

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN
GLİSERİN VE ETHANOLAMİN
ÇÖZELTİLERİ İÇERİSİNDE
ELEKTROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ
İLE YÜZEY SERTLEŞTİRMESİ

SEMİH ÖZBEY
YÜKSEKLİSANS BİTİRME TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN
GLİSERİN VE ETHANOLAMİN
ÇÖZELTİLERİ İÇERİSİNDE
ELEKTROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ
İLE YÜZEY SERTLEŞTİRMESİ

SEMİH ÖZBEY
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. METİN USTA

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Sosyal Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

ÜYE

:

ÜYE

:

ONAY

G.Y.T.E. Sosyal Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN GLİSERİN VE ETHANOLAMİN ÇÖZELTİLERİ İÇERİSİNDE ELEKTROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE YÜZEY SERTLEŞTİRMESİ YAZAR ADI: SEMİH ÖZBEY

Çalışmada bir çok alandan kullanılan AISI 316L ostenitik paslanmaz çeliğin farklı konsantrasyonlarda ethanolamin ve gliserin içeren sulu çözeltilerle elektrolitik plazma yöntemi ile yüzeyinde sertlik artırmak için karbürizasyon işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işlemleri 5, 10 ve 30 dakika sürelerde ethanolamin ve gliserin içeren çözeltilerde 690°C-850°C arasında değişen sıcaklıklarda yapılmıştır. Kaplama sonrası ethanolamin içeren çözeltilerde EDS ve RF-GDOES verileri doğrultusunda yüzeyde karbon birikimi sağlandığı görülmüştür. Gliserin içeren çözeltilerde ise X-ışınları analizinde karburlu fazlar tespit edilmekle beraber EDS ve RF-GDOES verilerinde yüzeyde oldukça yoğun karbon birikimi sağlandığı saptanmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop’unda (SEM) her iki farklı çözeltide kaplanan numunelerin yüzeyleri, üç farklı tabakadan meydana geldiği tespit edilmiştir. Kaplama süresi ve sıcaklığı arttıkça oluşan tabaka kalınlığının arttığını görüldü. Kaplanan numunelerin, ethanolamin içeren çözeltilerdeki tabaka kalınlıkları; ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözelti için ~4 -13 µm, ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözelti için ~7 -22 µm arasında olduğu tespit edildi. Gliserin içeren çözeltilerdeki kaplama kalınlıkları ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti için ~17-53µm ve ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti için ~5-32 µm arasında değiştiği görülmüştür. Karburlenmiş numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı sertlikleri mesafeyle beraber düşmektedir. Farklı konsantrasyonlarda ethanolamin ve gliserin içeren çözeltilerin sertlik değerleri kaplanmamış AISI 316L ostenitik paslanmaz (~210HV) çeliğin sertlik değerinden daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Dört farklı çözelti içerisinde en yüksek sertlik değerleri ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide (~760HV) ölçülmüş sırasıyla ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti (~720HV) , ağırlıkça %20 ethanolamin içeren çözelti (~630HV) ve ağırlıkça %10 ethanolamin

içeren çözelti (~530HV) takip etmektedir. Sertlik değerleri yüksek olan numunelerin aşınma oranlarının düşük çıktığı görülmüştür. Aşınma oranı en düşük olan numune sertlik değeri en yüksek çıkan %40 gliserin çözeltisinde kaplanılan numunedir. Gliserin içeren çözeltilerin ortalama sürtünme katsayıları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha düşük çıktığı görülmüştür. Kaplama sonrası yüzeyinde yoğun bir tabaka meydana gelen ethanolamin çözeltilerinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri artmış olup ortalama sürtünme katsayısı değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. İçerdiği FeCr_2O_4 fazından dolayı en iyi korozyon direnci ağırlıkça %10 ethanolamine çözeltisi içerisinde kaplanılan numunede görülmüştür.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SURFACE HARDENING OF AISI 316L STAINLESS STEEL IN SOLUTIONS CONTAINING ETHANOLAMINE AND GLYCERIN BY ELECTROLYTIC PLASMA METHOD

AUTHOR: SEMİH ÖZBEY

In this study, AISI 316L stainless steel was carburized in aqueous solution including water, glycerin or ethanolamine and NH_4Cl by electrolytic plasma process to enhance surface hardening. The plasma electrolytic surface carburizing of AISI 316L stainless steel was carried out in glycerin and ethanolamine aqueous solution, treated between 690°C-850°C temperatures for 5, 10 and 30 minutes. After electrolytic plasma coating process, the results of Radio Frequency - Glow Dischargeoptical Emission Spectroscopy (RF-GDOES) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) demonstrated to concentration of carbon atoms at the surface base and the results of XRD analysis showed to contain carbide phase in surface layer only coated samples in glycerin aqueous solution by electrolytic plasma method. It is found that the layer thickness increases with rising temperature and time. The SEM cross-sectional examinations revealed that the coated surface of samples were formed of three different layers. The average thickness of the carburized layer ranged from ~4 -13 μm for 10% wt. ethanolamine solution and from ~7 -22 μm for 20% wt. ethanolamine solution. On the other hands for 20% wt. and 40% wt glycerin solution the average thickness of the carburized layer ranged from ~17-53 μm and ~5-33 μm respectively. It was found that both treated samples had much higher hardness value than the untreated samples. The average hardness of the carburized layer on the substrate was ~760HV for 40% wt. glycerin solution which is hardest among all coated samples. The average hardness of the carburized layer on the substrate were ~720HV for 20% wt. glycerin solution, ~630HV for 20% wt. ethanolamine solution and ~530HV for 10% wt. ethanolamine solution while the average hardness of the substrate was measured 210HV. It was observed that the highest hardness of the sample has the low wear rate and good wear resistance. The samples which were

coated in %40 wt glycerin containing solution possess the lowest wear rate and the highest wear resistance. Moreover, it was observed that the coefficient friction values of the samples which were coated in glycerin containing aqueous solution were lower than the untreated sample. Due to higher surface roughness values of coated samples in ethanolamine containing solution, possess higher friction coefficient values than the untreated samples. The coated samples in %10 ethanolamine containing solution has shown the best corrosion resistance as a result of $\text{Fe Cr}_2\text{O}_4$ phase formed during the quenching process.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini, bilgi ve deneyimleriyle benimle paylaşan, danışmanım Doç. Dr. Metin USTA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Gör. Aytekin Polat, Arş. Gör. Levent Salim AKTUĞ, Uzman Ömer Faruk Deniz, Ahmet Nazım ve Adam Şen'e teşekkür ederim.

Maddi manevi her türlü desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
1. GİRİŞ	20
1.1 Paslanmaz Çelikler	20
1.1.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler	20
1.1.2 Martenzitik Paslanmaz Çelikler	20
1.2 Ostenitik Paslanmaz Çelikler	20
1.2.1 Ostenitik Paslanmaz Çeliğin Özellikleri	21
1.2.2 Paslanmaz Çeliklere Elementlerin İlavesinin Etkisi	22
1.2.3 Demir-Krom-Nikel Sistemine Bağlanan Ostenitik Çelikler	24
1.3 Fe-Cr-C Sistemi	25
1.3.1 Sigma Fazı	27
2. YÜZEY İŞLEMLERİ	29
2.1 Alevle Yüzey Sertleştirme	30
2.2 İndüksiyonla Yüzey Sertleştirme	30
2.3 Daldırma Sertleştirmesi	30
2.4 Kimyasal-Termik Yüzey İşlemleri	30
2.4.1 Sementasyon (Karbürleme, Karbürizasyon) İşlemi	31
2.4.2 Karbürizasyon Kinetiği	32
2.4.3 Sementasyondan Sonra Sertleştirme (Su Verme) İşlemi	34
2.4.4 Sementasyon Sıcaklığından Direkt Sertleştirme	34
3. ELETROLİTİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE YÜZEY SERTLEŞTİRME	35
3.1 Giriş	35
3.2 Plazma Elektrolizin Fiziksel Ve Kimyasal Temelleri	36
3.2.1 Elektroliz	36
3.2.2 Akım-Gerilim Karakteristiği	37
3.2.3 Plazma-Geliştirilmiş Fiziko-Kimyasal İşlemler	39
3.2.4 Plazma Elektrolizde Isı Verme	40
3.2.5 Yayınma Prosessi	43
3.3 Plazma Elektrolitik Biriktirme (PED) Teknolojisi	44

3.3.1	Teçhizat	44
3.3.2	DC Kaynak	44
3.3.3	Plazma Elektrolitik Doyurma'da (PES) İşlem Kontrolü	44
3.3.4	PES İçin Elektrolit Seçimi	45
4.	AŞINMA	46
4.1	Tanım	46
4.2	Aşınma Parametreleri	47
4.2.1	Malzeme Seçimi	47
4.2.2	Pürüzlülük	48
4.2.3	Sertlik	48
4.2.4	Yüzey İşlemleri	48
4.2.5	Yağlama	48
4.2.6	Temas Geometrisi	49
4.2.7	Çevre	49
4.2.8	Zaman	49
4.3	Aşınma Çeşitleri	49
4.3.1	Adhezyon Aşınması	51
4.3.2	Abrazyon Aşınması	52
4.3.3	Yorulma Aşınması	53
4.3.4	Korozyon Aşınması	53
4.3.5	Erozyon Aşınması	53
4.3.6	Termal Aşınma	54
5.	KOROZYON	55
5.1	Korozyon Tanımı	55
5.2	Korozyon Hızı	55
5.3	Korozyon Çeşitleri	56
5.4	Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri	57
5.4.1	Kütle Kaybı Yöntemi	57
5.4.2	Gaz Ölçüm Metodu	57
5.4.3	Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	58
5.4.4	Alternatif Akım Empedans Yötemi (AC)	59
5.4.5	Lineer Polarizasyon Yöntemi	61
6.	ÇALIŞMANIN AMACI	63
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	64

	10
7.1 Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler	64
7.2 Sulu Çözeltide Plazma Elektrolitik Kaplama Sistemi	64
7.3 Plazma Elektrolitik Kaplama	65
7.4 Metalografik İncelemeler	67
7.5 Mikro Yapı Karakterizasyonu ve EDX analizi	67
7.6 Sertlik Ölçümü	67
7.7 Aşınma Deneyi ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	67
7.8 Kimyasal Analiz	68
7.9 Korozyon Testi	68
8. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	69
8.1 X-Işınları Kırınım Analizi	69
8.1.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin X-Işınları Kırınım Analizi	70
8.1.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanmış Numunelerin X-Işınları Kırınım Analizi	77
8.2 Mikroyapı İncelemesi	86
8.2.1 Ethanolamin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Mikroyapı İncelemesi	86
8.2.2 Gliserin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Mikroyapı İncelemesi	96
8.3 Sertlik Ölçümleri	107
8.3.1 Ethanolamin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Sertlik Değerleri	107
8.3.2 Gliserin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Sertlik Değerleri	115
8.4 Kaplamanın Yüzey ve Derinliğine Göre Kimyasal Kompozisyonu	122
8.4.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu	123
8.4.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu	125
8.5 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü	128
8.5.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü	128
8.5.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü	129
8.6 Aşınma Deneyleri	132
8.6.1 Ethanolamin Çözeltisinde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonucu	132

8.6.2	Gliserin Çözeltisinde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonucu	137
8.7	Korozyon Deneyi Sonuçları	143
9.	GENEL SONUÇLAR	147
	KAYNAKLAR	149
	ÖZGEÇMİŞ	154

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μm	mikrometre
HV	Vickers sertliği
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
İcorr	Korozyon Akım yoğunluğu
Ei	Akım potansiyel
Rp	Polarizasyon Direnci

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	23
1.2 880°C’de Fe-Cr-C faz diyagramı	25
1.3 316L çeliğinde $M_{23}C_6$, σ (sigma), η (laves) ve χ (chi) fazları oluşumunu gösteren TTT diyagramı	26
1.4 Fe-Cr denge sistemi içinde sigma fazının (σ ve $\sigma + \alpha$) bulunuş alanlarını gösterir.	27
3.1 Sulu çözelti elektrolizinde elektrot süreçleri	37
3.2 Plazma elektroliz işlemi için iki çeşit akım-voltaj diyagramı	38
3.3 Elektrolitik plazma prosesinde, geleneksel elektrolizde oluşan temel elektrot prosesleri ve plazma elektrolizde oluşan fiziksel-kimyasal prosesler arasındaki ilişki	40
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.	42
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/m ² , 0.2–0.1 MW/m ² ve 0.5–0.3 MW/m ² aralıklarında değişimi göstermektedir	42
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	43
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	44
4.1 Bir tribolojik sistemin elemanları	47
4.2 Aşınma zaman eğrisi	50
4.3 Aşınma mekanizmaların görünüşleri	51
5.1 Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği	58

5. 2 Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{cor}) bulunuşu	59
5.3 a) Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı şeması	
b) Ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şeması	60
5.4 [5.13] bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram	61
5.5 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi	62
7.1 Plazma elektrolitik yüzey karbürizasyon sisteminin şematik gösterimi	65
8.1 1000°C'de %0.8 Mo içeren bir çeliğin Fe-Cr-C faz diyagramı	69
8.2 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	70
8.3 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	71
8.4 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	72
8.5 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	73
8.6 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	74
8.7 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	75
8.8 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C, 820°C ve 847°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	78
8.9 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C, 820°C ve 847°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	79
8.10 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C,	

820°C ve 847°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	80
8.11 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	81
8.12 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	82
8.13 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi	83
8.14 Karbon kütle oranına göre çelik içinde fazların dağılımı	84
8.15 Ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	88
8.16 Ağırlıkça %10 Ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamanın SEM görüntüsü	90
8.17 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin çözeltisinde 815°C sıcaklığında 30 dakikada işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	92
8.18 Ağırlıkça %10'luk ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi	95
8.19 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi	95
8.20 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde 760°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü	97
8.21 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 847°C sıcaklığında 5 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının 4000x büyütmede SEM görüntüsü	99
8.22 Ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi	102
8.23 Ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi	102
8.24 a) Ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde 750 °C 30 dakika sürede	

b) Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde 815 °C 30 dakika sürede kaplanan numuneleri SEM görüntüsü	104
8.25 Sigma fazı oluşumu	105
8.26 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide 760 °C 30 dakika sürede kaplanan numunenin SEM görüntüsü ve çizgisel EDS analizi sonucu	106
8.27 Ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 755°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsünde sertlik değişimleri	108
8.28 Ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 715 °C, 755 °C, 790 °C ve 820 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi	111
8.29 Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 755°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsünde sertlik değişimi	112
8.30 Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 720 °C, 755 °C, 787 °C ve 815 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi	114
8.31 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 745 °C, 785 °C, 820 °C ve 847 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi	117
8.32 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti ortamında 30 dk. 740°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsü sertlik değişimi	118
8.33 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 690°C, 715 °C, 740 °C ve 760 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi	120
8.34 Kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyden altlığa doğru kimyasal analiz	122
8.35 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde 820°C’de 30 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri	124
8.36 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde 815 °C’ de 30 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri	125
8.37 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde 745°C’de 10 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri	126
8.38 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde 690 °C’de 10 dakika sürede	

kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri	127
8.39 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları	133
8.40 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları	134
8.41 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	136
8.42 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	137
8.43 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları	138
8.44 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları	139
8.45 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları	140
8.46 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları	141
8.47 a) Ağırlıkça %20'lik gliserin çözeltisinde ortamında 10 dk, süre ile 785°C'de b) Ağırlıkça %20'lik etanolamin çözeltisinde ortamında 10 dk, süre ile 820°C'de işlem gören numunelerin 5 N yük altında aşınma izleri 500x büyütmede SEM görüntüsü	142
8.48 Farklı çözeltelerde farklı sıcaklıkta kaplanan numuneleri ve kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin tafel eğrisi	145
8.49 a) Kaplanmamış AISI 316L b) %20'lik etanolamin çözeltisinde c) %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon sonrası optik mikroskop görüntüsü	146

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Ostenitik paslanmaz çeliklerin AISI koduyla sınıflandırılması	22
7.1 Bu çalışmada kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça kimyasal kompozisyonu)	64
7.2 Ethanolamin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.	66
7.3 Gliserin çözeltileri için voltaj değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri.	66
8.1 Ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin tabakanın farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca bulunma olasılığı	88
8.2 %10 ethanolamin çözeltisinde 710°C sıcaklığında 10 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca elementlerin bulunma olasılığı	90
8.3 %20 ethanolamin çözeltisinde 815°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca elementlerin bulunma olasılığı	93
8.4 Ağırlıkça %10'luk ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları	94
8.5 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları	94
8.6 %40 gliserin çözeltisinde 760°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca bulunma olasılığı	98
8.7 %20 gliserin çözeltisinde 847°C sıcaklığında 5 dakika	

sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık ve atom oranınca bulunma olasılığı	99
8.8 Ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları	100
8.9 Ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları	101
8.10 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %10'luk ethanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	128
8.11 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %20'lik ethanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	129
8.12 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %20'lik gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	129
8.13 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	130
8.14 Tafel ekstropolasyon yöntemi ile elde edilen değerler	143

1. GİRİŞ

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: Ferritli, martenzitli ve östenitli 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 -ferritli 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

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

1.2 Östenitik Paslanmaz Çelikler

Östenitli paslanmaz çelikler aslında bir demir-krom-nikel alaşımıdır ve yaklaşık %16.5 Cr, %12 Ni içerir. Bu alaşımlara östenit denmesinin nedeni, yapılarının normal ısıtma işlem sıcaklıklarında östenitli olmasıdır. YMK kristal

yapısında olan nikel, YMK yapının oda sıcaklığında bile var olabildiğini sağlar [1]. Östenitli paslanmaz çeliklerin yüksek şekillenebilirliği YMK kristal yapısından dolaydır.

Östenitli paslanmaz çelikler yüksek sıcaklıklardan hızla soğutulunca karbürler katı çözüldüğü kalabileceğinden normal olarak ferritli ve martenzitli çeliklere göre korozyon direnci daha yüksek çıkar [1].

1.2.1 Östenitik 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 paylaşımı 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 östenitik paslanmaz çeliklerin çoğu AISI tarafından sınıflandırılmış olup Tablo 1-1 bunları göstermektedir. [4]

Tablo 1.1 Ostenitik paslanmaz çeliklerin AISI koduyla sınıflandırılması [4]

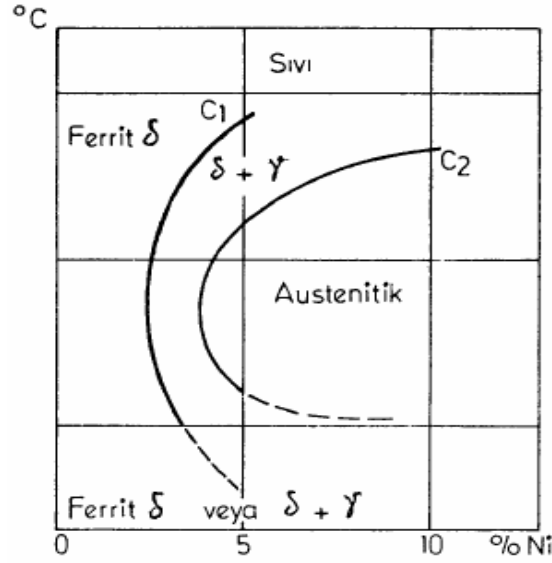
Haddelenmiş Austenitik Paslanmaz Çeliklerin AISI No.su ve Bileşimleri				
AISI No	Karbon %	Krom %	Nikel %	Diğer Elementler %
201	0,15	16,00-18,00	3,50-5,50	N:0,25, Mn:5,50-7,50, P:0,06 N:0,25, Mn:7,50-10,00, P:0,06
202	0,15	17,00-19,00	4,00-6,00	
301	0,15	16,00-18,00	6,00- 8,00	Si : 2,00-3,00 S : 0,15 min, P:0,20 Se:0,15 min.
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	
309	0,20	22,00-24,00	12,00-15,00	
309S	0,08	22,00-24,00	12,00-15,00	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.
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	

1.2.2 Paslanmaz Çeliklere 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 sıcaklıkta 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 (bir 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'in 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 eşittir. 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].

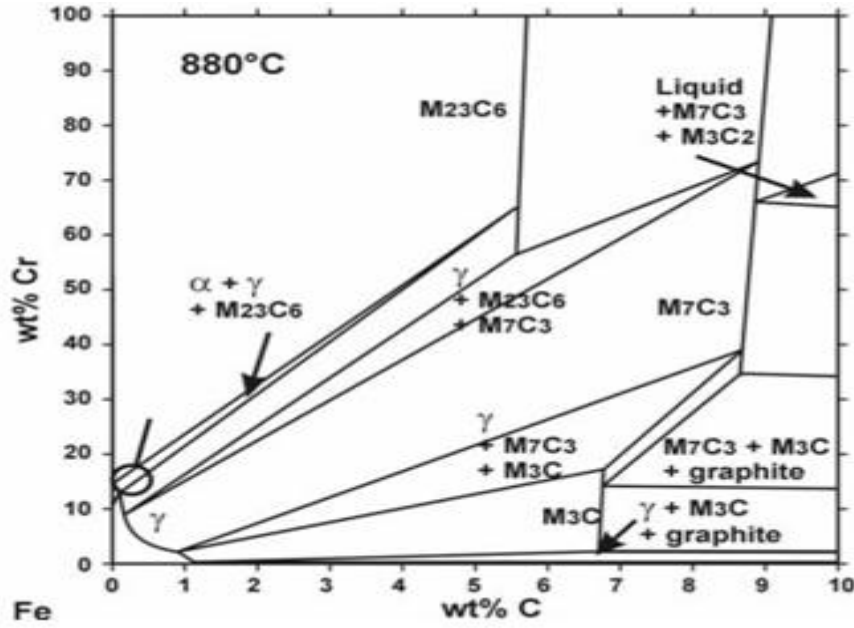
1.2.3 Demir-Krom-Nikel Sistemine Bağlanan Ostenitik Çelikler

Demir-krom-nikel ostenitleri içinde karbonun erime kabiliyeti, sıcaklık düştükçe azalır; bu durum bu tip paslanmaz çeliklerin metalürjisinde önemli bir rol oynar. Ostenitik çelikler % 0,25'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 çökebilir. 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].

Taneler arası 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 çökme kinetiğinde 0.1'den 100 saate kadar bir artış görülmektedir[8]. Bir diğer seçenek, çeliğe molibden eklenmesidir. Molibden eklenmesi, çeliğin taneler arası 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 yapıcılar (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.

1.3 Fe-Cr-C Sistemi

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

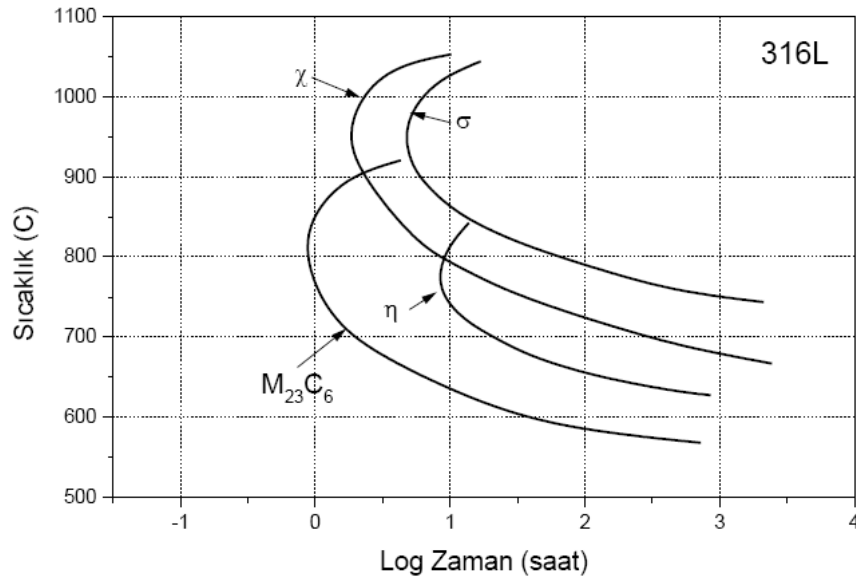


Şekil 1.2 880°C’de Fe-Cr-C faz diyagramı [7]

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 molibdeninde 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].

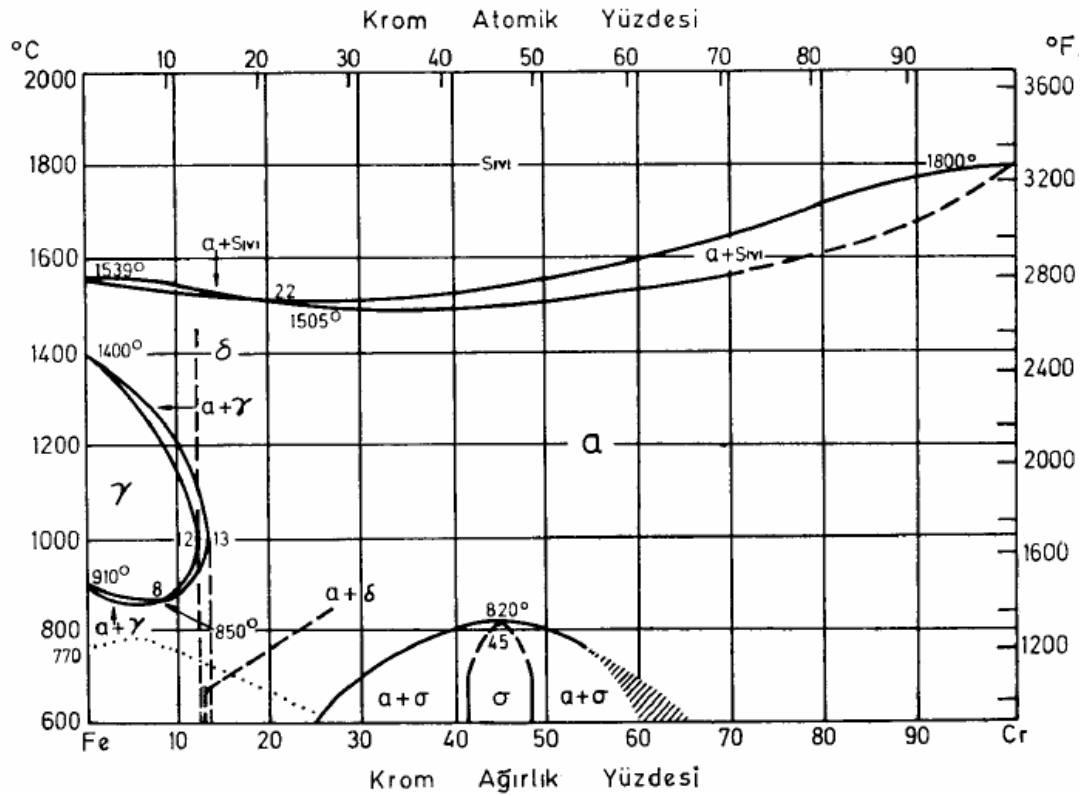


Şekil 1.3 316L çeliğinde $M_{23}C_6$, σ (sigma), η (laves) ve χ (chi) fazları oluşumunu gösteren TTT diyagramı [13].

1.3.1 Sigma Fazı

Ostenitik paslanmaz çeliklerde alışıla gelen olarak bulunan ostenik, 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.



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

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.

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.

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 [17].

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 haddeleme uygulayarak soğuk şekillendirme ile de yüzey sertliği arttırılabilir. Yüzeyin kaynakla, püskürtmeyle ya da galvanik kaplama (kromlama) ile kaplanmasıyla da yüzeyde sert tabaka oluşturmak mümkündür [17].

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 [17].

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 [18].

2.1 Alevle Yüzey Sertleştirme

Alevle yüzey sertleştirme, gaz üfleçleri yardımıyla yüzeyin çabuk ısıtılması ve ani soğutma işlemidir. Arzu edilen ısı birikimine ulaşılabilmesi için, gaz üfleçlerinin yeterli güçte olması zorunludur. Parçalar alevle sertleştirildikten sonra, 150–200 °C arasında menevişlenerek, gerilmeler giderilir ve artık ostenit yok edilir [18].

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, ısıya elektrik enerjisinin dönüşümü ile parça yüzeyinde oluşturulmasıdır. [18].

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 [18].

2.3 Daldırma Sertleştirme

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 ortamdır, yani banyolardan yararlanır. Bu işlemde de, yalnızca yüzeyin belirli bir derinliğe kadar ısınması ve çekirdeğe doğru ısı iletimiyle yayılmaması için, ısıtmanın çok hızlı gerçekleştirilmesi zorunludur [18].

