 gliserin içeren çözelti içerisinde, farklı sıcaklık ve sürelerde elektrolitik plazma kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin hepsinde kromit, östenit ve demir karbür fazları bulunmaktadır. Hagg karbür fazı ise yalnızca 785°C 'de 5dk., 10dk ve 30dk. süreyle işleme alınan kaplamalarda bulunmamaktadır. Bunun nedeni daha öncede bahsedildiği gibi yarı kararlı halde bulunan hagg karbürün sıcaklığın artışıyla demir karbüre dönüşmüş olmasıdır. 695°C sıcaklıkta 5,10 ve 30dk sürelerde oluşturulan kaplamalardaki hagg karbür fazlarının pik şiddetlerini incelediğimizde, bu faza ait piklerin şiddetinde sıcaklığın 735°C 'ye çıkılmasıyla az da olsa bir azalma olduğu bunun yanında demir karbür fazlarının pik şiddetlerinde veya sayısında yine az miktarda bir artış olduğu gözlenmiştir. 5dk, 10dk ve 30dk süreyle işleme alınan numunelere ait östenit piklerinin şiddeti artan sıcaklıkla beraber artmaktadır. %40'lık gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerdeki kromit piklerinin şiddetlerinin değişimiyle alakalı bir genelleme yapılamamaktadır ancak sıcaklığın artmasıyla kromit piklerindeki şiddetin arttığı söylenebilir.



Şekil 8.4. Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 695°C, 735°C, 765°C ve 785°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları

%20'lik ve %40'lık gliserin çözeltilerinin x-ışınım kırınımı analizlerini karşılaştırdığımızda, %20'lik gliserin çözeltisindeki işlem sıcaklıklarının daha yüksek olmasından dolayı hagg karbür fazının demir karbüre dönüşümü daha kolay olmuştur. Ayrıca %40'lık gliserin çözeltisinin ihtiva ettiği karbon miktarının daha yüksek oluşu ve de işlem sıcaklıkları %20'lik gliserine göre daha düşük olduğu için kaplama tabakasında bulunan hagg karbür fazının demir karbür fazına tam olarak dönüşümü ancak 785°C civarında gerçekleşebilmiştir. Karbon yayılımının, %20'lik gliserin çözeltisindeki işlem sıcaklıklarının daha yüksek olmasından dolayı çelik yüzey içerisine daha kolay nüfuz ettiği düşünülmektedir.

Gliserin ($C_3H_8O_3$) ve ethanolamin (C_2H_7NO) içeren çözeltilerle kaplanan numunelerdeki x-ışınım kırınım analizi sonuçlarını irdelediğimizde, ethanolaminli çözeltilerdeki kromit piklerinin şiddetinin gliserinli çözeltilere göre çok daha yüksek olduğu fark edilmiş, ethanolaminli çözeltilerde kaplanan numunelerde bulunan wüstit fazının gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerde görülmediği fark edilmiştir. Wüstit fazının oluşumu ve de kromit piklerindeki bu artışın nedeninin çözeltilerdeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir, daha da açıklamak gerekirse ethanolamin çözeltilerinin gliserinle kıyaslandığında ihtiva ettiği düşük karbon miktarı buna karşın yüksek su miktarı neticesinde bu oksitli fazların oluştuğu anlaşılmaktadır. Demir karbür piklerinin gliserinli çözeltilerde işleme alınmış numunelerin hepsinde yoğun bir şekilde bulunduğu, ethanolaminli çözeltilerde kaplanan numunelerde ise yalnızca kromit piklerinin şiddetinin düşük olduğu sıcaklıklarda bulunduğu görülmüştür. Buradan çıkarılacak sonuç, çözeltideki artan su miktarıyla yüzey tabakasında oluşan kromit fazının karbon difüzyonunu engelleyici bir rol sergilediğidir. Nitekim ethanolamin çözeltisinin %10'luktan %20'lik derişime artırılmasıyla elde edilen kaplamalarda demir karbür fazları daha yoğun olarak görülmüştür. Hagg karbür fazı ise kaplama işlemi esnasında sadece gliserinli çözeltilerin bünyesinde bulundurduğu yüksek miktardaki karbonun yüzeye yoğun bir şekilde difüzyonu nedeniyle oluşmuş yarı kararlı bir fazdır. Ethanolaminli çözeltiler içerisinde kaplanan numunelerde hagg karbür fazının oluşmamasının nedeninin, ethanolamin çözeltilerinin ihtiva ettiği karbon miktarının gliserin çözeltilerinkinden daha az olması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

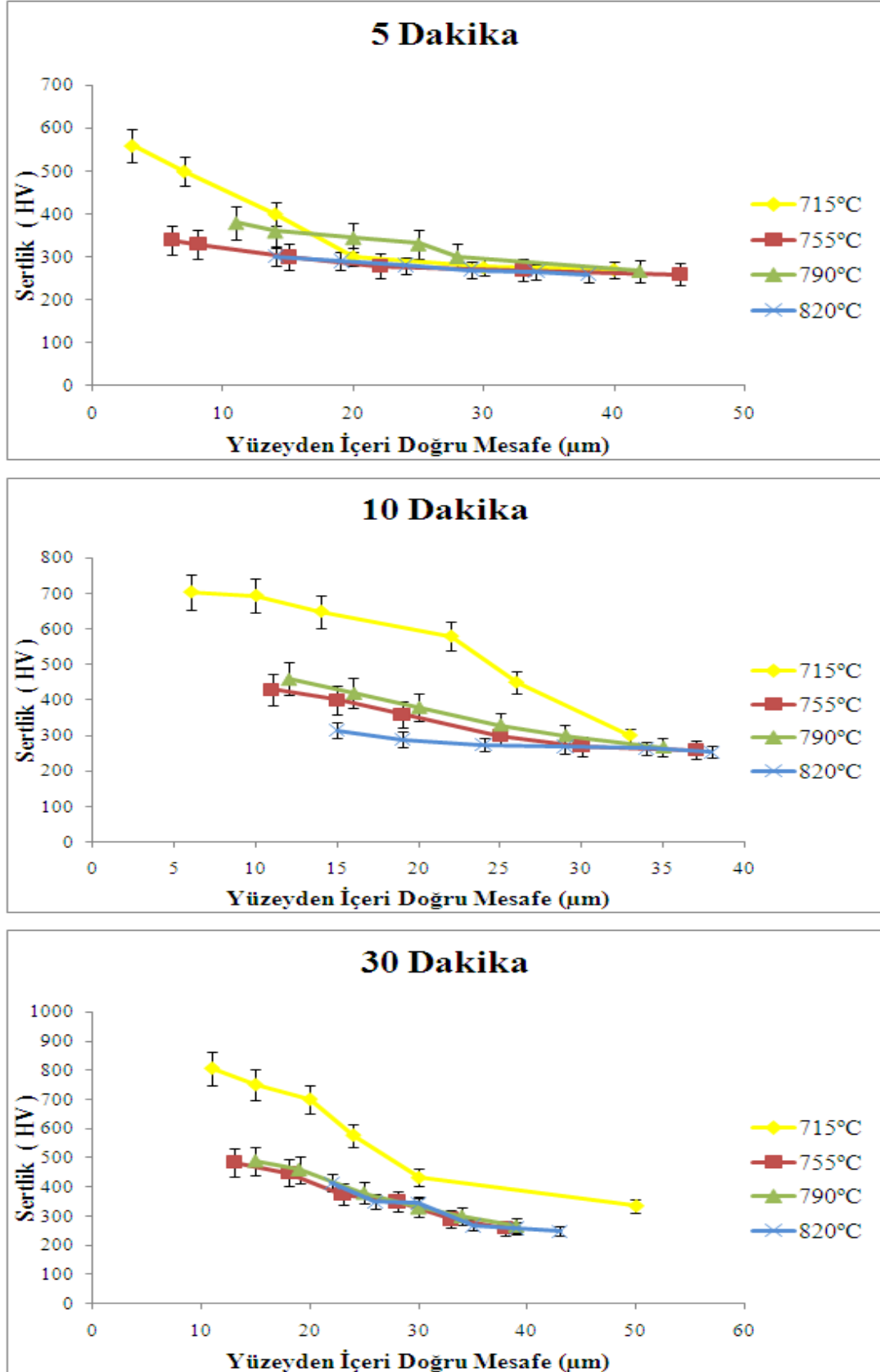
X-ışınımı kırınım analizi sonucunda kaplama tabakalarında bulunan fazlar, ileriki sayfalarda bahsedilecek olan yüzey sertlik, kaplama kalınlığı, aşınma, yüzey pürüzlülüğü ve korozyon deneylerinin yorumlanmasında faydalanılacaktır.

8.2. Sertlik Ölçümleri

Elektrolitik plazma kaplama yöntemiyle farklı konsantrasyonlardaki ethanolamin ve gliserin çözeltileriyle kaplanan AISI 304L östenitik paslanmaz çelik numuneler, yüzeylerinden belirli bir derinliğe kadar, sahip oldukları tabaka kalınlığına bağlı olarak 5gr. ve 10gr. yük altında sertlik ölçümleri yapılmıştır. Elektrolitik plazma kaplama işlemi öncesi AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğin sertliği 270HV olarak ölçülmüştür.

8.2.1. Ethanolamin İçeren Çözeltilerle Elde Edilen Kaplamaların Sertlik Ölçümleri

Şekil 8.5’de ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru olan sertlik değerleri gösterilmektedir. Fakat %10 ethanolamin çözeltisiyle oluşturulan tabakalardan sertlik değerleri alınamamıştır. Sertlik ölçümü esnasında yüzeyde oluşan bu tabakaya mahsus olmak üzere vurulan 1gr.’lık yük altında bile oluşan sertlik izinin dağılıp ölçüm yapılamaması nedeniyle tabakanın oldukça kırılgan bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Yüzeyde oluşan tabakadan sertlik alınamamasının nedeninin yoğun oksitli yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim X-ışını kırınım analizleri neticesinde, elde edilen kaplamalarda şiddetli oksitli fazların (kromit ve wüstit) mevcudiyetine rastlanılmıştır. Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınan numunelerin hepsinin yüzeyinde aynı tabaka görülmesinden ötürü, numunelerin sertlik değerleri, oluşan oksitli tabakanın altındaki difüzyon bölgesinde tespit edilen sertlik değerleridir. Bu bölgede elde edilen sertlik değerlerinin altlık malzemeye inildikçe elde edilen sertlik değerlerinden daha fazla olmasının nedeni, difüzyon bölgesindeki karbon miktarının östenit matriks içerisinde daha yoğun olmasıdır. Böylelikle YMK latiste oluşan gerilimler sonucu difüzyon bölgesinde sertlik değerlerinde artış görülmüştür.



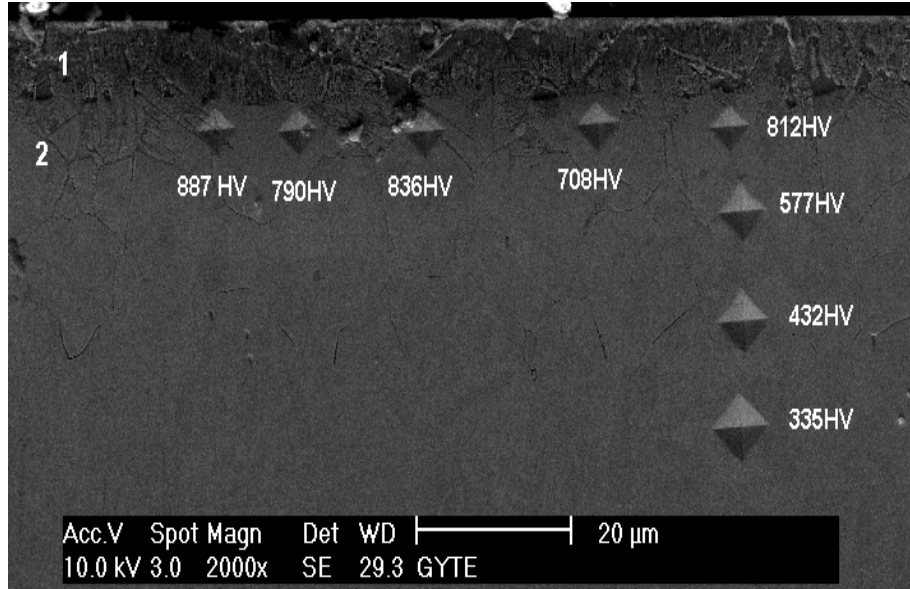
Şekil 8.5 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri

Şekil 8.6’da ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözelti içerisinde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunenin arakesit yüzeyinden alınan sertlik değerlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla çekilmiş görüntüsü bulunmaktadır. “1” ile işaretlenmiş bölge kaplama tabakasını, “2” ile işaretlenmiş bölge difüzyon bölgesini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, alınan sertlik değerleri difüzyon bölgesi boyunca yüksekken, aşağıya doğru inildikçe sertlik değerlerinde düşüş görülmektedir. Tablo 8.1’de görülen sertlik değerleri kaplama tabakasının hemen altında bulunan difüzyon bölgesinden elde edilmiş sertlik değerlerinin ortalamasıdır.

Şekil 8.5 ve 8.6’dan görüldüğü üzere ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerdeki sertlik değerleri difüzyon bölgesinden altlık malzemeye doğru inildikçe azalmaktadır. Tablo 8.1’den en yüksek sertlik değerlerinin 715°C’de 5,10 ve 30 dk süresince işleme alınan numunelerden elde edildiği görülmektedir. Yüksek sertliklerin sebebi, X ışını kırınımı analizi neticesinde sert demir karbür fazının yalnızca bu numunelerde tespit edilmesi nedeniyle olduğu açıkça gözükmemektedir. Bu numunelere ait başka bir özellikse işleme alındıkları zaman dilimleri içerisinde en düşük kromit piklerine sahip olmalarıdır. 715°C sıcaklıkta 30dk.’da kaplanan numunenin mevcut numuneler içerisinde en sert değere sahip olduğu görülmektedir. Bu numune mevcut kaplamalar içerisinde, en düşük kromit ve en yüksek demir karbür fazı yoğunluğuna sahiptir. En düşük sertlik değerleri ise, 820°C’de 5, 10 ve 30dk. süresince kaplanmış numunelerde görülmektedir. Bu numunelerde yapılan X ışını kırınımı analizleri neticesinde sert demir karbür fazına rastlanılmamış, bununla birlikte kromit fazının en yoğun görüldüğü numuneler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin sertliklerini kaplama süreleri açısından kıyasladığımızda, en yüksek sertlik değerlerinin 30dk süre ile işleme alınan numunelerde elde edilmiş olduğunu görmekteyiz. 30dk. ile, 5 ve 10 dk. süresince işleme alınan numuneleri sahip oldukları kromit fazı yoğunluğu açısından kıyasladığımızda en düşük kromit fazı yoğunluğunun 30 dk’da elde edilen numunelerde elde edildiği bilinmektedir. (bkz Şekil 8.1)

Ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamalardaki sertlik değerlerini incelediğimizde; artan sıcaklıkla kromit fazının şiddetinin artması nedeniyle numunelerdeki sertlik değerlerinde düşüş yaşanırken, artan süreyle birlikte

sertlik değerlerindeki artış açıkça gözükmemektedir. Süre artışıyla birlikte, difüzyon tabakasında karbon yayılımının artması, dolayısıyla karbon miktarının artması sertlik değerlerinin artışına neden olmaktadır. Sertlik değerlerindeki bu düşüş ve yükselişler X ışını kırınım analizleriyle karşılaştırıldığında, kromit ve demir karbür fazlarının oluşumu ve de yoğunluğuyla bu davranışların sebepleri net bir şekilde açıklanabilmektedir.



Şekil 8.6 Ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 715°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi

Tablo 8.1’de ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltide kaplanan numunelerin difüzyon bölgelerine ait sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 8.1. Ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların altındaki difüzyon bölgesinden alınan sertlik değerleri (“ * ” işareti değerlerin difüzyon bölgesine ait olduğunu göstermektedir.)

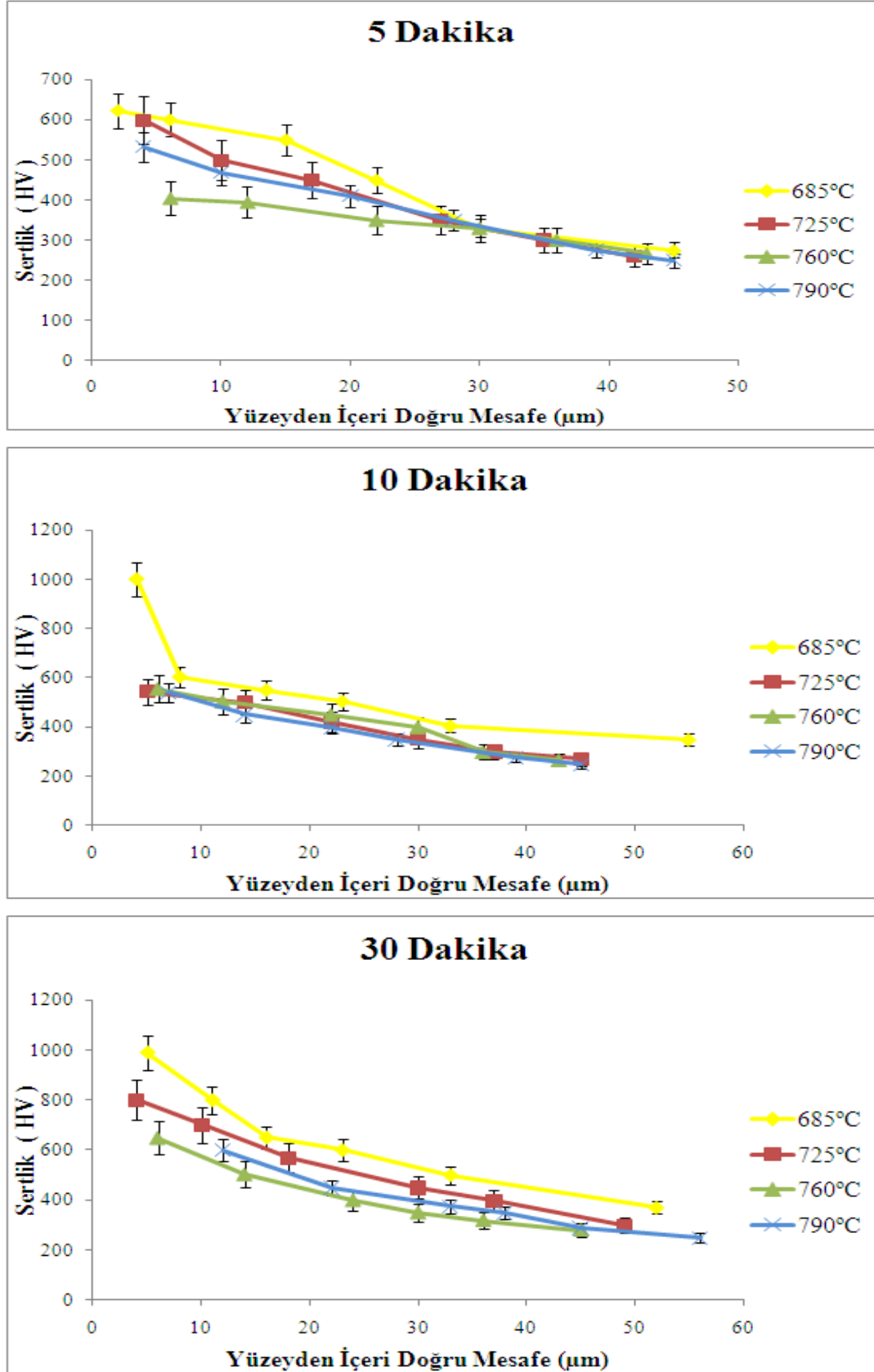
SICAKLIK	SÜRE		
	5 dakika	10 dakika	30 dakika
715 °C	*560 Hv ± 77,75	*705 Hv ± 78,76	*806 Hv ± 73,42
755 °C	*340 Hv ± 83,42	*430 Hv ± 85,21	*482 Hv ± 62,27
790 °C	*380 Hv ± 64,86	*460 Hv ± 72,45	*490 Hv ± 103,27
820 °C	*300 Hv ± 95,41	*315 Hv ± 82,77	*414 Hv ± 98,74

Şekil 8.7’de ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan sertlik değerleri gösterilmektedir. %20 etanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerde, oluşan kaplama tabakasından altlık malzemesine doğru sertlik değerleri alınmıştır. X-ışını kırınım analizleri neticesinde, elde edilen kaplamalarda şiddeti %10 etanolaminle elde edilen kaplamalardakinden düşük olmak şartıyla oksitli fazlara (kromit ve wüstit) ve de şiddeti %10 etanolaminden fazla olmak şartıyla karbürlü fazlara (demir karbür) rastlanılmıştır.

Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınan numunelerin hepsinin yüzeyinde aynı tip tabaka görülmüş olup, yüzey sertlik değerleri yüksek olan numunelerin glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) analizi neticesinde bu tabakalarda karbon miktarının daha fazla olduğu, difüzyon tabakasına inildikçe karbon miktarının azaldığı, ve daha da aşağıya inildikçe de en düşük karbon miktarlarına altlık malzemesinde rastlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar yüzeyde oluşan tabakadan altlık malzemesine inildikçe sertlik düşüşünün nedenini açıkça ortaya çıkarmaktadır.

Şekil 8.8’de ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözelti içerisinde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunenin arakesit yüzeyinden alınan sertlik değerlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla çekilmiş görüntüsü bulunmaktadır. “1” ile işaretlenmiş bölge kaplama tabakasını, “2” ile işaretlenmiş bölge difüzyon bölgesini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, alınan sertlik değerleri kaplama tabakasinda en yüksek değerlerdeyken (~1000 HV), kaplama tabakasının alt kısımlarına inildikçe düşmüş (~650 HV), difüzyon bölgesine inildiğinde de (~ 550 - 400 HV) bu düşüş devam etmiştir. Tablo 8.2’de kaplama tabakası boyunca alınan sertlik değerlerinin ortalama değerleri verilmektedir.