2.4 Kimyasal-Termik Yüzey İşlemleri

Kimyasal-termik yüzey işlemleri teriminden, malzeme yüzeyinin kimyasal bileşimini tam değiştiren ısıl işlemler anlaşılır. Belirli metalik ya da metalik olmayan elementlerle yüzeyin zenginleştirilmesi, difüzyon (yayınma) ile gerçekleştirilir. Bu

olay daha çok yüzeyin sertliğini ve aşınma dayanımını arttırır, 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 [18].

Yüzey bölgesine karbon 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.

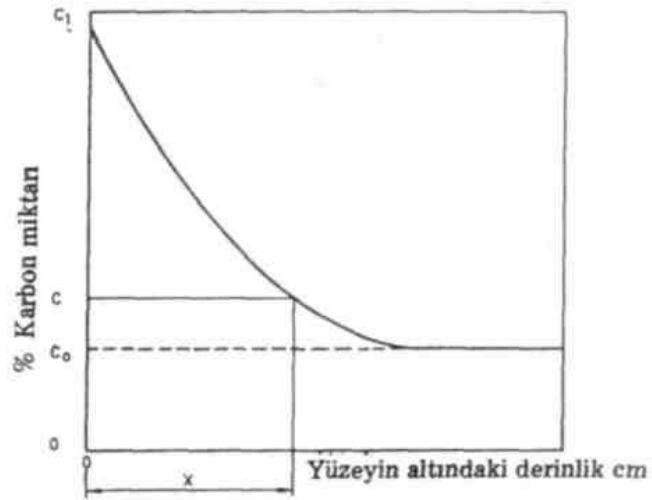
Sementasyon işleminden sonra, cidar bölgesindeki karbon miktarının yaklaşık % 0,7 ile 0,8 arasında olması gerekir. Ötektoid üstündeki karbon miktarlarında

kırılgan 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 ısıtılma işlemlerinde büyük bir önemi vardır. Bu nedenle, difüzyon mekanizmasının ve difüzyon kanunlarının iyi anlaşılması, karbürizasyon (karbürleme), dekarbürizasyon, nitrasyon ve tavlama gibi ısıtılma 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 2.1Karbürizasyon diyagramı [21]

Burada, C = Yüzeyin altında x derinliğindeki gerekli karbon konsantrasyonu
(Şekil 2.1.)

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

Tablo 2.1. (erf)=Hata fonksiyonu [15].

y	$\text{erf}(y)$	y
0	0,000	0,8
0,1	0,112	0,9
0,2	0,223	1,0
0,3	0,329	1,2
0,4	0,428	1,4
0,5	0,521	1,6
0,6	0,604	2,0
0,7	0,678	2,4

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. Suyu 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. ELEKTROLİTİK 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 yayınım 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 [22].

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 [22].

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

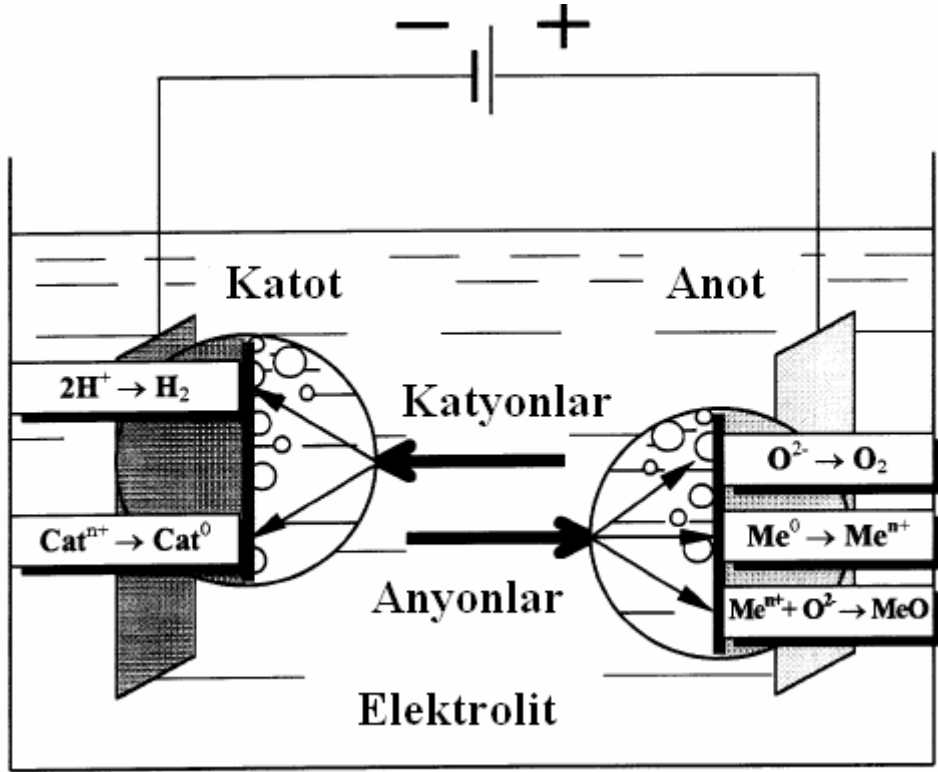
takım yol gösteren işlemleri geliştirmek amacıyla kullanılmıştır; böylece ‘plazma elektrolitik doyurma (PES) olarak adlandırılan tekniğin endüstriyel uygulamaları için yeni olasılıklar ortaya çıkmıştır [22].

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 uygulanmaktadır [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]. Şekil3.1’de elektroliz şematik olarak gösterilmektedir.



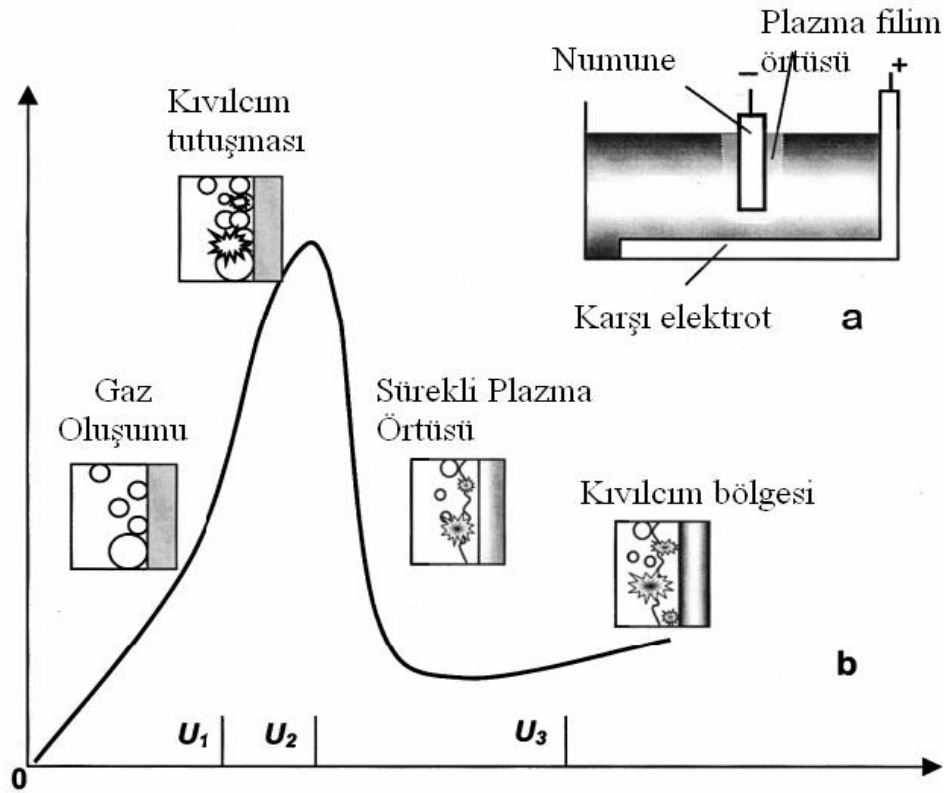
Şekil 3.1 Sulu çözelti elektrolizinde elektrot süreçleri [22]

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-U₁). Ancak, belirli bir kritik voltajdan (U₁) sonra sistemin davranışı önemli ölçüde değişmektedir.

U₁-U₂ bölgesinde, potansiyelin artması karasız ışıldamanın eşlik ettiği akım salınımına neden olur. Akımın yükselmesi elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünü gazların (O₂ veya H₂) kısmi kalkan gibi davranması ile kısıtlanır. Elektrotun sıvı ile temas ettiği bölgelerde, akım yoğunluğu artışı sürdürür ve elektrolitin bölgesel kaynamasına sebep olur. U₂ 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.



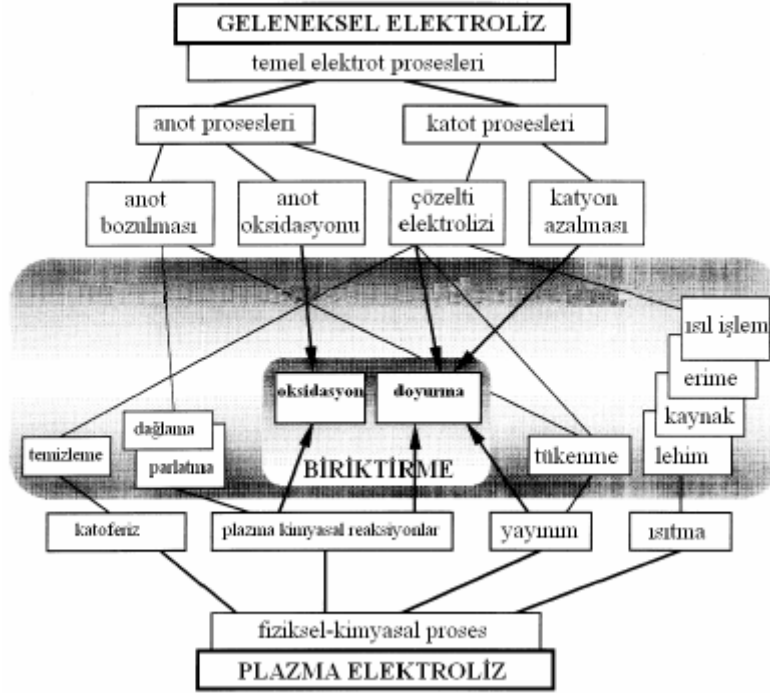
Şekil 3.2 Plazma elektroliz işlemi için iki çeşit akım-voltaj diyagramı [22]

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].

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 3.4’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 doyumda (PES) olduğu gibi çözelti elektrolizi ve katyon indirgenmesidir [22].



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

$$Q = \sum \Delta H_i + \Delta UI \quad [3.1]$$

$\sum \Delta H_i$, 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 etkendir, 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:

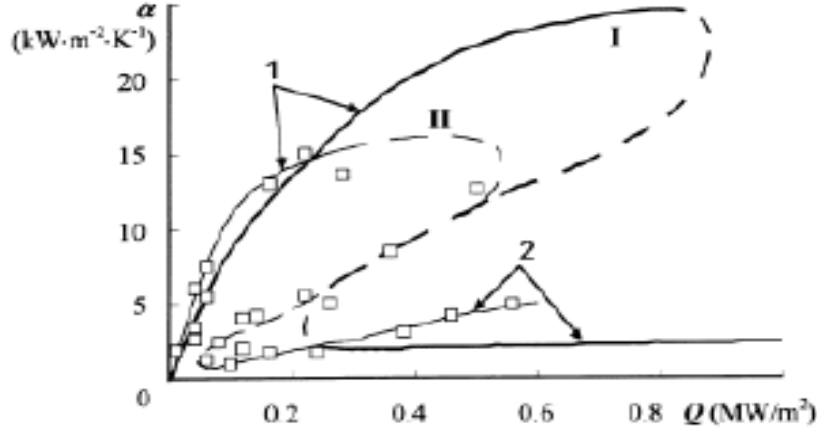
$$\partial T$$

$$Q + \alpha(T_s - T_e) = -\lambda s \quad [3.2]$$

$$\partial x$$

Burada, T_s altlığın T_e elektrolitin sıcaklığı; λs altlığın ısı iletim katsayısı ve α elektrot-elektrolit ara yüzey ısı transfer katsayısıdır. Isı transfer katsayısı elektrot elektrolit 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.

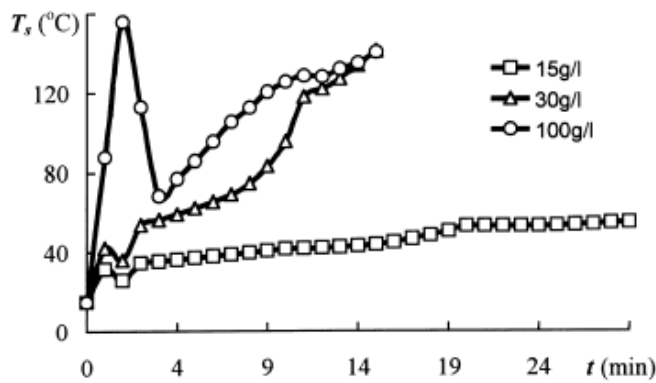
İki faktör elektrota bitişik bölgelerde yerleştirilmiş boşalma üretimini kolaylaştırır, bunlar (i) elektrot çevresindeki elektrik alanın üniform olmayan dağılımı ve (ii) yüzeyinde yalıtkan filimin varlığıdır. Bu yüzden PEO ve PES işlemlerinin her ikisinde de iş parçasının keskin köşelerinde daha yoğun 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.



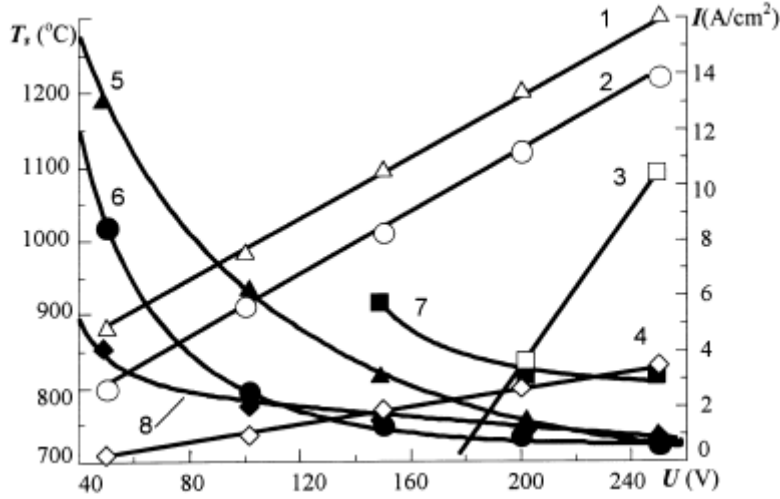
Şekil 3.4 (I) suyun kaynaması ve (II) plazma elektroliz işlemleri için ısı değişim diyagramı. 1. ve 2. eğri sırasıyla kabarcıklı kaynaması ve buhar film dengeleme şartlarına uymaktadır. Kareler PEO deneysel verilerinden çıkarılmıştır.

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

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. Düşük α değerlerinde, geniş çalışma potansiyellerinin biraz üzerinde sadece 1-3 dakika içerisinde yüzey sıcaklığı 900 den 1200 °C ye yükselebilir (Şekil 3.6).



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 T_s 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

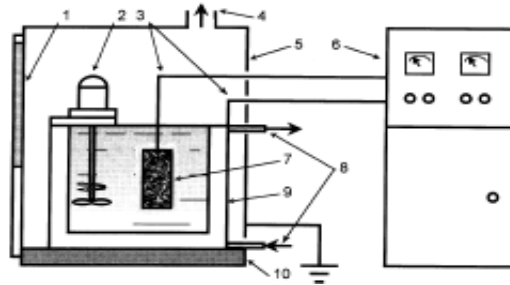
3.3 Plazma Elektrolitik Biriktirme (PED) Teknolojisi

3.3.1 Teçhizat

Plazma elektrolitik biriktirme (PED) işlemi için gerekli olan işlem birimi; elektroliz ünitesi ve çok güçlü bir elektrik kaynağından oluşmaktadır. 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.



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 Doyurma'da (PES) 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 da 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 ısısının 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 başarılabılır ve işlem daha sonra etkin biçimde tamamlanır. Her iki işlem için de, kaplama oluşturulduktan sonra, numuneler tamamen temizlenir.

3.3.4 PES 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].

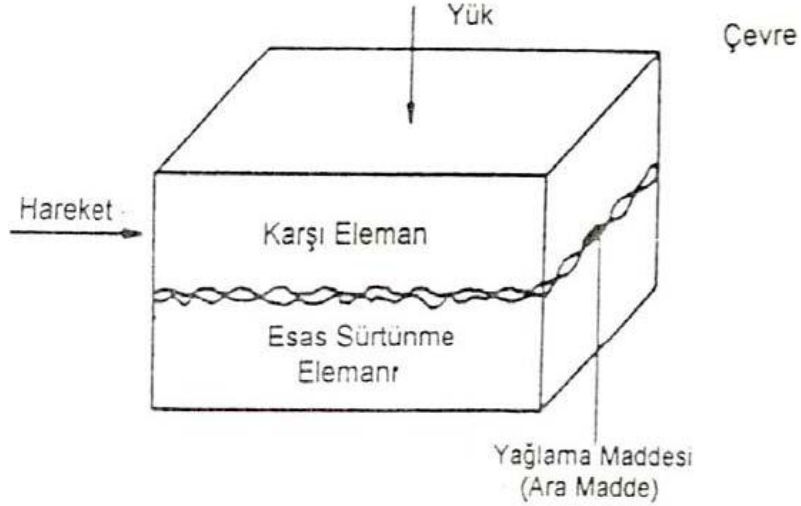
4. AŞINMA

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 [32].

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 [32]

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 [32].

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 [33].

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 [33].

4.2.3 Sertlik

Diğer faktörler sabit kalmak üzere sertliğin arttırılması 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 [33].

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 [33].

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 [33].

4.2.6 Temas Geometrisi

Sürtünme elemanlarının temas geometrisi aşınma miktarını etkiler. Aşınma artıklarını iki yüzey arasından dışarı çıkmaları kolaylaştıkça parçaların abrazyon aşınması azalır [33].

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 [33].

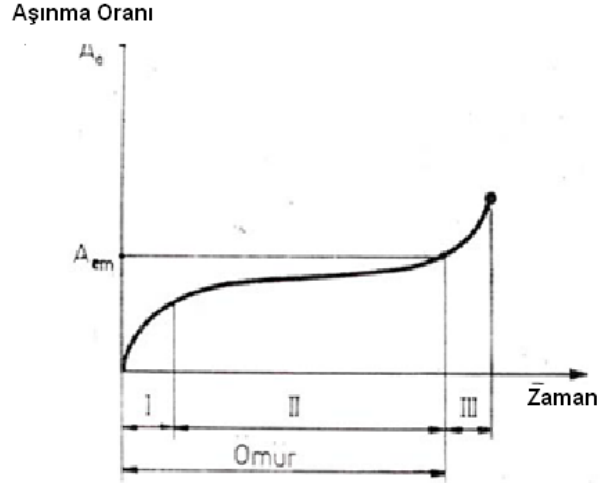
4.2.8 Zaman

Metal yüzeyinin yorulması ve deformasyon sertleşmesi devir sayısına, frekansa ve toplam zamana bağlıdır. Dolayısıyla yüzeyin aşınması zaman, frekans ve devir sayısının fonksiyonu olmaktadır. Anlaşılabileceği gibi aşınma olayının pek çok değişkeni mevcuttur. Bu yüzden aşınmanın kontrolü ve ona karşı alınacak tedbirler oldukça güçtür [33].

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.

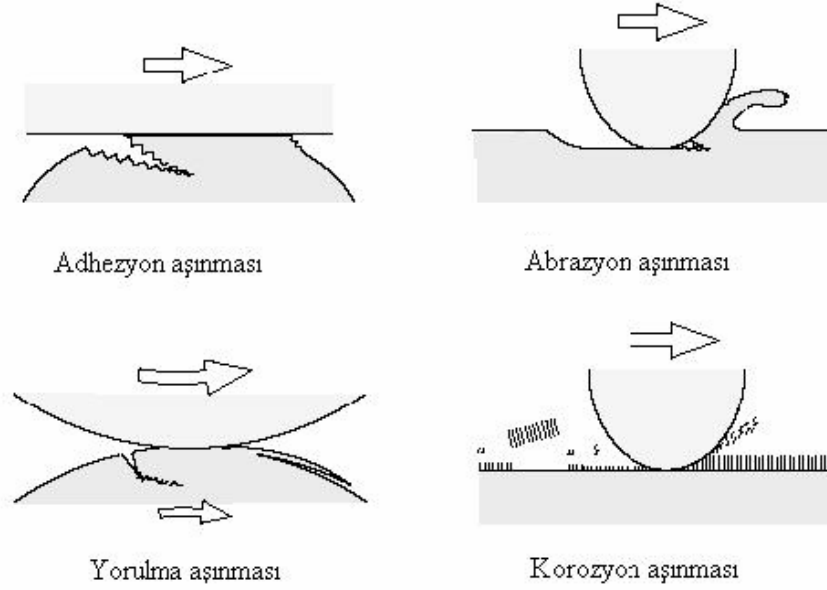
Pratik bakımdan aşınma olayları zamanla gelişen ve aniden meydana gelen aşınma olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Zamanla meydana gelen aşınma Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi olay üç safhadan ibarettir [33].



Şekil 4.2 Aşınma zaman eğrisi [33]

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 [33].

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 [34].

4.3.2 Abrasyon 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 [32].

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 partiküldür. 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 getirilmeden yuvarlanma eğiliminde olmasıdır [32].

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 [32].

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 [32].

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 [33].

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 [33].

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 güçlkle 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, H₂ 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 yapının 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

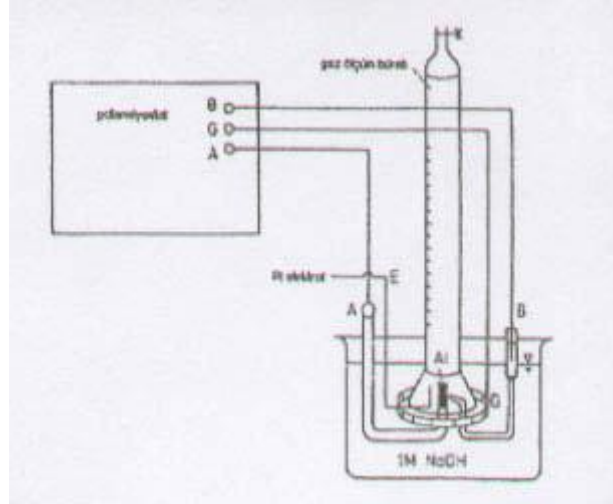
Bu yöntemle korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşması gerekir. Korozyon akımı faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir;

$$i_{cor} = \Delta m \cdot n \cdot F / M \cdot S \cdot \Delta t \quad [5.8]$$

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.

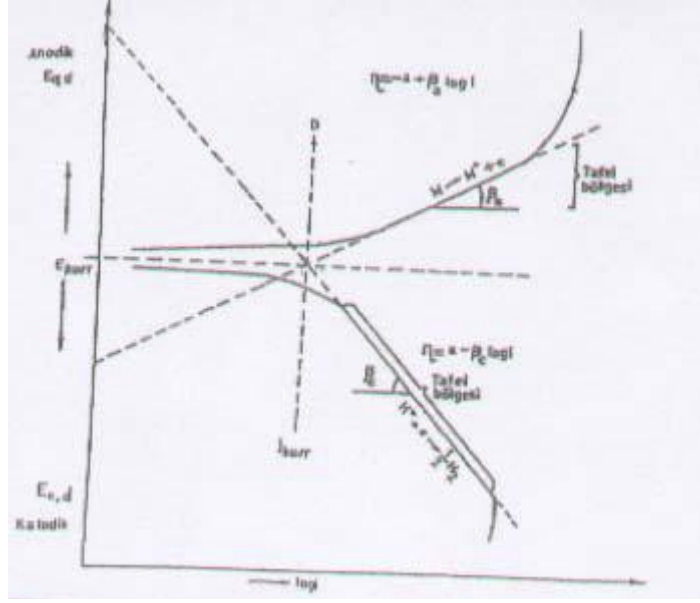


Şekil 5.1 Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği [37]

5.4.3 Tafel Ekstrapolasyonu 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 ekstrapolasyonu 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 bölümmesiyle 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.



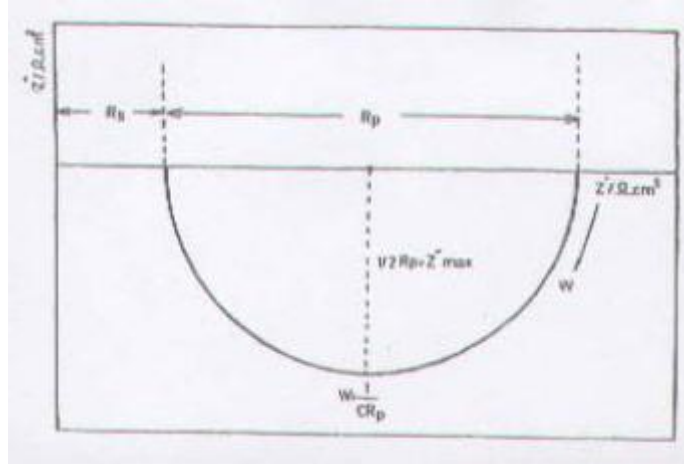
Şekil 5. 2 Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{cor}) bulunuşu [35]

5.4.4 Alternatif Akım Empedans Yötemi (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 1.3.a,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 [35]

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

Şekil 5.3 .b'deki devreye göre toplam empedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + R_p / (1 + jWC R_p) \quad [5.9]$$

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

$$Z = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] - j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad [5.10]$$

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

$$Z' = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] \quad [5.11]$$

$$Z'' = -j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad [5.12]$$

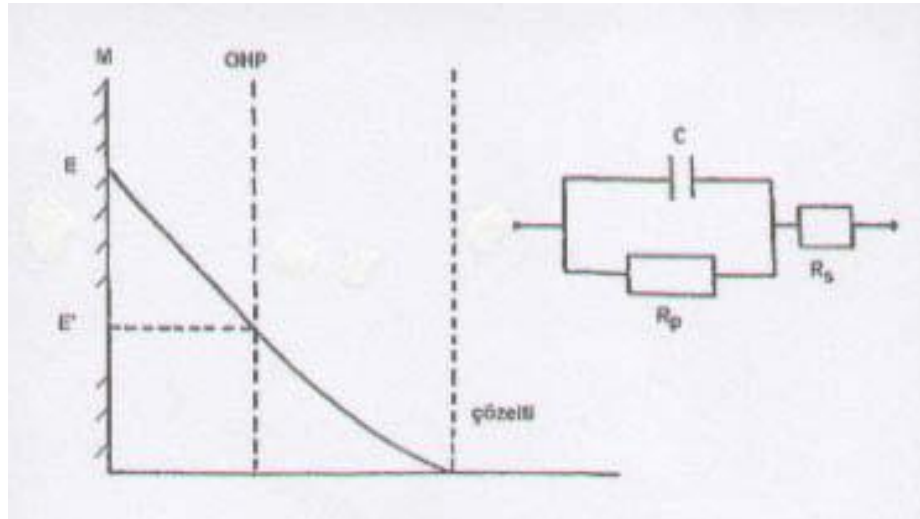
Olarak yazılıp [5.11] ve [5.12] bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$Z' - [R_s + R_p/2]^2 + (Z'')^2 = [R_p/2]^2 \quad [5.13]$$

[5.13] bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, şekil 2.5’de gösterilmiştir.