Şekil 8.7 ve 8.8’den görüldüğü üzere ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerdeki sertlik değerleri numune yüzeyinde oluşan kaplama tabakasından altlık malzemeye doğru inildikçe azalmaktadır.



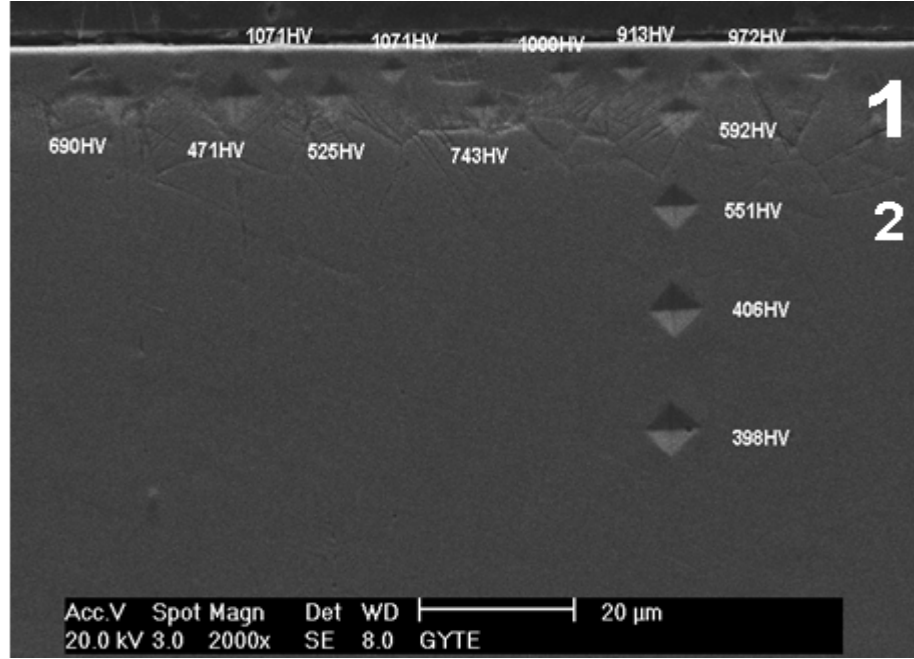
Şekil 8.7 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 685°C, 725°C, 760°C ve 790°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri

Tablo 8.2'den en yüksek sertlik değerlerinin 685°C'de 5,10 ve 30 dk, 725°C'de 5 ve 30dk süresince işleme alınan numunelerde elde edildiği görülmektedir.

Yüksek sertliklerin sebebi, X ışını kırınımı analizi neticesinde sert demir karbür fazının bu numunelerde tespit edilmesi nedeniyle olduğu açıkça görülmektedir. Bu numunelere ait başka bir özellikse işleme alındıkları zaman dilimleri içerisinde en düşük kromit piklerine sahip olmalarıdır. X ışını kırınımı analizleri neticesinde 760°C'de 30dk. süreyle işlem görmüş numunede bünyesinde demir karbür fazı bulundurduğu tespit edilmesine rağmen, yüksek bir sertlik değeri sergileyememesinin (570HV) sebebinin, çıkılan yüksek sıcaklığın demir karbür çökeltiğinde tane irileşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Demir karbür çökeltilerinin büyümesinin kaplamanın sertliğinde düşüşle sonuçlandığı daha önceki yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. [59]

685°C sıcaklıkta 30dk.'da kaplanan numunenin mevcut numuneler içerisinde en sert değere sahip olduğu görülmektedir. Bu numune mevcut kaplamalar içerisinde, en düşük kromit ve en yüksek demir karbür fazı yoğunluğuna sahiptir. En düşük sertlik değerleri ise, 790°C'de 5, 10 ve 30dk., 760°C'de 5dk. süresince kaplanmış numunelerde görülmektedir. Bu numunelerde yapılan X ışını kırınımı analizleri neticesinde sert demir karbür fazına rastlanılmamış, bununla birlikte kromit fazının en yoğun görüldüğü numuneler olduğu belirlenmiştir.

En düşük sertlik değerinin elde edildiği 760°C 5dk. numunesinde ise ayrıca wüstit fazına da rastlanıldığı X ışını kırınımı analizleri neticesinde tespit edilmiştir. Numunelerin sertliklerini kaplama süreleri açısından kıyasladığımızda, en yüksek sertlik değerlerinin 30dk süre ile işleme alınan numunelerde elde edilmiş olduğunu görmekteyiz. 30dk. süresince işlem görmüş numunelerin X ışını kırınımı analizlerinde düşük kromit ve yüksek yoğunlukta demir karbür fazı ihtiva ettiği bilinmektedir, fakat 790°C'de işleme alınan numunede ise demir karbür fazına rastlanamış bilakis kromit fazının yoğunluğu nedeniyle düşük sertlik elde edildiği göze çarpmaktadır. (bkz Şekil 8.2)



Şekil 8.8 Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözelti ortamında 10 dk. 685°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi

Tablo 8.2’de ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 8.2. Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların sertlik değerleri

SICAKLIK	SÜRE		
	5 dakika	10 dakika	30 dakika
685 °C	623 HV ± 132,71	805 HV ± 217,14	840 HV ± 153,74
725 °C	599 HV ± 97,55	542 HV ± 88,73	766 HV ± 105,17
760 °C	405 HV ± 112,43	554 HV ± 98,54	570 HV ± 89,73
790 °C	533 HV ± 92,98	539 HV ± 104,23	510 HV ± 93,76

Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamalardaki sertlik değerlerini genel olarak irdelediğimizde; artan sıcaklıkla yüzeydeki kromit fazının yoğunluğunun artmasından dolayı numunelerdeki sertlik değerlerinde düşüş yaşanırken, artan süreyle birlikte sertlik değerlerinde artış gözükmemektedir. Süre

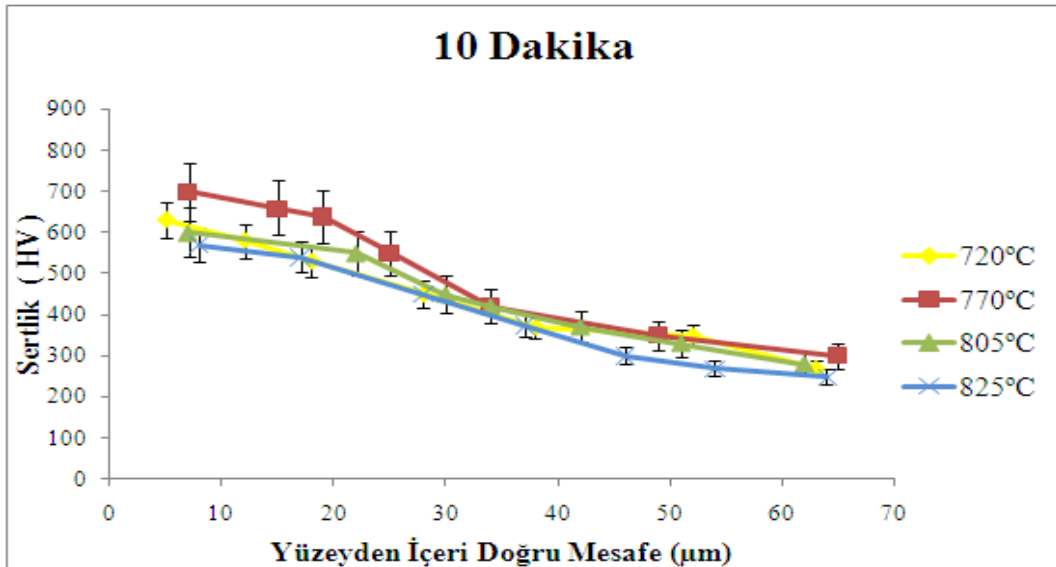
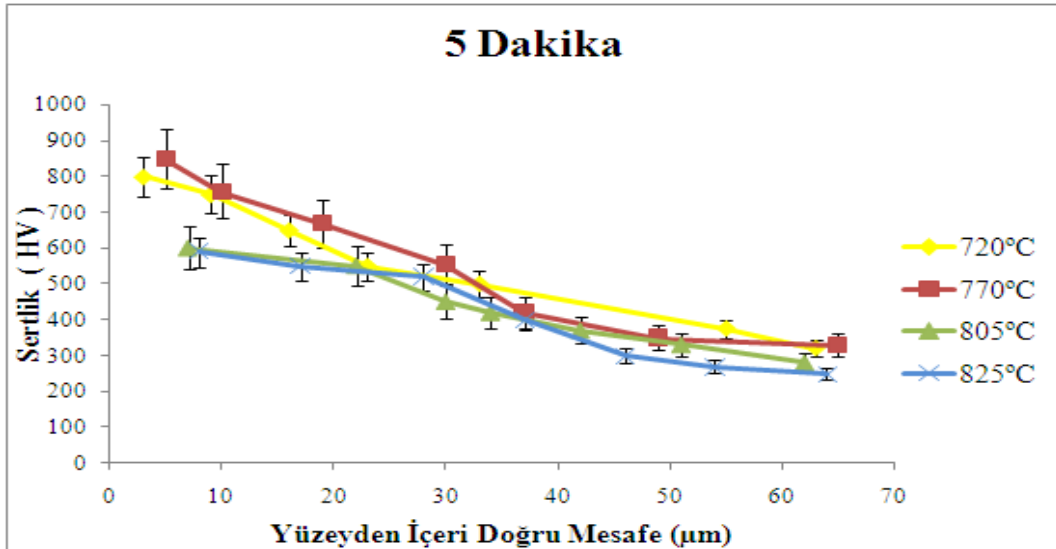
artışıyla birlikte, difüzyon tabakasında karbon yayılımının artması sertlik değerlerinin artışına neden olmaktadır.

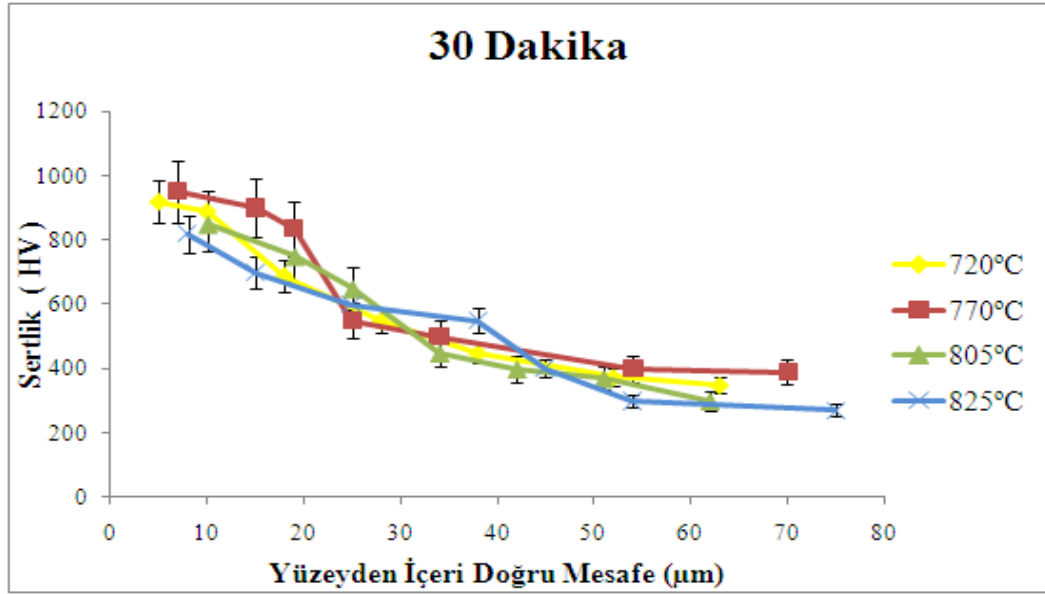
Farklı konsantrasyonlardaki etanolamin çözeltileriyle oluşturulan kaplamalardaki sertlik ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında, %10 etanolamin içeren çözeltiyle elde edilen kaplama tabakasında mevcut kromit fazının yoğunluğu nedeniyle sertlik ölçümü yapılamamış, elde edilen değerler ise difüzyon bölgesine ait sertlik değerleridir. Difüzyon bölgesinden elde edilen sertlik değerlerinde ise, %20 etanolamin içeren çözeltiyle elde edilen kaplama tabakasından alınan sertlik değerlerinde olduğu gibi en yüksek değerlere 30dk. süresince işleme alınan numunelerde ulaşılmıştır. Her iki çözeltiden elde edilen kaplamalara ait sertlikteki düşüş ve yükselişler, numunelerin içerdiği demir karbür ve oksitli fazların yoğunluğuyla kolaylıkla açıklanabilmektedir. Özetle belirtmek gerekirse, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ($760^{\circ}\text{C} - 820^{\circ}\text{C}$) kaplama tabakasında oluşan kromit fazının yoğunluğunun artması ve çökelen demir karbür fazlarında meydana geldiği düşünülen tane büyümesi nedeniyle sertlik değerlerinde düşüş, buna karşın daha düşük sıcaklıklarda ($685^{\circ}\text{C} - 725^{\circ}\text{C}$) kaplama tabakasında ince taneli demir karbür çökeltilerinin bulunması ve de kromit fazının düşük yoğunlukta olması sebebiyle sertlik değerlerinde artış yaşanmaktadır. Her iki çözeltiyle elde edilen kaplamaların sertlik değerleri, işleme alınmamış AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğinin sertliğinden 3-4 kat daha fazladır. Bununla birlikte %20 etanolamin içeren çözeltiyle elde edilen kaplama tabakalarındaki sertlik ölçüm değerleri daha yüksek sonuçlar ortaya koymuştur.

8.2.1. Gliserin İçeren Çözeltilerle Elde Edilen Kaplamaların Sertlik Ölçümleri

Şekil 8.9'da ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan sertlik değerleri gösterilmektedir. %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerde, oluşan kaplama tabakasından altlık malzemesine doğru sertlik değerleri alınmıştır. X-ışını kırınım analizleri neticesinde, elde edilen kaplamalarda şiddeti etanolaminle elde edilen kaplamalardakinden daha düşük olan kromit fazına ve de şiddeti

ethanolaminle elde edilen kaplamalardakinden daha fazla olan karbürlü fazlara (demir karbür, hagg karbür) rastlanılmıştır. Hagg karbür (Fe_5C_2) hakkında yapılan araştırmalar neticesinde, bu fazın karbürleme işlemleri esnasında nadiren tespit edildiği, bu fazın yarı kararlı bir faz olduğu ve de artan sıcaklıkla birlikte demir karbür fazına (Fe_7C_3) dönüştüğü öğrenilmiştir.[40] Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınan numunelerin hepsinin yüzeyinde aynı tip tabaka görülmüş olup, yüzey sertlik değerleri yüksek olan numunelerin glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) analizi neticesinde bu tabakalarda karbon miktarının daha fazla olduğu, difüzyon tabakasına inildikçe karbon miktarının azaldığı, ve daha da aşağıya inildikçe de en düşük karbon miktarlarına altlık malzemesinde rastlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar yüzeyde oluşan kaplama tabakasından altlık malzemesine inildikçe sertlik değerlerindeki düşüşün nedenini açıkça ortaya çıkarmaktadır.



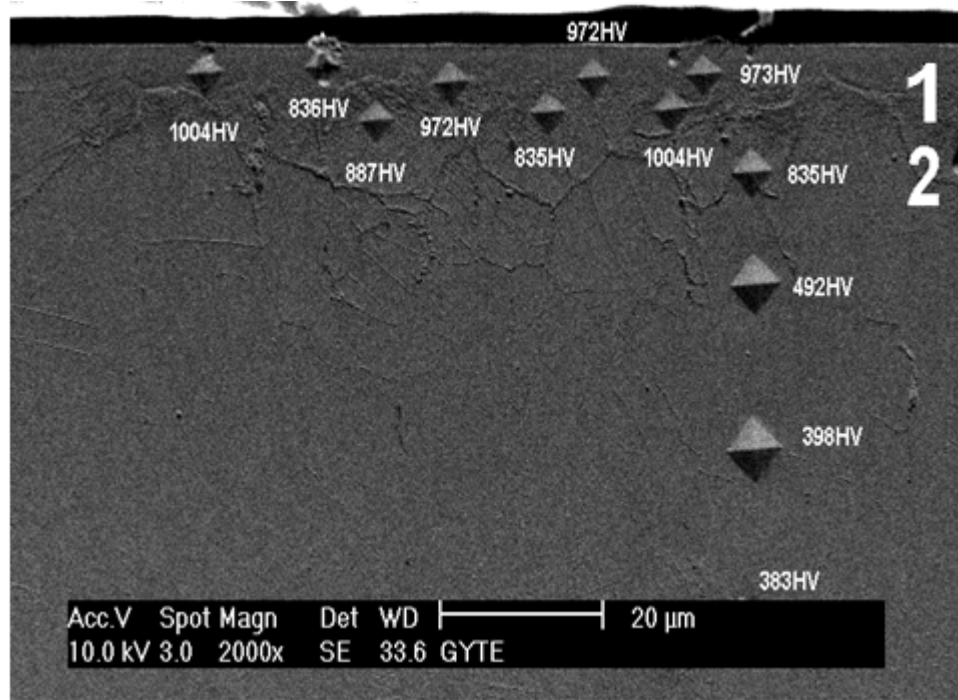


Şekil 8.9 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 720°C, 770°C, 805°C ve 825°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri

Şekil 8.10'da ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti içerisinde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunenin arakesit yüzeyinden alınan sertlik değerlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla çekilmiş görüntüsü bulunmaktadır. “1” ile işaretlenmiş bölge kaplama tabakasını, “2” ile işaretlenmiş bölge difüzyon bölgesini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, alınan sertlik değerleri kaplama tabakasında en yüksek değerlerdeyken (~950 HV), kaplama tabakasının alt kısımlarına inildikçe düşmüş (~850 HV), difüzyon bölgesine inildiğinde de (~ 500 HV) bu düşüş devam etmiştir. Tablo 8.3'de kaplama tabakası boyunca alınan sertlik değerlerinin ortalama değerleri verilmektedir.

Şekil 8.9 ve 8.10'dan görüldüğü üzere ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerdeki sertlik değerleri numune yüzeyinde oluşan kaplama tabakasından altlık malzemeye doğru inildikçe azalmaktadır. Tablo 8.3'den en yüksek sertlik değerlerinin 30dk süresince işleme alınan numunelerde elde edildiği görülmektedir. 30 dk. süresince kaplanan numunelerdeki yüksek sertliklerin sebebi, X ışını kırınımı analizi neticesinde 5dk ve 10dk. sürelerinde kaplanan numunelere göre daha düşük yoğunlukta kromit fazlarına sahip olması ve demir karbüre

dönüşmüş olan hagg karbür piklerinin sayısının ve şiddetinin daha fazla olması nedeniyledir. Hagg karbür fazının sıcaklığın artışıyla demir karbüre dönüşerek yok olması ve de demir karbürün pik şiddetinde veya sayısında artış nedeniyle sertlikteki artışlara neden olduğu belirtilebilir. Nitekim, 770°C’de 5,10 ve 30dk süreyle kaplanan numunelerdeki sertlik artışının nedeni bu yüzdendir. Fakat sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, gerek demir karbür çökeltilerinin büyümesi gerekse yüksek sıcaklıktan ötürü kromit fazına ait piklerin şiddetindeki az da olsa olan artışlar sertliklerin düşmesine neden olduğu düşünülmüştür. En düşük sertlik değerleri ise, 10dk. süresince kaplanmış numunelerde görülmektedir. Bu numunelerde yapılan X ışını kırınımı analizleri neticesinde diğer sürelerde kaplanan numunelerden elde edilen kromit fazlarındaki yoğunlukları benzer olmasına rağmen, demir karbür piklerinin mevcut sürelerde kaplanan numunelerden elde edilenlere göre en düşük yoğunlukta olduğu görülmektedir. (bkz Şekil 8.3)



Şekil 8.10 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti ortamında 30 dk. 770°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi

Tablo 8.3’de %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerin kaplama tabakası sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 8.3. Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının sertlik değerleri