Yazılan bağıntılarda, kompleks diyagramdaki çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklıdır. Fakat teorik olarak elde edilen [5.13] 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 [5.13] bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram

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

5.4.5 Lineer Polarizasyon Yöntemi

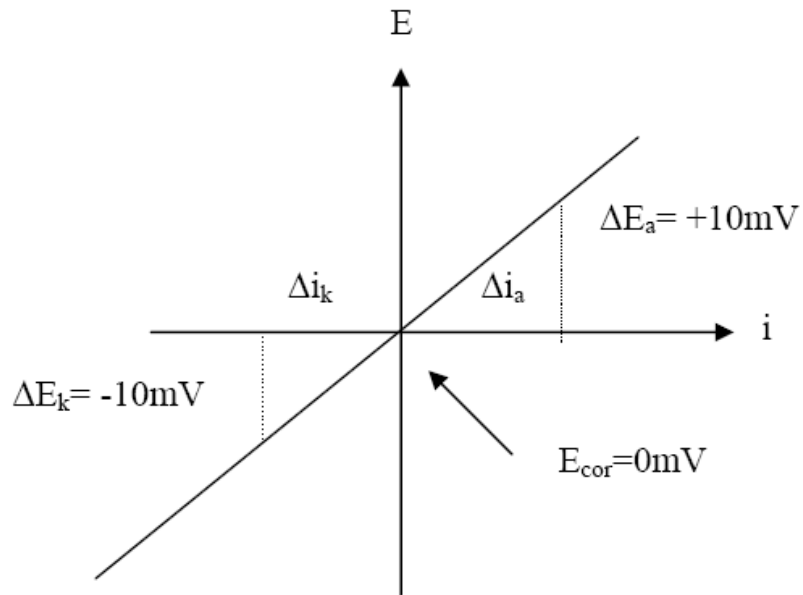
Günümüzde, korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya çizgisel polarizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ilk çalışmayı yapanlar, 1955’te Simmons, 1957’de Skold ve Larson’dur. Adı geçen

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.

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

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’te bu gösterimi ifade eden kordinatı gösterilmektedir [38].



Şekil 5.5 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi [38]

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda ortaya çıkan ve gelişen elektrolitik plazma yöntemi, çevreye karşı duyarlı bir sementasyon işlemi olmasının yanında kaplama süresinin diğer metotlara göre kısa olması, tercih edilen başlıca sebepler arasında yer almaktadır. AISI 316L ostenitik paslanmaz çelik korozyon direnci yüksek olmasından dolayı bir çok sanayi uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Ne var ki yeterince mukavemete sahip olmamasından dolayı bazı kullanım alanlarında yer alamamaktadır. AISI 316L 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] sulu çözeltide ağırlıkça %10, %20 etanolamin içeren çözeltilerde ve ağırlıkça %20, %40 gliserin içeren çözeltilerde sementasyon işlemi hiç çalışılmamıştır. Sulu çözeltide ağırlıkça %10, %20 etanolamin içeren çözeltilerde ve ağırlıkça %20, %40 gliserin içeren çözeltilerde elektrolitik plazma yöntemi ile AISI 316L paslanmaz çelik üzerine farklı sıcaklıklarda ve sürelerde mekanik ve korozyondaki değişimleri görmek için karbürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada bilgi edinilmek istenilen durumlar şöyle sıralanmıştır.

- AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyinde karbon birikimi sağlanabilecekmi?
- Farklı çözeltilerde karbon yayılımının nasıl gerçekleştiği?
- Aynı çözeltide, farklı konsantrasyonlarda karbon yayılımı nasıl gerçekleştiği?
- Aynı çözeltide sıcaklık ve süre bazında karbon yayılımının nasıl gerçekleştiği?
- Oluşturulan kaplamaların mikroyapıya etkisi nedir?
- Yüzeyde sertlik artışı sağlanabilecek mi?
- Gerçekleştirilen kaplamalar yüzeyde pürüzlü bir yapıyı meydana getirip getirmediği.
- Kaplanan numunelerde aşınma direncine etkisi nedir?
- Kaplanan numunelerin korozyon direncine nasıl bir etki gerçekleştiği?

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler

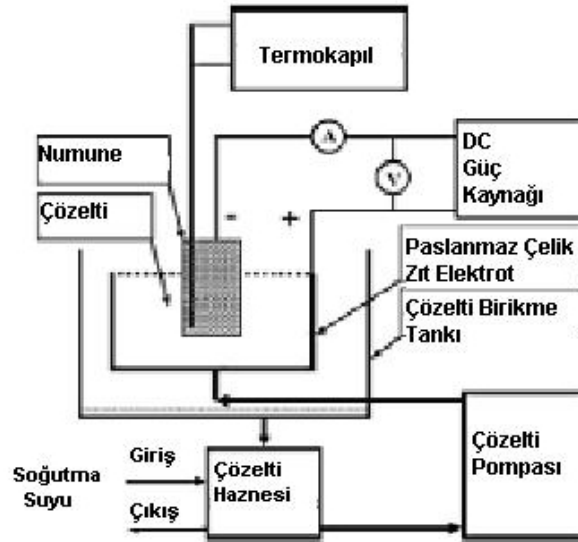
Bu çalışmada altlık malzemesi olarak çapı 14 mm, kalınlığı 3 mm olan AISI 316L paslanmaz çelik kullanıldı. AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu Tablo 7.1 de verilmektedir. Tüm numuneler plazma elektrolitik kaplama işleminden önce etil alkol ile temizlendi, 80'den başlayıp 240 no'lu zımpara kağıtları ile zımparalandı.

Tablo 7.1 Bu çalışmada kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça kimyasal kompozisyonu)

C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe	Diğer El.
0,023	17,65	11,29	1,86	2,68	1,12	65,43	1,02

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 iliştilirdi 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 %70 su + %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	720 °C
200V	755 °C	755 °C
220V	790 °C	787 °C
240V	820 °C	815 °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	745 °C	690 °C
200V	785 °C	715 °C
220V	820 °C	740 °C
240V	847°C	760 °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 1 µm elmas pasta ile parlatıldı. Mikro yapı incelemesi için dağlayıcı olarak nitrik asit (15 % HNO₃) kullanıldı.

7.5 Mikro Yapı Karakterizasyonu ve EDX analizi

Rigaku X – ışını difraktometresi dalga boyu 1,541 Å, 2θ üzerinde 40° 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, numunelerin kaplama çözeltisine daldırma yönüne dik bir şekilde elmas kesici vasıta ile kesildi. AISI 316L 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 200 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 1000 μm ' luk bir mesafe taranarak incelenmiştir. Veriler cihazla entegreli çalışan yazılımdan alınmıştır.

7.8 Kimyasal Analiz

Bütün numunelerin yüzey analizi Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (RF GD-OES) cihazı ile yapıldı. Bu cihaz ile altlık kompozisyonu ve istenen bütün elementlerin derinlikle beraber değişimleri incelenmiştir. Fe, C elementlerinin incelenmesi yapılmıştır.

7.9 Korozyon Testi

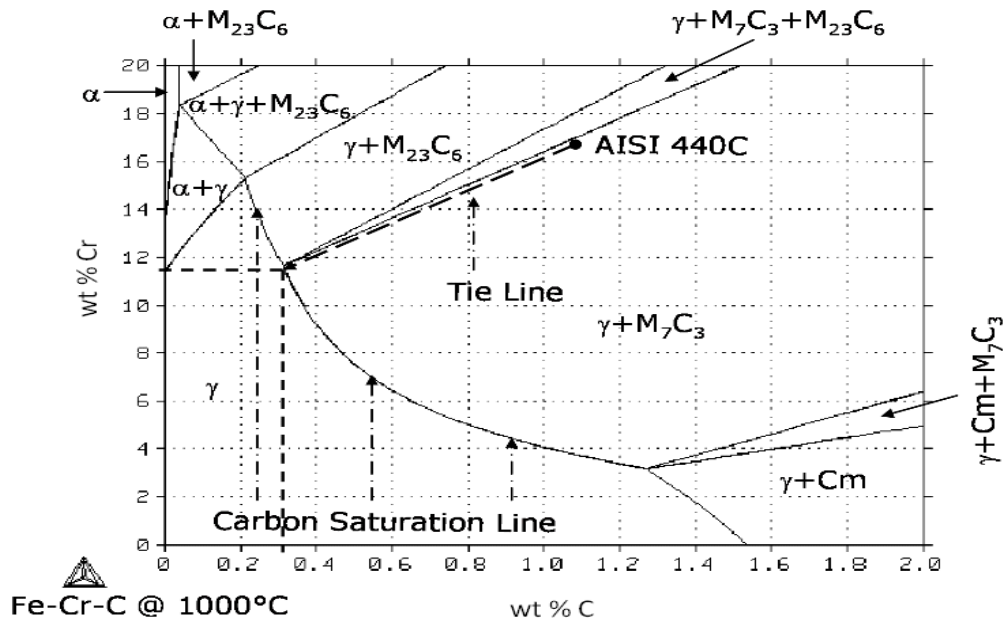
Korozyon deneyleri Ag/AgCl referans elektrodu olarak, 5cm² 'lik platinyum levha karşıt elektrodu ve çalışma elektrodu ile klasik 3 elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. PH değeri 6.3 olan %1'lik NaCl çözeltisinde, oda sıcaklığında 3000 saniye bekletildikten sonra deney analizi aşamasına geçilmiştir. Numunelerin korozyon parametrelerini belirlemek için Tafel Ekstrapolasyon 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 Analizi

Ethanolamin ve gliserin çözeltilerinde elektrolitik plazma yöntemi ile AISI 316L paslanmaz çelik üzerinde yapılan yüzey modifikasyonu farklı çözeltilerde ve konsantrasyonlarında, farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeyinde oluşan tabakanın fazlarını ve bileşenlerinin tayini için X-ışınları kırınım analizine başvurulmuştur. X-ışınları kırınım cihazının verilerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda oluşan fazlar Şekil 8.2’den 8.13’ e kadar gösterilmektedir.

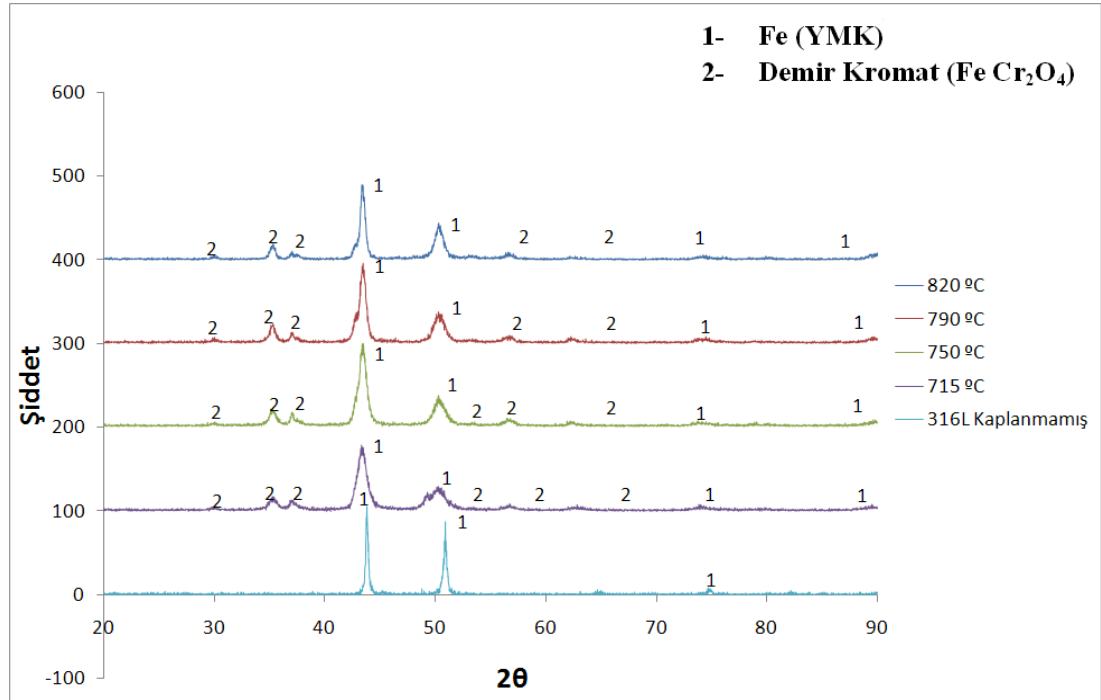
Yapılan kaplamaların ölçülen sıcaklıkları yaklaşık olarak $\sim 700-850^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Şekil 8.1 ‘de 1000°C ’de altlık malzeme kompozisyonunda baskın olan demir ve krom elementleri ile karbonun oranının değişimine bağlı olarak oluşabilecek fazları Fe-Cr-C faz diyagramı gösterilmektedir. Karbon oranına göre oluşabilecek fazlar ostenitle beraber $M_{23}C_6$ ve M_7C_3 karbür çökeltileri olduğu görülmektedir.(M simgesi Fe, Cr, Mo ve Mn gibi elementlerinin içlerinden birisini ifade eder.) Daha önceki çalışmalarda paslanmaz çelik üzerine yapılan sementasyon işleminde Fe_7/Cr_7C_3 , $Fe_{23}/Cr_{23}C_6$ fazları bulunduğu belirtilmektedir [39-49]. Bu fazların yanı sıra $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 fazlarında rastlanıldığı diğer çalışmalarda belirtilmiştir [41,46,47,48].



Şekil 8.1 1000°C ’de %0.8 Mo içeren bir çeliğin Fe-Cr-C faz diyagramı [7]

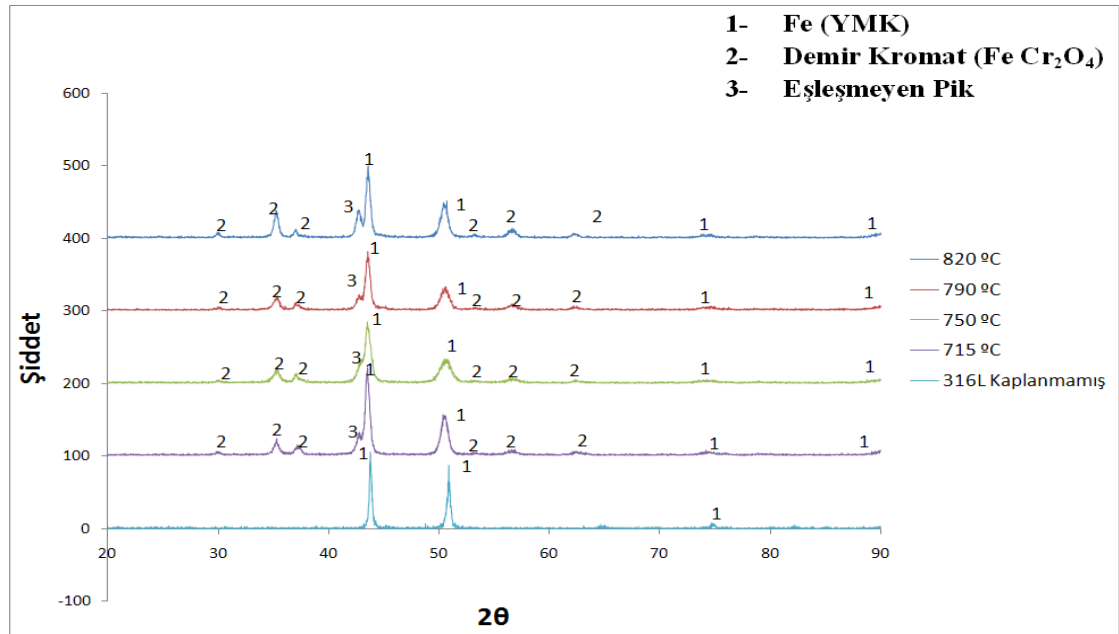
8.1.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin X-Işınları Kırınım Analizi

Şekil 8.2’de ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 dakika süreyle karbürlenen numunelerin X-ışınları kırınım sonuçları gösterilmiştir. Tüm sıcaklıklarda Fe (YMK) ve FeCr_2O_4 fazlarına ait pikler görülmektedir. 715°C ‘de gerçekleşen kaplama işleminde bulunan bu iki faza ait pikler 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda elde edilen piklere nazaran oldukça düşüktür. 715°C ‘de gerçekleşen kaplama işleminde işlem sıcaklığının ve sürenin kısa oluşu bulunan Fe (YMK) ve FeCr_2O_4 fazlarının şiddetlerini düşük ve geniş çıkmasına neden olmuştur. 790°C ve 820°C sıcaklıklarında gerçekleşen kaplamalarda X-ışınları kırınım analizinde tayin edemediğimiz eşleşmeyen pik ortaya çıkmıştır. Eşleşmeyen pike sahip olan numunelerde ilerde bahsedeceğimiz üzere aşınma oranları oldukça yüksek çıkmıştır Bu bağlamda eşleşmeyen bu pik bir oksitli yapıya ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.2 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.3’de ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 10 dakika süreyle karbürlenen numunelerin X-ışınları kırınım sonuçları gösterilmiştir. Bu sürede işlem görmüş numunelerdeki fazlar ile 5 dakika 790°C ve 820°C sıcaklıklarında işlem görmüş numunelerdeki bulunan fazlarla örtüşmektedir. Tüm sıcaklıklarda Fe (YMK) ve FeCr_2O_4 fazlarına ait pikler rastlanılmaktadır. Ayrıca bu sürede işlem görmüş numunelerin tüm sıcaklık değerlerinde eşleşmeyen pik mevcuttur. Artan sıcaklıkla beraber sahip olunan bu pike ait şiddet artmakta, 820°C ve 790°C sıcaklıklarında gerçekleşen kaplamada oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir.

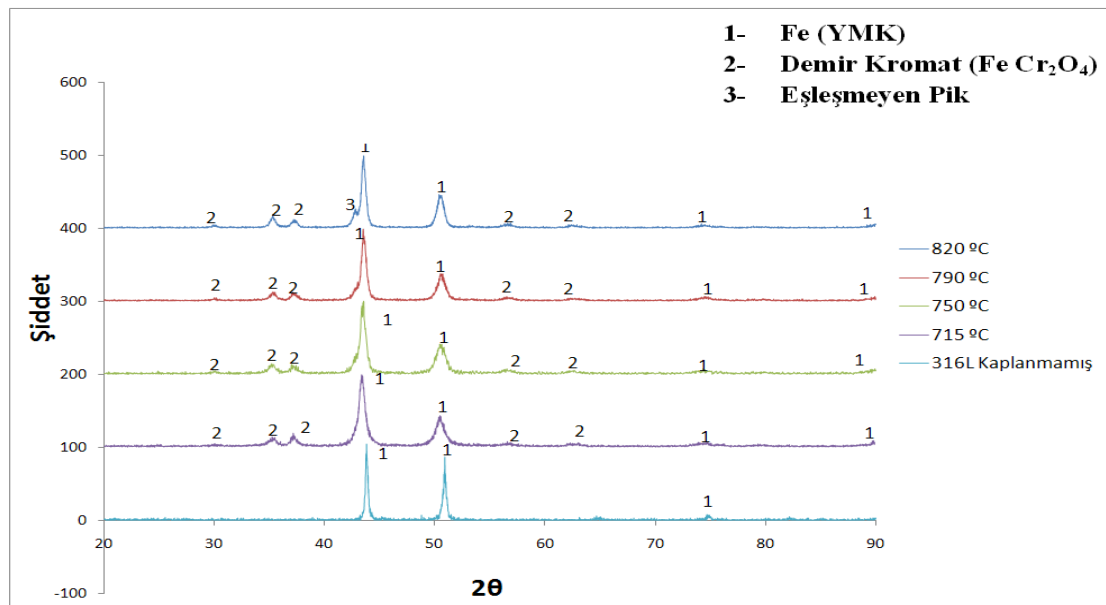


Şekil 8.3 Ağırlıkça %10 Ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.4’de ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle karbürlenen numunelerin X-ışınları kırınım sonuçları gösterilmiştir. 5 ve 10 dakika sürelerde olduğu gibi 30 dakika sürelerde farklı sıcaklıklara maruz kalmış numunelerde Fe (YMK) , FeCr_2O_4 fazları tespit edilmiştir. 820°C’ de işlem görmüş numunede eşleşmeyen pik de mevcuttur.

Elektrolitik plazma yöntemin için hazırlanan çözelti, proses esnasında ve sonrasında devamlı olarak sirkülasyon halindedir. Çıkılan yüksek sıcaklık değerleri

çözeltinin buharlaşmasına neden olup çözelti miktarının azalmasına sebebiyet vermektedir. 10 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamalardan sonra, azalan etanolamin çözeltisiyle yapılması gereken sirkülasyon güçleşmiştir. Bu yüzden 30 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamalarda yeni çözelti hazırlanıp kaplama işlemine tekrardan devam edilmiştir. 10 dakika süren kaplamalarda farklı sıcaklıklarda kaplanan numunelerin tümünde görülen eşleşmeyen pik 30 dakika sürede 820°C sıcaklığında tespit edilmiştir. Çözelti hem kullanıldıkça hem de sıcaklık artışıyla beraber bu eşleşmeyen pike ait şiddet değeri artmaktadır.

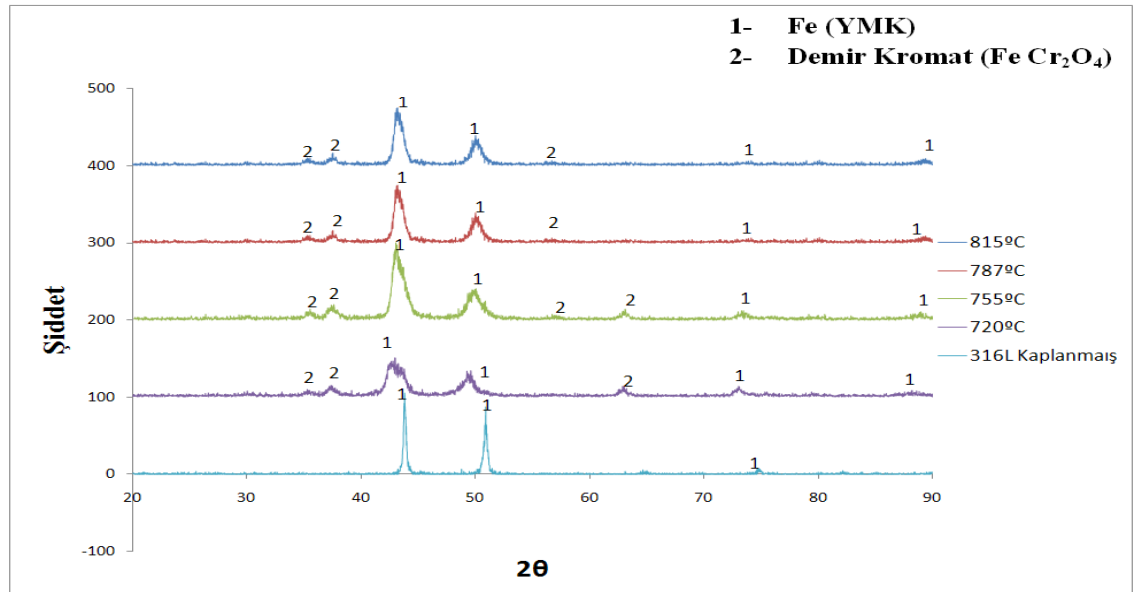


Şekil 8.4 Ağırlıkça %10 Etanolamin içeren çözeltide 715°C, 750°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

%10 ağırlıkça etanolamin içeren çözeltide elektrolitik plazma yöntemi ile kaplanan numunelere ait fazların süre bazında kıyaslanacak olursa, 820°C’de her bir sürede kaplanan numunelerde Fe (YMK), FeCr₂O₄ fazları ve eşleşmeyen pike rastlanılmıştır. Bu sıcaklıkta 10 dakika sürede kaplanan numunede eşleşmeyen pik 5 ve 30 dakikada sürede kaplana numunelere göre daha belirgindir. 10 dakika süredeki kaplamada FeCr₂O₄ fazına ait piklerin şiddet değerleri yüksek olduğu görülmektedir. 715°C’de 10 dakika sürede işlem gören numune diğer sürelerle kıyasla tespit edilen Fe (YMK), FeCr₂O₄ fazlarına ait piklerin şiddetlerinde artışı olduğu görülmüştür. 750°C ve 790°C sıcaklıklarında süre bazında bulunan fazlar benzer davranışı

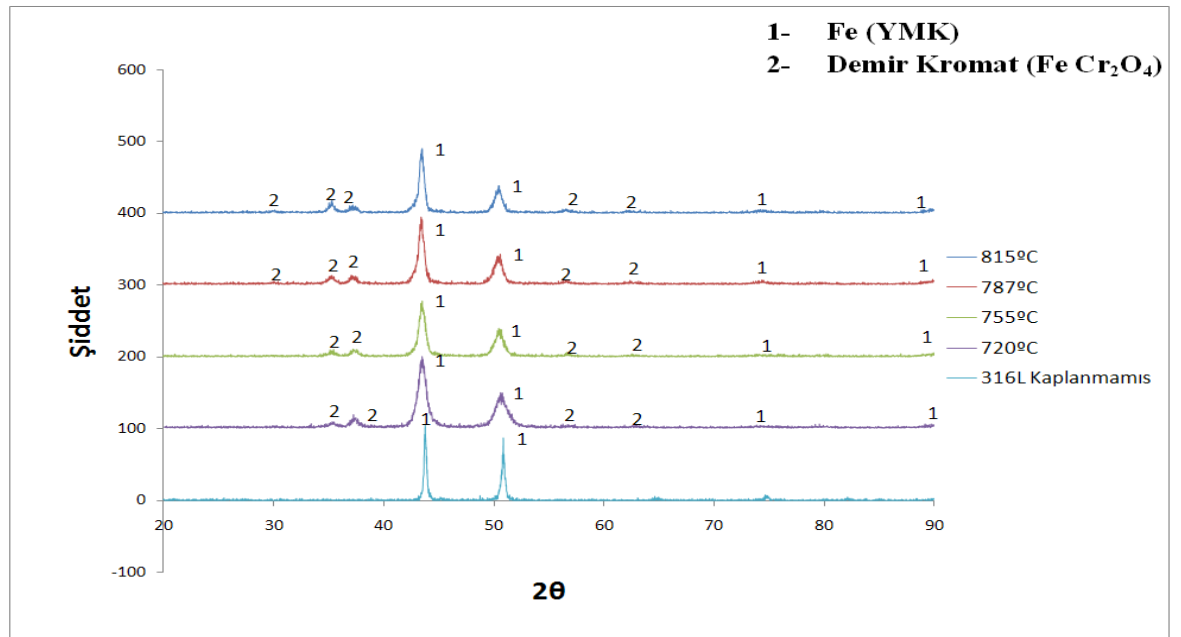
sergilenmiştir. 10 dakika sürede işlem görmüş numuneler de eşleşmeyen pik görülmektedir. Eşleşmeyen pik ve FeCr_2O_4 fazında ki şiddet artışları çözelti kullanımı artıkça çözelti kendi kimyasal kompozisyonunu yavaş yavaş yitirmesi, karbon birikiminden daha çok oksit yapılı bileşiklerin oluşumlarını meydana getirebileceği öngörülmektedir.

Şekil 8.5'te ağırlıkça %20'lik ethanolamin içeren çözeltinin 720°C, 755°C, 787°C, 815°C sıcaklıklarda 5 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. %10'luk ethanolamin çözeltisinde bulunan fazlar ile örtüşmektedir. Tüm sıcaklıklarda kaplanan numunelerde Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazları tespit edilmiştir. 720°C' de işlem görmüş numunede bulunan fazlara diğer sıcaklıkta kaplanan numuneler göre düşük şiddetli piklere sahiptir. %20'lik çözeltide yapılan kaplamalara arasında kaplamanın düşük sıcaklıkta ve kısa sürede gerçekleştirilmesi bu piklerin düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Buna karşı 755°C'de işlem gören numunede FeCr_2O_4 fazında pik sayısında hem de pik şiddetinde artış olduğu görülmüştür. 787°C, 815°C derecelerde gerçekleşen kaplamalar sıcaklık artışıyla beraber tespit edilen fazların şiddetlerinde hafif bir düşüş olduğu görülmektedir.