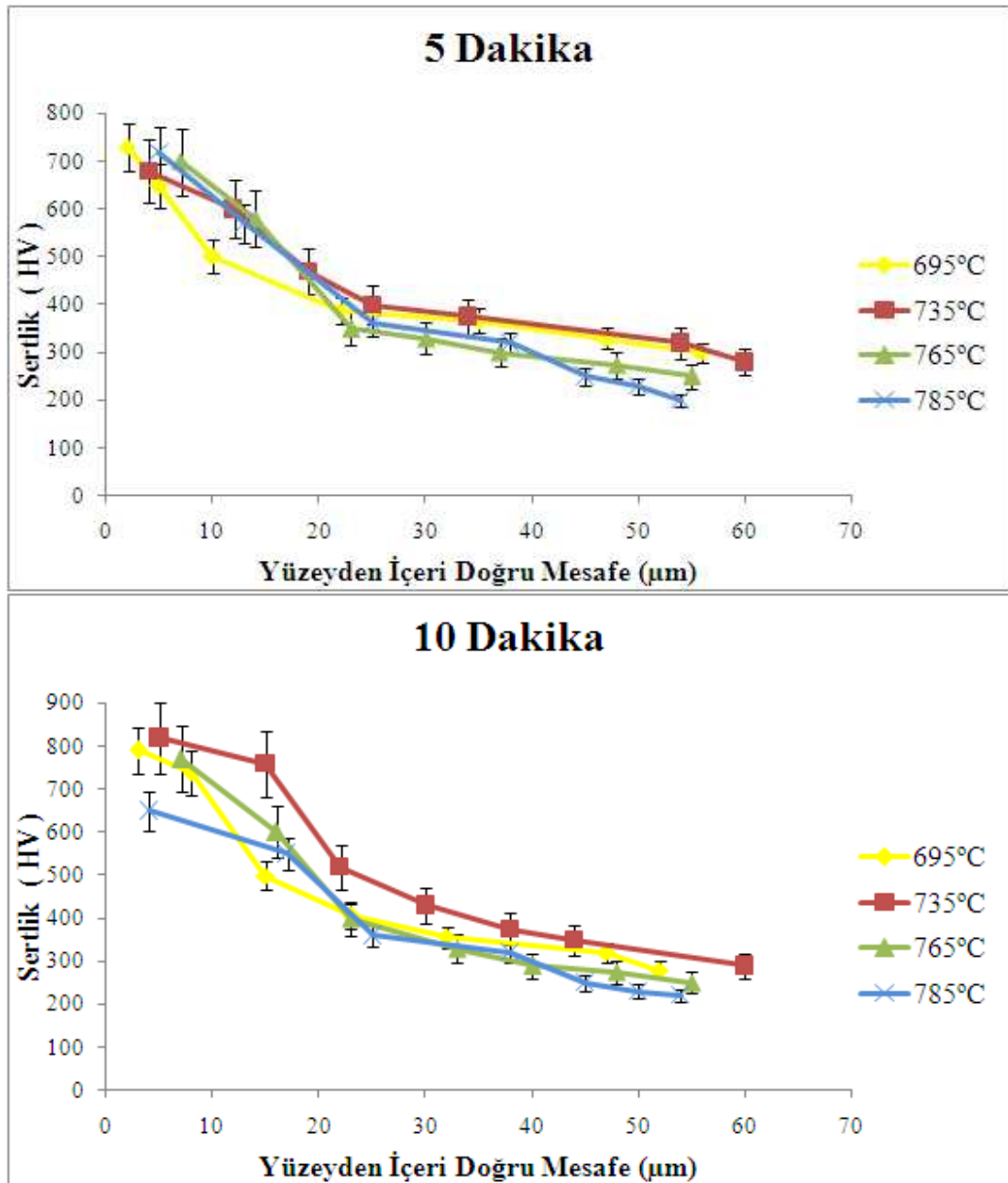
SICAKLIK	SÜRE		
	5 dakika	10 dakika	30 dakika
720 °C	748 HV $\pm$ 92,85	601 HV $\pm$ 103,26	904 HV $\pm$ 87,72
770 °C	800 HV $\pm$ 66,27	670 HV $\pm$ 88,73	935 HV $\pm$ 66,90
805 °C	580 HV $\pm$ 108,53	554 HV $\pm$ 68,32	803 HV $\pm$ 77,68
825 °C	566 HV $\pm$ 92,97	538 HV $\pm$ 74,28	780 HV $\pm$ 83,67

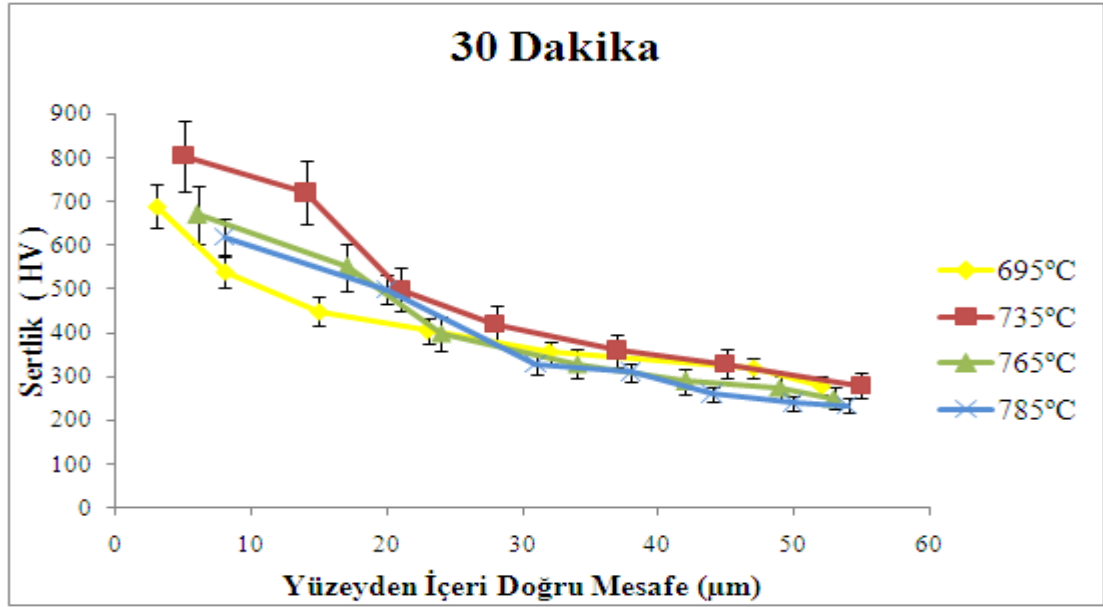
Şekil 8.11’de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan sertlik değerleri gösterilmektedir. %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerde, oluşan kaplama tabakasından altlık malzemesine doğru sertlik değerleri alınmıştır. Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınan numunelerin hepsinin yüzeyinde aynı tip tabaka görülmüş olup, yüzey sertlik değerleri, etanolamin ve %20 gliserin çözeltileriyle elde edilen sertlik değerlerinde olduğu gibi yüzeyden altlık malzemeye doğru azalmıştır.

Şekil 8.11’de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti içerisinde elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunenin arakesit yüzeyinden alınan sertlik değerlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla çekilmiş görüntüsü bulunmaktadır. “1” ile işaretlenmiş bölge kaplama tabakasını, “2” ile işaretlenmiş bölge difüzyon bölgesini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, alınan sertlik değerleri kaplama tabakasından en yüksek değerlerdeyken (~ 900 HV), kaplama tabakasından alt kısımlarına inildikçe düşmüş (~ 650 HV), difüzyon bölgesine inildiğinde de (~ 500 HV) bu düşüş devam etmiştir. Tablo 8.4’de kaplama tabakası boyunca alınan sertlik değerlerinin ortalama değerleri verilmektedir.

Tablo 8.4’den en yüksek sertlik değerlerinin 10dk süresince işleme alınan numunelerde elde edildiği görülmektedir. 10 dk. süresince kaplanan numunelerdeki yüksek sertliklerin sebebi, X ışını kırınımı analizi neticesinde 5dk ve 10dk. sürelerinde kaplanan numunelere göre demir karbür fazının yoğunluğunun daha fazla olması nedeniyledir. Hagg karbür fazının sıcaklığın artışıyla demir karbüre dönüşerek yok olması ve de demir karbürün pik şiddetinde veya sayısında artış

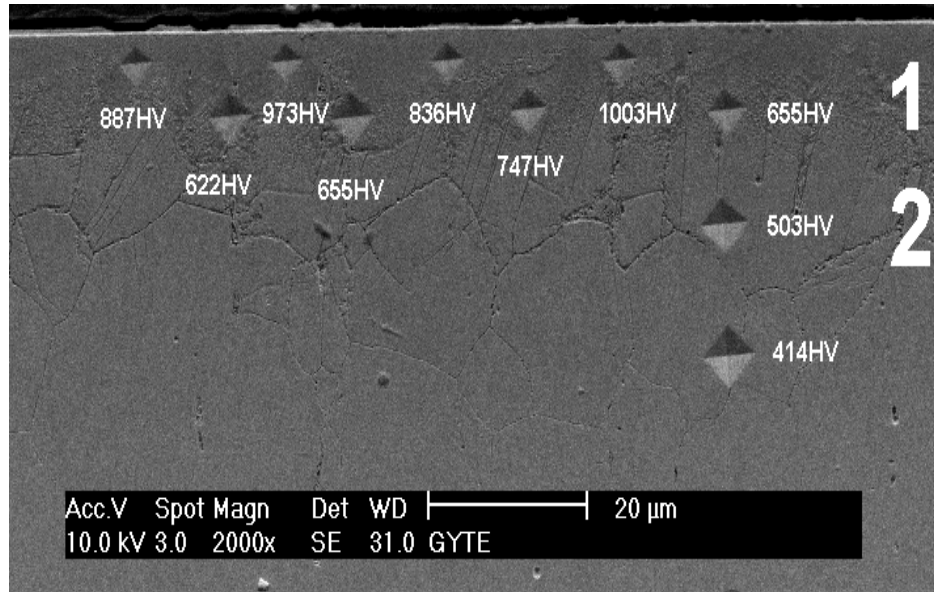
nedeniyle sertlikteki artışlara neden olduğu belirtilebilir. Nitekim, 735°C’de 10 ve 30dk süreyle kaplanan numunelerdeki sertlik artışının nedeni bu yüzdendir. Fakat sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, gerek demir karbür çökeltilerinin büyümesi gerekse yüksek sıcaklıktan ötürü kromit fazına ait piklerin şiddetindeki az da olsa olan artışlar sertliklerin düşmesine neden olmuştur. En düşük sertlik değerleri ise, 30dk. süresince 785°C’de kaplanmış numunede görülmektedir. Bu numunelerde yapılan X ışını kırınımı analizleri neticesinde elde edilen kromit fazlarının yoğun, demir karbür piklerinin şiddetlerinin ise düşük olduğu görülmektedir. (bkz Şekil 8.4)





Şekil 8.11 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 695°C, 735°C, 765°C ve 785°C sıcaklıklarda 5 , 10 ve 30 dk. süresince işleme alınmış numunelerin yüzeylerinden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimleri

Şekil 8.12’de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti ortamında 10dk. süreyle 735°C’de kaplama işlemine alınmış numunenin yüzeyindeki sertlik değişimi gösterilmektedir.



Şekil 8.12 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti ortamında 10 dk. 735°C’de işlem gören numunenin sertlik değişimi

Tablo 8.4’de %40 gliserin içeren çözeltiyle işleme alınan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarına ait sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 8.4. Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının sertlik değerleri

SICAKLIK	SÜRE		
	5 dakika	10 dakika	30 dakika
695 °C	667 HV $\pm$ 72,45	766 HV $\pm$ 93,36	610 HV $\pm$ 76,72
735 °C	645 HV $\pm$ 68,67	797 HV $\pm$ 139,86	771 HV $\pm$ 89,86
765 °C	674 HV $\pm$ 98,76	736 HV $\pm$ 107,32	601 HV $\pm$ 102,43
785 °C	668 HV $\pm$ 74,84	587 HV $\pm$ 94,27	564 HV $\pm$ 65,98

Farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltileriyle oluşturulan kaplamalardaki sertlik ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında, %20 gliserin içeren çözeltiyle elde edilen kaplamaların daha yüksek sıcaklıklarda işlem görmesi nedeniyle, hagg karbürün demir karbüre dönüşümü daha kolay olmuş ve de elde edilen sertlik değerleri %40 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelere göre daha yüksek olmuştur. Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide kaplanan numunelerde kaplama tabakası ve difüzyon bölgesindeki karbon miktarının %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerden daha fazla olduğu glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) analizleri neticesinde bilinmektedir. Dolayısıyla karbonun difüzyonunun %20 gliserin içeren çözeltide kaplanan numunelerde daha başarılı bir şekilde gerçekleşmesi neticesinde, sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. %20 gliserin içeren çözeltiyle elde edilen en yüksek sertlik değerleri 30dk.’da işleme alınan numunelerde görülmektedirken, %40 gliserin içeren çözeltiyle elde edilen en yüksek sertlik değerleri 10dk. süresince işleme alınan numunelerde görülmüştür.

Ethanolamin ve gliserin içeren çözeltilerle uygulanan elektrolitik plazma kaplama işlemi neticesinde elde edilen sertlik değerleri genel olarak kıyaslandığında, en yüksek sertlik değerlerine 30dk. süresince kaplanan numunelerde rastlanıldığı görülmektedir. Bunun sebebinin karbon atomunun difüzyon miktarının artan zamanla birlikte yüzeye daha iyi difüze etmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Mevcut

özeltilerle uygulanan elektrolitik plazma kaplama prosesi neticesinde tespit edilen en yüksek sertlik değeri %20 gliserin içeren çözeltiyle işleme alınan numunelerden elde edilmiştir. En düşük sertlikler %10'luk etanolamin çözeltisiyle elde edilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda gliserin ve etanolamin içeren çözeltilerle elde edilen kaplamalar, işleme alınmamış AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğinin sertliğini 3-4 kat artırmaktadır. Bununla birlikte en yüksek sertlik değeri gliserin içeren çözeltilerle elde edilen kaplama tabakasından elde edilmiştir (935 HV.)

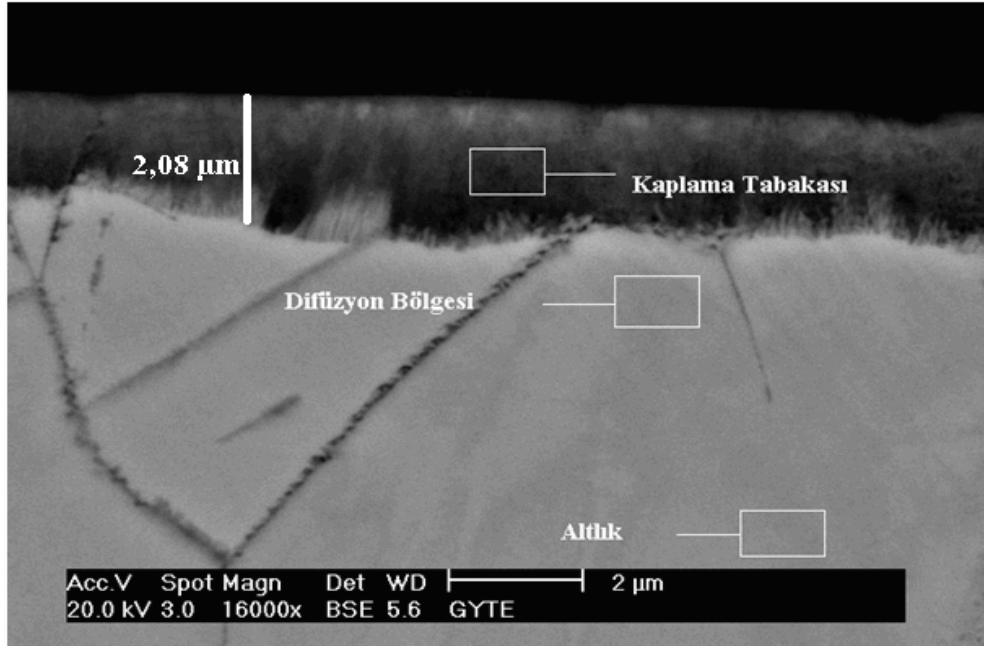
8.3. Mikroyapı İncelemesi

Farklı konsantrasyonlardaki ethanolamin ve gliserin çözeltilerinde elektrolitik plazma yöntemiyle kaplanan numunelerin mikroyapılarının incelenmesi için, arakesitinden kesilen numunelerin yüzeyi %10 HCl + %90 H₂O içeren nital çözeltisiyle dağlanıp optik mikroskopta tabaka kalınlıkları ölçüldükten sonra, SEM’de görüntüleri alınmıştır.

8.3.1. Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Mikroyapı İncelemesi

Şekil 8.13’de ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisi içerisinde 715°C’de 5dk. süresince işleme alınan numunenin yüzeyinde oluşturulan kaplamanın SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüsü bulunmaktadır.

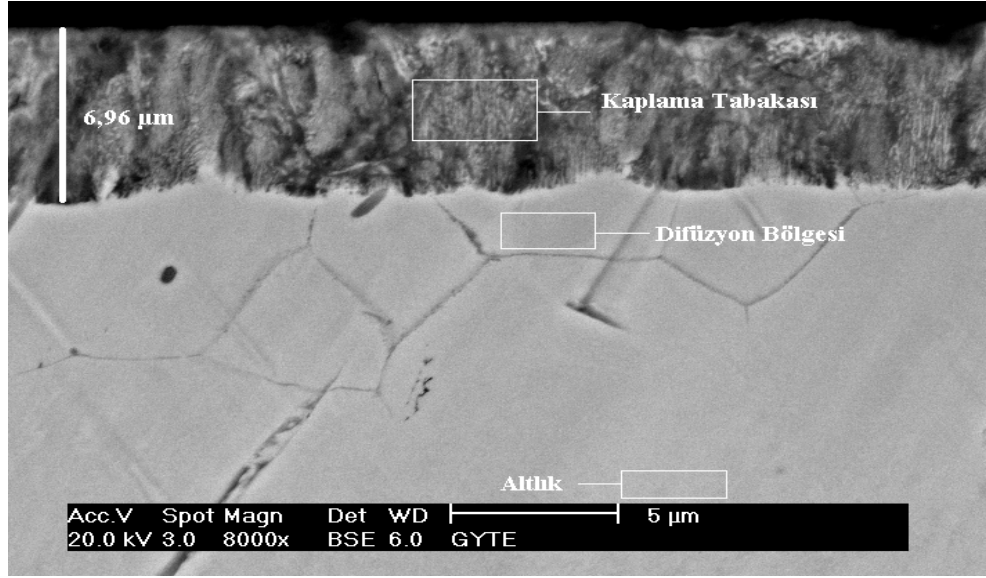
Kaplama tabasında x ışını kırınımı analizinde elde edilen kromit (Fe⁺²Cr₂O₄) fazının bu tabakada oluştuğu daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir.[22,25,31,41,53] Nitekim bu fazdan dolayı %10 ethanolaminle kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kırılğan bir yapı sergilemesinden dolayı bu tabakaya ait sertlik ölçümleri yapılamamış, RF-GDOES analizleri neticesinde de yüzeydeki kromit fazının yoğunluğundan ötürü tabaka boyunca karbon elementine ait şiddet değerleri oldukça düşük seviyelerde gözükmemektedir. Kromit fazının en yoğun olarak görüldüğü, bu yüzden aşınma oranı ve yüzey pürüzlülüğünün en fazla olduğu numuneler %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numuneler olmuştur.



Şekil 8.13. %10 ethanolamin çözeltisiyle 715°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

Difüzyon esaslı kaplama proseslerinde, yüzeyde oluşturulan kaplama tabakasından altlık malzemeye inildikçe yüzeye nüfuz ettirilmek istenen elementlerin (karbon, azot, vb.) miktarlarında azalma olduğu bilinmektedir. [45] Fakat %10 ethanolamin içeren çözeltilerle kaplanan numunelerde, kaplama tabakasının yüzeyinde oluşan oldukça yoğun oksitli fazlar olan kromit ve wüstit fazları nedeniyle, karbon elementinin kaplama tabakasında oksitli fazların bulunmadığı difüzyon bölgesine nazaran daha düşük miktarlarda bulunduğu RF-GDOES analizleri neticesinde görülmüştür.

Şekil 8.14’de ağırlıkça %20 ethanolamin çözeltisi içerisinde 720°C’de 5dk. süresince işleme alınan numunenin yüzeyinde oluşturulan kaplamanın SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüsü bulunmaktadır. X - ışını kırınımı analizleri neticesinde belirlenen kromit fazının yoğunluğunun %10 ethanolaminle kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan kromit fazının yoğunluğundan daha az olması ve karbon difüzyonunun daha fazla olmasından dolayı kaplama tabakasında sertlik ölçümleri yapılabilmiş, bunun neticesinde de %10 ethanolamin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelere göre daha yoğun demir karbür fazı ve daha yüksek sertlikler elde edilmiştir. Dolayısıyla %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelere göre daha az aşınma oranları elde edilmiştir.



Şekil 8.14. %20 ethanolamin çözeltisiyle 685°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

%20 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerin %10 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelere göre karbon difüzyonunun daha yoğun bir şekilde gerçekleşmesi sonucu, X ışını kırınımı analizinde %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin daha yoğun bir şekilde demir karbür fazı içerdiği görülmüştür.

Tablo 8.8 ve Tablo 8.9’da sırasıyla ağırlıkça %10 ve %20 ethanolamin içeren çözeltelerde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının kalınlık değerleri verilmektedir.

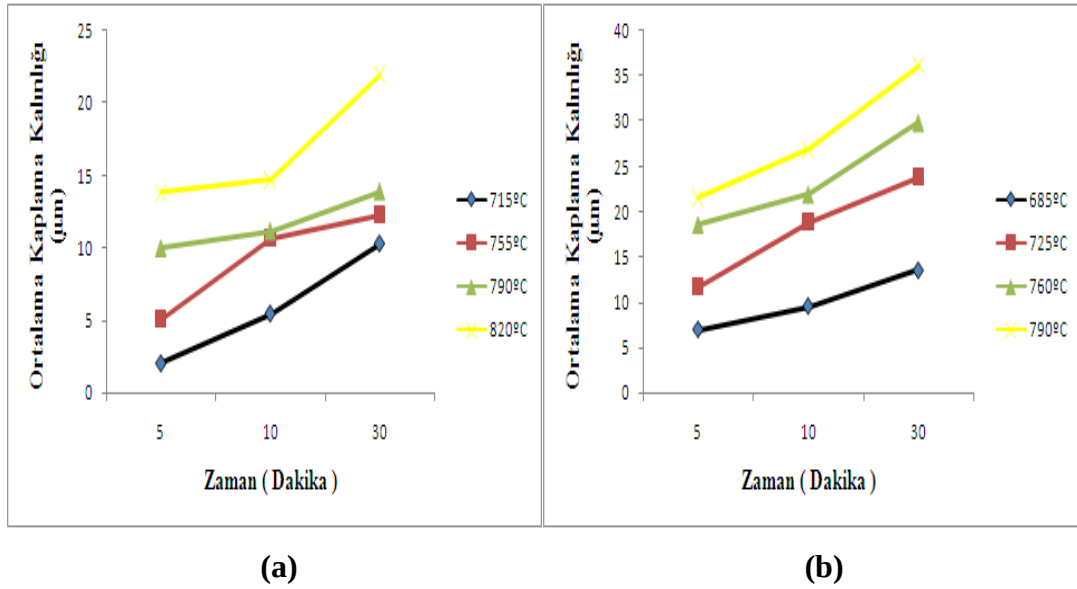
Tablo 8.5. Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
715 °C	2,08 µm	5,50 µm	10,31 µm
750 °C	5,09 µm	10,62 µm	12,25 µm
790 °C	10,03 µm	11,21 µm	13,91 µm
820 °C	13,87 µm	14,68 µm	21,93 µm

Tablo 8.6. Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
685°C	6,96 μm	9,60 μm	13,62 μm
725°C	11,71 μm	18,90 μm	23,76 μm
760°C	18,56 μm	21,90 μm	29,84 μm
790 °C	21,58 μm	26,91 μm	36,10 μm

Şekil 8.15’de ağırlıkça %10 ve %20 etanolamin içeren çözeltilerde kaplanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi gösterilmektedir.