Şekil 8.5 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

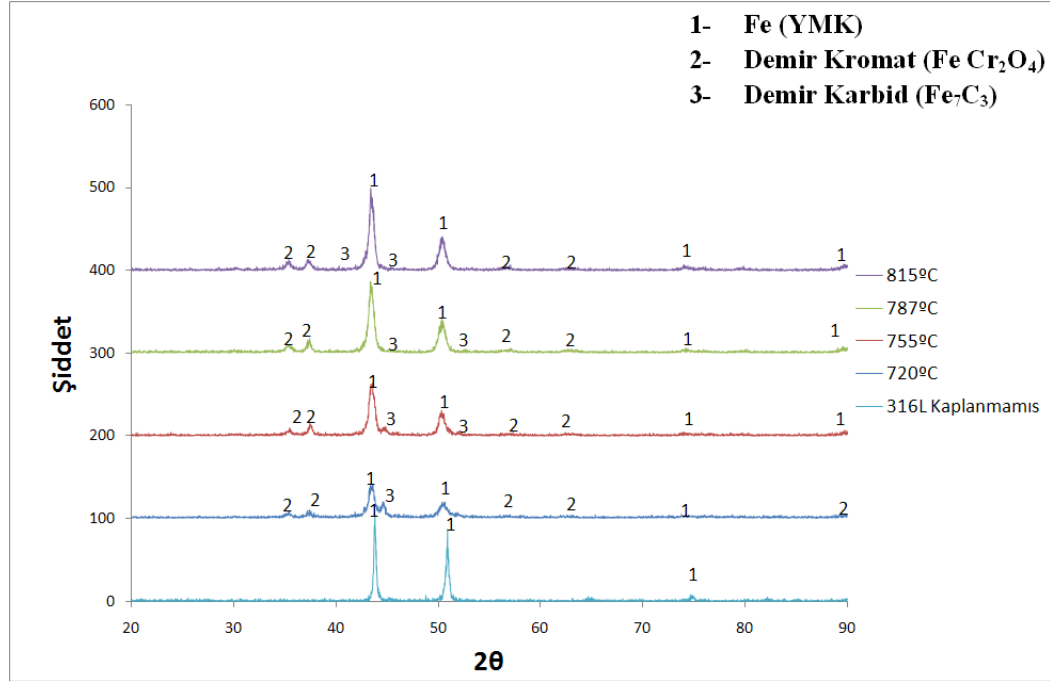
Şekil 8.6’da ağırlıkça %20’lik ethanolamin içeren çözeltinin 720°C, 755°C, 787°C, 815°C sıcaklıklarda 10 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. Yapılan işlemlerin tüm sıcaklıklarında Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazları tespit edilmiştir. Yapılan farklı sıcaklıklardaki kaplamalarda bulunan fazların pik sayıları aynı olduğu görülmektedir. Fakat sıcaklık artışıyla beraber FeCr_2O_4 fazının şiddetlerini artırdığı görülmektedir. Özellikler 815°C’de işlem gören numunede pik şiddetleri belirgin bir şekilde artmıştır.



Şekil 8.6 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.7’de ağırlıkça %20’lik ethanolamin içeren çözeltinin 720°C, 755°C, 787°C, 815°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle elektrolitik plazma ile karbürlenen numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. 30 dakika işlem görmüş numunelerin tümünde Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazları tespit edilmiştir. 720°C ve 755°C sıcaklıklarında kaplanan numunelerde Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlara ait pik değerlerinin şiddetleri düşük olup ayrıca Fe_7C_3 fazına ait oldukça zayıf pikler gözlemlenmiştir. 787°C, 815°C sıcaklıklarda ise Fe_7C_3 fazı gözlemlenmemiştir. Bu sıcaklıklarda Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlara ait piklerin şiddetleri artmıştır. Ayrıca bu sıcaklıklarda Fe_7C_3 fazının görülememesinin nedeni FeCr_2O_4 fazının içinde

bulundurduğu tabakanın kalınlığının artması tane içinde çökelen düşük miktardaki Fe_7C_3 fazı X-ışınları tarafından tespit edilememesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.7 Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltide 720°C, 755°C, 787°C ve 815°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Ağırlıkça %20 Ethanolamin içeren çözeltilerde yapılan kaplamalarda süre olarak bir karşılaştırma yapacak olursak, 720°C’ de işlem görmüş numunelerden 5 ve 10 dakika sürelerde gerçekleştirilmiş kaplamalarda Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlarına rastlanılmıştır. 10 dakika sürede kaplanan numunede bu fazlar oldukça yüksek değerlerde şiddet vermiştir. 30 dakika da kaplanan numunede baskın olan bu fazlara ek olarak Fe_7C_3 fazı tespit edilmiştir. Süre artışıyla beraber tane içinde karbon yayılımının artması sonucunda Fe_7C_3 katı çökeltileri oluşumunun meydana getirdiği gibi miktarlarının da artışı sebebiyet verip X-ışınları kırınım analizinde bulunmasına yol açtığı düşünülmektedir. Bu sürede baskın olan Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlarının şiddetleri oldukça düşüktür. 755°C’ de işlem görmüş numunelerde 5 ve 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamalarda yeniden Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazları tespit edilmiştir. 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamada bu fazlara ek olarak Fe_7C_3 fazına ait piklerde görülür. 787°C ve 815°C sıcaklıklarında 5,10 ve 30 dakika sürelerde

gerçekleşen kaplamalarda oluşan bu baskın fazlar dışında farklı bir faz tespit edilememiştir. Artan süre ile baskın olan fazlara ait pik şiddetlerin ve sayısında belirgin bir değişim olduğu söylenemez

Ethanolamin çözeltileri ile yapılan kaplamalarda X-ışınları analizlerinde Fe (YMK) ve FeCr_2O_4 iki tane ana faza rastlanılmıştır. Fe (YMK) fazı kullandığımız altlık malzemeden gelen fazdır. FeCr_2O_4 fazı ise kaplamam işlemi için çıkılan yüksek sıcaklıklarda hemen sonra yapılan ani soğutma sırasında elektrolitte kalan serbest oksijen iyonlarının yüzeyde ki ostenit matrisinde bulunan krom ve demir elementleri reaksiyona girip tabakada meydana getirdikleri oksitli bir yapıdır. Daha önceki literatür çalışmalarında FeCr_2O_4 fazının elektrolitten kaynaklanabileceği belirtilmiştir ve sıcaklık artışı ile fazın görülme olasılığı arttığını da vurgulamaktadır[41,47].

%10 ve %20 ethanolamin çözeltisinde gerçekleştirilen kaplamaları X-Işınları kırınımı analizi mukayese edecek olursak. Her iki çözeltide gerçekleştirilen kaplamaların sıcaklık değerleri birbirine yakın olup 715°C ile 820°C arasında değişmektedir. Genel olarak baskın fazlar Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlarıdır. Bu fazlar her sıcaklıkta ve sürede her iki çözeltide de görülmektedir. Bu fazlardan oluşan FeCr_2O_4 fazı her iki çözeltide de düşük kaplama sıcaklıklarında (%10'luk çözelti için 715°C , %20'lik çözelti için 720°C) düşük şiddet vermektedir. Kaplama sıcaklıkları artışıyla beraber FeCr_2O_4 fazına ait pik şiddet değerleri artmaktadır. FeCr_2O_4 fazı kaplama sonrası ani soğutma sırasında meydana geldiği düşünürsek eğer artan sıcaklıkla beraber plazma örtüsünün genişlemesi dolayısıyla oksijen serbest iyonlarının artışına sebebiyet verip yapılan ani soğutma ile yüzeyde meydana gelen FeCr_2O_4 fazı tabakadaki oluşma miktarını artırabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak X-ışınları kırınım analizinde yüksek sıcaklıklarda rastlanan FeCr_2O_4 fazına ait pik şiddetlerinin artmasına neden olacaktır. Ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde 10 dakika süresinde ve 30 dakika 820°C sıcaklığında tüm sürelerde gerçekleşen kaplamalarda eşleşmeyen pik tespit edilmiştir. Daha önceden bahsedildiği üzere yapılan sirkülasyondan sonra bu fazın görülme zamanı değiştiği belirtilmektedir. Karbon kaynağı olarak %20'lik çözeltiye göre düşük olan %10'luk ethanolamin çözeltisi kullanıldıkça yapıda karbon birikiminden çok oksitli bileşiklerin oluşturduğu söylenebilir. Konsantrasyonları farklı olan bu çözeltiler işlem sırasında

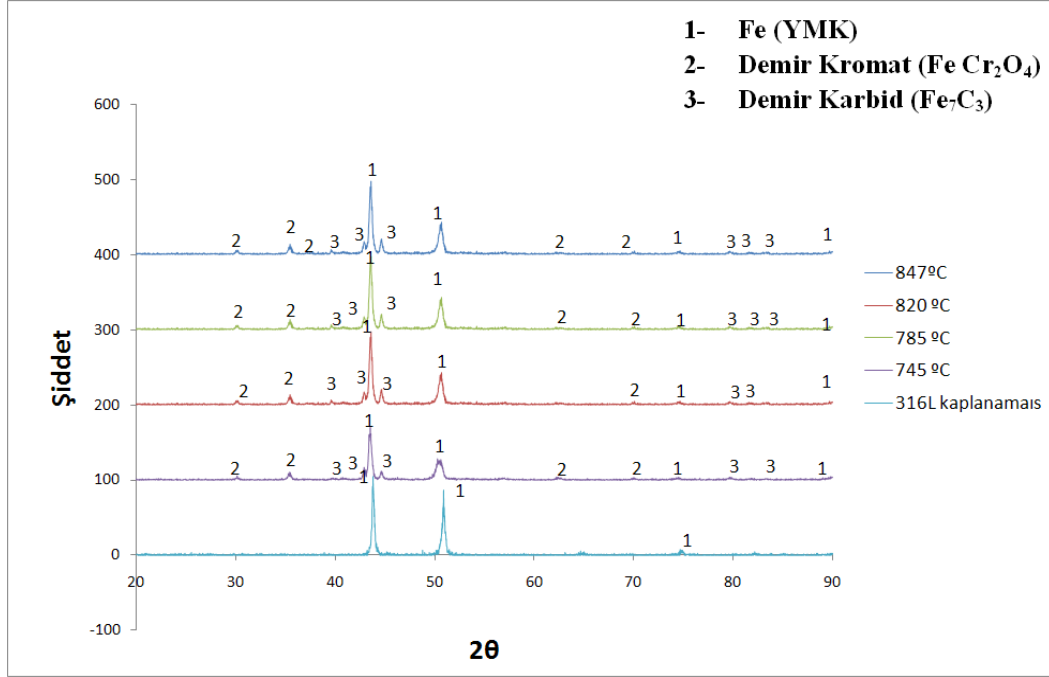
altlık malzemeye farklı oranlarda karbon birikimi gerçekleştirmiştir. %20'lik etanolamin çözeltisinde 720°C ve 755°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerde ise Fe_7C_3 fazına ait düşük ve geniş pikler tespit edilmiştir. Hem konsantrasyon oranı artışı, hem de sürenin artışı Fe_7C_3 fazını ortaya çıkarmış olabilir. Fakat 787°C ve 820°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerde Fe_7C_3 fazına ait pik şiddetleri bulunamamıştır. Kaplama sonrası meydana geldiği düşünülen $FeCr_2O_4$ fazının tabaka içerisinde meydana getirdiği aralık geniş olması bu fazdan ötürü tabakanın hemen altında oluşan Fe_7C_3 fazının X-ışınları kırınım analizi cihazının tespit edilemeyeceği derinlikte olabileceği göz önünde tutulmalıdır.

715 °C-820 °C sıcaklıkların arasında her iki etanolamin çözeltisi ile kaplanan numunelerin X-ışınları kırınım analizinde karbür fazlarına ait pikler görülememiştir. Daha sonradan bahsedeceğimiz sertlik değerlerinde ise $FeCr_2O_4$ fazının bulunduğu yumuşak tabaka, bir hayli kırılğan olmasına rağmen hemen altında ölçülen sertlik değerleri bir hayli yüksek çıkması kaplama sırasında oluşmuş karbür fazlarının varlığından kaynaklanabileceği söylenebilir. Oluşan krom ve demir karbür fazları miktarları tarama yapılan alan içinde % 3'ten küçük olabileceği gibi tabakanın daha derin bölgelerinde oluşması, X-ışınları kırınım analizinde tespit edilememesine neden olabileceği öngörülmektedir.

8.1.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanmış Numunelerin X-İşınları Kırınım Analizi

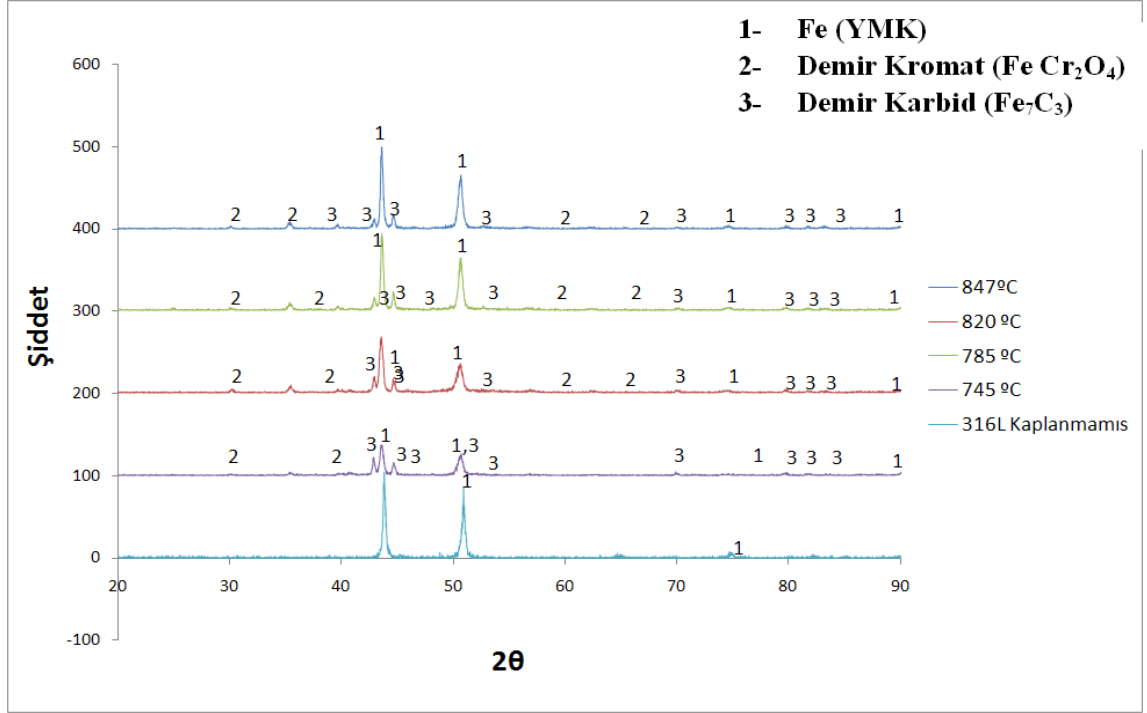
Şekil 8.8'de ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözeltinin 745°C, 785°C, 820°C, 847°C sıcaklıklarda 5 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmektedir. 745°C, 785°C ve 820°C sıcaklıklarında işlem görmüş numunelerin analiz sonucunda Fe (YMK), $FeCr_2O_4$ ve Fe_7C_3 fazları görülmektedir. 745 °C işlem görmüş numunede östenit Fe (YMK), $FeCr_2O_4$ ve Fe_7C_3 fazlarına ait pikler, 785°C ve 820°C sıcaklıklarında işlem görmüş numuneler göre şiddetleri düşüktür. 847°C' de işlem görmüş numunede ise (YMK), $FeCr_2O_4$ ve Fe_7C_3 fazlarına ait pikler rastlanılırken $FeCr_2O_4$ fazına ait pik diğer sıcaklıklarda yapılan kaplamalardan daha şiddetli pike sahip olduğu görülmüştür. Etanolamin çözeltilerinde bahsedildiği üzere artan sıcak plazma örtüsünde

genişletmekte oksijen iyonlarının oranını artırmakta yapılan ani soğutma ile oluşan FeCr_2O_4 fazının tabakadaki aralığını genişletmektedir. Artan sıcaklıkla beraber sadece FeCr_2O_4 fazı değil Fe_7C_3 fazlarına ait pik şiddetleri de artmaktadır. Sıcaklık artışıyla yüzeye difuze olan karbon oranının artması çökelen Fe_7C_3 fazının ostenit matrisindeki oranını da artırmaktadır.



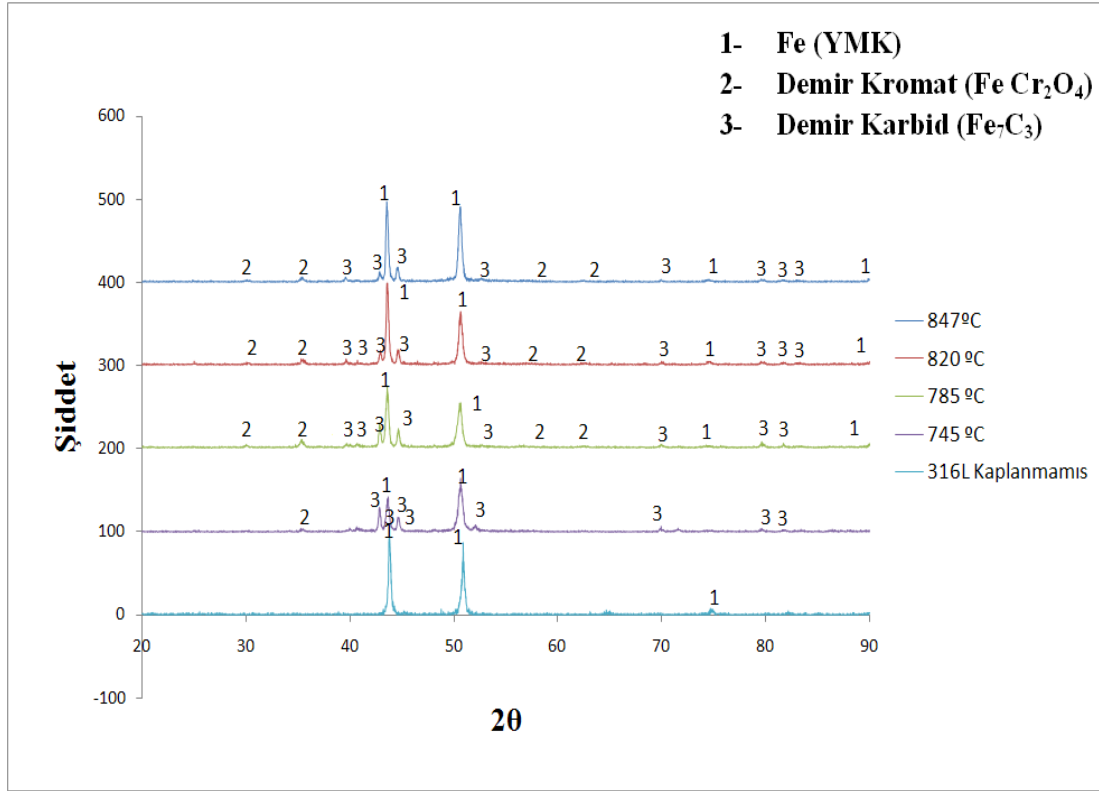
Şekil 8.8 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C, 820°C ve 847°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.9’de ağırlıkça %20’lik gliserin içeren çözeltinin 745°C, 785°C, 820°C, 847°C sıcaklıklarda 10 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmektedir. 745 °C’ de işlem görmüş numunede Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazlarına ait pikler oldukça düşük şiddetli olarak tespit edilmiştir. 785°C, 820°C ve 847°C ‘de Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazlarına ait piklerin şiddetleri sıcaklıkla beraber arttığı görülmüştür. 820°C’ de işlem görmüş numunede ise Fe_7C_3 fazına ait piklerin daha şiddetli olduğu görülmektedir. Çıkkılan yüksek sıcaklıkla beraber ostenit içine difuze olan karbon miktarının artması yapının bir miktar bozulmasına yol açtığından X-ışınları analizinde tespit edilen piklerin kaymasına yol açmıştır. Bu yüzden 745°C’ de işlem gören numunede ki Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazlarına ait piklerin yerleri ile 785°C, 820°C ve 847°C ‘de işlem gören numunelerin pik yerleri çok az sola doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 8.9 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C, 820°C ve 847°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.10'da ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözeltinin 745°C, 785°C, 820°C, 847°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları kırınım analizi sonuçları gösterilmektedir. Bu sıcaklıklarda kaplanan numunelerin hepsinde baskın olarak Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazları tespit edilmiştir. 745°C' de baskın fazlara ait pik değerleri diğer sıcaklıklara göre daha düşük şiddetler içermektedir. 820°C ve 847°C'de Fe (YMK) fazına ait pik değerleri şiddetli bir şekilde artmıştır.

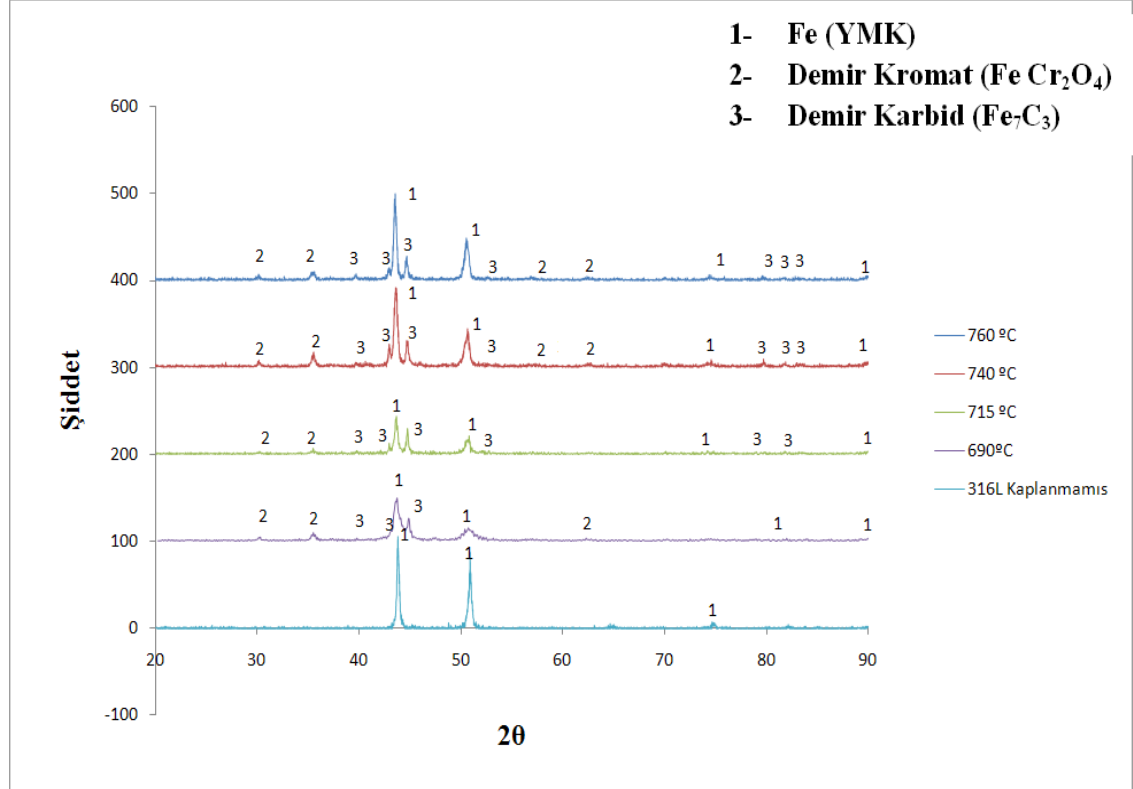


Şekil 8.10 Ağırlıkça %20 Gliserin içeren çözeltide 745°C, 785°C, 820°C ve 847°C sıcaklıklarda 30 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde gerçekleştirilen kaplamaları süre olarak mukayese edecek olursak 745°C sıcaklığında 5 ve 30 dakika sürede gerçekleştirilen kaplamalarda bulunan Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazlarına ait pik şiddetleri 10 dakika sürede gerçekleştirilen kaplamalarda bulunan pik şiddetlerine göre daha yüksek çıkmıştır. 30 dakika süre de ise Fe_7C_3 fazına ait piklerde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Süre ile beraber çökelen Fe_7C_3 fazı miktarı ostenit içinde artmaktadır. %0,8Mo içeren Fe-Cr-C faz diyagramına bakıldığında (bkz Şekil8.1) karbon oranı artmasına bağlı olarak Fe_7C_3 oluşma aralığı artmaktadır.

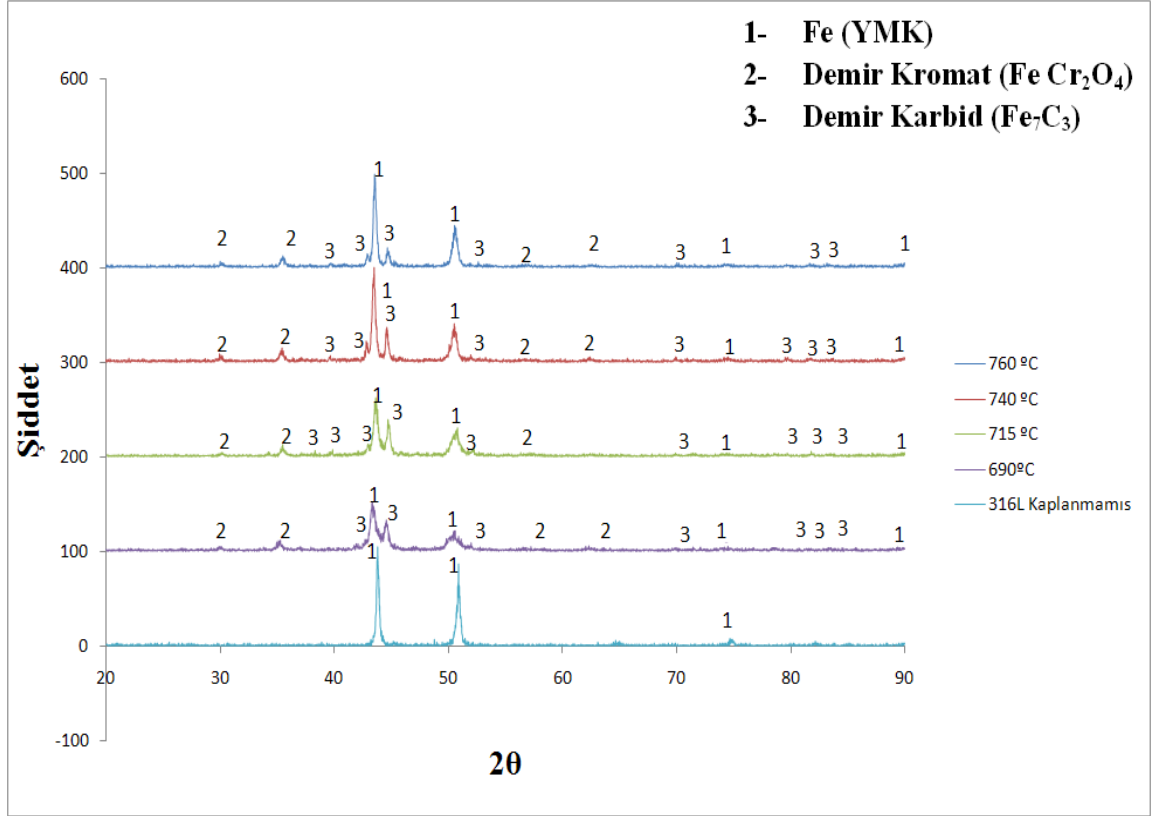
Şekil 8.11’de ağırlıkça %40’lık gliserin içeren çözeltinin 690°C, 715°C, 740°C, 760°C sıcaklıklarda 5 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. 715°C ve 690°C’de işlem görmüş numunelerde bulunan Fe (YMK), FeCr_2O_4 fazları oldukça düşük şiddet değerine sahiptirler. 740°C ve 760°C sıcaklıklarda gerçekleşen kaplamalarda Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazlarına ait piklerin şiddetleri artmış ve belirginleşmiştir. Sıcaklık

artışıyla altlık malzeme karbon yayılımını daha başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğinden matristeki Fe_7C_3 çökeltilerinin miktarları da artmış böylece X-ışınları kırınımı analizindeki pik şiddet değerleri artış göstermektedir.



Şekil 8.11 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 5 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

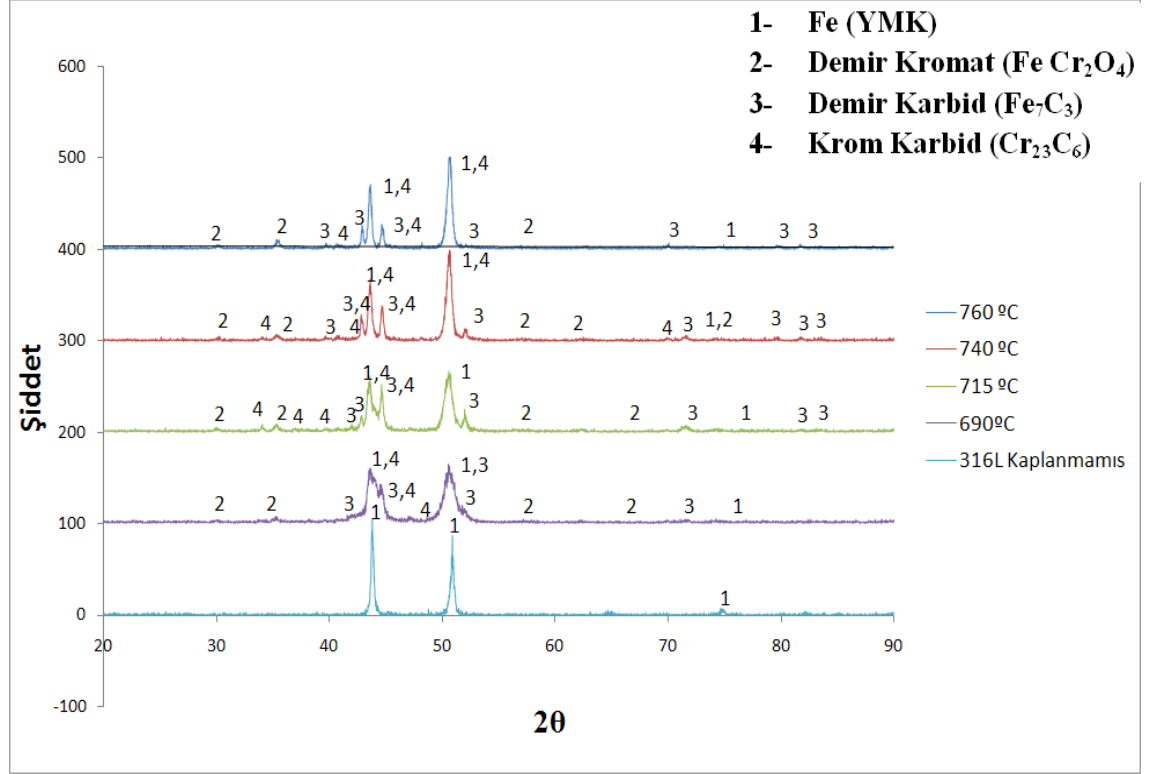
Şekil 8.12' de ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözeltinin 690°C, 715°C, 740°C, 760°C sıcaklıklarda 10 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. Bu sürede işlem görmüş numunelerde saptanan fazlar diğer sürelerde işlem görmüş numunelerde bulunan fazlarla örtüşmektedir. Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazları baskın fazlardır. Diğer kaplamalarda olduğu gibi sıcaklıkla beraber tespit edilen fazların şiddetleri artmaktadır.



Şekil 8.12 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

Şekil 8.13'te ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözeltinin 690°C, 715°C, 740°C, 760°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle elektrolitik plazma ile kaplanan numunelerin X-ışınları sonuçları gösterilmektedir. Bu sürede ve farklı sıcaklıklarda kaplanan tüm numunelerde Fe (YMK), FeCr₂O₄ ve Fe₇C₃ fazları dışında Cr₂₃C₆ fazına ait pikler tespit edilmiştir. 690°C ve 715°C sıcaklıklarında işlem görmüş numunelere ait fazların pik şiddetleri düşükken sıcaklık artışıyla beraber 740°C ve 760°C sıcaklıklarında bulunan Fe (YMK), Fe(Fe,Cr)₂O₄, Fe₇C₃ ve Cr₂₃C₆ fazlarına ait pik şiddetleri artmaktadır. Ağırlıkça%40'lık gliserin içeren çözeltilerin 30 dakika sürelerinde işlem gören numunelerde süre artışına paralel olarak su kaybının yaşanması ve buna bağlı olarak da deney öncesi ve sonrası ölçülen sıcaklık değerlerinde düşüşler görülüp yüzeyde karbon yayılımının değişimine neden olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. İlerde bahsedeceğimiz üzere diğer numunelerde görülmemesine rağmen sadece 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamalarda görülen Cr₂₃C₆ fazının yüzeydeki karbon miktarının sıcaklığın

düşüşünden dolayı azalmasından kaynaklandığı ve Şekil 8.14’de de karbon kütle oranı bakılarak Cr_{23}C_6 fazının görülme aralığını daha düşük karbon oranlarında meydana geldiği görülmektedir.

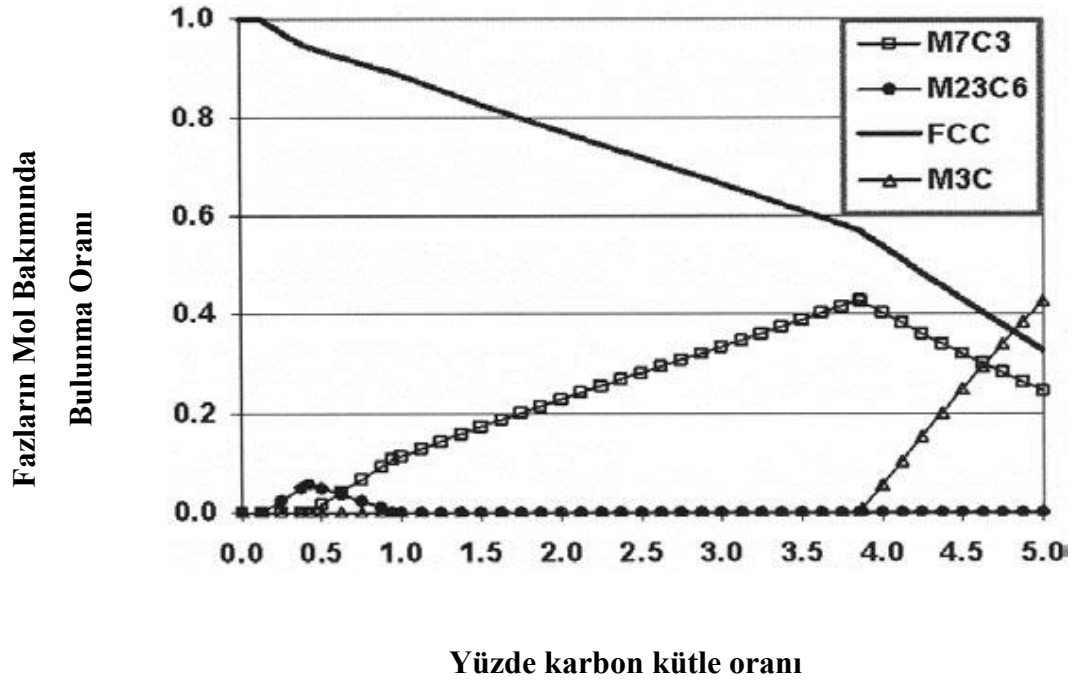


Şekil 8.13 Ağırlıkça %40 Gliserin içeren çözeltide 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarda 10 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları Kırınım Analizi

%40’lık ve %20’lik gliserin çözeltilerinde tüm sıcaklık ve sürelerde ortak fazlar Fe (YMK), FeCr_2O_4 ve Fe_7C_3 fazlarıdır. %40’lık gliserin çözeltisinde 30 dakika sürelerde işlem görmüş numunelerde bu fazlara ek olarak Cr_{23}C_6 fazına rastlanılmıştır. Alaşım malzemelerde yüzeydeki kimyasal reaksiyonları ve karbon yayılımını etkileyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır [50]. İşlem sırasında taşıdıkları karbon potansiyelleri son derece birbirinden farklı olan bu çözeltilerin kaplama sıcaklıkları da birbirlerine benzemez (bkz Tablo 7.3). %20’lik gliserinde kaplama sırasında oluşan sıcaklıklar ~720 - 850°C arasında değişirken %40’lık gliserinde ~690-760°C arasında değişmektedir. Karbon yayılımı %20’lik gliserinde ostenitik paslanmaz çeliğin içine doğru çıkılan yüksek sıcaklıktan dolayı daha başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Zaten en yüksek kaplama kalınlıkları bu çözeltide 847°C’de 30 dakika sürede gerçekleşen numunede yaklaşık ~60µm olarak tespit

edilmiştir. %40'lık gliserin çözeltilerinde yüzeyde daha dar bir alanda karbon yayılımı sergilemiştir.

Şekil 8.14'te daha önce literatür çalışmasında Fe-13Cr-5Co-3Ni-2Mo-0.007C alaşımı içeren çelik üzerindeki çökelen karbür fazlarının görülme aralığını göstermektedir. $M_{23}C_6$ fazının bulunma aralığı, karbon oranı 0,2-1 arasında iken, M_7C_3 fazının bulunma aralığı, karbon oranı 0,4 -3,5 arasındaki değerlerde doğrusal olarak artmaktadır. Karbon oranı 3,5'dan sonra tane içinde ve tane aralarında M_3C çökelmeye başladığı belirtilmektedir [51]. Verilen grafikte çökeltme tiplerinin bulunma aralığı altlık malzemenin içerdiği elementlere bağlı olarak değişebileceği aynı çalışmada belirtilmektedir.



Şekil 8.14 Karbon kütlesel oranına göre çelik içinde fazların dağılımı [51]

Katı eriyik içerisindeki aşırı doymuş karbon miktarı, çökeltme tipini ve sayısını belirler. %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerin X-ışınları kırınım analizinde görülen Fe_7C_3 karbür fazının yüzeydeki karbon oranının yüksek olduğundan dolayı kaplama tabakasında da yer aldığı düşünülmektedir. Literatürde krom karbür çökeltilerinin 500-800°C arasında meydana geldiği belirtilmektedir[2,4]. Tablo 7.2 ve Tablo 7.3 sırasıyla etanolamin ve gliserin içeren çözeltilerin termokupul ile

ölçülen sıcaklık değerlerine bakıldığında bahsedilen sıcaklık değerleri arasında yer aldığı görülmektedir.

Çözelti bazında kıyaslırsak ethanolamin çözeltilerinde gerçekleştirilen kaplamaların hepsinde FeCr_2O_4 fazına ait hem çok sayıda hem de gliserin çözeltilerine göre oldukça şiddetli pik değerleri tespit edilmiştir. Gliserin içeren çözeltilerde gerçekleştirilen kaplamaların hemen hemen hepsinde Fe_7C_3 fazı görülürken buna ek olarak %40'lık gliserin çözeltilerinin 30 dakika sürede işlem gören numunelerinde Cr_{23}C_6 fazına rastlanılmıştır.

Birbirlerinden farklı formülasyon sahip olan ethanolamin [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$] ve gliserin [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] çözeltiler plazma örtüsü sırasında oluşturdıkları iyon miktarları farklı olması, ostenit matrisinde karbonun doymuşluk oranına bağlı olarak oluşan çökelti sayısını ve tipini birbirlerinde farklı oluşumuna sebebiyet vermektedir. Yani gliserin içeren çözeltiler karbon iyonu bakımından zengin iken ethanolamin içeren çözeltilerde azot ve karbon kaynağı olarak kullanılmasına rağmen sadece %20'lik ethanolamin çözeltisinde 30 dakika sürede kaplanan numunelerde Fe_7C_3 fazına ait düşük şiddetli pikler elde edilmiştir ve nitrür içeren fazlar X-ışınları kırınım analizinde görülememiştir. RF-GDOES verilerine bakıldığında da gliserin içeren çözeltilerde karbon şiddetlerinin daha yüksek ve daha derine ulaştığı görülmektedir. (bkz Şekil 8.36-8.39) Sonuç olarak yapılan analizler doğrultusunda gliserin içeren çözeltilerde AISI 316L paslanmaz çeliğe karbon yayılımı başarılı ve yüksek oranda karbon birikimi sağlanırken ethanolamin içeren çözeltilerin gliserin içeren çözeltilere oranla karbon yayılımının daha kısır kaldığı görülmektedir.

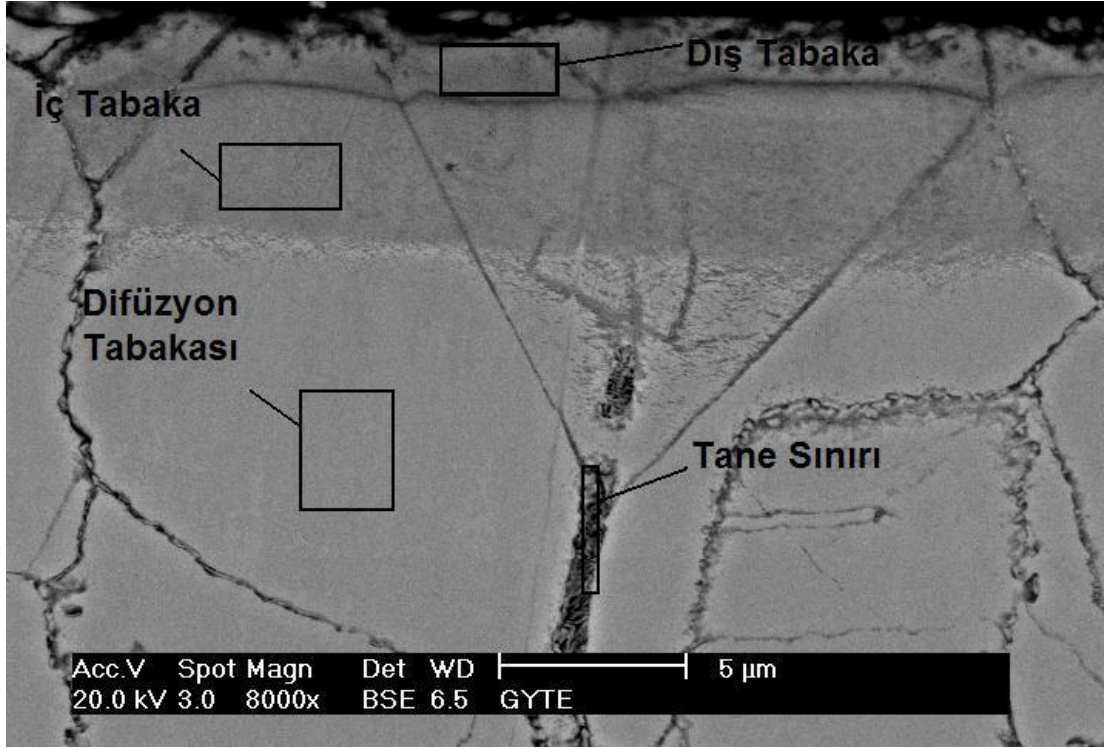
8.2 Mikroyapı İncelemesi

Elektrolitik plazma yöntemi ile AISI 316L ostenitik paslanmaz çeliğe ethanolamin ve gliserin içeren çözeltilerde farklı şartlarda gerçekleşen kaplamaların mikroyapı incelemesi için %10'lık nital çözeltisiyle dağlama yapılmış daha sonra Taramalı Elektron Mikroskop'unda (SEM) “backscatter” modunda farklı büyütmelerde görüntüleri çekilmiştir. Tabakaların kimyasal analizi için SEM'in Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) modunda tabakanın farklı bölgelerinde analizler gerçekleştirilmiştir. EDS analizinde çıkan sonuçları kıyaslamak için bkz Tablo 6.1'de Spektrometre cihazından elde edilen kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu gösterilmektedir. Farklı çözeltilerde yapılan kaplamalarda işlem sırasında aynı voltaj değerleri uygulanmasına rağmen ölçülen farklı sıcaklıklar, kaplama tabakasının kalınlığında ve altlık malzemenin mikroyapısında farklı değişiklikler meydana getirebileceği görülmüştür.

8.2.1 Ethanolamin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Mikroyapı İncelemesi

Şekil 8.15'te ağırlıkça %10'luk ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM'de 8000x büyütmedeki görüntüsü gösterilmektedir. Kaplama, çift görünümlü tabakadan ve difüzyon tabakasından meydana gelmiştir. İki tabakadan yüzeye yakın olan tabaka dış tabaka hemen altındaki tabaka ise iç tabaka olarak adlandırılmıştır. Her bir tabakada elementlerin oranları birbirinden farklı olup Şekil 8.15'te çizilen dörtgenlerden EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Tablo 8.2'de elementlerin ağırlıkça bulunma olasılıklarını gösterilmektedir. Kaplama sonrası oluşan dış tabakada oksijen, karbon ve azotun varlığı tespit edilmiştir. Proses sonucunda yüzeyde karbon ve azot oranlarında bir artış olduğu görülmektedir Özellikle oksijen varlığı oldukça yüksektir. Karbon ve kromun oranları altlık malzemeye göre artış olduğu tespit edilmiştir. Demir elementinin oranında altlık malzemeye göre bir düşüş olduğu görülür. Krom karbon, azot ve oksijenin miktarlarının artması demirin oranın düşmesine neden olmuştur. Diğer elementlerin oranlarında önemli bir değişim görülmemektedir. Oksijen demir ve krom elementlerin oranları diğer

elementlere nazaran yüksek oluşu X-ışınımları kırınım analizinde tespit edilen $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazının bu tabakada yoğun bir şekilde bulunduğu öngörülmektedir. İç tabakada ise büyük ölçüde düşen oksijen oranı ve buna paralel olarak artan karbon ve azot elementlerinin oranları görülmektedir. Karbon ve azottaki bu artış $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazının iç tabakadaki varlığı görülmemesinden dolayı ostenit içinde azotun ve karbonun iç tabakada daha iyi bir birikim gerçekleştirmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Krom oranında düşüş demir oranında ise bir artış olduğu tespit edilmiştir. Krom dış tabakada miktarını artırması iç tabakadan dış tabakaya doğru bir difüzyon gerçekleştirebileceği bu nedenle tabakadaki miktarını küçük bir oranda azaltabileceği öngörülmektedir. Prosesin gerektirdiği gibi altlık malzemeye doğru yayılımın mesafe ile azalmasına bağlı olarak difüzyon tabakasında karbon ve azot oranlarında düşüş görülmektedir. Diğer elementlerin oranlarında kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğim kimyasal kompozisyonuna göre fazla bir değişim olmadığı gözlemlenmemiştir. Tane sınırından alınan bir diğer EDS analizinin sonucunda ise nikel oranının düşük oluşu krom, karbon molibden ve demir oranının yüksek oluşu ilerde de bahsedeceğimiz sigma fazının meydana getirmiş olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir görüş ise daha önceki çalışmalardan yola çıkılarak[39, 43, 47, 52, 53] karbür çökeltilerin bu bölgelerde daha fazla rastlandığını belirtmekte olup her iki fazın karışık olarak bulunabileceği de öngörülmektedir. Sonuç olarak tane sınırlarında krom karbon ve kromun elementlerin artışı bu bölgelerde karbür çökeltilerin bulunma olasılığını arttırdığını ve nikel elementinden görülen ani düşüşün sigma fazını meydana gelmiş olabileceğine ilişkin düşünceler doğurmaktadır.

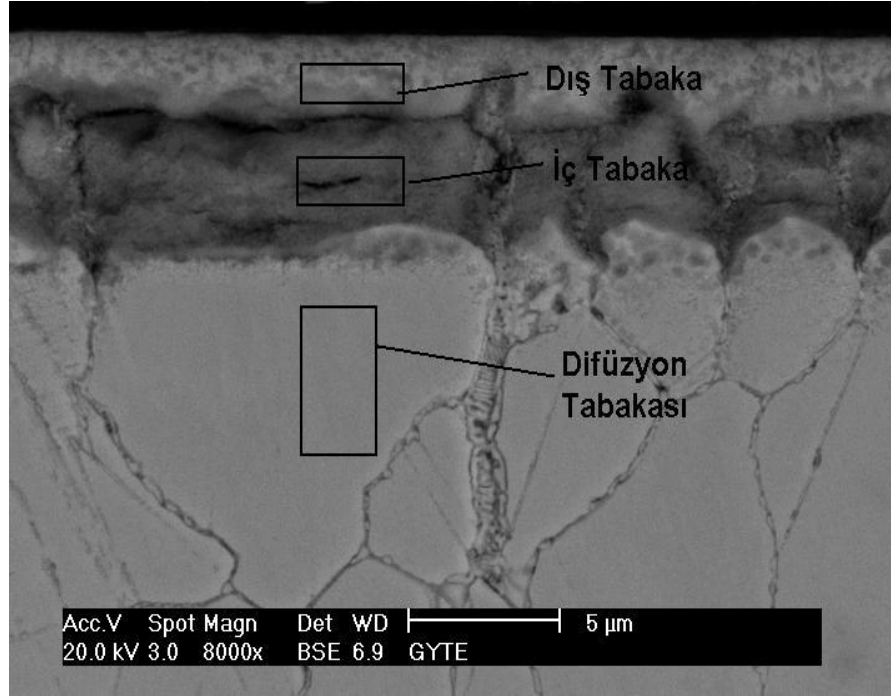


Şekil 8.15 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

Tablo 8.1 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin tabakanın farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca bulunma olasılığı

	Dış Tabaka	İç Tabaka	Difüzyon Tabakası	Tane sınırı
Elem.	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
C K	2,22	5,51	3,89	4,98
N K	3,61	2,34	1,56	1,09
O K	16,65	0,76	0,00	0,00
SiK	1,47	1,05	0,95	1,05
MoL	2,75	2,34	2,74	3,75
CrK	20,01	16,62	17,79	28,59
FeK	41,39	57,87	62,17	53,43
NiK	10,94	10,21	10,54	4,66
Toplam	100	100	100	100

Şekil 8.16'da ağırlıkça %10 Ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamada 8000x büyütmede alınan bir diğer SEM görüntüsünde yukarıdaki 30 dakika gerçekleşen numunede olduğu gibi iki tabakadan meydana geldiği ve altında difüzyon tabakası yer aldığı görülmektedir. Şekil 8.16'da çizilen dörtgenlerden yapılan EDS analizi sonucunda Tablo 8.3'te elementlerin ağırlıkça bulunma olasılıklarını gösterilmektedir. Dış tabakada karbon, azot ve oksijen elementlerinin varlığı tespit edilip oksijen oranı oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Krom oranında muazzam bir artış görülürken demir oranı ise altlık malzemeye göre oldukça düşük seviyede kaldığı gözlemlenmiştir. Karbon, azot oksijen ve kromun yüksek miktarda bulunmaları demir oranını düşürmüştür. Krom ve oksijen oranları yüksek oluşu kaplama sonrasında yapılan ani soğutmadan sonra meydana gelen $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazından kaynaklanacağı düşünülmektedir. Nikel elementinde bir miktar düşüş yaşanmıştır. Karbonun ve azotun yüksek miktardaki varlığından dolayı olduğu sanılmaktadır. Diğer elementlerin oranlarında altlık malzeme kimyasal kompozisyonuna göre fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. İç tabakada ise karbon, azot, oksijen ve krom oranlarını dış tabakaya göre düşüş yaşadığı görülmektedir. Bu elementlerin düşüşleri demir oranını artırmıştır. Hemen altında yer alan difüzyon tabakasında ise oksijen oranı sıfır inmesine karşın karbon oranında ve azot oranında ise düşüş yaşandığını tespit edilmiştir. İçerdiği formulasyon nedeniyle ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) azot miktarının az olması azot difüzyonunu karbon difüzyonuna göre biraz sınırlı kalmasına neden olduğu öngörülmektedir. Ayrıca X-ışınları analizinde ve RF GDOES değerlerinde azotun varlığı görülmezken EDS analizlerinde tabaka içinde azotun yayılımı olduğu saptanmıştır. Krom oranı altlık malzeme seviyesine inerken demir oranı ise kaplanmamış paslanmaz çeliğin oranına çıkmaktadır. Karbon artışıyla nikel elementinin oranında hafif bir düşüş olduğu görülmektedir. Diğer elementlerin oranlarında fazla bir değişim görülmemektedir. Genel olarak ağırlıkça %10'luk ethanolamin çözeltisinde 10 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamalarının iç tabakasında sertlik alınamayışı. X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan eşleşmeyen pikin bir oksitli faza ait olduğu (bkz Şekil 8.2) ve dış ve iç tabakada yapılan EDS analizlerinde oksijenin varlığı bu fazın her iki tabakada da bulunabileceği söylenebilir. 30 dakika sürede sadece 820°C'de işlem gören numunede de görülen bu pik, aynı sürede diğer sıcaklıklarda ölçülen sertlik değerinden daha düşük daha yüksek aşınma oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. (bkz Şekil 8.28, 8.40)



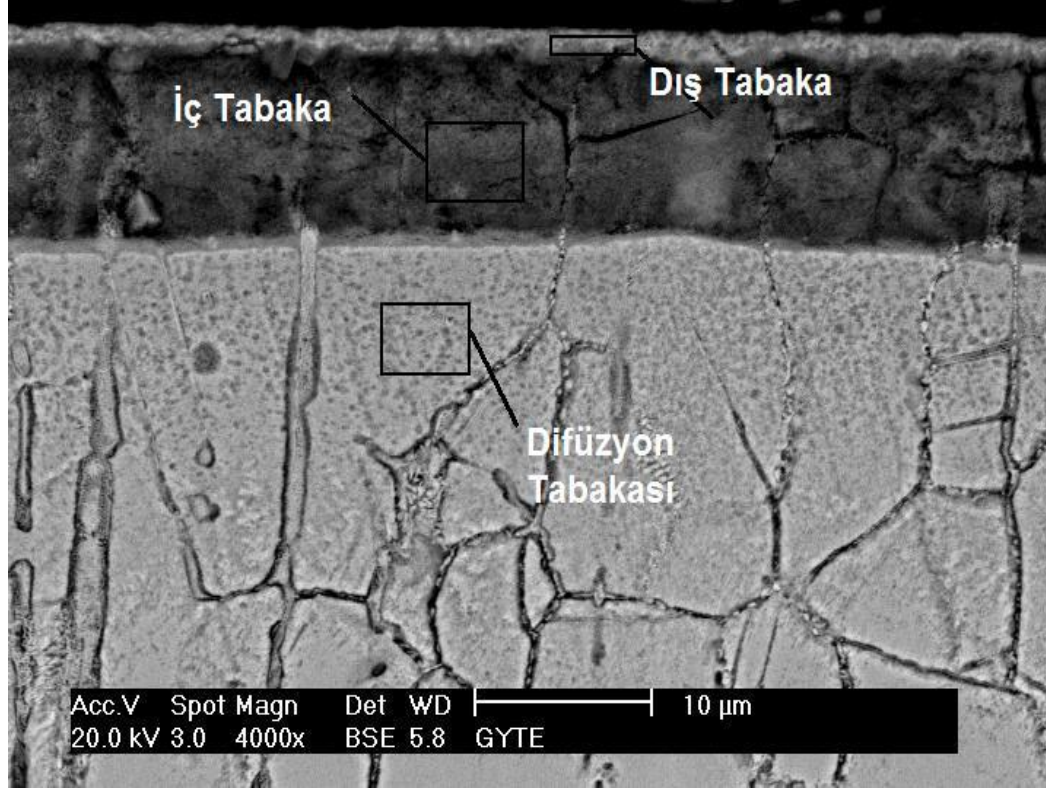
Şekil 8.16 Ağırlıkça %10 Ethanolamin çözeltisinde 750°C sıcaklığında 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamanın SEM görüntüsü

Tablo 8.2 %10 ethanolamin çözeltisinde 710°C sıcaklığında 10 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca elementlerin bulunma olasılığı

	Dış Tabaka	İç Tabaka	Difüzyon Tabakası
Elem.	%Wt.	%Wt.	%Wt.
C K	3,24	2,89	2,19
N K	3,51	2,13	1,38
O K	19,6	11,92	0
Si K	1,23	1,18	1,04
Mo L	2,36	2,72	2,79
CrK	21,34	20,28	17,71
FeK	42,34	50,56	64,61
NiK	9,36	10,21	10,03
Toplam	100	100	100

Şekil 8.17’de ağırlıkça %20’lik ethanolamin çözeltisinde 815°C sıcaklığında 30 dakikada işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM’de 4000x büyütmedeki görüntüsü gösterilmektedir. Genel olarak ağırlıkça %20’lik ethanolamin çözeltisinde gerçekleşen tüm kaplamalar dış, iç ve difüzyon tabakasından meydana gelmiştir. EDS analizleri sonuçlarına Tablo 8.4’te gösterilmektedir. Dış tabakada azot, karbon, oksijen elementlerinin var olduğu görülmektedir. Oksijen elementinin oranı bir hayli yüksek olduğu görülür daha önceden bahsedildiği üzere FeCr_2O_4 fazından kaynaklandığı belirtilmiştir. Demir ise altlık malzemeye göre oldukça düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Diğer elementlerin dış tabakada birikmesi demirin oranını düşürmesine neden olmuştur. %10’luk ethanolamin çözeltilerinde olduğu gibi X-ışınım kırınım analizinde rastlanılan $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ fazının bu tabakada bulunduğu düşünülmektedir. İç tabakaya inildikçe oksijen ve karbon oranları düşerken kromun ve demirin oranları artmaktadır. Difüzyon tabakası ana hatları ile altlık malzemenin kompozisyonuna yakın bir görünüm sergiler ancak karbon oranı oldukça yüksek ve azotun bu tabakada az da olsa görüldüğü analiz sonuçlarında tespit edilmiştir. Nikel elementinde ise bir düşüş görülmektedir. Nikel ile karbon bir birbirlerinin tersi davranışı sergilerler, aynı ortamda nikel fazla ise karbon düşük, karbon fazla ise nikel oranı düşüktür. Ağırlıkça %20’lik ethanolamin çözeltisinde tane sınırları kabarık olduğu görülmektedir. Daha önce literatürde yer alan ethanolamin çözeltisiyle yapılan kaplamada, sıcaklı artışıyla görülen bu kabarmalar sürekli karbür parçacıklarını tane sınırında yer almasından kaynaklandığını belirtmektedir [24]

Literatürde aynı yöntem ile yapılan çalışmada şekil 8.15 de olduğu gibi çift görünümlü tabaka elde edildiği gibi kaplamanın matrisin bir formu olduğunu da vurgulamaktadır [46]. Gene aynı çalışmada çıkılan yüksek sıcaklık mikroyapıda bölgesel gerilmelere neden olup yapının plastik deformasyon geçirmesine sebebiyet verdiğinin belirtmektedir.