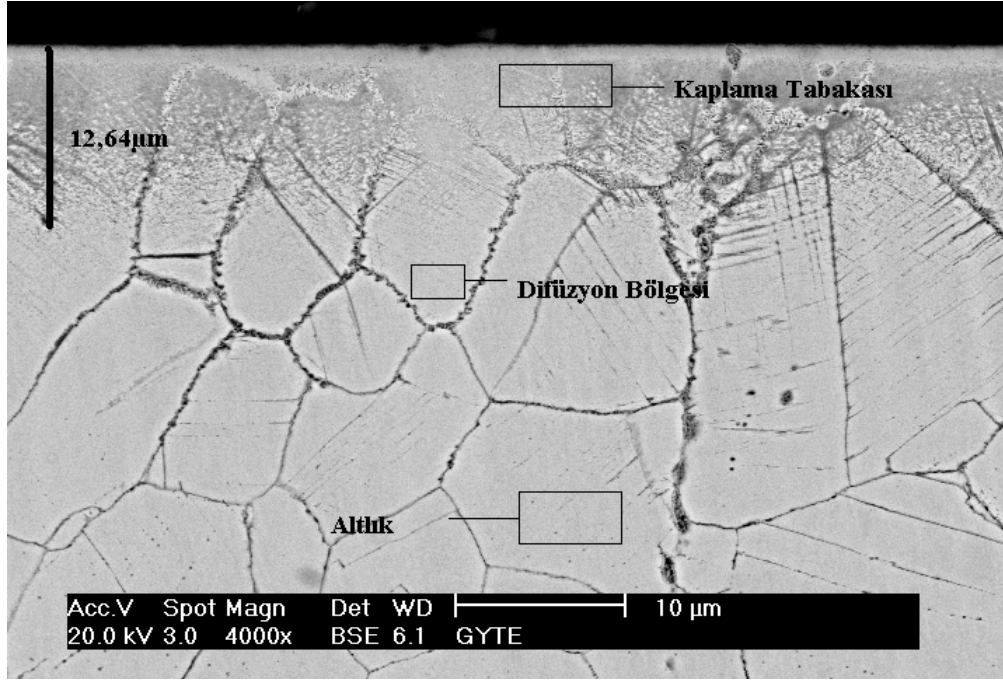
Şekil 8.15 (a)Ağırlıkça %10 ve **(b)**%20 etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi

Tabaka kalınlığı karbürleme zamanına, karbürlenecek malzemenin kimyasal kompozisyonuna, proses sıcaklığına ve prosesin gaz, sıvı veya kutu ortamda yapılmasına bağlı olarak değişmektedir [19]. % 10 etanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakasının kalınlıkları 2,08 μm ile 21,93 μm arasında değişmekteyken, %20 etanolamin içeren çözeltide kaplanan numunelere ait tabaka kalınlığı değerleri 6,96 μm ile 36,10 μm arasında değişmektedir.

Çözeltideki artan etanolamin konsantrasyonu ile birlikte, kaplama tabakası değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Gerek %10 gerekse %20 etanolamin içeren çözeltiye kaplanan numunelerin kaplama tabakası kalınlığı değerlerini değişen kaplama sıcaklığı ve süreleriyle kıyasladığımızda, artan sıcaklık ve süreyle birlikte tabaka kalınlıklarının da arttığı görülmektedir. Nitekim literatür araştırmaları neticesinde de sonuçların böyle olması beklenmekteydi.[54, 55] Daha yüksek sıcaklıklarda, daha uzun süre kaplama işlemine alınan numunelerin yüzeylerinde oluşturulan kaplama tabakaları kalınlıklarının en yüksek değerler aldığı görülmektedir. En yüksek kaplama kalınlığı değerine ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltiyle 790°C’de 30dk. süresi boyunca kaplanan numunede (36,10 μm) ulaşılmıştır.

8.3.2. Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Mikroyapı İncelemesi

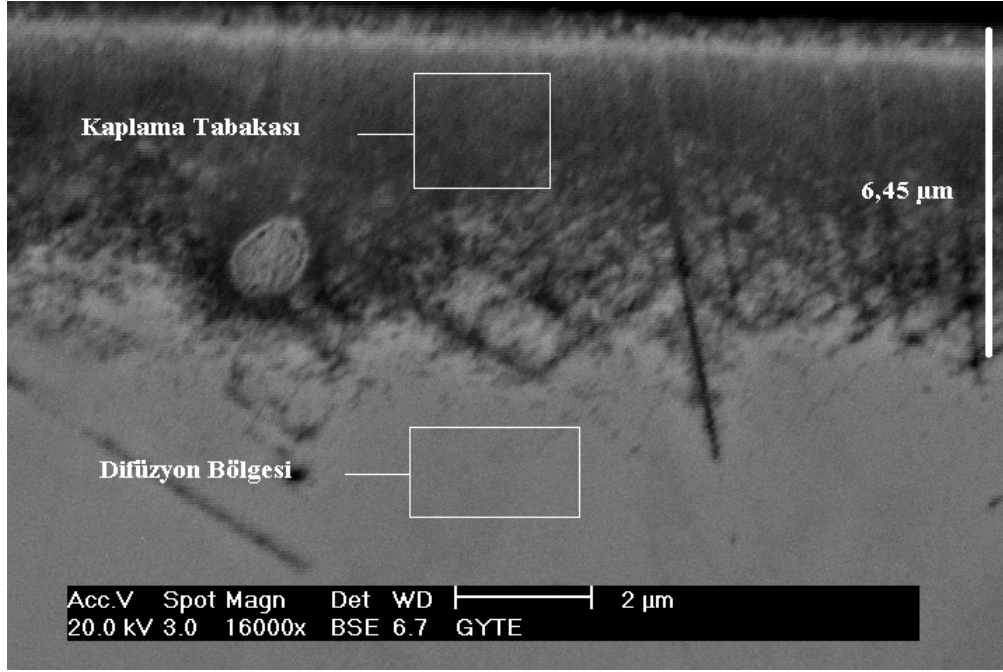
Şekil 8.16’da ağırlıkça %20 gliserin çözeltisi içerisinde 720°C’de 5dk. süresince işleme alınan numunenin yüzeyinde oluşturulan kaplamanın SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 8.16. %20 gliserin çözeltisiyle 720°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

Kaplama tabasında x ışını kırınımı analizinde elde edilen kromit ($\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_4$) fazına ait piklerin şiddeti, ethanolamin çözeltisiyle elde edilen miktarlardan daha düşüktür. Nitekim kromit fazının yoğunluğunun ethanolaminle kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan kromit fazının yoğunluğundan çok daha az olması ve ihtiva ettiği karbon miktarının daha fazla olmasından dolayı kaplama tabakasında yüksek sertlik değerleri elde edilmiş, bunun neticesinde de ethanolamin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelere göre çok daha yoğun demir karbür fazlarına rastlanılmıştır. Dolayısıyla ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelere göre çok daha az aşınma oranları elde edilmiştir.

Şekil 8.17’de ağırlıkça %40 gliserin çözeltisi içerisinde 695°C’de 5dk. süresince işleme alınan numunenin yüzeyinde oluşturulan kaplamanın SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 8.17. %40 gliserin çözeltisiyle 695°C’de 5 dk işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

X- ışını kırınımı ve RF-GDOES analizleri neticesinde karbon difüzyonunun %40 gliserin içeren çözeltiler içerisinde kaplanan numunelerde daha az olmasından dolayı kaplama tabakasında %20 gliserinle elde edilen numunelerdeki sertlik değerlerinden daha düşük değerler elde edilmiştir. Dolayısıyla %20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelere göre daha fazla aşınma oranları elde edilmiştir.

Kaplama tabakasındaki karbon miktarı, ihtiva ettiği karbon miktarı daha düşük olmasına rağmen daha yüksek sıcaklıklarda işleme alınan %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerde daha fazladır. %20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerin %40 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelere göre karbon difüzyonunun daha yoğun bir şekilde gerçekleşmesi sonucu, X ışını kırınımı analizinde %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerin daha yoğun bir şekilde demir karbür fazı içerdiği görülmüştür.

Tablo 8.7’de ağırlıkça %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının kalınlık değerleri verilmektedir.

Tablo 8.7 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri

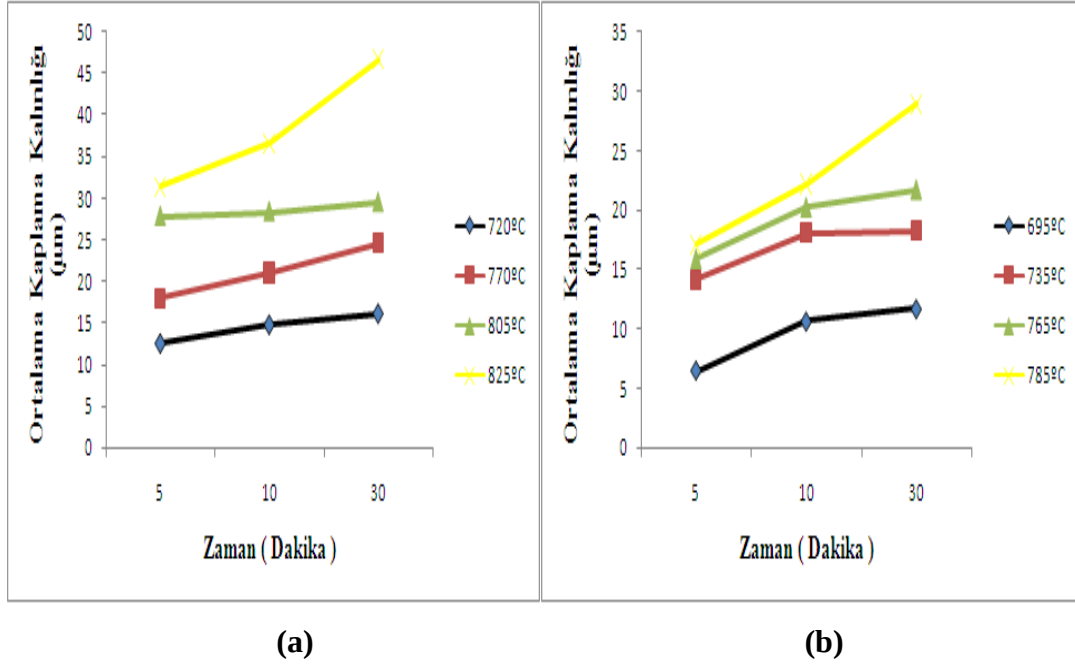
SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
720°C	12,64 µm	14,83 µm	16,14 µm
770°C	18,00 µm	21,02 µm	24,54 µm
805°C	27,81 µm	28,41 µm	29,51 µm
825 °C	31,41 µm	36,60 µm	46,58 µm

Tablo 8.8’de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının kalınlık değerleri verilmektedir.

Tablo 8.8 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide farklı sıcaklıklar ve sürelerde kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının kalınlık değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
695°C	6,45 µm	10,62 µm	11,69 µm
735°C	14,15 µm	18,06 µm	18,24 µm
765°C	15,90 µm	20,27 µm	21,74 µm
785 °C	17,12 µm	22,23 µm	28,94 µm

Şekil 8.18’de ağırlıkça %20 ve %40 gliserin içeren çözeltide kaplanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi gösterilmektedir.



Şekil 8.18 (a)Ağırlıkça %20 ve **(b)**%40 gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakaları kalınlıklarının artan sıcaklık ve süreyle değişimi

Tabaka kalınlığı karbürleme zamanına, karbürlenecek malzemenin kimyasal kompozisyonuna, proses sıcaklığına ve prosesin gaz, sıvı veya kutu ortamda yapılmasına bağlı olarak değişmektedir [19]. % 20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakasının kalınlıkları 12,64 μm ile 46,58 μm arasında değişmekteyken, %40 gliserin içeren çözeltide kaplanan numunelere ait tabaka kalınlığı değerleri 6,45 μm ile 28,94 μm arasında değişmektedir. Farklı konsantrasyondaki gliserin çözeltileriyle kaplanan numunelerdeki kaplama kalınlıklarının işleme alındığı sıcaklık itibariyle %40 gliserine göre daha yüksek olan %20 gliserin içeren çözeltide kaplanan numunelerde elde edildiği görülmektedir. Gerek %20 gerekse %40 gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin kaplama tabakası kalınlığı değerlerini değişen kaplama sıcaklığı ve süreleriyle kıyasladığımızda, artan sıcaklık ve süreyle birlikte tabaka kalınlıklarının arttığı görülmektedir. Nitekim literatür araştırmaları neticesinde de sonuçların böyle olması beklenmekteydi.[54, 55] Daha yüksek sıcaklıklarda, daha uzun süre kaplama işlemine alınan numunelerin yüzeylerinde oluşturulan kaplama tabakaları kalınlıklarının en yüksek değerler aldığı görülmektedir. En yüksek

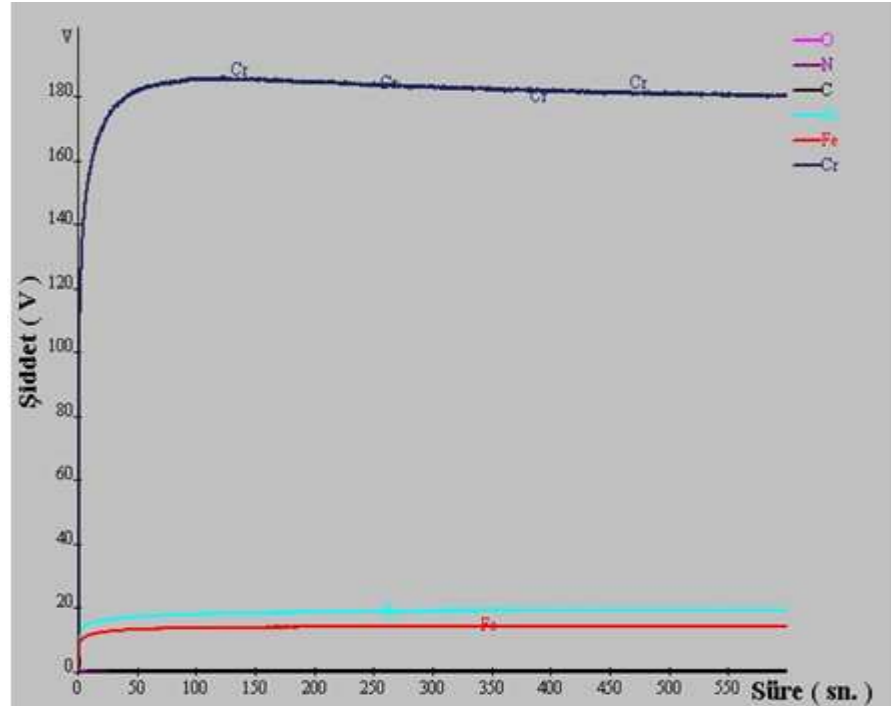
kaplama kalınlığı değerine ağrılıkça %20 gliserin içeren özeltiyle 825°C’de 30dk. süresi boyunca kaplanan numunede (46,58µm) ulaşılmıştır.

Gliserin ve ethanolamin içeren özeltiilerle kaplanan numunelerdeki mikroyapı incelemeleri neticesinde, yüzeyde oluşan kaplama tabasındaki karbon elementinin gliserinle kaplanan numunelerde daha yoğun olarak biriktiği görölmektedir. Nitekim RF-GDOES analizleri neticesinde karbon yayılımının gliserinle elde edilen numunelerde daha derinlere ulaşmasının nedeni de budur. Kaplama tabakasındaki oksijenin ise ethanolamin özeltiilerinde kaplanan numunelerde, gliserinle kaplanan numunelere göre çok daha yoğun bir şekilde biriktiği görölmektedir. Nitekim X ışını kırınımı analizi neticesinde elde edilen kromit fazının ethanolaminle elde edilen kaplamalarda daha şiddetli gözükmemesinin nedeni de budur. Kaplama tabakası ve difüzyon bölgesindeki karbon miktarının en fazla göröldüğü %20 gliserin içeren çözeltisinde kaplanan numunelerin, mevcut özeltiiler içerisinde kaplanan numunelerdeki en kalın kaplama tabakalarına sahip olduğu görölmüştür. Gerek ethanolamin gerekse gliserin özeltiileri içerisinde kaplanan numunelerin tabaka kalınlıklarındaki artışın artan sıcaklık ve süreyle birlikte arttığı görölmüş, artan konsantrasyon miktarının ethanolamin özeltiilerinde karbonun daha iyi difüze olmasına ve de daha kalın kaplama tabakalarının elde edilmesine neden olduğu fakat gliserin özeltiilerindeki konsantrasyon artışıyla birlikte karbonun difüzyonunun azalan sıcaklıktan daha fazla etkilenmesi nedeniyle karbon birikiminin daha az olduğu ve de bunun sonucunda kaplama kalınlıklarının daha düşük değerlerde olduğu görölmüştür.

8.4. Kaplamanın Yüzey ve Derinliğine Göre Kimyasal Kompozisyonu

Gliserin ve ethanolamin içeren çözeltilerle gerçekleştirilen elektrolitik plazma kaplama prosesi neticesinde elde edilen kaplama tabakalarının kimyasal kompozisyonunun yüzeyden itibaren zamana bağlı olarak analizi yapılmıştır. Kaplama sonrası yüzeyde oluşan kimyasal kompozisyon farklılıklarını kıyaslamak maksadıyla, kaplama işlemine alınmamış olan AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik numunenin yüzeyine ait kimyasal kompozisyonu Şekil 8.19’da verilmektedir.

Şekil 8.19’dan görüldüğü üzere, kaplama işlemine alınmamış olan AISI 304L çeliğin içinde miktar bakımından yüzdece fazla bulunan demir, krom ve nikelin yüzeyden içeri doğru davranışları gözükmemektedir. Zamana bağlı yapılan analiz boyunca yüzeydeki bu elementlerin şiddetinde bir değişme olmadığı görülmektedir.



Şekil 8.19. Kaplama işlemine alınmamış AISI 304 L çeliğin yüzeyine ait kimyasal analiz

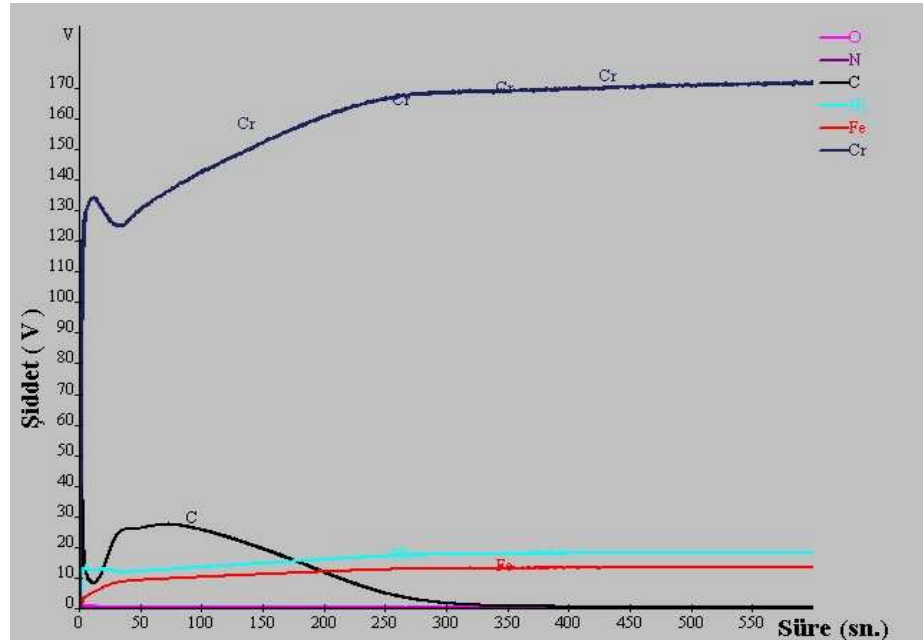
8.4.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu

Ethanolamin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelerin glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) cihazı ile elde edilen kimyasal kompozisyonun analizi Şekil 8.20 ve Şekil 8.21’de verilmektedir.