Şekil 8.17 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin çözeltisinde 815°C sıcaklığında 30 dakikada işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

Ethanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin en belirgin özelliği kaplama tabakasının yüzeye yakın olan yerlerinde oldukça yüksek yoğunlukta oksijen içermesidir. Kaplama sonrası hemen yapılan hızlı soğutmadan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. [22,47,53] %10'luk çözeltilerin EDS analizlerinde oksijen elementinin dış tabakada %20'lik ethanolamin çözeltisine göre daha yoğun olduğu görülmektedir. X-ışınları kırınımı analizinde her iki çözeltide de görülen $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazının %10'luk ethanolamin çözeltilerinde pik şiddet değerleri oldukça yüksek olduğu görülmektedir. %20'lik çözeltide ise oksijen her iki tabakada yer aldığı görülmektedir. Çıkılan kaplama sıcaklıkları birbirine yakın olmasına rağmen iç tabakada görülen oksijen miktarı krom oranının yüksek olmasıyla açıklanabilir. Krom kaplama sonrası oksijen ile reaksiyona girip iç tabakada $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazının devam etmesine neden olduğu düşünülmektedir. %20'lik çözeltide karbon oranı difüzyon tabakasında oldukça yüksek olmasından dolayı bu bölgeden elde edilen sertlik değerleri %10'luk çözeltide ki difüzyon tabakasından alınan sertlik değerlerine göre yüksek çıkmıştır.

Tablo 8.3 %20 etanolamin çözeltisinde 815°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca elementlerin bulunma olasılığı

	Dış Tabaka	İç Tabaka	Difüzyon Tabakası
Elem.	Wt%	Wt%	Wt%
C K	2,79	1,46	7,42
N K	1,69	2,10	1,31
O K	13,63	5,79	0,00
SiK	1,12	0,66	1,00
MoL	2,83	2,78	2,64
CrK	19,49	20,05	17,46
FeK	45,23	51,92	58,76
NiK	9,24	9,36	8,12
Total	100	100	100

Mikroyapı unsurun biriside tabaka kalınlıklarıdır. Tabakanın kalınlığı karbürleme zamanına, karbürlenecek malzemenin kimyasal kompozisyonuna, proses sıcaklığına ve prosesin gaz, sıvı veya kutu ortamda yapılmasına bağlı olarak değişmektedir [19]. Ağırlıkça %10'luk etanolamin içeren çözelti ortamında işlem görmüş numunelerin oluşan tabakaların proses zamanına bağlı olarak kalınlık değerleri Tablo 8.5'de Ağırlıkça %20' lik etanolamin içeren çözelti ortamında işlem görmüş numunelerin oluşan tabakaların proses zamanına bağlı olarak kalınlık değerleri Tablo 8.6'da verilmiştir. Her iki çözeltide de aynı sürede işlem gören numunelerin kaplama kalınlıkları sıcaklık artışıyla beraber artmaktadır. Kaplama tabakası ölçümleri, dış ve iç tabakalar içine alacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tablolarda gösterilen tabaka kalınlıkları her bir tabakayı içine alıp toplam kalınlıklarının ortalamasını göstermektedir.

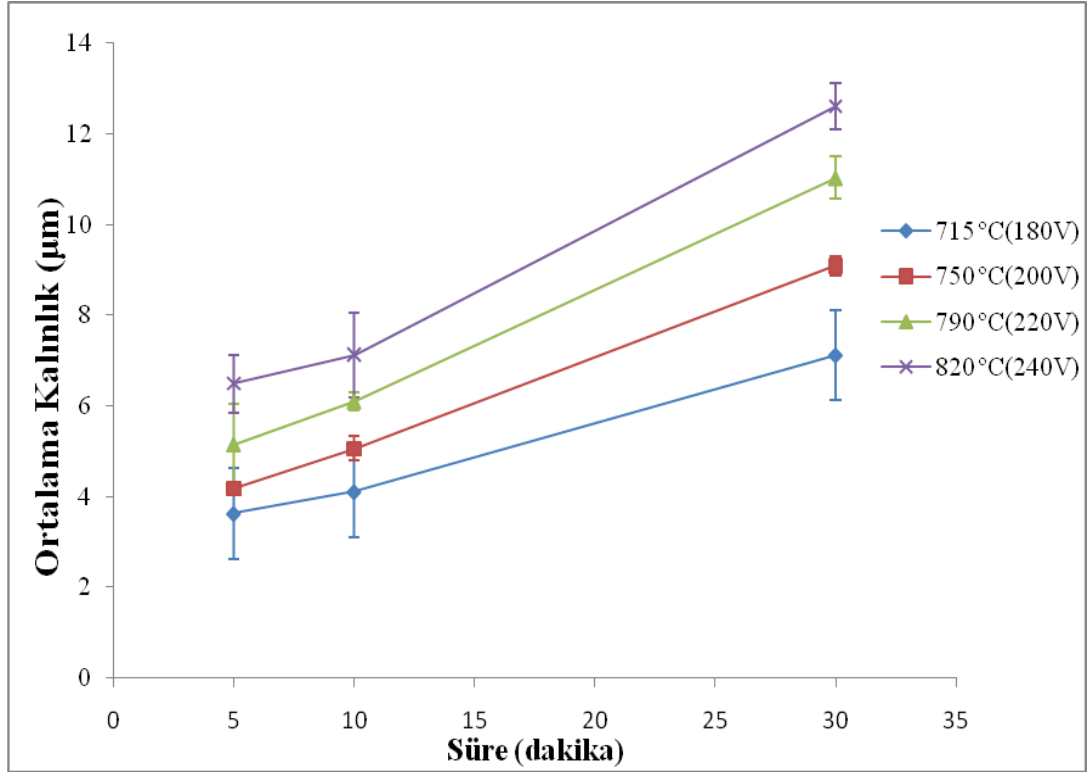
Tablo 8.4 Ağırlıkça %10'luk ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
715 °C	3.63 μm	4.11 μm	7.12 μm
750 °C	4.18 μm	5.06 μm	9.09 μm
790 °C	5.14 μm	6.09 μm	11.03 μm
820 °C	6.49 μm	7.13 μm	12.61 μm

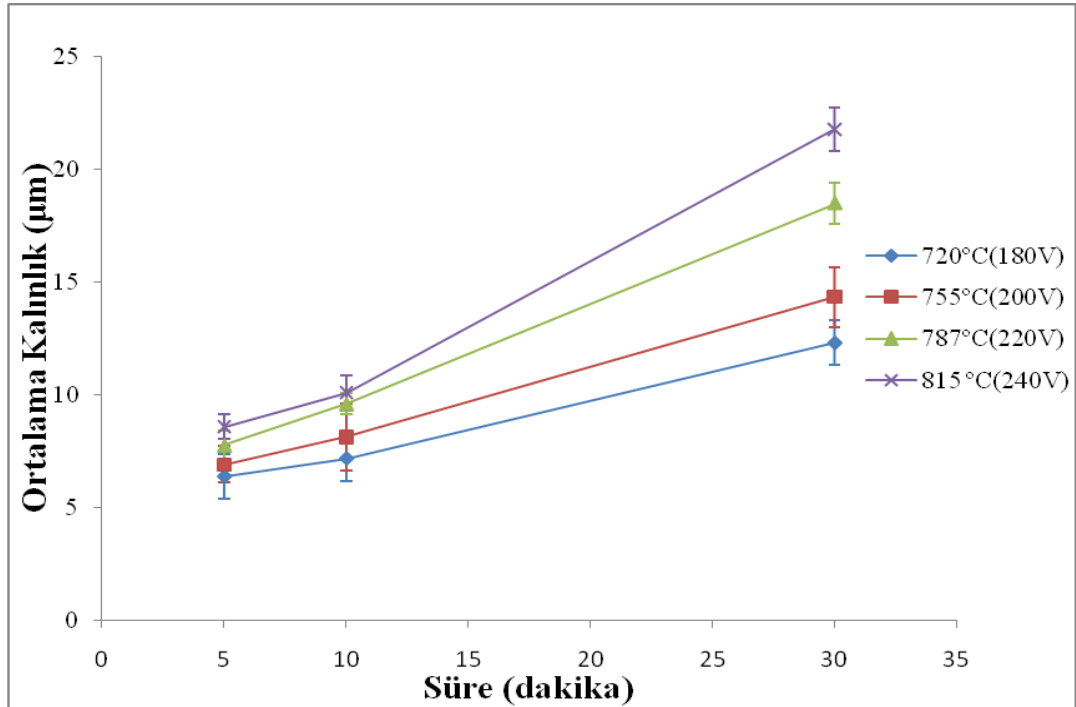
Tablo 8.5 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
720°C	6.37 μm	7.17 μm	12.3 μm
755°C	6.91 μm	8.13 μm	14.34 μm
787°C	7.76 μm	9.59 μm	18.48 μm
815 °C	8.58 μm	10.09 μm	21.78 μm

Şekil 8.18'te ve Şekil 8.19'da sırasıyla ağırlıkça %10'luk ve %20'lik ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan tabaka kalınlıklarını süre ile değişimini gösterilmektedir. %10'luk ethanolaminde çözeltisinde en yüksek kaplama kalınlığı 820°C 30 dakika işlem görmüş numunede ~12,61 μm 'dur. En düşük kaplama kalınlığı ise 715°C'de 5 dakika süre işlem görmüş numunede ~3,63 μm olarak tespit edilmiştir. Ağırlıkça %20'lik ethanolamin çözeltisinde ise en yüksek kaplama kalınlığı 815°C 30 dakika işlem görmüş numunede ~21,78 μm , en düşük kaplama kalınlığı ise 720°C'de 5 dakika süre işlem görmüş numunede ~6,37 μm olarak saptanmıştır.



Şekil 8.18 Ağırlıkça %10'luk ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi



Şekil 8.19 Ağırlıkça %20'lik ethanolamin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi

Genel olarak kaplama kalınlıkları iki çözeltide de süre ve sıcaklık artışıyla beraber arttığı tespit edilmiştir. Hem %10'luk ethanolamin çözeltisi olsun hem %20'lik ethanolamin çözeltisi olsun her iki çözeltide gerçekleşen kaplamaların en yüksek kaplama kalınlıkları, en uzun süre ve en yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kaplamalarda ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da yayılımının sıcaklık ve süre artışıyla beraber ostenit matrisinin içine doğru arttığını teyit etmektedir.

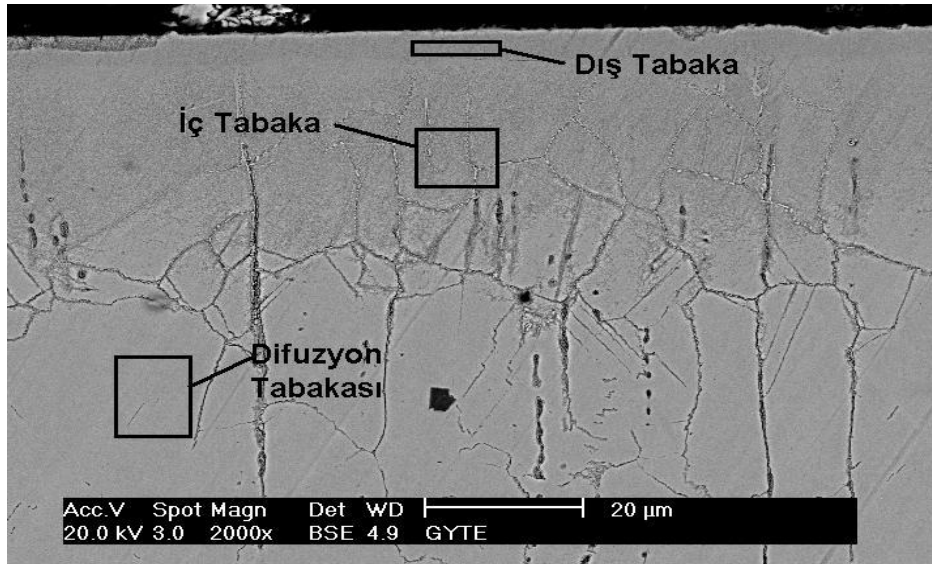
Aynı sıcaklıkta yapılan kaplamalar süre olarak kıyaslarsak, süre artışlarıyla kaplama kalınlıklarının değerleri de hızlı bir şekilde artmaktadır. Süre artışı karbon ve azot yayılımının yüzeyden altlık malzemeye doğru izin verip ostenit matrisinde daha derinlerde azot ve karbon varlığının bulunmasına yol açmıştır.

Birbirlerine yakın sıcaklıklarda, konsantrasyonları farklı olan ethanolamin çözeltileri mukayese edildiğinde kaplama kalınlıkları %20'lik ethanolamin içeren çözeltiler %10'luk ethanolamin içeren çözeltilere nispeten tabaka kalınlıklarına bakılarak altlık malzemeye daha iyi bir yayılım yaptığını söylenebilir. İşlem sırasında oluşan plazma örtüsünün kimyasal kompozisyonundaki karbon ve azot oranının artması, yayılımının AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinden içine doğru daha derin bir bölgeye inmesine neden olduğu düşünülmektedir. Daha önceki çalışmalarda da konsantrasyon oranı artışıyla kaplama kalınlıklarının arttığı savunulmuştur [54,55].

8.2.2 Gliserin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Mikroyapı İncelemesi

Şekil 8.20'te ağırlıkça %40'lık gliserin çözeltisinde 30 dakikada 760°C 'de kaplanan numunenin 2000x büyütmede SEM görüntüsü görülmektedir. Tabaka görünümü 2 şekilde olduğu; dış, iç ve bir de difüzyon tabakası yer aldığı tespit edilmiştir. Dörtgenlerden yapılan EDS analizi sonuçları Tablo 8.7'de elementlerin ağırlıkça bulunma olasılıklarını göstermektedir. Dış tabaka altlık malzemeye göre oldukça yoğun karbon oranı mevcuttur. Tespit edilen yüksek orandaki karbon bu tabakada X-ışınları kırınımı analizinde tespit edilen Fe_7C_3 fazının ihtiva ettiği düşünülmektedir. Ayrıca hafif derecede oksijen varlığı tespit edilmiştir. Nikel oranında ise kaplanmamış altlık malzemeye göre bir düşüş olduğu görülmektedir.

Nedeni ise karbonun dış tabakada yoğun olmasından kaynaklanmaktadır. Krom elementi ise altlık malzemeye göre düşük oranda kalmıştır. %40'lık gliserinlerin 30 dakika sürede işlem gören numunelerin X-ışınları kırınım analizinde şiddetleri düşük olarak bulunan Cr_{23}C_6 fazının çökmesi ile tane sınırlarında krom oranını azaltıp bu tabakada kromun homojen dağılımını engellediğinden kaynaklanmaktadır. Diğer elementlerin oranları aşağı yukarı altlık malzeme kimyasal kompozisyonuna yakındır. İç tabakada ise, oksijen, nikel ve krom oranları dış tabakaya göre artmıştır. Demir oranında ise hafif bir düşüş görülmektedir. Oksijen, nikel ve krom oranları artması demir oranını düşürmüştür. Artan oksijen ve krom oranları göz önüne alınırsa X-ışınımı kırınım analizinde tespit edilen $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazına ait düşük şiddetli pikler bu bölgeden geldiği sanılmaktadır. İleri de bahsedeceğimiz üzere elde edilen yüksek sertliklerin ardından aniden düşen sertlikler bu bölgeden elde edilmiştir. Sertlik düşüşlerinin $\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ fazından kaynaklandığı öngörülmektedir. Difüzyon tabakasında beklenildiği üzere karbon oranında düşüş görülürken, krom nikel ve demir altlık elementlerin oranlarındaki kompozisyonuna doğru ulaştığı tespit edilmiştir. Oksijen elementi ise difüzyon tabakasında mevcut olmadığı görülmektedir. Ayrıca dış tabaka karbon oranı bakımından iç tabakaya göre zengin olması SEM görüntüsünde daha koyu bir renkte gözükmesine neden olduğu düşünülmektedir.

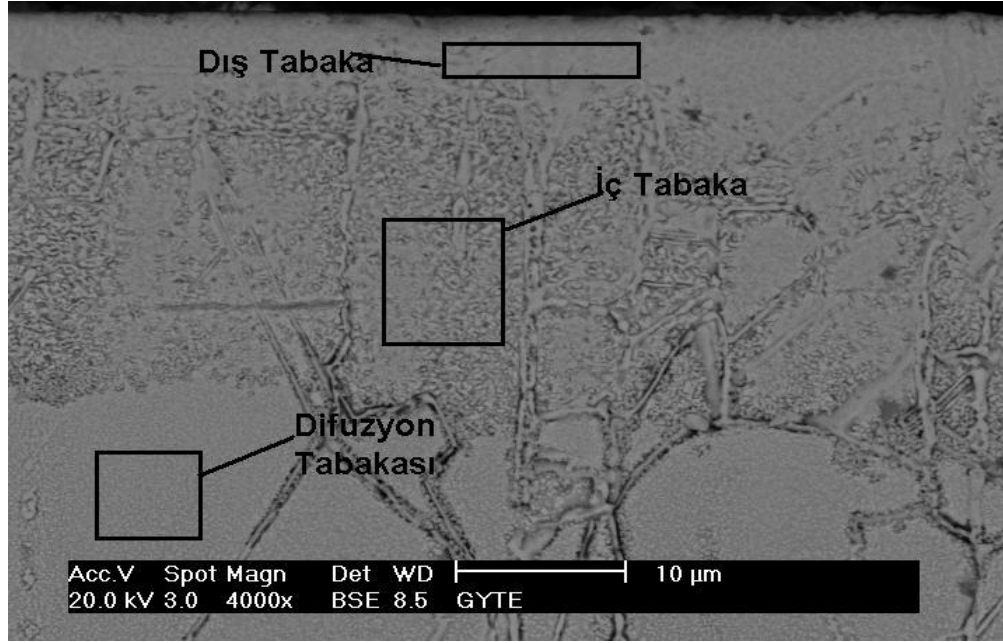


Şekil 8.20 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde 760°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının SEM görüntüsü

Tablo 8.6 %40 gliserin çözeltisinde 760°C sıcaklığında 30 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık oranınca bulunma olasılığı

	Dış Tabaka	İç Tabaka	Difüzyon Tabakası
Elem.	Wt%	Wt%	Wt%
C K	9,81	5,22	1,55
O K	0,27	0,89	0,00
MoL	2,01	2,67	2,40
CrK	16,62	18,20	17,42
FeK	65,06	63,78	65,86
NiK	6,23	9,24	10,77
Total	100	100	100

Şekil 8.21’de ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 847°C sıcaklığında 5 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasını 4000x büyütmede SEM görüntüsü gösterilmektedir. Dörtgenlerden alınan EDS değerleri Tablo 8.8’te elementlerin ağırlıkça bulunma olasılıkları olarak gösterilmektedir. Dış tabakada yüksek karbon oranının tespit edilmiş olup nikel oranı ise altlık malzemeye göre düşük kaldığı görülmektedir. Karbon oranının yüksek oluşu X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan Fe_7C_3 fazının bu tabakada çökeldiği düşünülmektedir. Kromda bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. Diğer elementlerin ağırlıkça yüzde bileşenler altlık malzemenin kimyasal kompozisyonun yakındır. İç tabakada ise demir oranı düşerken oksijen ve krom oranlarının arttığı görülmektedir. Bu elementlerin artışı, %40’lık gliserin çözeltisinde olduğu gibi bu bölgede Fe, Cr_2O_4 fazı olduğu düşünülmektedir. İç tabakadaki görünümün kabarık olmasının sebebi ise oksijenini varlığında kaynaklandığı öngörülmektedir. Ayrıca kabaran diğer bir yapı ise tane sınırlarıdır. Çıkılan yüksek sıcaklıklara bağlı olarak oluşan karbür parçacıklarının tane sınırlarına doğru uzandığını ve bu bölgelerde oranlarını arttırdığını literatürde diğer çalışmada vurgulanmıştır[24]. Difüzyon tabakasına inildiğinde oksijen seviyesi oldukça düşük değerlerde kaldığını ve tabaka görünümünde sadece kabarık tane sınırlarından meydana geldiği görülmektedir. Karbon oranında da önemli bir düşüş olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8.21 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 847°C sıcaklığında 5 dakika sürede işlem görmüş numunenin kaplama tabakasının 4000x büyütmede SEM görüntüsü

Tablo 8.7 %20 gliserin çözeltisinde 847°C sıcaklığında 5 dakika sürede işlem görmüş numunenin farklı bölgelerden alınmış ağırlık ve atom oranınca bulunma olasılığı

	Dış Tabaka	İç Tabaka	Difüzyon Tabakası
Elem.	Wt%	Wt%	Wt%
C K	11,68	8,05	5,07
O K	0,50	1,77	0,0
SiK	1,05	1,02	1,04
MoL	2,71	2,60	2,34
CrK	16,95	18,99	17,96
FeK	63,96	57,96	63,61
NiK	6,43	10,63	11,26
Total	100	100	100

Her iki gliserin çözeltisinde gerçekleşen kaplamalarda mikroyapı karakterizasyonu bakımından incelendiğinde %20 gliserin içeren çözeltide gerçekleşen kaplamaların yüksek sıcaklıklarından dolayı yüzeydeki karbon oranı %40 gliserin içeren çözeltilere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. İleride bahsedeceğimiz üzere sertlik ölçümlerinde elde edilen veriler doğrultusunda %40'lık gliserin içeren çözeltilerin daha sert olduğu tespit edilmiştir. %20'lik gliserin içeren çözeltileri dış tabakada içerdiği oksijen miktarı %40'lık gliserinlere göre fazla oluşu sertlik düşüşlerine neden olabileceği sanılmaktadır. Elementlerin tabakada ki bulunma oranları, tabakadaki artma ve azalma davranışları birbirine benzer davranış sergiler. Her iki çözeltinin görünümü de 3 farklı tabakadan meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözelti ortamında işlem görmüş numunelerin oluşan kaplama tabakasının proses zamanına bağlı olarak kalınlık değerleri Tablo 8.9'da. ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözelti ortamında işlem görmüş numunelerin oluşan kaplama tabakasının proses zamanına bağlı olarak kalınlık değerleri Tablo 8.10'da verilmiştir. Her iki çözeltide aynı sürede işlem gören numunelerin kaplama kalınlıkları sıcaklık artışıyla beraber artmaktadır. Kaplama tabakası ölçümleri, dış ve iç tabakalarını içine alacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

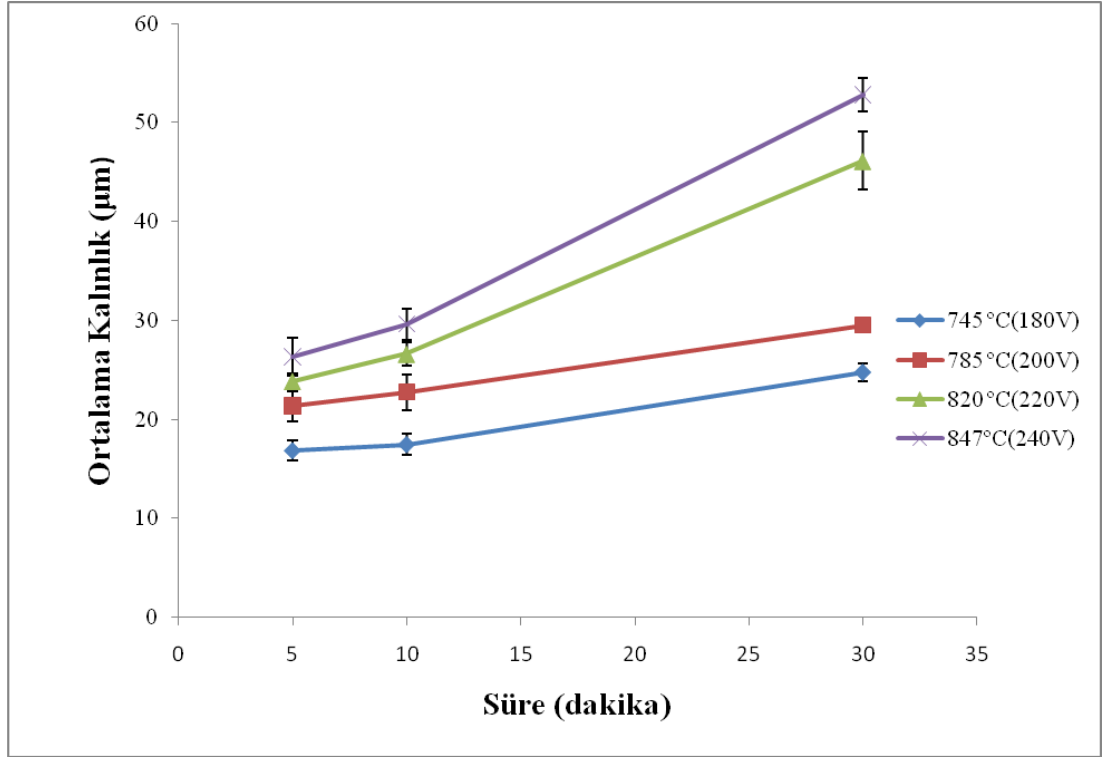
Tablo 8.8 Ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
745 °C	16.86 μm	17.47 μm	24.76 μm
785 °C	21.34 μm	22.76 μm	29.53 μm
820 °C	23.85 μm	26.61 μm	46.12 μm
847°C	26.35 μm	29.63 μm	52.79 μm

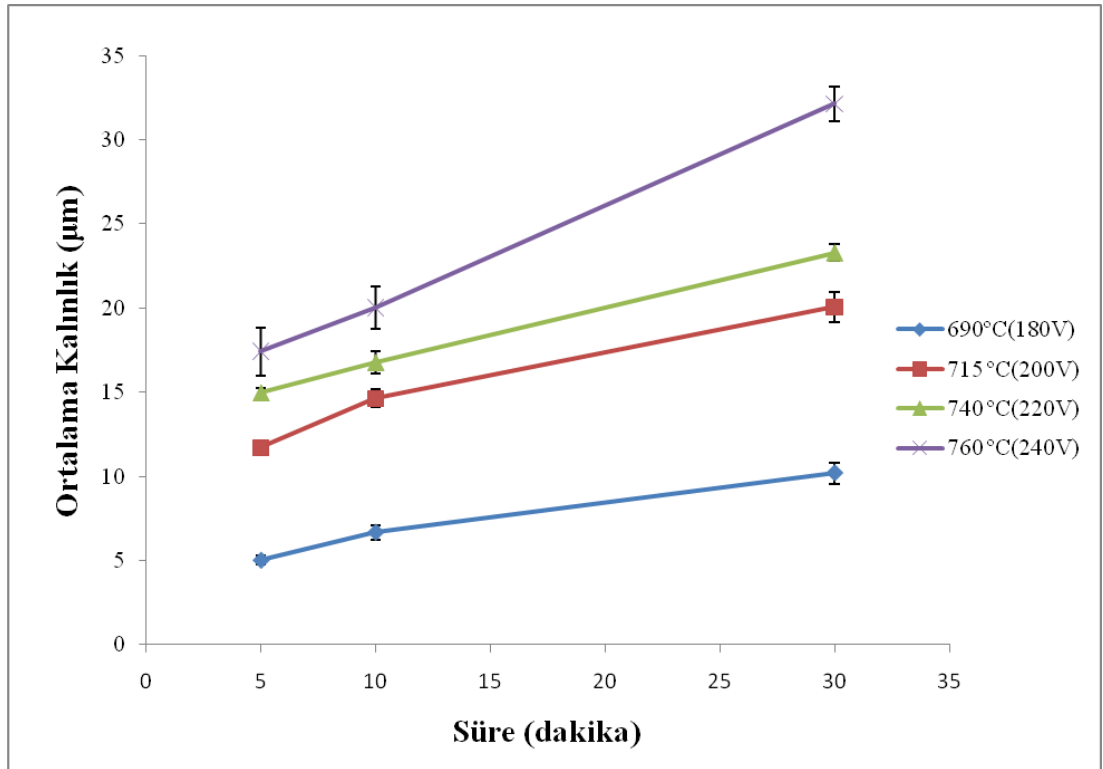
Tablo 8.9 Ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının işlem sürelerine göre ortalama tabaka kalınlıkları

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ		
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika
690°C	5.02 μm	6.68 μm	10.20 μm
715 °C	11.70 μm	14.63 μm	20.06 μm
740 °C	14.99 μm	16.79 μm	23.32 μm
760 °C	17.42 μm	20.03 μm	32.13 μm

Şekil 8.22 ve Şekil 8.23'te sırasıyla ağırlıkça %20'lik, %40'lık gliserin içeren çözelti ortamlarında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan tabakanın ortalama kalınlıklarını süre ile değişimini göstermektedir. Her iki çözeltide farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin kaplama kalınlıkları sıcaklık artışıyla arttığı gibi aynı sıcaklıkta artan süre ile kaplama kalınlıklarında daha belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Gliserin çözeltilerinde gerçekleştirilen kaplamalarda en düşük kaplama kalınlığı ağırlıkça %40'lık çözeltide 690°C'de 5 dakika sürede işlem görmüş numunede 5,02 μm olarak tespit edilmiştir. En yüksek kaplama kalınlığı ağırlıkça %20'lik çözeltide 847°C' de 30 dakika işlem görmüş numunede 52,79 μm olarak gözlemlenmiştir. Bu aynı zamanda hem gliserin hem de ethanolamin içeren çözeltilerde en yüksek kaplama kalınlığıdır



Şekil 8.22 Ağırlıkça %20'lik gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi



Şekil 8.23 Ağırlıkça %40'lık gliserin içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin tabaka kalınlıklarının süre ile değişimi

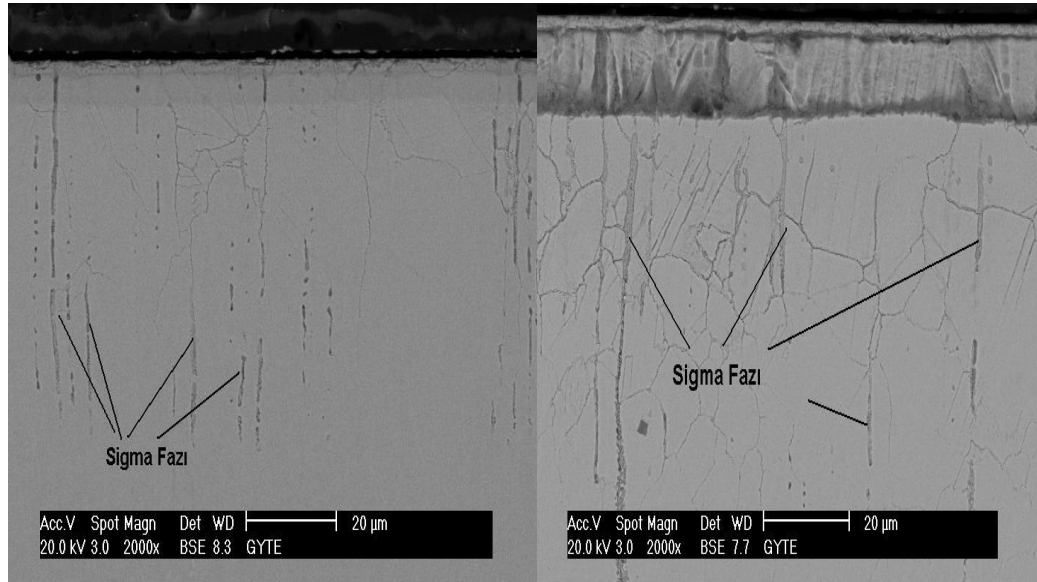
Düşük sıcaklık değerleri, düşük voltaj değerlerinin belirtmektedir. Düşük voltaj değerleri, iyonların aktif yüzeye doğru daha düşük hızlarda veya kinetik enerjilerde hareketine sebep olmaktadır [57]. Dolayısıyla da kaplama kalınlıklarını düşük sıcaklıklarda düşük çıkmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber aktif yüzeye daha çok karbon birikimi sağlayacaktır. Bu da kaplama kalınlığının artışına sebebiyet verecektir.

Konsantrasyonları farklı gliserin çözeltilerini tabaka kalınlıklarını kıyaslayacak olursak ağırlıkça %20 gliserin içeren çözelti, ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltiye göre yüksek tabaka kalınlıklarına sahiptir. %20'lik gliserin içeren çözeltide gerçekleşen kaplamalarda %40'lık gliserin içeren çözeltiye göre daha yüksek sıcaklıklar kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla aktif karbon miktarı daha düşük olmasına rağmen karbon yayılımı %20 gliserin içeren çözeltilerde altlık malzemeye daha iyi bir yayılım göstermesi sıcaklık parametresinin kaplamam kalınlığında baskın etken olduğu söylenebilir.

Gliserin ($C_3H_5(OH)_3$) ve ethanolamin ($H_2N(CH_2)_2OH$) çözeltileri içerdikleri farklı formülasyon nedeniyle altlık malzeme olan ostenitik paslanmaz çeliğe farklı karbon yayınımları sergilemişlerdir. Aynı konsantrasyon olan %20'lik gliserin ve %20'lik ethanolamin çözeltilerinde sırasıyla 815 °C ve 820 °C sıcaklıklarında aynı sürelerde kaplanan numunelerin tabaka kalınlıklarına bakılırsa (bkz tablo 8.9) gliserin içeren çözeltide gerçekleştirilen kaplamaların ostenitik paslanmaz çeliğe karbon yayılımı daha iyi ve daha derine ulaştığı görülmektedir. Bu da elektrolitlerin plazma örtüsünde oluşturacakları aktif karbon iyonlarının, uygulanan voltaj değerleri ile de değiştiği göz önünde tutulursa, gliserin içeren çözeltilerde yapılan kaplamalarda, aynı sıcaklık ve voltaj değerlerinde oluşturduğu aktif karbon iyon sayısı daha fazla olması kaplamaların daha başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 8.24'te ki ethanolamin içeren çözeltilerinin SEM görüntülerinde kaplanan numunelerde bir sarkıt biçiminde dış tabakadan başlayıp altlık malzemeye doğru oluşan farklı formlar meydana geldiği görülmektedir. Kaplama sonrası oluşan bu formların sigma fazı olabileceği düşünülmektedir. Sigma fazı çok sert, kırılgan ve magnetik olmayan bir metaller arası bileşiktir. Bu faz genellikle çeliğin, alaşımın bileşimine göre, 550 ile 1000°C arasında bir sıcaklıkta uzun süre tutulması sonucu

ferritten transformasyon suretiyle meydana gelen bir fazdır. Buna rağmen başlangıçta tamamen ostenitik olan alaşımlarda da görülebilmektedir.[17] . Diğer bir çalışmada değinildiği üzere kaynak sonrası mikroyapı analizlerinde 18Cr-8Ni içeren paslanmaz çelikte de bu fazla karşılaşılması [4] ani soğutmadalar sonra da görülebileceği düşünülebilir. Sigma fazı oldukça nadir ve yavaş görülen bir form olmasına karşın karbür çökeltilerinden sonra oluşumunu oldukça hızlandırdığını yine aynı yayında belirtmektedir. Bu faz aynı zamanda korozyon direncini de düşürdüğü belirtilmektedir. Diğer bir önemli nokta ise paslanmaz çelikler içine stabilize olarak atılan karbür teşkil ettirici Mo ve Ti gibi elementler ferrit oluşumun artırdığı gibi sigma fazının görülme olasılığını da artırdığıdır[4,58]. Çıkılan yüksek sıcaklıklar meydana gelen karbür çökeltileri sonrası ostenit formunda ferritik yapıların meydana geldiğini bu yapılarda sigma fazını oluşturacağı sanılmaktadır.

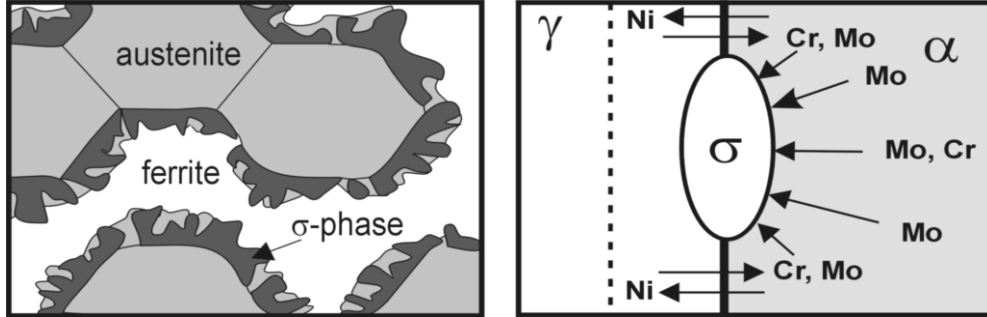


a)b)

Şekil 8.24 a) Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde 750 °C 30 dakika sürede b) Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde 815 °C 30 dakika sürede kaplanan numuneleri SEM görüntüsü

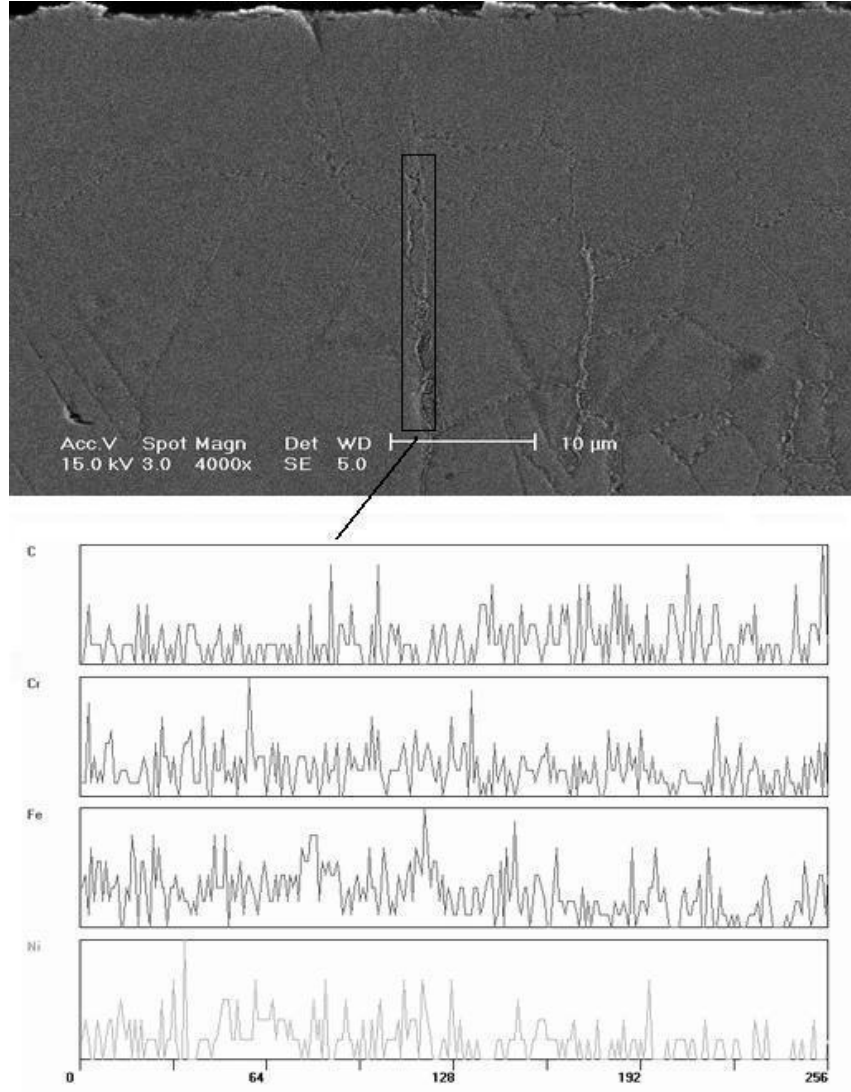
Şekil 8.25’de ostenit formundan ferrit formuna dönüşen bölgelerin sigma fazı olarak adlandırılan faza hangi koşullarda teşekkül ettiğini göstermektedir. Burda dikkat edilecek en önemli nokta Ni elementinin miktarında düşüş gerçekleştirmesi, ostenit formunda tutamasına doğal olarak ferrit formun meydana geldiği bilinmektedir. Tabi ferrit ve ostenit formunun oluşum sırasında arayüzeyde özellikle

Mo elementini ve Cr elementince zengin olduğu bölgelerde sigma olarak adlandırılan faz meydana gelmektedir. Bu fazın formu ayrı bir yapıda değildir kısmen ostenit kısmende ferrit formu içerir [58].



Şekil 8.25 Sigma fazı oluşumu[58]

Şekil 8.26'da %40 gliserin içeren çözeltide 760 °C 30 dakika sürede kaplanan numunenin 4000x büyütmedeki SEM görüntüsü gösterilmektedir. Dörtgenin içindeki formdan alınan çizgisel EDS analizinde sırasıyla C, Cr, Fe ve Ni elementlerin dağılımını göstermektedir. Analiz verileri yukardan aşağı doğru elementlerin ağırlıkça bulunma durumlarını belirtmektedir. Veriler doğrultusunda oluşan form belirginleştikçe (yukardan aşağıya doğru inildikçe) Ni elementinin oranı şiddetli bir düşüş yaşadığı görülürken karbon oranı arttığı görülmektedir. Krom için belirgin bir değişim olduğu söylenemez. Demir ise Ni elementi gibi oranını belli bir miktar düşürmektedir. Ni elementinin oranındaki bu ani düşüşü, bu formun bir sigma fazı olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 8.26 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide 760 °C 30 dakika sürede kaplanan numunenin SEM görüntüsü ve çizgisel EDS analizi sonucu

8.3 Sertlik Ölçümleri

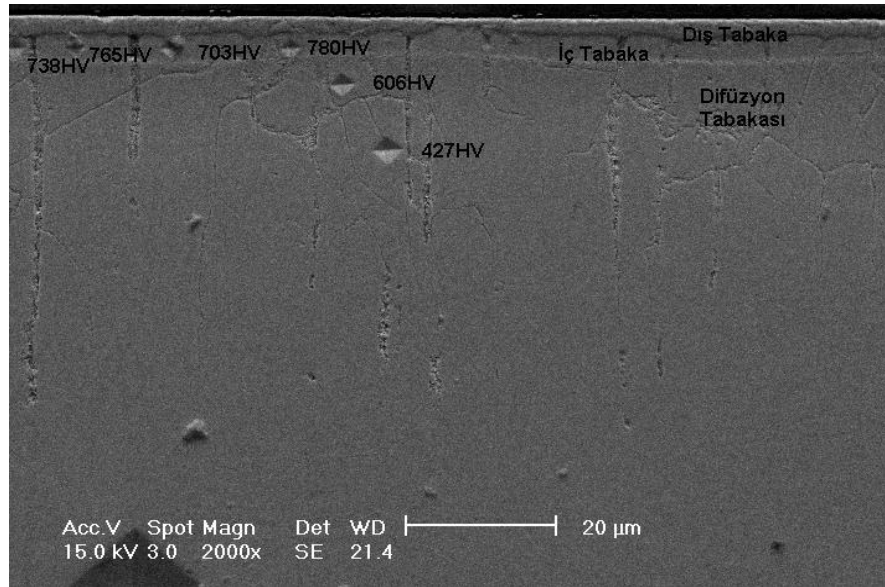
Elektrolitik plazma yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda ethanolamin ve gliserin çözeltilerinde farklı şartlarda gerçekleştirilen kaplamaların tabaka kalınlıklarına (ince veya kalın olması) bağlı olarak yüzeyden altlık malzemeye doğru sertlik ölçümleri 5 veya 10 grf. yük altından gerçekleştirilmiştir.

Ethanolamin ve gliserin çözeltilerinde farklı süre, sıcaklık ve konsantrasyonlarda gerçekleştirilen kaplamalarda altlık malzeme olan AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma direncini artırmak için yüzeyde sertlik artışı meydana getirilmeye çalışılmıştır. Daha önceden yapılan literatür çalışmalarında AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyine elektrolitik plazma yöntemi ile yapılan yüzey modifikasyonlarında yüzeyde sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür [39-43-47]. Yapılan bu çalışmalarda sertlik artışlarının nedeni iki şekilde olduğu düşünülmektedir. İlk durum; kaplama tabakasına yayılan karbon ve azotun yüzeyde miktarlarını artırarak alaşım ile sertlik sağlanması. Diğer durum ise yayılım yapan karbon ve azot elementleri, ostenit matrisinde karbür ve nitrür çökeltileri oluşturup çökeltme sertleştirilmesi ile sertlik sağlanması şeklinde gerçekleştiği ileri sürülmektedir.

8.3.1 Ethanolamin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Sertlik Değerleri

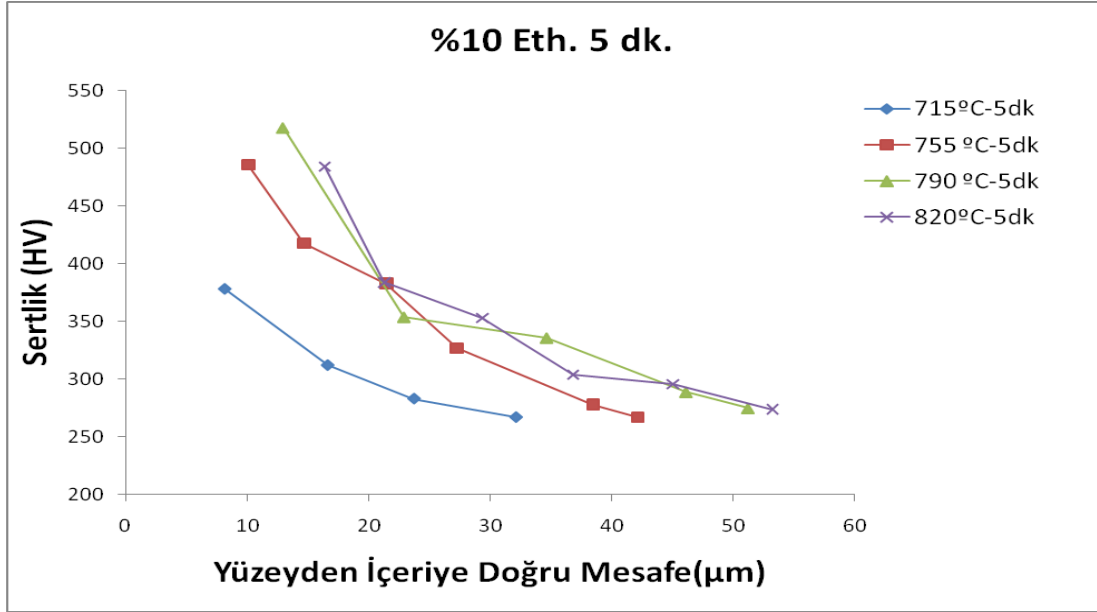
Şekil 8.27’de ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan ostenitik paslanmaz çeliğin taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) arakesitinden 2000x büyütmede alınan görüntüsü gösterilmektedir. 30 dakika sürede kaplanan numuneler kaplama sonucunda iki farklı tabaka oluştuğu SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Tabaka üzerinde yapılan EDS sonuçlarında dış tabakada yoğun olarak oksijen elementinin varlığı görülmüştür (bkz Tablo 8.2). X-ışınları kırınımı analizlerinde %10’luk ethanolamin çözeltilerinde kaplanan numunelerin tümünde rastlanan FeCr_2O_4 fazının (bkz Şekil 8.1-8.3) bu tabakada olabileceği düşünülmektedir. Tespit edilen bu faz kaplamayı oldukça kırılğan yapmıştır. 1gr yük altında dahi tabaka dağılıp sertlik değerleri ölçülememiştir. İç tabakada ise, oksijen varlığını hızlı bir şekilde yitirdiğini EDS analizi sonucunda tespit edilmiştir.(bkz Tablo 8.2) Sertlik ölçümleri 30 dakika sürede kaplanan numunelerde iç tabakadan gerçekleştirilmiştir.

5 ve 10 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamaların tümünde tabakada bulunan oksijenin tabakayı kırılğan yapması sertlik ölçümlerinin tabaka altındaki difüzyon tabakasından alınmasına neden olmuştur. Sertlik değerleri yüzeyden altlık malzemeye doğru karbon ve azot oranlarının azalmasıyla düştüğü görülmüştür. İç tabakadan ve difüze olmuş tabakadan ölçülen sertlik değerleri arasından en yüksek sertlik 755°C sıcaklığında 30 dakika sürede kaplanan numunede 780 HV olarak tespit edilmiştir. En düşük sertlik ise 715°C’de 5 dakika sürede kaplanan numunede 387 HV değerindedir. 715°C’de 5 dakika sürede kaplanan numunede difüzyon tabakası çok dar olup karbon yayılımı diğer sıcaklıklarda ve sürede yapılan kaplamalardan düşük olduğundan sertlik artışları sınırlı kalmıştır. Tabaka altındaki difüzyon tabakasından elde edilen sertlik değerleri kaplanmamış ostenitik paslanmaz çelikten daha yüksektir. Daha önceki yapılan çalışmada ostenitik paslanmaz çeliğin yüzey üzerine elektrolitik plazma gaz yöntemi ile yapılan sementasyon işleminde difüzyon tabakasından tane sınırlarına yakın bölgelerde ince ve dağınık olarak çökelen karbür çökeltileri sertlik artışına neden olabileceği belirtmektedir.[39] 30 dakika sürede kaplanan numunelerde iç tabakadan elde edilen yüksek sertlik değerleri literatürdeki çalışmalarda bahsedilen [39-43-47]. karbür parçacıkları iç tabakada dağınık olarak çökelebileceği ve oldukça az miktarda olmasına karşın sertlik artışlarına neden olacağı düşünülmektedir.

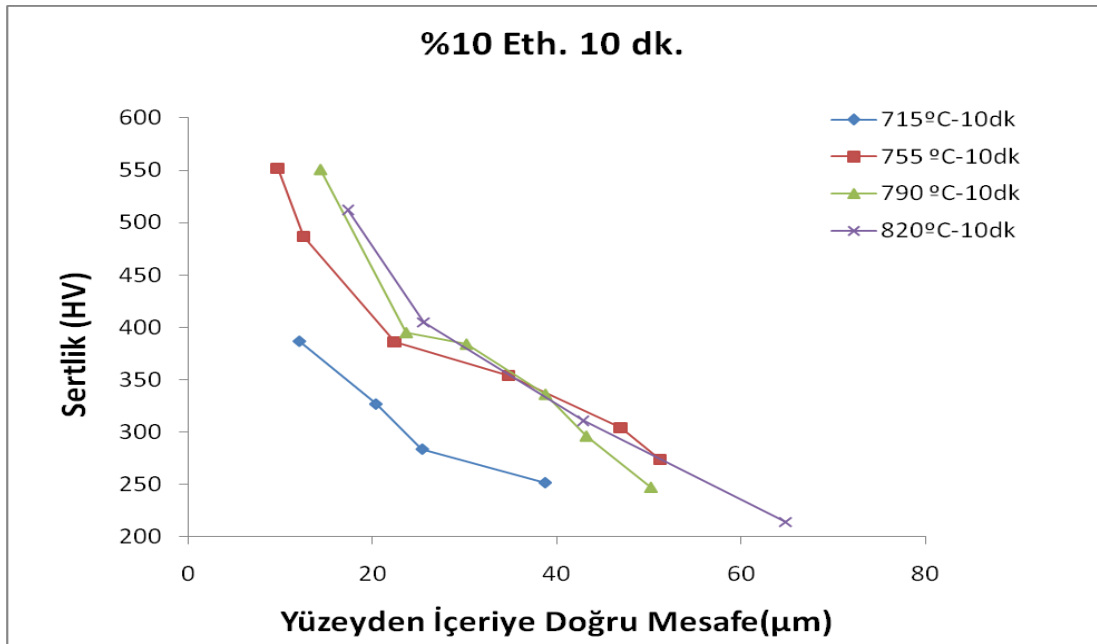


Şekil 8.27 Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 755°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsünde sertlik değişimleri

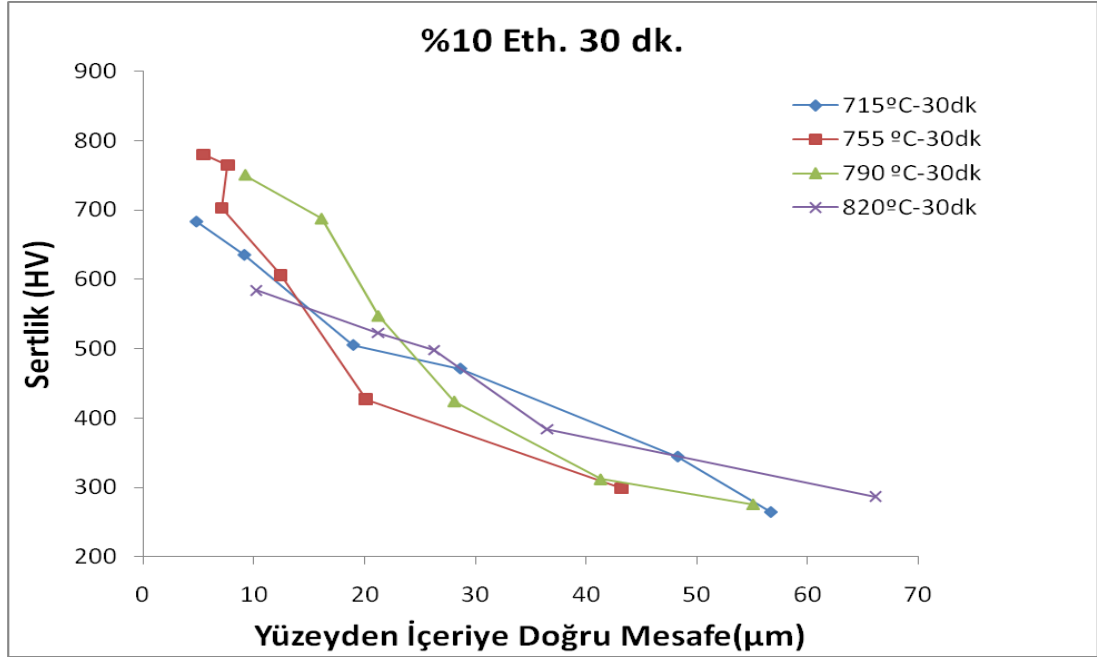
Şekil 8.28’de, ağırlıkça %10 etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeyden altlık malzemeye doğru sertlik değişimini gösteren grafikler verilmiştir. Sertlik değerleri, difüzyon tabakasından altlık malzemeye doğru karbon yayılımı azaldıkça düşmektedir. 5 dakika 715°C’de işlem görmüş olan numunede tespit edilen en yüksek sertlik 387 HV değeri ile farklı konsantrasyonlarda ve şartlarda etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerde ölçülen en yüksek sertlik değeri arasından en düşük sertlik değerine sahip olması, düşük sıcaklık ve kaplama süresi ile ilişkilendirilebilir. Düşük sıcaklık karbon iyonlarının plazma örtüsünde yeterli miktarda aktifleştirmemesine, düşük süre ise karbonun difüzyonuna gereği kadar zaman tanınamasından dolayı sertlik artışının sınırlı kalmasına sebebiyet vermiştir. %10’luk etanolamin çözeltisinde 5 dakika sürede farklı sıcaklıklarda işlem görmüş numunelerin sertlik değerleri birbirine çok yakın olup ~400-500 HV arasında değişmektedir. 10 dakika sürede kaplanan numunelerde 5 dakika sürede kaplanan numuneler yakın bir sertlik değeri sergilemektedir. Bu sürede, 755 °C ve 790 °C sıcaklıklarında sırasıyla 552 HV ve 551 HV en yüksek sertlik değerleri tespit edilmiştir. Sıcaklık artışları az da olsa sertlik artışına neden olmuştur. En yüksek sertlik değerleri bulunan 30 dakika farklı sıcaklıklarda kaplanan numunelerde 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarında tabakadan alınan sertlikleri sırasıyla 683 HV, 780 HV, 734 HV ve 584 HV değerindedir. Bu sürede SEM görüntüsünde bulunan çift görünümlü tabakanın iç tabakasından alınan sertlik değerleri 5 ve 10 dakika sürelerdekine göre daha yüksek bir sertlik davranışı sergilemektedir. İç tabakanın EDS analizi verileri doğrultusunda (bkz Tablo 8.2) karbon ve azot oranları oldukça yüksek değere sahip olması sertlik artışlarının nedenini açıklamaktadır. Fakat 820°C’de işlem gören numunede X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan eşleşmeyen pik (bkz Şekil 8.3) sertlik düşüşüne sebebiyet verdiği görülmüştür. En düşük sertlik değerleri 715°C’de 5 ve 10 dakika sürelerde kaplanan numunelerde ölçülmüştür. En büyük etken diğer kaplanan numunelere göre düşük sıcaklık ve kaplama zamanı olduğu ileri sürülebilir. 30 dakikada gerçekleşen kaplamalarda sertlik değerleri 5 ve 10 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamalara göre daha yüksektir. Süre artışıyla beraber difüzyon tabakasından karbon yayılımı artması ölçülen sertlik değerlerinin artışına neden olabileceği ileri sürülebilir.