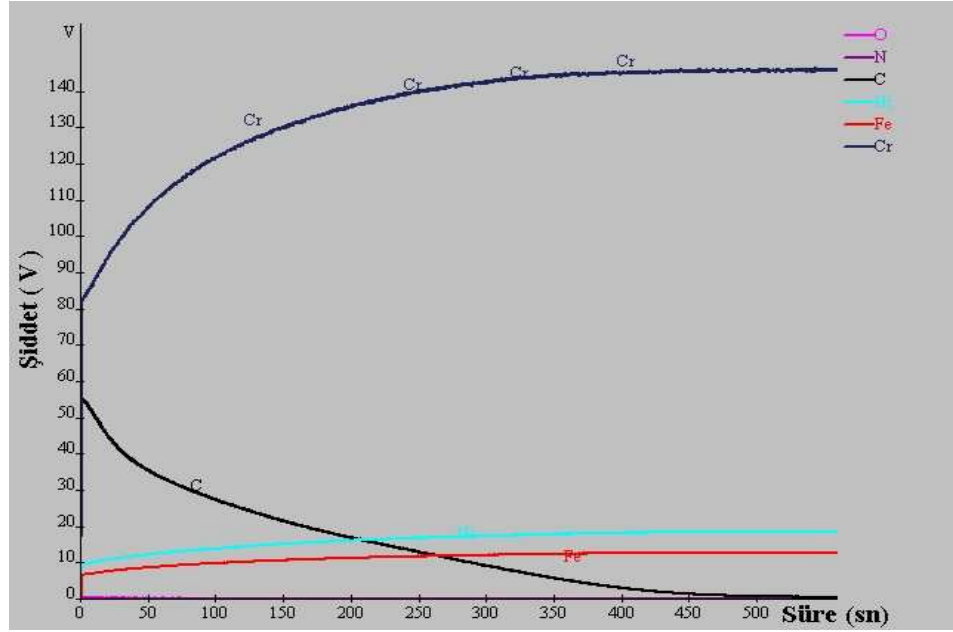
Şekil 8.20’de ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltiyle 715°C’de 10dk. süresince ve Şekil 8.21’de ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözelti içerisinde 685°C’de 10dk. süresince elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunelerin yüzeylerinde oluşan tabakadan altlık malzemeye doğru ihtiva ettiği elementlerin zamana bağlı olarak şiddetlerindeki değişimler gözükmemektedir. Konsantrasyonları farklı fakat kaplamaya alındığı sıcaklık ve süreleri birbirine yakın olan bu numunelerdeki krom, demir ve nikel elementlerinin zamana bağlı olarak şiddetlerindeki değişimler benzerdir. Tabakadan altlığa inildikçe krom, demir ve nikel elementlerinin miktarlarının sabit bir değere ulaşmasıyla (altlık malzemedeki kompozisyon miktarlarına) artan zamanla birlikte bu elementlerin şiddetlerinde bir değişim olmadığı görülmektedir. Karbon elementi şiddetinde ise analizin başlangıcından itibaren zamanın ilerlemesiyle sürekli bir azalma görülmektedir. Bu da karbon elementinin tabakadan altlık malzemeye inildikçe miktarının azaldığını göstermektedir. %10 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunede ise analizin başlangıcında karbon elementi çok düşük seviyelerdeyken , ilerleyen zamanlarda şiddeti aniden artmış ve de altlık malzemeye doğru şiddeti yavaşça azalmıştır. Karbon elementinin şiddetindeki bu ani artış nedeniyle kromun şiddetinde bir azalma gerçekleşmiştir. % 10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerdeki düşük karbon miktarı ve de yüksek kromit fazı yoğunluğu nedeniyle, yüzeye yakın bölgede oluşan kromit fazının yüksek miktarda oksijen içerdiği bilinmektedir. Kromit fazının yüzeyden aşağılara inildikçe yoğunluğunu kaybetmesi ve de karbon miktarındaki artış nedeniyle %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunede krom miktarına ait şiddette bir düşüş olmuştur, bu düşüş daha alt bölgelerde karbon miktarının azalmasıyla yeniden bir ivme kazanıp bu sefer artmaya başlamıştır, daha alt bölgelerde ise krom elementinin altlık malzemedeki sabit miktarına ulaşmasıyla krom elementinin analiz boyunca şiddeti değişmeyip sabit kalmıştır. %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunede karbon elementine ait şiddet değerinin

%10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunedeki değerden daha fazla olduğu görülmektedir. Nitekim X-ışını kırınımı analizleri neticesinde %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin yüzeyindeki kromit fazı yoğunluğunun azalması ve de yüzeye nüfuz eden karbon miktarının artmasıyla kaplama tabakasında %10 ethanolamin çözeltisiyle oluşan kaplama tabakalarının aksine sertlik ölçümleri yapılabilmektedir. Bu sonuç farklı konsantrasyonlardaki ethanolamin çözeltileriyle kaplanan numunelerdeki sertlik değerlerini de etkilemiştir. %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunenin sertliği 805 HV iken, %10 ethanolamin çözeltisiyle elde edilen numunenin sertliği 705HV'dir. Ayrıca bu iki numuneyi karbon elementinin yüzeyden altlığa doğru inildikçe değişen şiddetleri açısından kıyasladığımızda, %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunenin karbon difüzyonunun daha derinlere kadar indiği görülmektedir. Kaplama kalınlıklarını incelediğimizde, %20 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunenin tabaka kalınlığı değerinin (9,60 μ m) %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunedeki tabaka kalınlığı değerinden (5,50 μ m) daha fazla olduğu bilinmektedir.

Ethanolamin çözeltileriyle elde edilen kaplamaların glow deşarj optik emisyon spektrometresi analizi neticesinde yüzeyde karbürizasyon işleminin gerçekleştirildiği doğrulanmıştır.



Şekil 8.20 %10 ethanolamin içeren çözeltiyle 715°C'de 10dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri



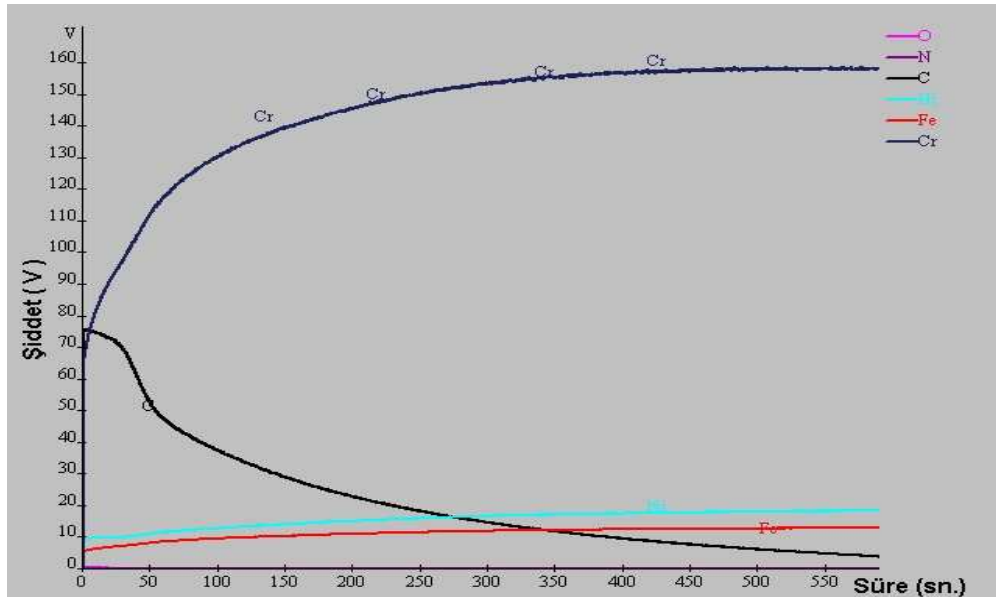
Şekil 8.21. %20 etanolamin içeren çözeltiyle 685°C'de 10dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri

8.4.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu

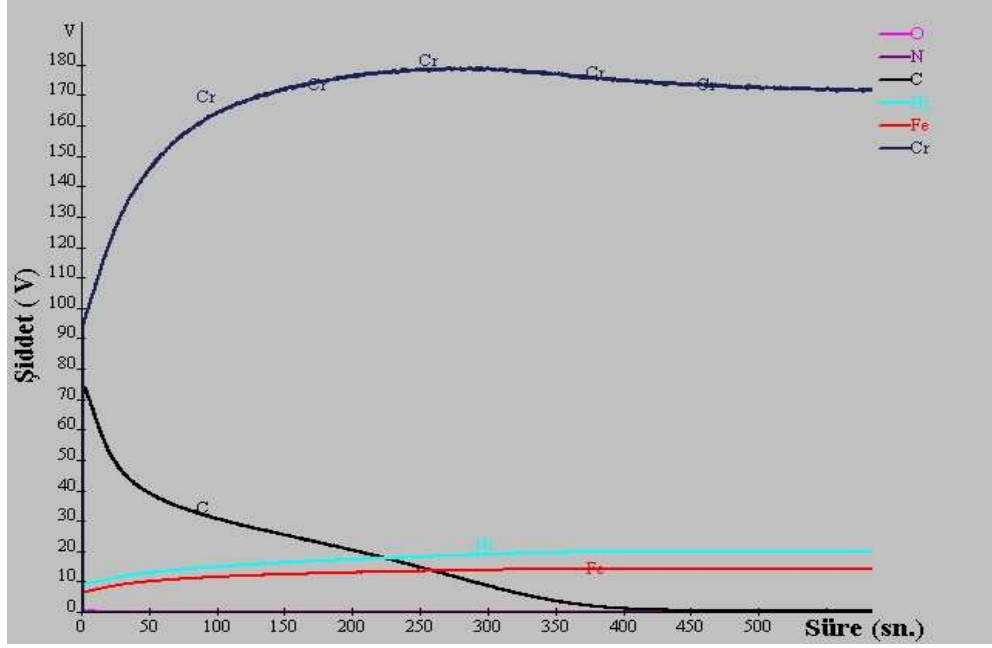
Gliserin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelerin glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) cihazı ile elde edilen kimyasal kompozisyonun analizi Şekil 8.22 ve Şekil 8.23'te verilmektedir.

Şekil 8.22'de ağırlıkça %20 gliserinin içeren çözeltiyle 720°C'de 5dk. süresince ve Şekil 8.23'de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti içerisinde 695°C'de 10dk. süresince elektrolitik plazma kaplama işlemine alınmış olan numunelerin yüzeylerinde oluşan tabakadan altlık malzemeye doğru ihtiva ettiği elementlerin zamana bağlı olarak şiddetlerindeki değişimler gözükmemektedir. Konsantrasyonları farklı fakat kaplamaya alındığı sıcaklık ve süreleri birbirine yakın olan bu numunelerdeki krom, demir ve nikel elementlerinin zamana bağlı olarak şiddetlerindeki değişimler benzerdir. Tabakadan altlığa inildikçe krom, demir ve nikel elementlerinin miktarlarının sabit bir değere ulaşmasıyla (altlık malzemedeki kompozisyon miktarlarına) artan zamanla birlikte bu elementlerin şiddetlerinde bir değişim olmadığı görülmektedir. Karbon elementi şiddetinde ise analizin

başlangıcından itibaren zamanın ilerlemesiyle sürekli bir azalma görülmektedir. Bu da karbon elementinin tabakadan altlık malzemeye inildikçe miktarının azaldığını göstermektedir. Farklı konsantrasyondaki gliserin çözeltileriyle kaplanan numunelerdeki glow deşarj optik emisyon spektrometresi analizi sonucunda elde edilen karbon elementine ait şiddet değerlerinin numunelerdeki sertlik değerleriyle ilişkilendirilebileceği görülmüştür. %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunede karbon elementine ait şiddet değerinin %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunedeki değerden daha fazla olduğu görülmektedir. Numunelere ait sertlik değerlerini incelediğimizde, %20 gliserinle kaplanan numunenin sertliği 748 HV iken, %40 gliserinle kaplanan numuneye ait sertlik değerinin 667 HV olduğu bilinmektedir. Numunelerdeki karbon elementlerinin altlık malzemeye doğru olan yayılımınlarını kıyasladığımızda %40 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunedeki karbona ait şiddet 450. saniyede son bulmaktayken, %20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numunedeki karbonun şiddeti 550.saniyeden sonra bile hala devam etmektedir. Bu sonuçların numunelere ait kaplama kalınlıklarıyla ilişkilendirilebileceğini düşünülmektedir. Nitekim %20 gliserin içeren çözeltide kaplanan numuneye ait kaplama tabakasının kalınlığı 12,64 μ m iken, %40 gliserinle kaplanan numuneye ait kaplama tabakası kalınlığının 6,45 μ m olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlar, %20 gliserin çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerde karbon difüzyonunun daha geniş bir alanda ve de daha şiddetli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 8.22. %20 gliserin içeren çözeltiyle 720°C’de 5dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri



Şekil 8.23. %40 gliserin içeren çözeltiyle 695°C’de 5dk. süresince kaplanan numunenin yüzeyinde oluşan tabakadan altlığa doğru olan RF-GDOES analiz verileri

Elektrolitik plazma kaplama prosesi işlemi sonunda elde edilen kaplama tabakalarından altlık malzemeye doğru yapılan kimyasal kompozisyon analizi neticesinde, yüzeydeki karbon birikiminin en şiddetli gerçekleştiği numunelerin %20 gliserin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelerde görüldüğü tespit edilmiştir. Nitekim bu sonuç, %20 gliserin içeren çözelti içerisinde kaplanan numunelere ait sertlik ve kaplama kalınlığı değerlerinin %40 gliserin ve de ethanolamin içeren çözeltilere göre daha iyi sonuçlar vermesiyle örtüşmektedir. Ethanolamin içeren çözeltiler içerisinde karbon yayılımının en düşük olduğu yüzeyler %10 ethanolamin içeren çözeltiyle elde edilen kaplamalarda görülmüş ve de bu sonuç numunelerin sertlik ve kaplama kalınlıkları değerlerine yansımıştır. Ethanolamin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamalarda karbon yayılımının zor olmasında yüzeyde oluşan yoğun kromit fazının etkili olduğu glow deşarj optik emisyon spektrometresi (RF-GDOES) analizleri neticesinde netlik kazanmıştır. Genel olarak ethanolamin çözeltileriyle gliserin çözeltilerini kıyasladığımızda, karbon birikiminin gliserin içeren çözeltiler içerisinde daha başarılı olduğu görülmektedir. Kaplamaların yüzey ve derinliğine göre yapılan kimyasal kompozisyon analizi neticesinde, elektrolitik plazma kaplama prosesi esnasında amonyum klorür (NH_4Cl) ve ethanolamin ($\text{C}_2\text{NH}_7\text{O}$) gibi karbon-azot bileşimli elektrolitlerin kullanılmasına rağmen, azotun yayılımının olmadığı görülmüştür.

8.5. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğin yüzeyi, elektrolitik plazma kaplama işleminden önce sırasıyla 80,120 ve de 240 nolu zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra saf su ve etil alkolle temizlenip kurutularak kaplama işlemine alınmıştır. Yüzey modifikasyonu işlemine alınmadan önce östenitik paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülüğü DEKTAK marka profilometre cihazı ile merkezden 6000 μ m boyunca taratılmıştır. Analizin sonucunda kaplanmamış AISI 304L östenitik paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülüğü 0,15 μ m olarak tespit edilmiştir.

8.5.1. Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü

Tablo 8.9'da ve Tablo 8.10'da sırasıyla %10 ve %20 ethanolamin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir. %10'luk ethanolamin çözeltisiyle elektrolitik plazma kaplama işlemi sonrası elde edilen tabakaların yüzey pürüzlülük değerleri 0,54 μ m ile 1,30 μ m arasında değişmekteyken, %20'lik ethanolamin çözeltisiyle oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri 0,22 μ m ile 1,11 μ m arasında değişmektedir. %10'luk ve %20'lik ethanolamin çözeltisi içerisinde oluşan kaplamaları; prosesin uygulandığı zaman ve sıcaklık, kaplama kalınlığı ve de ihtiva ettiği fazlar açısından irdelediğimizde yüzey pürüzlülüğündeki artış ve azalışları sistematik bir şekilde açıklanamamaktadır. Fakat genel olarak bakıldığında oluşan kaplamaların hepsinin yüzey pürüzlülük değerlerinin işleme alınmamış olan 304L paslanmaz çelik numuneden yüksek çıktığı görülmektedir. %10'luk ethanolamin çözeltisinde oluşturulan kaplamalar içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 790°C'de 30 dk. süreyle oluşturulan kaplamada 1,3 μ m , en düşük yüzey pürüzlülük değeri 755°C'de 5dk'da oluşan kaplamada 0,54 μ m olarak görülmekteyken; %20'lik

ethanolamin çözeltisinde oluşturulan kaplamalar içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 760°C’de 30 dk süreyle oluşturulan kaplamada 1,11 μm , en düşük yüzey pürüzlülük değeri ise 790°C’de 10 dk süreyle oluşturulan kaplamada 0,17 μm olarak görülmektedir.

%10 ve %20 ethanolamin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerini incelediğimizde, %10 ethanolamin çözeltisiyle oluşturulan kaplamalarda elde edilen değerlerin daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeninin %10’luk ethanolamin çözeltisiyle elde edilen kaplamalarda oluşan yoğun kromit fazıyla alakalı olduğu düşünülmektedir. Nitekim literatürde yapılan araştırmalar da bunu desteklemektedir. [41]

Tablo 8.9. %10’luk ethanolamin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			AISI 304L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
715°C	0,93 μm	0,71 μm	0,85 μm	0,15 μm
755 °C	0.54 μm	0,97 μm	0,62 μm	
790 °C	1,02 μm	0,85 μm	1,30 μm	
820°C	0,69 μm	0,72 μm	1,16 μm	

Tablo 8.10 %20’lik ethanolamin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			AISI 304L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
685°C	0,30 μm	0,70 μm	0,83 μm	0,15 μm
725 °C	0.55 μm	0,42 μm	1,11 μm	
760 °C	0,22 μm	0,29 μm	0,65 μm	
790°C	0,25 μm	0,17 μm	0,32 μm	

8.5.2. Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü

Tablo 8.11’de ve Tablo 8.12’de sırasıyla %20 ve %40 gliserin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir.

%20’lik gliserin çözeltisiyle elektrolitik plazma kaplama işlemi sonrası elde edilen tabakaların yüzey pürüzlülük değerleri 0,17 μm ile 0,89 μm arasında değişmekteyken, %40’lık gliserin çözeltisiyle oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri 0,22 μm ile 1,20 μm arasında değişmektedir. %20’lik ve %40’lık gliserin çözeltisi içerisinde oluşan kaplamaları; prosesin uygulandığı zaman ve sıcaklık, kaplama kalınlığı ve de ihtiva ettiği fazlar açısından irdelendiğinde yüzey pürüzlülüğündeki artış ve azalışları sistematik bir şekilde açıklanamamaktadır. Fakat genel olarak bakıldığında oluşan kaplamaların hepsinin yüzey pürüzlülük değerlerinin işleme alınmamış olan 304L paslanmaz çelik numuneden yüksek çıktığı görülmektedir.

%20’lik gliserin çözeltisinde oluşturulan kaplamalar içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 805°C’de 30 dk. süreyle oluşturulan kaplamada 0,89 μm , en düşük yüzey pürüzlülük değeri 720°C’de 5dk’da oluşan kaplamada 0,17 μm olarak görülmekteyken; %40’lık gliserin çözeltisinde oluşturulan kaplamalar içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 785°C’de 30 dk süreyle oluşturulan kaplamada 1,20 μm , en düşük yüzey pürüzlülük değeri ise 765°C’de 5 dk süreyle oluşturulan kaplamada 0,22 μm olarak görülmektedir.

%20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerini incelediğimizde, %40 gliserin çözeltisiyle oluşturulan kaplamalarda elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerinin daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeninin %40’lık gliserin çözeltisiyle elde edilen kaplamalarda oluşan yoğun demir karbür ve hagg karbür fazlarıyla alakalı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 8.11. %20'lik gliserin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			AISI 304L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
720°C	0,17 μm	0,73 μm	0,46 μm	0,15 μm
770 °C	0.32 μm	0,40 μm	0,89 μm	
805 °C	0,26 μm	0,27 μm	0,35 μm	
825°C	0,36 μm	0,46 μm	0,32 μm	

Tablo 8.12. %40'luk gliserin çözeltisi içerisinde kaplanmış olan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

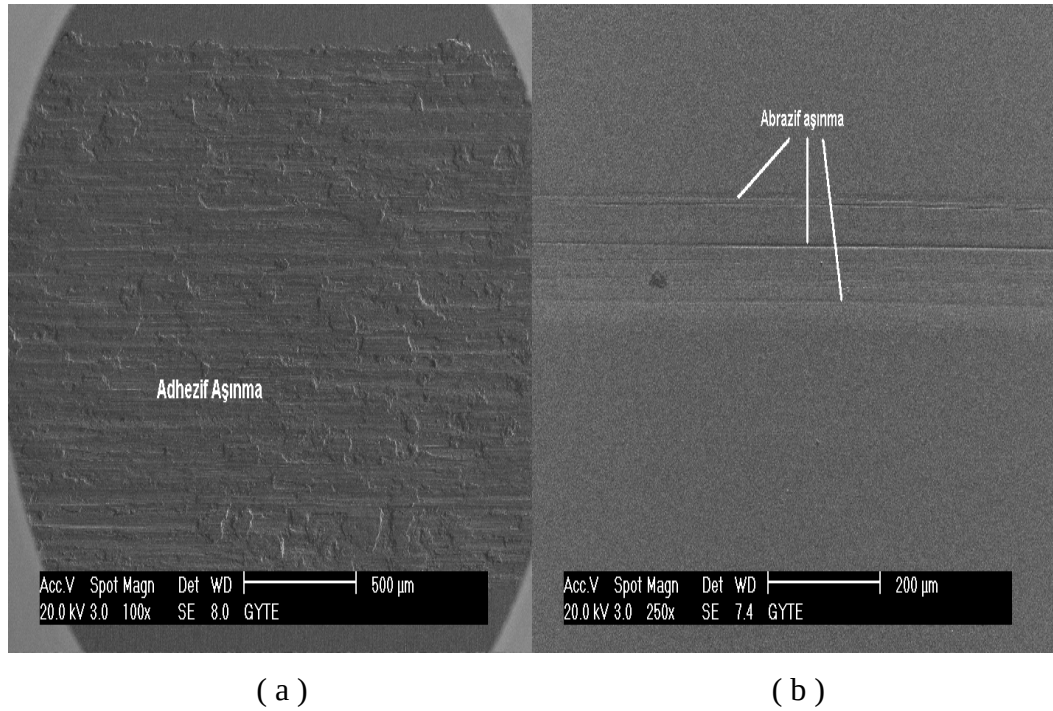
SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			AISI 304L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
695°C	0,47 μm	0,73 μm	0,96 μm	0,15 μm
735 °C	0.48 μm	0,58 μm	0,48 μm	
765 °C	0,22 μm	0,70 μm	0,54 μm	
785°C	0,49 μm	0,48 μm	1,20 μm	

Ethanolamin ve gliserin içeren çözeltilerle oluşturulan kaplamalardaki yüzey pürüzlülük değerlerini kıyasladığımızda, mevcut çözeltilerle oluşturulan kaplamalara ait en yüksek yüzey pürüzlülük değerlerinin %10'luk ethanolamin çözeltisinde elde edildiği görülmüştür. Bu çözeltiyle oluşturulan kaplamalardaki en belirgin özellik ise kromit fazının oldukça yoğun bir şekilde görüldüğüdür. %10'luk ethanolamin çözeltisinden sonra en yüksek yüzey pürüzlülüklerinin elde edildiği kaplama %40'luk gliserin içeren çözeltisidir. Bu çözeltiyle elde edilen kaplamada ise en belirgin özellik yoğun bir şekilde oluşan demir karbür ve hagg karbür fazlarıdır. Mevcut kaplamalar içinde ise en düşük yüzey pürüzlülüğü %20 gliserin içeren çözeltilerle elde edilmiştir. Bu çözeltilerle elde edilen kaplamaların en belirgin özelliği mevcut çözeltiler içerisinde elde edilen en kalın kaplama kalınlıklarına sahip olmasıdır.

Elektrolitik plazma kaplama işlemi sonucunda elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü analizi neticesinde; farklı çözeltiler içerisinde, farklı sıcaklık ve zaman parametreleriyle elde edilen kaplamalardaki yüzey pürüzlülük değerlerinin hepsinin işleme alınmamış olan 304L östenitik paslanmaz çelikten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin kaplama sırasında, numune yüzeyinde oluşan plazma film içerisinde meydana gelen elektriksel boşalmalar ve yüzeyde gerçekleşen bölgesel erimenin su verme işleminden sonra soğuması sonucu yüzeyde oluşan mikron boyutundaki krater ve küremsi oluşumlar olduğu bilinmektedir. Kaplanan malzemenin yüzeyinde oluşan bu mikron boyutundaki krater ve küremsi oluşumlar yüzeyin pürüzlülük değerlerini artırmaktadır. [60]

8.6. Aşınma Testleri

Farklı konsantrasyonlardaki etanolamin ve gliserin içeren çözeltiler içerisinde değişik sıcaklık ve zaman aralıklarında kaplama işlemine alınan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamanın aşınma direncini ölçmek amacıyla, 5 N'luk yük altındaki 6 mm çaplı alümina bilye numunelerin yüzeyinde 300 m boyunca aşındırılmıştır. CSM marka tribometre cihazı vasıtasıyla yüzeyde oluşan sürtünme katsayısı ve de aşınma oranı değerleri tespit edilmiştir. Aşınma testlerinin sonuçlarının yorumlanmasında, numunelerin sahip olduğu sertlik değerleri, ihtiva ettikleri fazlar ve de yüzey pürüzlülük değerlerinden faydalanılacaktır.



Şekil 8.24 (a) Kaplanmamış ve (b) Kaplama sonrası numunedeki aşınma izlerinin SEM vasıtasıyla elde edilmiş görüntüleri

Şekil 8.24 (a)'da kaplama işlemine alınmamış AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyinin aşınma deneyi sonrası SEM'de 100x büyütmede, Şekil 8.24 (b)'de ise kaplama sonrası aşınma tipini göstermek amacıyla konulmuş olan %20 gliserin çözeltisiyle kaplanmış numunenin SEM'de 250x büyütmede elde

edilmiş görüntüleri bulunmaktadır. Aşınma deneyi sonrası AISI 304 L numunesinin aşınma oranı (k) ve sürtünme katsayısı değerlerinin (μ) sırasıyla 1332.10^{-6} $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ve 0,59 olduğu tespit edilmiştir. Kaplanmamış numune üzerinde yapılan aşınma testi neticesinde yüzeyde adhezif, yani birbiriyle temas halinde ve bağlı harekete sahip iki yüzeyden birinin sertliği diğerinden çok yüksek (alümina) olduğu durumdaki olan aşınma türü meydana gelmiştir. Fakat kaplama işlemi sonrası elde edilen numunelerin aşınma testi neticesinde abrazif, yani iki yüzey arasında sürtünen malzemelerden kopmuş minyatür sert parçacıkların neden olduğu çizik şeklindeki aşınma türüne rastlanıldığı gözlenmiştir.

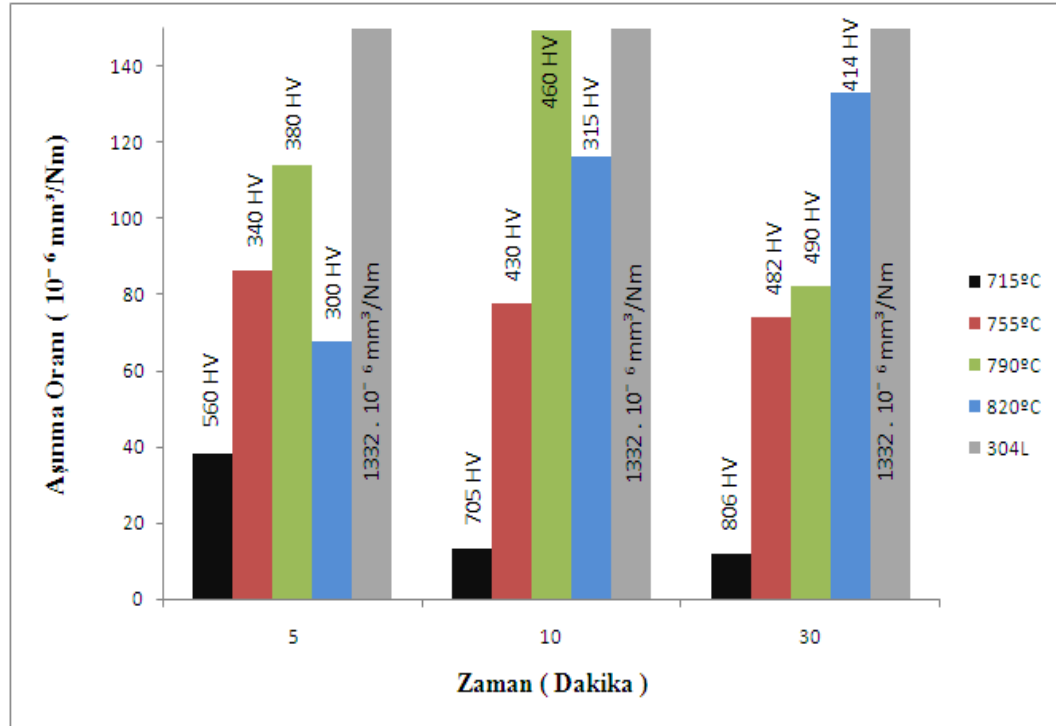
8.6.1. Ethanolamin İçeren Çözeltilerde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonuçları

Şekil 8.25’de %10 ethanolamin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de işleme alınmamış numunenin aşınma oranı değerleri verilmiştir. Grafiğe sığmadığından dolayı kaplanmamış numunenin aşınma oranı $150.10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$ olarak gösterilmiş, fakat gerçek değeri ($k = 1332.10^{-6}$ mm^3/Nm) gösterildiği kolonun içine yazılmıştır.

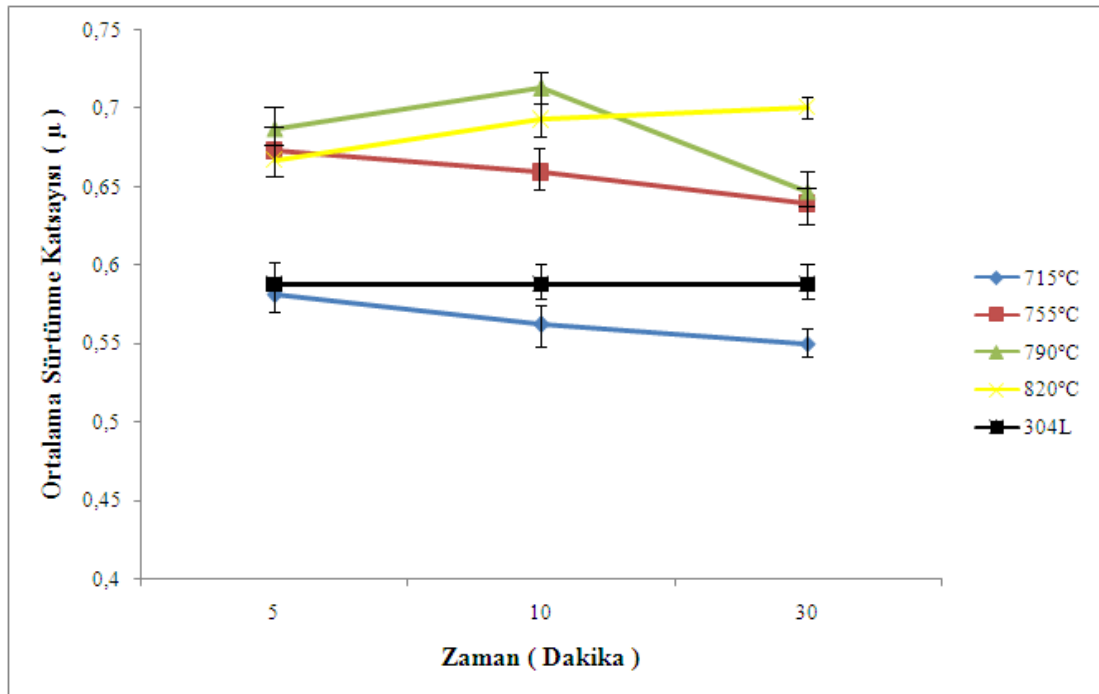
Şekil 8.25’den görüldüğü üzere, %10 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanmış numunelere ait aşınma oranı ($k = 11,75.10^{-6} - 149,30.10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$) değerlerinin hepsi kaplanmamış numuneden (AISI 304 L) daha düşük çıkmıştır. %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin yüzeyinde sertlik deneylerinin yapılmasına imkan vermeyecek kadar kırılgan olan yoğun kromit fazının bulunmasına rağmen, aşınma dirençlerinin kaplanmamış malzemedan daha yüksek çıkmasının sebebi difüzyon bölgesindeki karbon elementinin varlığından kaynaklanan sertlik artışlarıdır. Bu numuneler içerisinde 715°C ’de 5,10 ve 30 dk süresince kaplanan numunelerin diğer sıcaklıklara ait farklı zamanlarda kaplanan numunelerden daha az aşınma oranına sahip olmasının nedeni, bu numunelerde x-

ışını kırınımı analizleri neticesinde tespit edilen demir karbür fazlarıdır. Hatırlanacağı üzere 715°C’de kaplanan numunelerde zamanın artmasıyla birlikte demir karbür fazına ait pikin şiddeti artmış, bu da numunedeki sertlik değerinin artmasına neden olmuştur. Nitekim aşınma testi neticesinde 715°C’deki numunelerin artan zamanla birlikte aşınma dirençlerinin artmasının sebebi sahip olduğu yüksek sertlikler dolayısıyladır. %10 ethanolaminle kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan tabakada, sıcaklığın artışıyla birlikte kromit ve wüstit fazı yoğunluğunun artmasından dolayı numunelerin aşınmaya karşı olan dirençlerinde azalma görülmüştür. En yüksek aşınma oranı değerleri 790°C’de 5 ve 10, 820°C’de 10 ve 30 dk süresince kaplanan numunelere aittir. Bu numunelerin x ışını kırınımı analizleri neticesinde kromit ve wustit fazlarını yoğun bir şekilde içerdiği bilinmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda karbürleme, nitrürleme, borlama gibi yüzey sertliğini artırmak amaçlı yapılan kaplama işlemleri neticesinde, yüzeyde oluşan oksitli fazların aşınma direncini düşürdüğü bilinmektedir. [61, 62] 820°C’de 5 dk kaplanan numune, diğer numuneler içerisinde en düşük sertlik değerine sahip olmasına rağmen, aşınma oranının düşük bir değer alması bu numuneye ait yüzeydeki kromit fazının yoğunluğunun az olması nedeniyle aşınmaya karşı daha dirençli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 8.26’da %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan ve de kaplama işlemine alınmamış olan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. Kaplama işlemine alınmamış numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0,59 olup, kaplanmış numunelerden sadece 715°C’de işleme alınmış numunelerin demir karbür fazını içermelerinden kaynaklanan yüksek sertlikler nedeniyle ortalama sürtünme katsayısı değeri kaplanmamış numunenin değerinden daha düşüktür. Literatürde yapılan çalışmalarda, yüzey modifikasyon işlemleri neticesinde yüzey sertliğinin artırılmasıyla ortalama sürtünme katsayısında azalma olduğu fakat sürtünme katsayısının aynı zamanda uygulanan yüke ve de yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. [63] Şekil 8.26’dan da görüldüğü üzere numune yüzeyindeki aşınma oranlarının artmasıyla ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde de artış olmuştur.



Şekil 8.25. %10 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı

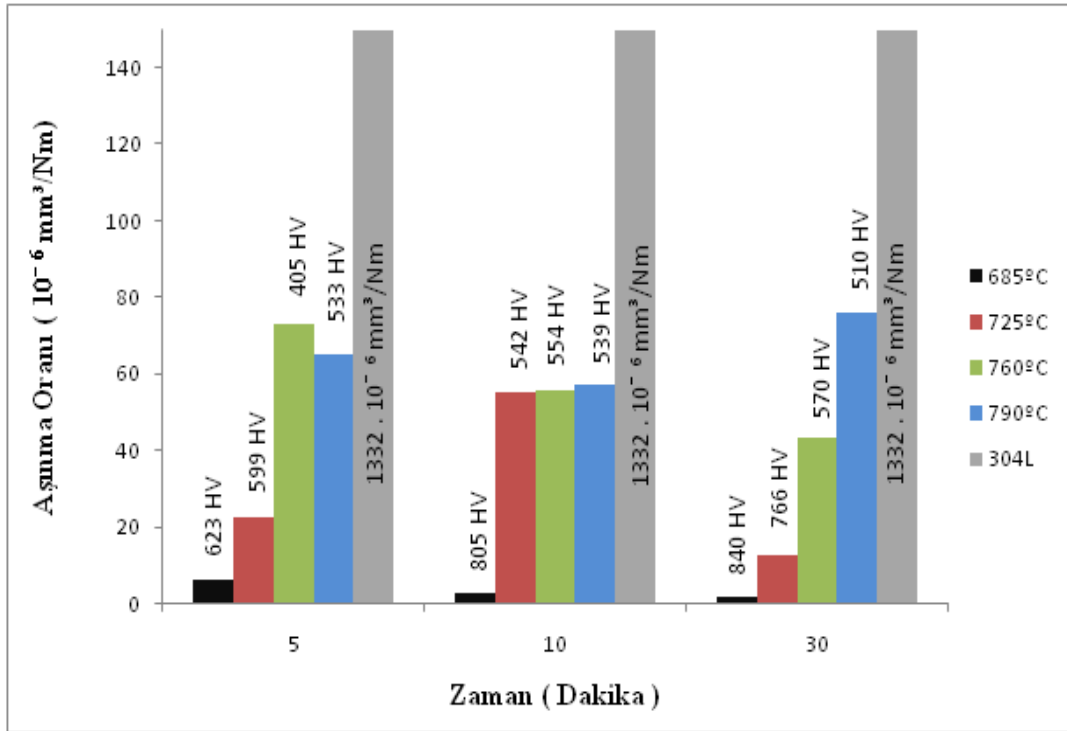


Şekil 8.26 %10 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

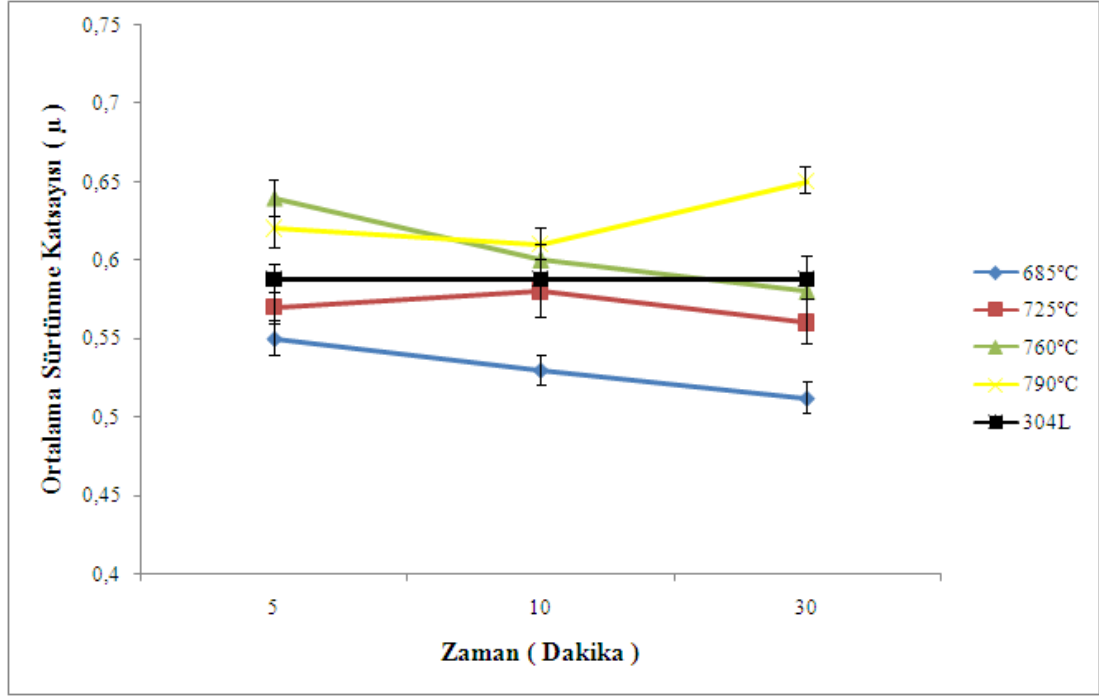
Şekil 8.27’de %20 ethanolamin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de işleme alınmamış numunenin aşınma oranı değerleri verilmiştir. Şekil 8.27’den görüldüğü üzere, %20 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanmış numunelere ait aşınma oranı ($k = 1,725.10^{-6} - 73,04.10^6 \text{mm}^3/\text{Nm}$) değerlerinin hepsi kaplanmamış numuneden (AISI 304 L) daha düşük çıkmıştır. Bu numuneler içerisinde 685°C ’de 5,10 ve 30 dk süresince kaplanan numunelerin diğer sıcaklıklara ait farklı zamanlarda kaplanan numunelerden daha az aşınma oranına sahip olmasının nedeni, bu numunelerde x ışını kırınımı analizleri neticesinde tespit edilen demir karbür fazlarına ait pik sayısı ve şiddetindeki fazlalıktır. Hatırlanacağı üzere 685°C ’de kaplanan numunelerde zamanın artmasıyla birlikte demir karbür fazına ait pikin şiddeti ve sayısı artmış, bu da numunedeki sertlik değerinin artmasına neden olmuştur. Nitekim aşınma testi neticesinde 685°C ’deki numunelerin artan zamanla birlikte aşınma dirençlerinin artmasının sebebi sahip olduğu yüksek sertlikler dolayısıyladır. %20 ethanolaminle kaplanan numunelerin yüzeyinde oluşan tabakada, sıcaklığın artışıyla birlikte kromit ve wüstit fazı yoğunluğunun artması ve de 685°C ’de oluşan demir karbür çökeltilerinin büyümesiyle meydana gelen tane irileşmesi nedeniyle numunelerin aşınmaya karşı olan dirençlerinde düşüşler görülmesine sebep olmuştur. En yüksek aşınma oranı en düşük sertlik değerinin elde edildiği 760°C 5dk. numunesinde görülmektedir. Bu numunenin x ışını kırınımı analizleri neticesinde demir karbür fazını içermediği bununla birlikte kromit ve wustit fazlarını yoğun bir şekilde içerdiği bilinmektedir. %20 ethanolamin içeren çözeltileri kaplama süresini baz alarak aşınma dirençlerini kıyasladığımızda, en düşük aşınma oranlarının 30dk. süreyle kaplanan numunelerde elde edildiği görülmüştür. Ayrıca bu numuneler 5 ve 10 dk’da kaplanan numunelerin sertlik değerleriyle kıyasladığımızda 30 dk’da kaplanan numunelerin en yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Genelleme yapılacak olunursa, %20 ethanolamin çözeltileri içerisinde kaplanan numunelerde sertlik değerleri arttıkça aşınma dirençleri de artmıştır.

Şekil 8.28’de %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan ve de kaplama işlemine alınmamış olan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. 685°C ve 725°C ’de 5,10 ve 30dk, 760°C ’de 30 dk. süresince kaplanan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış numunenin değerinden daha düşük çıktığı görülmektedir. Bu numunelerin x ışını kırınımı analizleri neticesinde

demir karbür piklerine ve de düşük yoğunluklu kromit fazları içerdiği bilinmektedir. Ortalama sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış numunenin değerinden yüksek çıkan numunelerde ise diğer numunelerin aksine x ışını kırınımı analizleri neticesinde yoğun olarak wüstit ve kromit fazlarına rastlanıldığı görülmektedir. Sürtünme katsayısı değerleri aşınma oranlarının artmasıyla artmış, sertliklerin artması dolayısıyla da aşınma dirençlerinin artmasıyla da ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde, yüzey modifikasyon işlemleri esnasında sertliğin artması, dolayısıyla da aşınma direncinin artması nedeniyle ortalama sürtünme katsayısında azalmalar olduğu gözlenmiştir. [64]



Şekil 8.27 %20 etanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı



Şekil 8.28. %20 ethanolamin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

Farklı konsantrasyonlarda ethanolamin içeren çözeltilerin aşınma oranları değerlerini incelediğimizde, %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin aşınma oranlarının ($k = 11,75.10^{-6} - 149,30.10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$), %20 ethanolamin içeren çözeltiyle kaplanan numunelerin aşınma oranları değerlerinden ($k = 1,725.10^{-6} - 73,04.10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$) daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki çözeltiyle elde edilen aşınma oranları değerleri, kaplanmamış numunenin değerinden ($1332.10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$) daha az olduğunu göstermektedir. Bu sonuç ethanolamin çözeltileriyle kaplanan numunelerin aşınma direncinin kaplanmayan numuneye göre çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Ethanolamin içeren çözeltilerle kaplanan numunelerdeki aşınma oranlarını etkileyen en önemli faktörlerin numunelere ait sertlik değerleri, ihtiva ettiği fazların yoğunluğu ve de sahip olduğu yüzey pürüzlülük değerleri olduğu anlaşılmıştır. %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelere nazaran, aşınma oranlarının ve de ortalama sürtünme katsayısının daha yüksek çıkmasının sebebi, %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin daha düşük sertlik değerlerine, daha yüksek yüzey

pürüzlülüğüne ve de daha yoğun oksitli fazlara (kromit,wüstit) sahip olmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.

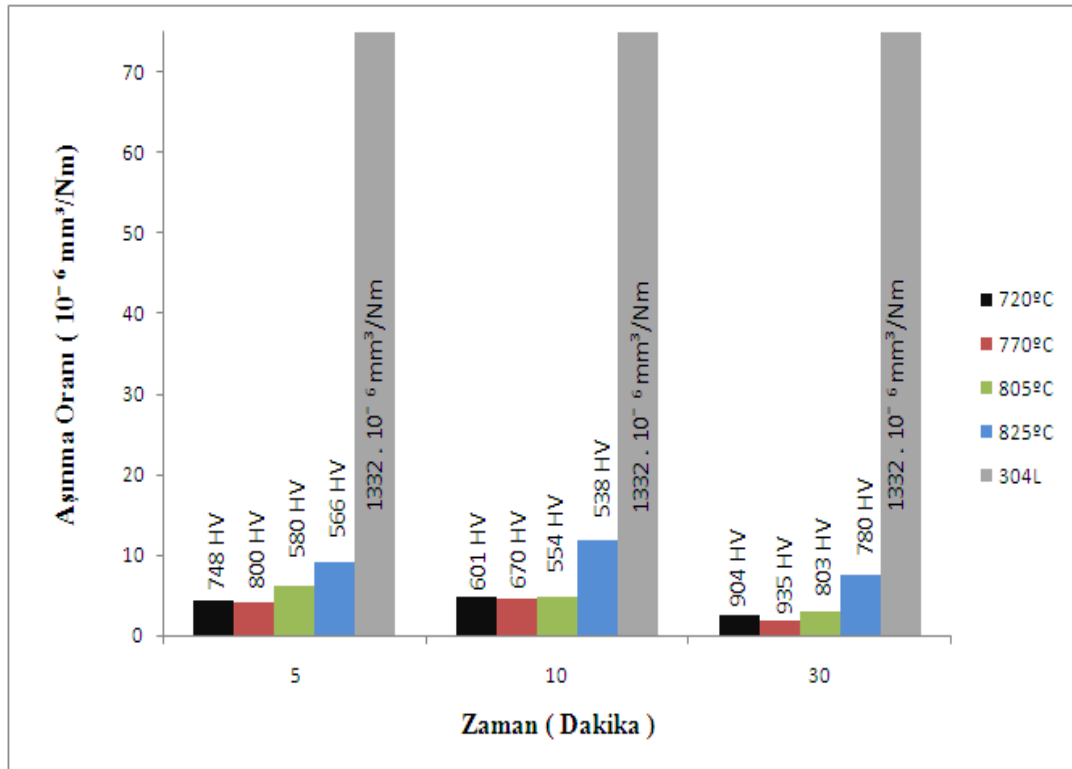
8.6.2. Gliserin İçeren Çözeltilerde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonuçları

Şekil 8.29'da %20 gliserin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de işleme alınmamış numunenin aşınma oranı değerleri verilmiştir. Grafiğe sığmadığından ve de gliserinle kaplanan numunelerin aşınma oranlarının oldukça küçük değerlerde olmasından dolayı kaplanmamış numunenin aşınma oranı $75.10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ olarak gösterilmiş, fakat gerçek değeri ($k = 1332.10^6 \text{mm}^3/\text{Nm}$) gösterildiği kolonun içine yazılmıştır.

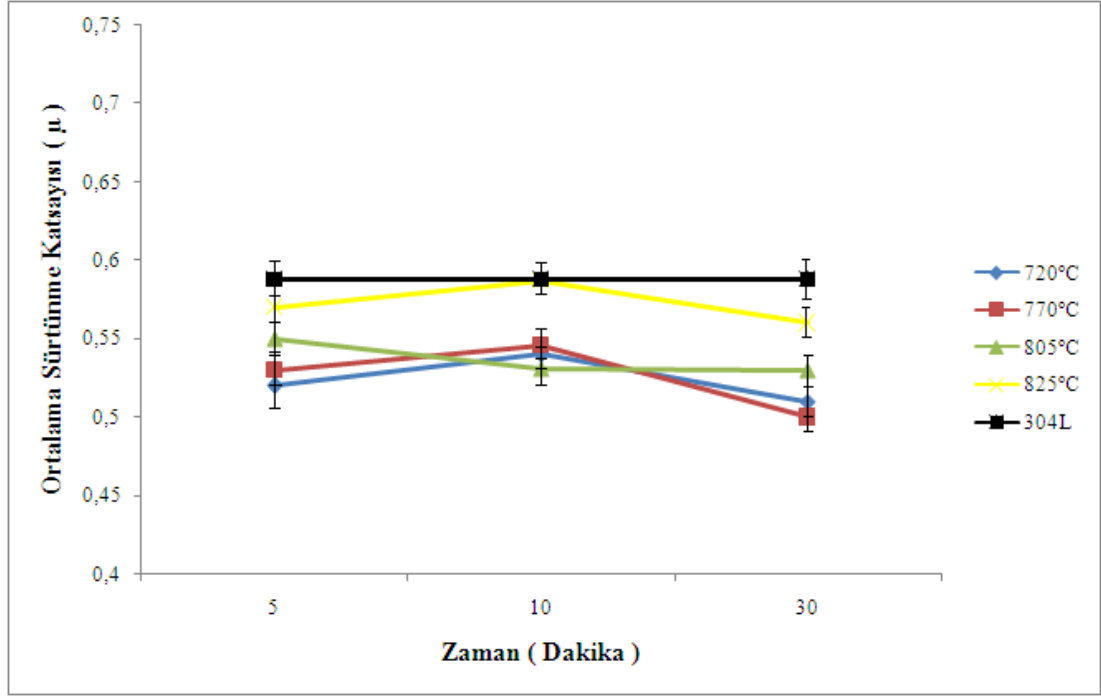
Şekil 8.29'da %20 gliserin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de işleme alınmamış numunenin aşınma oranı değerleri verilmiştir. Şekil 8.29'dan görüldüğü üzere, %20 gliserin içeren çözeltiyle kaplanmış numunelere ait aşınma oranı ($k = 1,927.10^{-6} - 11,96.10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$) değerlerinin hepsi kaplanmamış numuneden (AISI 304 L) daha düşük çıkmıştır. Bu numuneler içerisinde 770°C 'de 5,10 ve 30 dk süresince kaplanan numunelerin diğer sıcaklıklara ait farklı zamanlarda kaplanan numunelerden daha az aşınma oranına sahip olmasının nedeni, bu numunelerde x ışını kırınımı analizleri neticesinde tespit edilen demir karbür fazlarına ait pik sayısı ve şiddetindeki fazlalıktır. 720°C 'de kaplanan numunelerde ise yeterli sıcaklığa ulaşamadığı için demir karbüre dönüşmeden yapı içerisinde kalan hagg karbür fazının yoğun olarak görülmesi nedeniyle sertlik değerleri, 770°C 'de kaplanan numunelere ait sertlik değerlerinden daha düşüktür. Sertlik değerlerinin daha düşük olması nedeniyle 770°C 'deki kaplamalardan daha yüksek aşınma oranı değerlerine sahiptir. Bununla birlikte daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla çökelen demir karbür tanelerinin irileşmeye başlamasıyla sertlikte yeniden düşüş yaşanmış, bu da 805°C ve 825°C 'de kaplanan numunelerin aşınma oranı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Numunelerin aşınma oranlarını kaplamaya alındıkları zaman açısından irdelenecek olursak, 30 dk süreyle kaplanan numunelerdeki yüksek sertlik değerlerinden dolayı aşınma oranlarının 5 ve 10 dk süreyle kaplanan numunelere nazaran daha az olduğu görülmektedir. En yüksek

aşınma oranı en düşük sertlik değerinin elde edildiği 825°C 10dk. numunesinde görülmektedir. Bu numunenin x ışını kırınımı analizleri neticesinde demir karbür piki sayısının azaldığı ve bununla birlikte kromit pikinde ufak da olsa bir artış olduğu bilinmektedir. Genelleme yapılacak olunursa, %20 gliserin çözeltileri içerisinde kaplanan numunelerde sertlik değerleri arttıkça aşınma dirençleri de artmıştır.

Şekil 8.30'da %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan ve de kaplama işlemine alınmamış olan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. %20 gliserin çözeltisiyle kaplanan bütün numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış numunenin değerinden daha düşük çıkmıştır. Sürtünme katsayısı değerleri aşınma oranlarının artmasıyla artmış, sertliklerin artması dolayısıyla da aşınma dirençlerinin artmasıyla da ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde, yüzey modifikasyon işlemleri esnasında sertliğin artması, dolayısıyla da aşınma direncinin artması nedeniyle ortalama sürtünme katsayısında azalmalar olduğu gözlenmiştir. [64]



Şekil 8.29 %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı

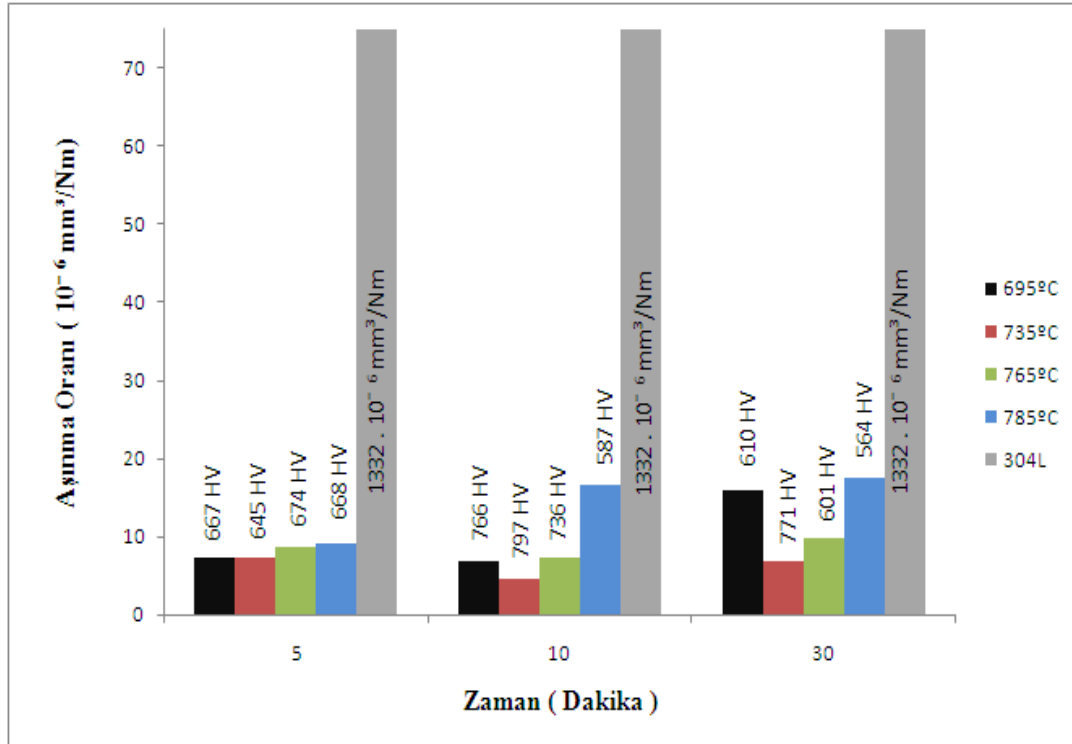


Şekil 8.30 %20 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

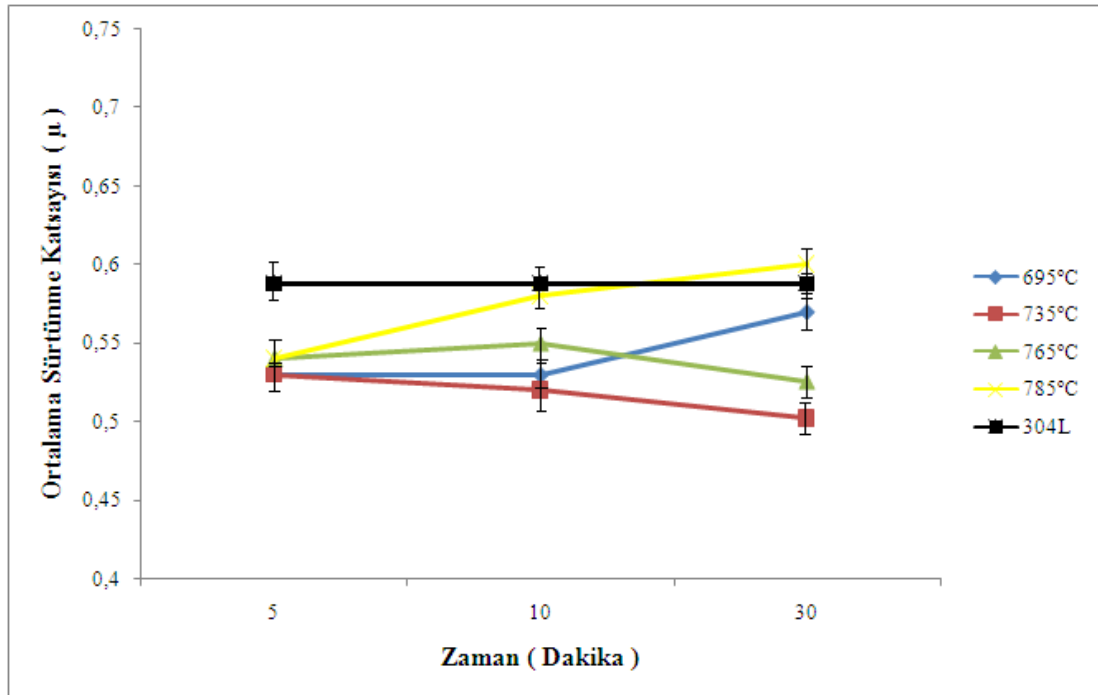
Şekil 8.31’de %40 gliserin içeren çözelti içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de işleme alınmamış numunenin aşınma oranı değerleri verilmiştir. Şekil 8.31’den görüldüğü üzere, %40 gliserin içeren çözeltiyle kaplanmış numunelere ait aşınma oranı ($k = 4,572 \cdot 10^{-6} - 17,47 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) değerlerinin hepsi kaplanmamış numuneden (AISI 304 L) daha düşük çıkmıştır. Bu numuneler içerisinde 735°C’de 5,10 ve 30 dk süresince kaplanan numunelerin diğer sıcaklıklara ait farklı zamanlarda kaplanan numunelerden daha az aşınma oranına sahip olmasının nedeni, bu numunelerde x ışını kırınımı analizleri neticesinde tespit edilen demir karbür fazlarına ait pik sayısı ve şiddetindeki fazlalıktır. 695°C’de kaplanan numunelerde ise yeterli sıcaklığa ulaşamadığı için demir karbüre dönüşmeden yapı içerisinde kalan hagg karbür fazının yoğun olarak görülmesi nedeniyle sertlik değerleri, 735°C’de kaplanan numunelere ait sertlik değerlerinden daha düşüktür. Sertlik değerlerinin daha düşük olması nedeniyle 735°C’deki kaplamalardan daha yüksek aşınma oranı değerlerine sahiptir. Bununla birlikte daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla çökelen demir karbür tanelerinin irileşmeye başlamasıyla sertlikte

yeniden düşüş yaşanmış, bu da 765°C ve 785°C’de kaplanan numunelerin aşınma oranı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Numunelerin aşınma oranlarını kaplamaya alındıkları zaman açısından irdeleyecek olursak, 10 dk süreyle kaplanan numunelerdeki yüksek sertlik değerlerinden dolayı aşınma oranlarının 5 ve 30 dk süreyle kaplanan numunelere nazaran daha az olduğu görülmektedir. Fakat 10 dk. süresinde 785°C’de kaplanan numunenin aşınma oranı, 5 dk’da kaplanan numuneye göre daha yüksektir, bunun nedeninin sertlik değerindeki düşüşten olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek aşınma oranı en düşük sertlik değerinin elde edildiği 785°C 30dk. numunesinde görülmektedir. Bu numunenin x ışını kırınımı analizleri neticesinde demir karbür piki sayısının azaldığı ve bununla birlikte kromit pik sayısındaki artıştan kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca bu numune %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerin içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülüğüne (1,20µm) sahip olan numune olduğu bilinmektedir. Sertlik değişmediği müddetçe artan yüzey pürüzlülüğüyle aşınma oranının arttığı bilinmektedir. Genelleme yapılacak olunursa, %40 gliserin çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerde sertlik değerleri arttıkça aşınma dirençleri de artmıştır.

Şekil 8.32’de %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan ve de kaplama işlemine alınmamış olan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan 785°C 30dk. numunesi hariç bütün numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri kaplanmamış numunenin değerinden daha düşük çıkmıştır. Sürtünme katsayısı değerleri aşınma oranlarının artmasıyla artmış, sertliklerin artması dolayısıyla da aşınma dirençlerinin artmasıyla da ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. En düşük ortalama sürtünme katsayısı değeri; en yüksek sertlik değerlerinin ve de en az aşınma oranı değerlerinin elde edildiği 735°C’de kaplanan numunelerde elde edilmiştir. %40 gliserin içeren çözeltiyle kaplanan numuneler içerisinde en yüksek ortalama sürtünme katsayısı değerleri ise 785°C’de kaplanan numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 8.31 %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L paslanmaz çeliğin aşınma oranı



Şekil 8.32 %40 gliserin içeren çözeltiyle farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin ve de kaplama işlemine alınmamış 304L çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

Farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltileri içerisinde elektrolitik plazma kaplama işlemine tabi tutulan numuneler içerisinde en düşük aşınma oranı değerleri, %20 gliserin içeren çözeltilerle kaplanan numunelerde tespit edilmiştir. %20 gliserin içeren çözeltilerle kaplanan numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda işleme alınıp dolayısıyla hagg karbürün demir karbüre dönüşmesi için gerekli sıcaklık şartını sağlamasından dolayı, sertlik değerleri %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelere göre daha yüksek çıkmış, bunun neticesinde de aşınma oranları ve de ortalama sürtünme katsayısı değerleri daha az çıkmıştır. %40 gliserin çözeltileriyle elde edilen kaplamaların aşınma oranlarının ve ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin daha yüksek çıkmasını açıklayabilecek etkenlerden biri de, bu çözeltiyle kaplanan numunelerin yüzeyinin daha pürüzlü bir morfoloji sergilemesidir.

Ethanolamin ve gliserin çözeltileriyle kaplanan numunelerin aşınma oranları ve de ortalama sürtünme katsayısı değerlerini kıyasladığımızda, gliserinle elde edilen kaplamaların aşınmaya karşı daha dirençli sonuçlar sergilediği görülmüştür. Gliserin çözeltileriyle elde edilen kaplamalarda ethanolaminle kaplanan numunelere kıyasla daha yüksek sertlik, daha düşük yüzey pürüzlülüğü, daha yoğun karbür (hagg karbür, demir karbür) fazlarının elde edilmesi, aşınma oranı ve de ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin daha düşük olmasının sebebidir.

8.7. Korozyon Deneyi Sonuçları

Elektrolitik plazma yöntemi 10dk. süresince farklı sıcaklıklarda, %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerde, %10 ve %20 etanolamin içeren çözeltilerde AISI 304L paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamaların öncesinde ve sonrasında korozyon direncindeki değişimi görmek için tafel ekstrapolarizasyonu yöntemi ile korozyon testi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisi 10dk-755°C, ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisi 10dk-725°C, ağırlıkça %20 gliserin çözeltisi 10dk-770°C, ağırlıkça %40 gliserin çözeltisi 10dk-735°C ile kaplanan numunelere ve kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çeliğe, oda sıcaklığında 2700 saniye %1NaCl çözeltisinde bekletildikten sonra korozyon deneyine tabi tutulmuştur. Analiz sonucunda elde edilen değerler Tablo 8.13’de gösterilmektedir.

Tablo 8.13. Ağırlıkça %1 NaCl içeren solüsyon içerisinde gerçekleştirilen polarizasyon testi neticesinde elde edilen elektrokimyasal veriler

	Ei(mV)	Rp(kohm.Cm ²)	İcorr(μA/cm ²)
304 L	-196,1	4,39	1,74
%10 Eth.-10dk-755°C	-276,3	2,69	3,54
%20 Eth.-10dk-725°C	-279,8	2,39	3,98
%20 Gli.-10dk-770°C	-259,4	1,60	6,19
%40 Gli.-10dk-735°C	-357,2	0,97	9,96

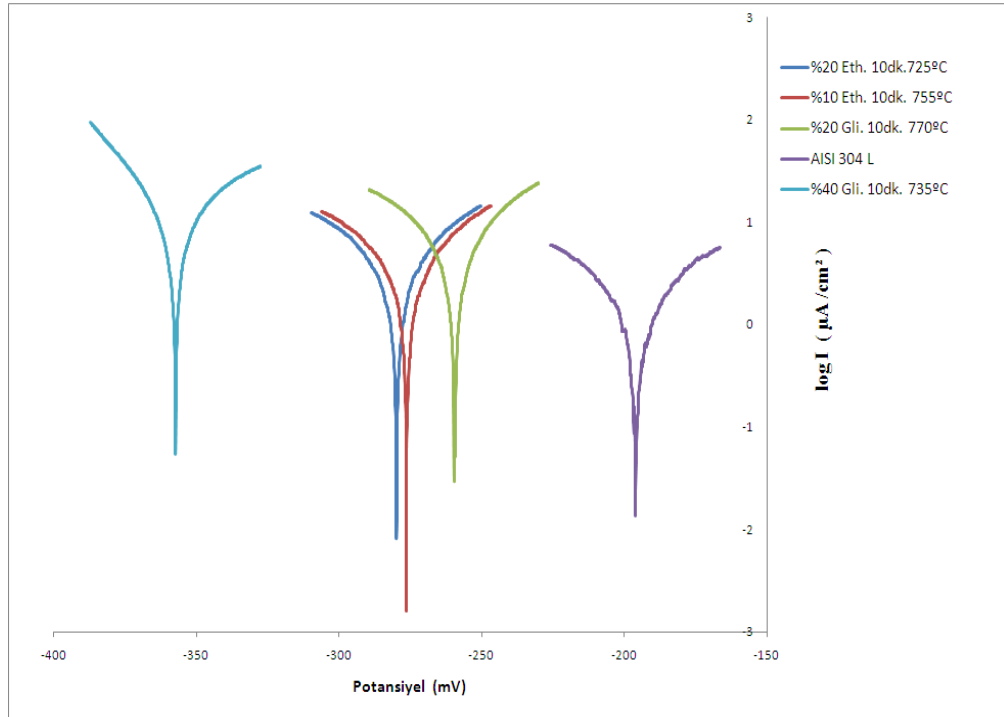
Ei değerleri korozyon reaksiyonlarının hangi potansiyel değerinde başladığını gösterir. Tablodaki değerlere bakıldığında, en geç tepkime potansiyeli kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çelik olduğu görülürken en erken tepkime %40’lık gliserin içeren çözeltide kaplanan numunede başladığı tespit edilmiştir. Rp, polarizasyon direncinin yüksek veya düşük oluşunu belirtir. En düşük polarizasyon direnci %40’lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunede elde edilmiştir. İcorr değeri ise korozyon hızını belirtmektedir. En düşük İcorr değerine sahip olan numunelerin korozyon dirençleri yüksektir. Görüldüğü üzere en düşük İcorr değeri kaplanmamış

AISI 304L paslanmaz çelikte iken en yüksek İcorr değeri %40'lık gliserin içeren çözeltide kaplanan numunede olduğu saptanmıştır.

Tablo 8.13'de gösterilen analiz sonuçlarına bakıldığında, kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çeliğin korozyon direnci, farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda kaplanan numunelerin korozyon direncinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Altlık malzeme oluşturduğu ince oksit filmi (Cr_2O_3) sayesinde yüzeyi pasivize ederek korozyon direnci artırdığı bilinmektedir. [2,42] Kaplanan numuneler arasında kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çelikten sonra en yüksek korozyon direnci %10'luk etanolamin içeren çözeltide elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla %20'lik etanolamin, %20'lik gliserin ve %40'lık gliserin içeren çözeltilerindeki numunelerin korozyon dirençleri sıralanmaktadır. %10'luk etanolamin içeren çözeltilerin X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan kromit (FeCr_2O_4) fazına ait piklerin şiddetleri yüksek oluşu yani tabakada yoğun olarak bulunması korozyon direncini diğer çözeltilere göre artırdığı öngörülmektedir. [22, 31, 41, 53] %20'lik etanolamin çözeltilerde kaplanan numunelerde bulunan aynı fazın pik şiddetleri ise %10'luk etanolamin çözeltisinde kaplanan numunelere göre düşük oluşu, korozyon direncini bir miktar düşürmüştür. %20 ve %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan numunelerde X-ışınları kırınım analizinde görülememesinin nedeninin ağırlıkça %3'den az olmasından kaynaklandığı düşünülen krom karbür fazlarının mevcudiyeti, korozyon direncini oldukça zayıflatmıştır. Belirli bir sıcaklık aralığında (500 - 800°C) tane sınırlarında çökelen krom karbür fazları, civarındaki bölgelerde krom konsantrasyonun, kritik değer olan %13'ün altına düşmesine neden olup bölgelerdeki krom azlığından kaynaklanan hassasiyetten dolayı korozyon direnci düşürdüğü bilinmektedir.[2,4,42] Etanolamin içeren çözeltilerde yoğun bir şekilde bulunan FeCr_2O_4 fazı, kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çelikte ince bir film şeklinde yüzeyi kaplayan Cr_2O_3 fazının yaptığı gibi yüzeyi tam olarak pasivize edememesinden dolayı kaplanmamış malzemeye göre daha düşük korozyon direnci gösterdiği düşünülmektedir.

Şekil 8.33'de farklı konsantrasyonlarda etanolamin, gliserin ve kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Grafikte kaplanmamış AISI 304L paslanmaz çelik ve %20'lik etanolaminin çözeltisinde kaplanan numunenin reaksiyona tepkime verme potansiyeli pasif bölgeye yakın

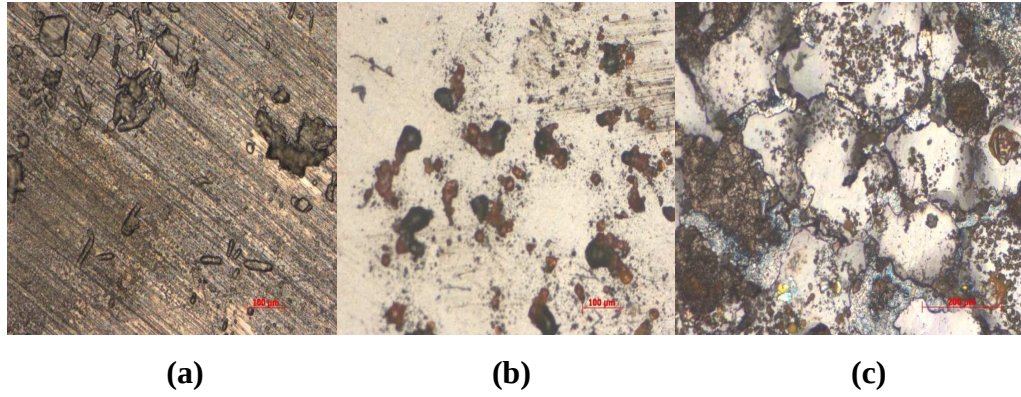
olduğu görülmektedir. Gliserin içeren çözeltilerin ise pasif bölgeden uzaklaşarak katodik bölgeye doğru kayması reaksiyon verme potansiyellerinin yüksek dolayısıyla korozyon dirençlerinin zayıf olduğunu izah etmektedir. Ağırlıkça %10 ve %20 ethanolamin çözeltisi %20'lik gliserin çözeltisine göre daha erken potansiyelde tepkime verse de düşük I_{corr} ve R_p direnci diğer kaplamalara nazaran daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.33. Ağırlıkça %1 NaCl solüsyonu içerisinde korozyon testine tabi tutulan numunelerin polarizasyon eğrileri

Şekil 8.34'de kaplanamamış AISI 304L paslanmaz çelik, %20'lik ethanolamin ve %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon testi sonucu optik mikroskobunda x100 büyütmedeki görüntüleri gösterilmektedir. Kaplanmamış numune ile %20'lik ethanolamin çözeltisinde kaplanan numuneler çukurcuk korozyonuna maruz kaldıkları görülmektedir. Çukurcuk korozyonu daha çok klor iyonu içeren çözeltilerde nötr ortamında meydana gelmektedir. Klor katodik etken yaratarak iyonları indirgenmesine neden olup korozyon oluşumuna neden

olmaktadır. Ethanolamin ve kaplanmamış paslanmaz çelik yüzeyde oluşturdukları pasif oksit tabakasından (sırasıyla FeCr_2O_4 , Cr_2O_3) dolayı ortamında etkisiyle çukurcuk korozyonu meydana gelmiştir. %40'lık gliserin görüntüsünde tane içinde çökelen krom karbürler tane sınırları boyunca kromca fakirleşmeye neden olurlar. Bundan dolayı tane sınırları ile taneler arasında potansiyel fark meydana gelip taneler katodik, tane sınırları da anodik etkisi oluşur. Potansiyel düşürüldüğünde tane sınırlarındaki pasif film çabuk kırılır. Böylece numune tane sınırlarından korozyona uğramaya başlar.[2]



Şekil 8.34 a) Kaplanmamış AISI 304L **b)** %20'lik ethanolamin çözeltisinde **c)** %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon sonrası optik mikroskop görüntüsü

9. SONUÇLAR

Elektrolitik plazma yöntemiyle ağırlıkça %10 ve %20 etanolamin ve de ağırlıkça %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerde 685°C ile 825°C sıcaklıkları arasında 5, 10 ve 30 dk. süreleri boyunca AISI 304 L östenitik paslanmaz çeliklerin yüzeyleri karbürizasyon işlemine tabi tutuldu. Karbürüze edilmiş numunelerin mikrosertlik, mikroyapı, yüzey ve aşınma özellikleri ve de korozyona karşı duyarlılıkları incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyi üzerinde oluşan karbürleşmiş tabaka, kaplama işlemine alınmamış numuneye göre pürüzlü ve yoğun bir morfolojiye sahiptir.

2. Mikroyapısal çalışmalar ve sertlik ölçümleri iki farklı bölge gösterir. Yüzeyde karbonca zengin, yoğun, pürüzlü ve sert bir yüzey kaplama tabakası ve de altlık malzeme olan AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik.

3. Kaplama işlemine alınan AISI 304 L östenitik paslanmaz çeliğin sertliği 270HV değerinden, karbürleme sonrası elde edilen tabakada sertliği 935 HV değerine kadar ulaştırılabildi.

4. AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan baskın fazların demir karbür (Fe_7C_3), kromit (FeCr_2O_4) ve östenit fazları karışımı olduğu x-ışını kırınım analizi neticesinde doğrulanmıştır.

5. Karbürleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak AISI 304 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyi üzerinde oluşan karbürleşmiş tabakanın kalınlığı 2,08 μm ile 46,58 μm arasında değişmektedir.

6. Yüzey ve derinliğine göreceli olarak yapılan kimyasal kompozisyon çalışması, karbürleme prosesinde karbonun altlık malzeme içerisine yayılan baskın element olduğu kanıtlanmıştır. Yüzeyden altlık malzemeye doğru karbon konsantrasyonu azalmaktadır.

7. Aşınma testi neticesinde, karbürleşmiş numunenin yüzeyinde bulunan demir karbür fazlarından dolayı kaplama işlemine alınmamış olan AISI 304 L ostenitik paslanmaz çeliğe göre çok daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu görüldü.

8. Farklı çözeltilerde kaplama işlemine alınmış numunelerin hepsinin korozyon dirençleri kaplanmamış AISI 304 L ostenitik paslanmaz çeliğe göre daha düşüktür. Mevcut çözeltiler içerisinde korozyona direnci artırdığı düşünülen kromit fazının en yoğun olarak bulunduğu %10 etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin korozyon dirençleri en iyi sonuçları vermiştir.

KAYNAKÇA

1. Wiliam F. Smith, Malzeme Bil ve Mühendisliği Ekim 2001 513-535
2. Gülgün H. Aydoğdu, M. Kadri Aydınol, AISI 316L Tipi Ostenitik Paslanmaz Çeliklerin Tanelerarası Korozyona Duyarlılığının Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemiyle Belirlenmesi
3. Sedriks, A.J., Corrosion of Stainless Steels. 2nd ed. 1996, New York: Willey.
4. Burhan Oğuz, Karbonlu ve Alaşımlı Çeliklerin Kaynağı, Oerlikon Yayını, 1985 Sayfa;139- 152
5. Mason, J.F., Corrosion Resistance of Stainless Steels in Aqueous Solutions, in Source Book of Stainless Steels. 1976, American Society for Metals,: Metals Park, p. 107.
6. Sahlaoui, H., K. Makhoulf, H. Sidhom, and J. Philibert, Material Science and Engineering, 2004. A372: p. 98.
7. http://www.calphad.com/martensitic_stainless_steel_for_knives_part_2.html
8. Sourmail, T., Material Science and Technology, 2001. 17: p. 1.
9. Pickering, F.B. Physical Metallurgical Development of Stainless Steel. in Stainless Steel '84. 1985. Chalmers University of Technology, Göteborg: Institute of Metals.
10. Bruemmer, S.M., Corrosion, 1990. 46: p. 698.
11. Mulford, R.A., E.L. Hall, and C.L. Briant, Corrosion-NACE, 1983. 39: p. 132.
12. Hall, E.L. and C.L. Briant, Metallurgical Transactions A, 1984. 15A: p. 793.
13. Weiss, B. and R. Stickler, Metallurgical Transactions, 1972. 3: p. 851
14. Minami, Y., H. Kimura, and Y. Ihara, Material Science and Technology, 1986. 2: p. 795.
15. Lai, J.K.L., Material Science and Engineering, 1983. 58: p. 195.
16. Madeleine Durand-Charre The Microstructure of Steels and Cast Irons Ed. Springer (2002)
17. ASM Handbook Vol. 4, Heat Treating (1991) 17,607
18. Prof. M. Ali Topbaş, Çelik ve Isıl İşlem El Kitabı (1998) 25-84

19. M. Tarakci, K. Korkmaz, Y. Gencer, M. Usta, Plasma electrolytic surface carburizing and hardening of pure iron, *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 205– 212
20. Halim Demirci, *Mühendislik malzemeleri* (2004) 81
21. G.E. Totten, C.E. Bates and N.A. Clinton, *Handbook of Quenchants and Quenching Technology* (1993) 18
22. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73–93
23. Luk S.F., Leung T.P., Miu W.S., Pashby I., A study of the effect of average preset voltage on hardness during electrolytic surface-hardening in aqueous solution, *Journal of Materials Processing Technology* 91 (1999) 245–249
24. Shen De-Jiu, Wang Yu-Lin, Philip Nash, Guang-Zhong Xing, A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding, *Materials Science and Engineering A* 458 (2007) 240–243
25. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F., Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel 200 (2005) 1745-1750
26. Li Xin-Mei, Han Yong, Li Yin-Suo, Synthesis of nanocrystallineTi (C_xN_{1-x}) thick films on titanium by plasma electrolytic carbonitriding, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 5326–5329
27. Ivanov S. V., Salmanov N. S., and Salmanov M. N., Borosulfocarbonitriding of Cutting Tools in Electrolyte Plasma, Vol. 44, Nos. 9 – 10, 2002
28. Barik R.C., Wharton J.A., Wood R.J.K., Stokes K.R., Jones R.L., Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings, *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 158– 167
29. Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Matthews A., Frequency Response Studies for the Plasma Electrolytic Oxidation Process, *Surface & Coatings Technology* (2007)
30. Lonyuk B., Apachitei I., Duszczek J., The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy, *Surface & Coatings Technology* xx (2006) xxx–xxx

31. E.I. Meletis, X. Nie, F.L. Wang, J.C. Jiang, Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces, *Surface and Coatings Technology* 150 (2001) 246–256
32. AKKURT, M.,(1980), *Makine Elemanları . İkinci Cilt. İTÜ. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İstanbul.* s: 1-239
33. Eş M., *Dişli çark malzemelerinin aşınma karakteristiklerinin incelenmesi , Yüksek Lisans tezi* (2004)
34. Erbil M. *Galvanize Saç Malzemelerin Atmosferik Korozyon Y.lisans Tezi* (1984)
35. Shreir J. *CORROSION* 1 232,310, (1979)
36. *Corrosion for Science and Engineering* by K.R. Trethewey and J. Chamberlain (1995)
37. Singh, P.A.N. and et all. 2002. *Corrosion*, 58, 971
38. M. Stern and A. L. Geary (*J. of the Electrochemical Society*, Vol. 104, No. 1, 56-63, 1957)
39. B-S Suh,W-J Lee, Surface hardening of AISI 316L stainless steel using plasma carburizing, *Thin Solid Films* 295 (1997) 185-192
40. F. Ernst , Y. Cao, G.M. Michal,Carbides in low-temperature-carburized stainless steels,*Acta Materialia* 52 (2004) 1469–1477
41. X. Nie, C. Tsotsos, A. Wilson, A.L. Yerokhin, Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels,*Surface and Coatings Technology* 139 (2001)135-142
42. http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html
Martensit Formation, T. Sourmail and H. K. D. H. Bhadeshia
43. Y. Ueda, N. Kanayama, K. Ichii, Metallurgical characteristics of the plasma (ion)-carburized layer of austenitic stainless steel SUS316L,*Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 50– 54
44. N. Tabet, I. Allam, R.C. Yin, X-ray photoelectron spectroscopy investigation of the carburization of 310 stainless steel, *Applied Surface Science* 220 (2003) 259–272
45. F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glowdischarge treated sintered stainless steels, *Surface and Coatings Technology* 149 (2002)

46. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2474– 2480
47. Amritendu Roy, Aqueous Electrolyte plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel, Yüksek Lisans Tezi 2006
48. H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 316L stainless steel—Role of molybdenum, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 491–496
49. X.X. Yao, On the grain boundary hardening in a B-bearing 304 austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering A271* (1999) 353–359
50. A. Ruck, H.J. Grabke, M. Lucas, D. Monceau, HTM-Haertrei- Technische Mitteilungen 52 (3) (1997) 171
51. T. Turpin, J. Dulcy, and M. Gantois, Carbon Diffusion and Phase Transformations during Gas Carburizing of High-Alloyed Stainless Steels: Experimental Study and Theoretical Modeling *Mettallurgical and Materials Transactions A Volume 36A* (2005) 2751-2760
52. K.H. Loa, F.T. Chenga,, H.C. Manb, Laser transformation hardening of AISI 440C martensitic stainless steel for higher cavitation erosion resistance, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 96–104
53. A.L. Yerokhin, A. Leyland, C. Tsotsos, A.D. Wilson, X. Nie, A. Matthews, Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition, *Surface and Coatings Technology* 142_144 (2001) 1129_1136
54. A. Pertek, M. Kulka, Characterization of complex (B + C) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science* 202 (2002) 252–260
55. Çavuşlu F. , Saf Demirin Gliserin Çözeltisi içerisinde Elektrolitik Plazma Yöntemiyle Yüzey Sertleştirilmesi, Y.Lisans Tezi (2007)
56. Başaran H. , Saf Demirin Ethanolamin Çözeltisi içerisinde Elektrolitik Plazma Yöntemiyle Yüzey Sertleştirilmesi, Y.Lisans Tezi (2007)
57. Amritendu R., Aqueous electrolyte plasma nitriding of austenitic stainless steel, Master Thesis (2006)
58. Zbigniwe Stradomski, Dariusz Dyja, Sigma Phase Precipitation In Duplex Phase Stainless Steels

59. Serdar Karaoğlu, Süleyman Karadeniz, Çiçek Karaoğlu Plazma ile Nitrülenmiş Az Alaşımlı Bir Çeliğin Aşınma Davranışının İncelenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 3 sh. 85-92 Ekim 2001
60. P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering- An overview, Surface and Coatings Technology (2006)
61. Sun Y, Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel. Mater Sci Eng A 1991;140(2):419–34.
62. Karamış, MB. Some effects of the plasma nitriding process on layer properties. Thin Solid Films 1992; 217(2):38– 47.
63. B. Selcuk, R. Ipek, M.B. Karamis, V. Kuzucu, An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing), Journal of Materials Processing Technology 103 (2002) 310-317
64. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, Tribology of thin coatings, Ceramics International 26 (2000) 787-795

ÖZGEÇMİŞ

Kenan TANKAL, 15 / 07 / 1982 yılında Sakarya’da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Sakarya’da Mehmet Akif Ersoy İlköğretim Okulu’nda, lise öğreniminin ilk iki senesini yine Sakarya’da ve Mithat Paşa Lisesi’nde, son senesini ise İstanbul – Kartal’da Medine Tayfur Sökmen Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2006 senesinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. Yüksek lisans eğitimine 2007 yılında kayıt olduğu Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında devam etmektedir.