(a)



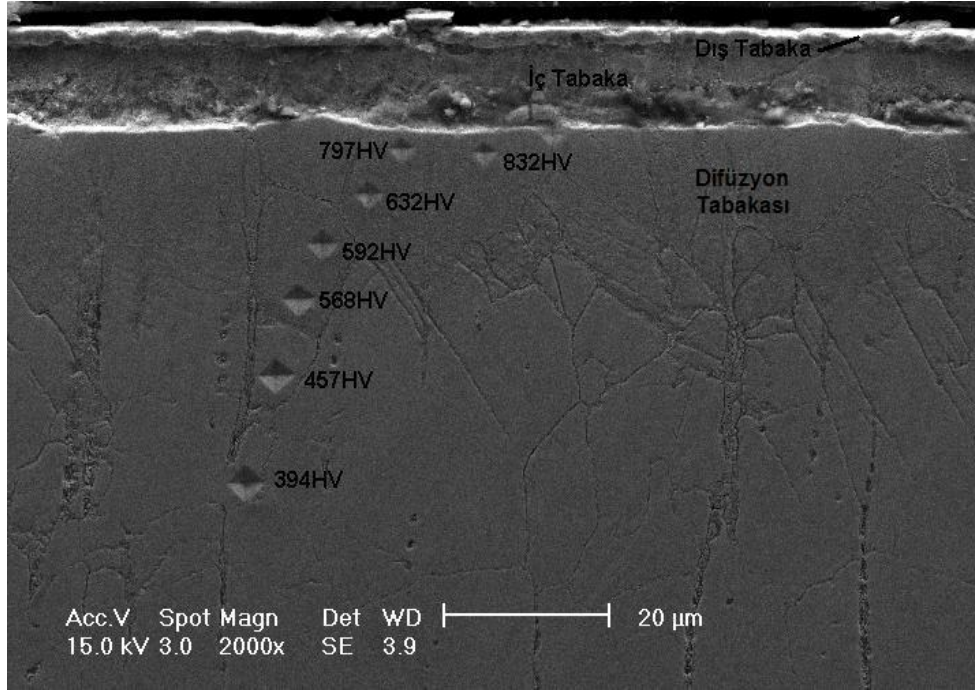
(b)



(c)

Şekil 8.28 Ağırlıkça %10 ethanolamin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 715 °C, 755 °C, 790 °C ve 820 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi

Şekil 8.29’da ağırlıkça %20 ethanolamin çözeltisiyle kaplanan ostenitik paslanmaz çeliğin taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) arakesitinden alınan görüntüsü gösterilmektedir. %20’lik ethanolamin çözeltisi SEM görüntülerinde kaplama sonucunda 2 farklı tabaka oluştuğu tespit edilmiştir. Bu iki tabakanın hemen altında oldukça geniş difüzyon tabakası mevcuttur. Tabakaların EDS analizinde elde edilen verilerde iç ve dış tabakalarda karbon ve azot elementleri tespit edilmesine rağmen oksijen miktarı bakımından oldukça zengin olduğu gözlemlenmiştir (bkz Tablo 8.4). Oksijen elementinin varlığı her iki tabakayı oldukça kırılğan yapıp 1grf yük altında bile sertlik alınamamasına neden olmuştur. Bu iki tabakanın hemen altında yer alan difüzyon tabakasından alınabilen sertlik değerleri altlık malzemenin içine doğru karbon ve azot yayılımının azalması ile düşmektedir.

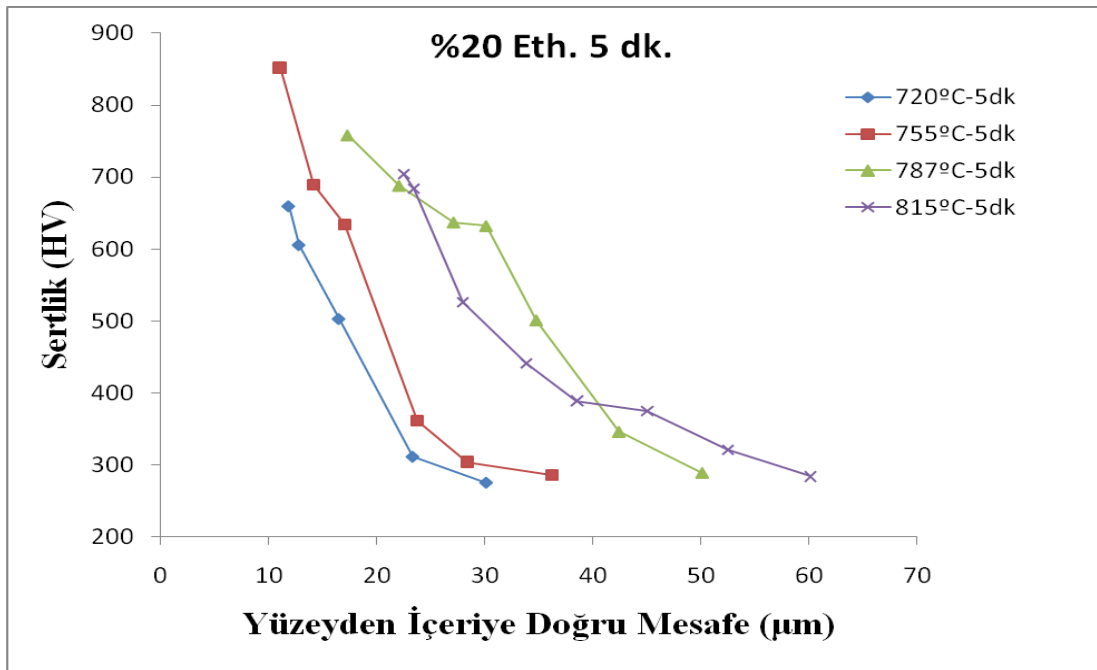


Şekil 8.29 Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözelti ortamında 30 dk. 755°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsünde sertlik değişimi

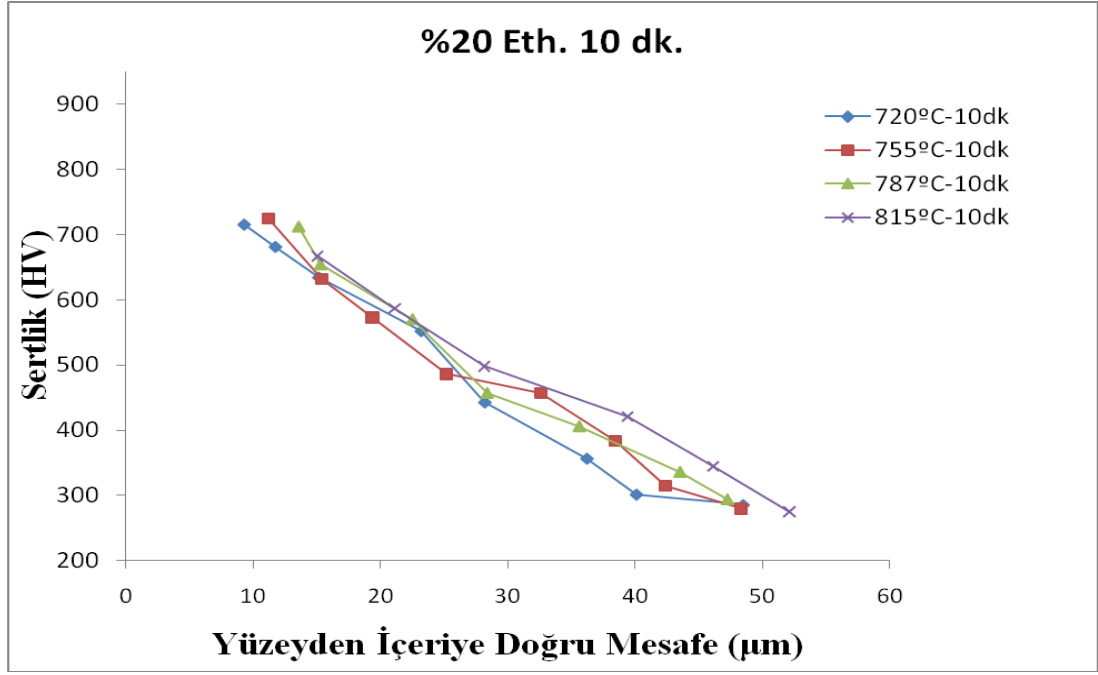
Şekil 8.30’da ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimini gösteren grafikler verilmiştir. 5 dakika sürede kaplanan numunelerin 715°C, 755°C, 790°C ve 820°C sıcaklıklarında tespit edilen en yüksek sertlik değerleri sırasıyla 660HV, 852HV, 758HV ve 704HV’dir. 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamaların sıcaklık artışları ile beraber bulunan en yüksek sertlik değerleri 715HV, 744HV, 745HV ve 647’dir. 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamaların sıcaklık artışları ile beraber bulunan en yüksek sertlik değerleri 736HV, 689HV, 827HV ve 832HV’dir. Difüzyon tabakasından ölçülen yüksek sertliklerin nedeni EDS analizinde yüksek oranda karbon ve azotun varlığı bu bölgelerde olduğu (bkz Tablo 8.4) ve daha önce yapılan literatür çalışmalarında belirtilen karbür ve nitrür çökeltilerinin .[39-43-47] ostenit matrisinde bu bölgelerde çöktüğünün düşünülmesindendir. 5 ve 10 dakika sürelerinde farklı sıcaklıklarda kaplanan numunelerin en yüksek sertlik değerleri 755°C sıcaklığında kaplanan numunelerde sırasıyla 852 HV ve 744 HV olarak ölçülmüştür. Süre artışıyla beraber 30 dakika sürede 755°C’de kaplanan numunede ölçülen sertlik değeri 702 HV olarak ölçülmüştür. Yapılan diğer bir çalışmada yüzey sertliğinin zaman ve sıcaklığa bağlı olması, meydana gelen karbür çökeltilerinin boyut ve dağılımının etkisine işaret etmektedir. Kısa işlem sürelerinde ve düşük

sıcaklıklarda karbon difüzyonu ve çökelti yoğunluğu düşük olacağından, elde edilen sertleşme de sınırlı kalacağını vurgulamaktadır. Aşırı uzun süre ve/veya yüksek sıcaklıklarda işlem gören numunelerde, kaba çökelti yüzünden sertlik değerlerinde azalma sebebiyet vereceği belirtilmektedir [59]. Süre artışıyla beraber matris içinde karbür parçacıklarının çökelti büyüüp sertlik azalmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir görüş ise; sertlik alınamayan iç ve dış tabakalarının kalınlığı süre ve sıcaklık değerlerinin yükselmesi ile beraber artması, doğal olarak difüzyon tabakasından ölçülen sertlik değerleri yüzeyden gitgide uzaklaşmakta dolayısıyla azot ve karbon miktarları azalmaktadır. Bu da beklenenden daha düşük sertlik değerlerinin çıkmasına neden olmaktadır.

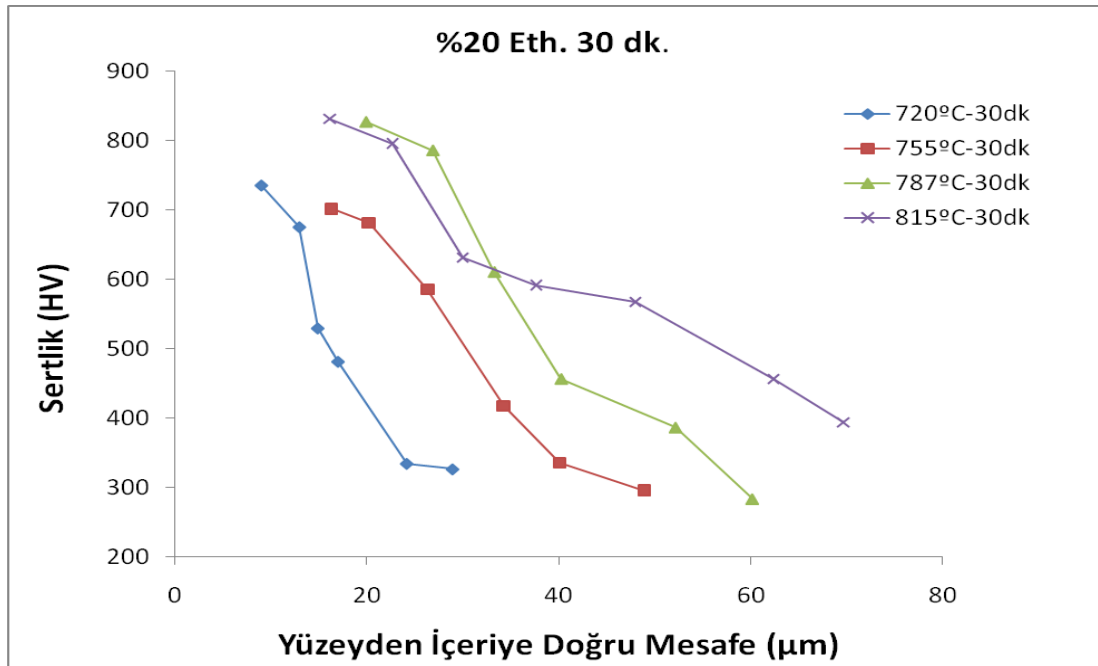
Literatürde daha önceki çalışmada FeCr_2O_4 fazının bulunduğu tabakanın hemen altında yüksek sertlik değerleri tespit edilmiştir. Kaplama prosesinde çıkan yüksek sıcaklıktan hemen sonra yapılan ani soğutmanın etkisiyle oluşmuş yeniden kristalleşmiş ince taneli yapıların varlığında kaynaklanabileceği gibi asıl etkenin bu ince tanelerin karbon ve azot miktarlarındaki artıştan dolayı sertlik değerlerinin yükselmesine sebebiyet verdiğini belirtmektedir [41].



(a)



(b)



(c)

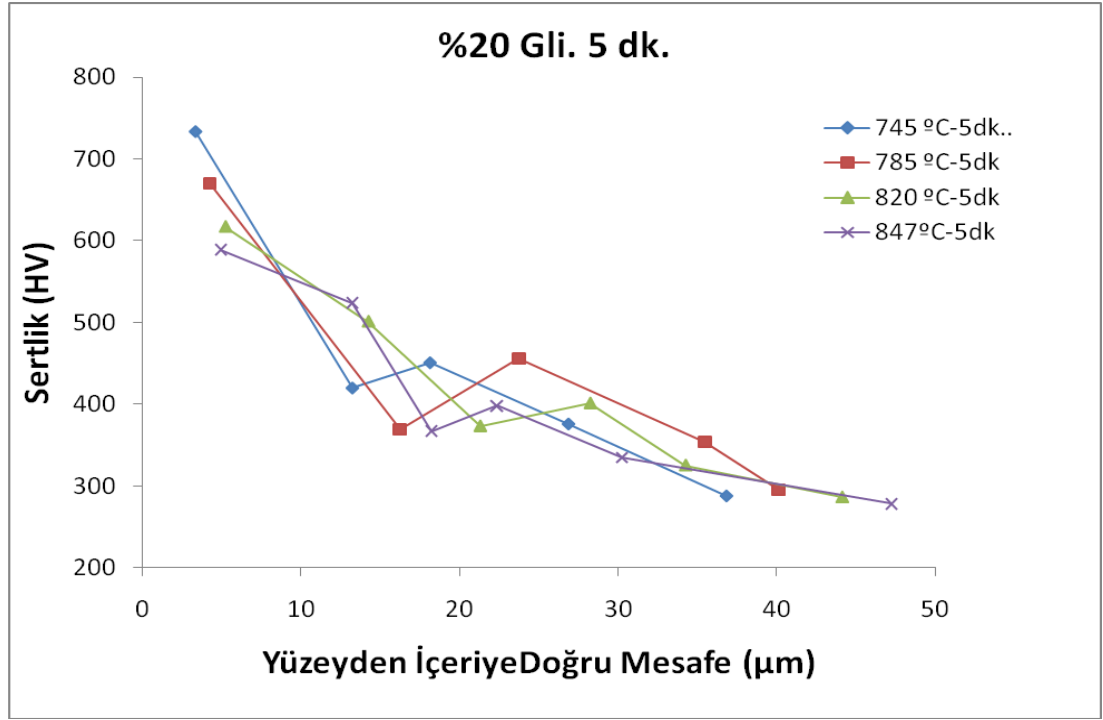
Şekil 8.30 Ağırlıkça %20 etanolamin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 720 °C, 755 °C, 787 °C ve 815 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi

8.3.2 Gliserin İçeren Çözeltiyle Yapılan Kaplamaların Sertlik Değerleri

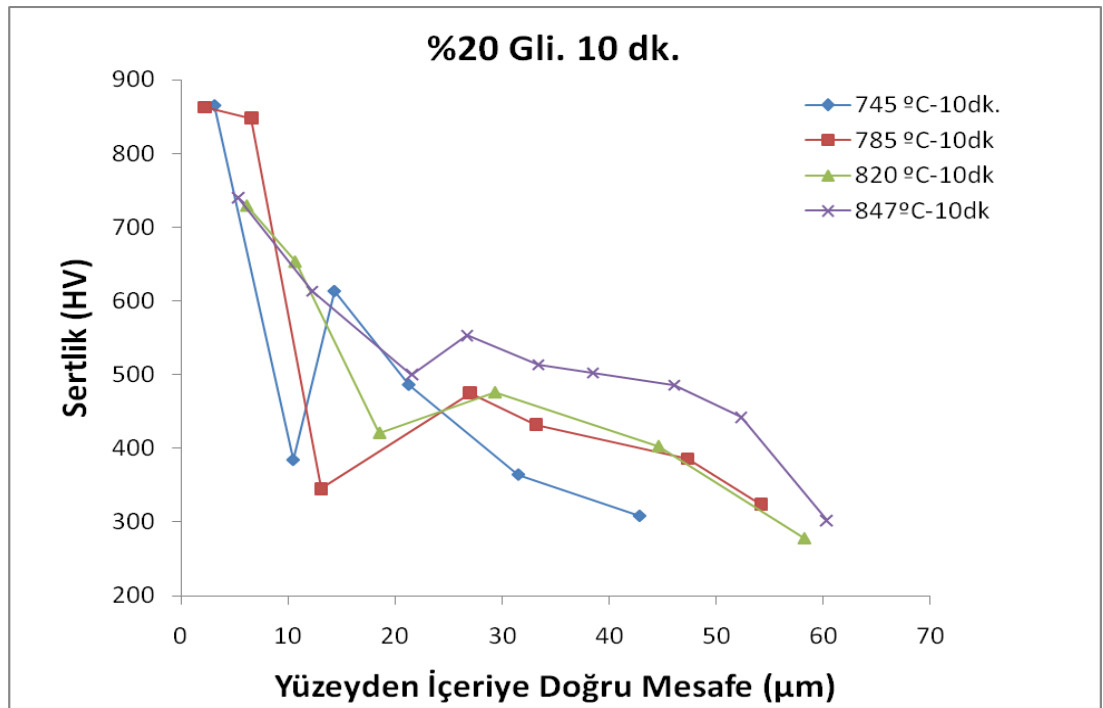
Şekil 8.32’de ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimini gösteren grafikler verilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleşen kaplamaların tümünde sertlik değerleri tabakanın üstünde oldukça yüksek çıkması ve hemen altında düşük sertlik değerleri tespit edilmesidir. Ölçülen düşük sertlik değerlerinden daha sonra alınan sertlik değerleri tekrar artmakta, altlık malzemenin içine doğru doğrusal bir azalama meydana gelmektedir. Bu durum daha önceden de bahsedilen ve iç tabakada bulunan oksijen varlığı sertlik düşüşlerine sebebiyet verdiğini, oksijen görülmediği bölgelerde ise sertlik değerlerinin beklenildiği gibi yüksek çıktığı tespit edilmiştir.

5 dakika sürede 745°C, 785°C 820°C ve 847°C sıcaklıklarında gerçekleşen kaplamaların ölçülen en yüksek sertlik değerleri sırasıyla 737HV, 670HV, 617HV ve 589HV olarak tespit edilmiştir. Sertlik değerleri, tabakadan altlık malzemeye doğru ~300 HV değerine kadar düşmektedir. 5 dakika sürede farklı sıcaklıklarda kaplanan numunelerin X-ışınları kırınım analizinde bakıldığında (bkz Şekil 8.8) tespit edilen Fe_7C_3 fazı sertlik artışına neden olduğu öngörülmektedir. 745°C’de işlem gören numunenin sertlik davranışı diğer sıcaklıklarda kaplanan numunelerin sertlik değerlerine göre daha yüksek çıkmasını sebebi ise nispeten düşük sıcaklığa sahip olması dolayısıyla yayılımının fazla içeriye nüfuz edememesine ve karbon yoğunluğunun yüzeyde kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 10 dakika sürede kaplanan numuneler 5 dakika sürelerde gözlemlenen sertlik davranışı sergilemektedirler. Aynı şekilde 745 °C ve 785 °C sıcaklıklarında 836HV ve 843HV değerleri ile en yüksek sertlik değerleri ölçülürken 820 °C ve 847 °C sıcaklıklarında (sırasıyla 729HV ve 740HV) daha düşük sertlik değerleri tespit edilmiştir. 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamalar düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru sertlik değerleri 865HV, 982HV, 790HV ve 936HV olarak tespit edilmiştir. 785 °C’de gerçekleşen kaplamada en yüksek sertlik değeri olan 982HV olarak elde edilmiştir. Artan süre ile beraber X-ışınları kırınım analizinde Fe_7C_3 fazına ait piklerin artışı ve yüzeyde karbon oranının artışı sertlik artışlarına neden olmuştur. Genel olarak

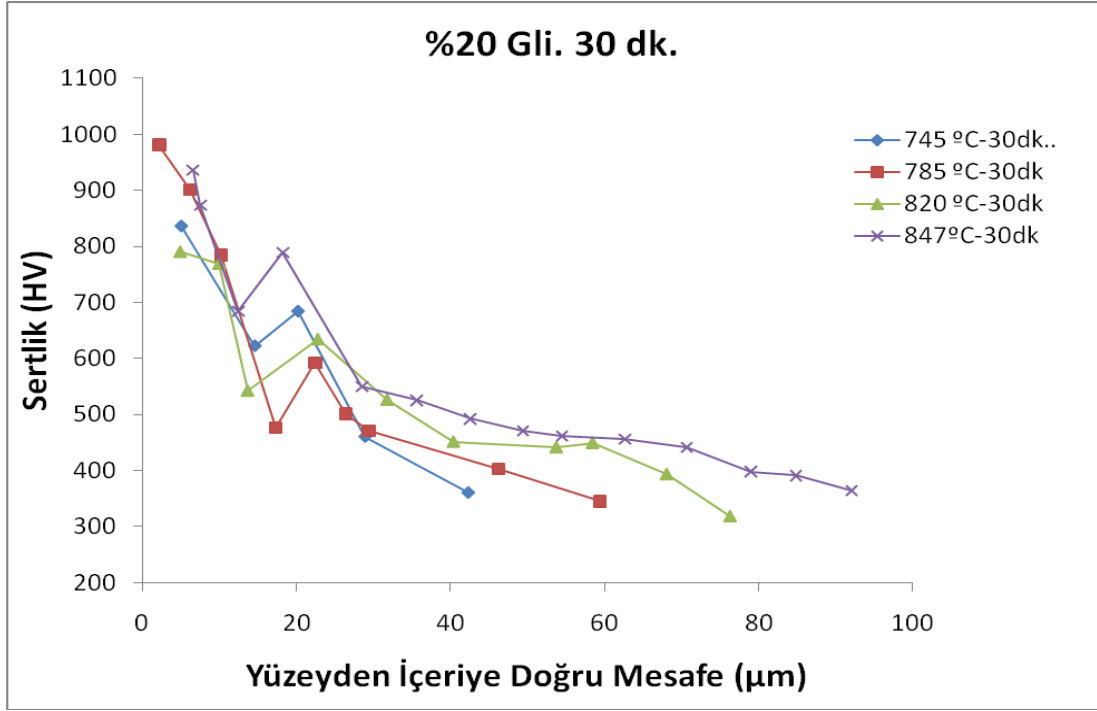
%20'lik gliserin içeren çözeltilerde aynı sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numunelerin süre artışıyla sertlik değerleri de artmıştır.



(a)



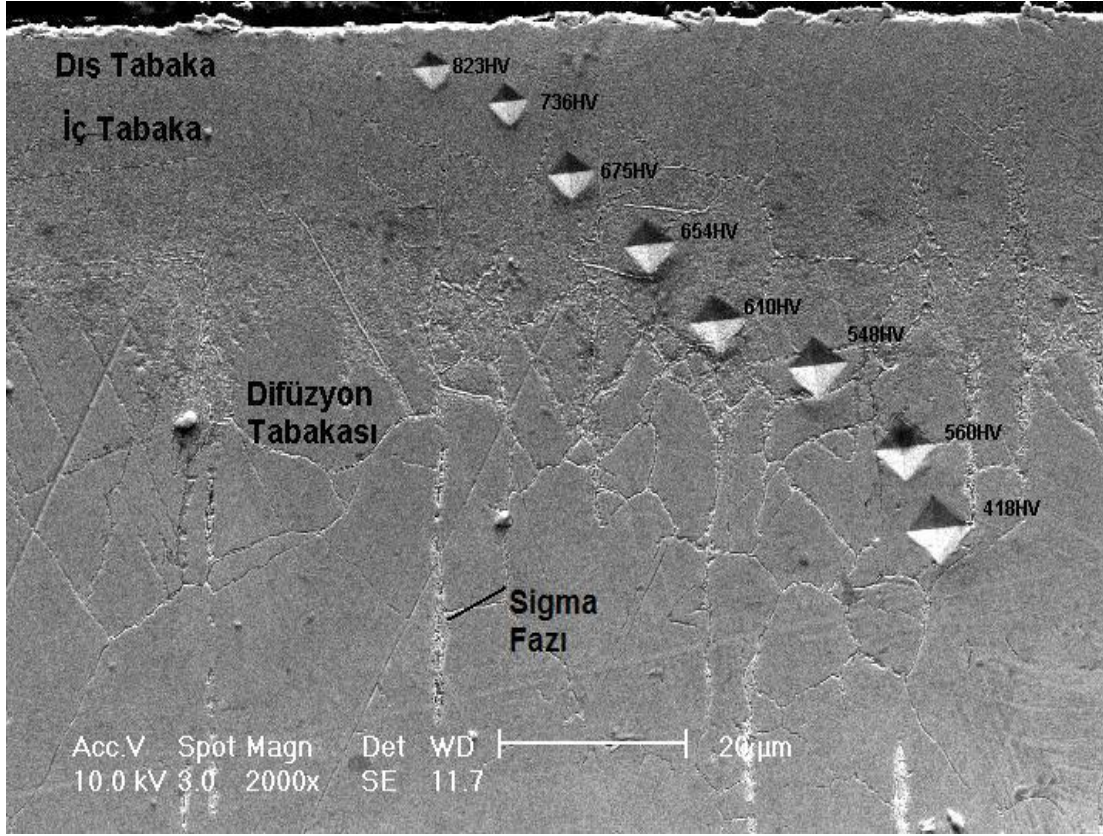
(b)



(c)

Şekil 8.31 Ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 745 °C, 785 °C, 820 °C ve 847 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi

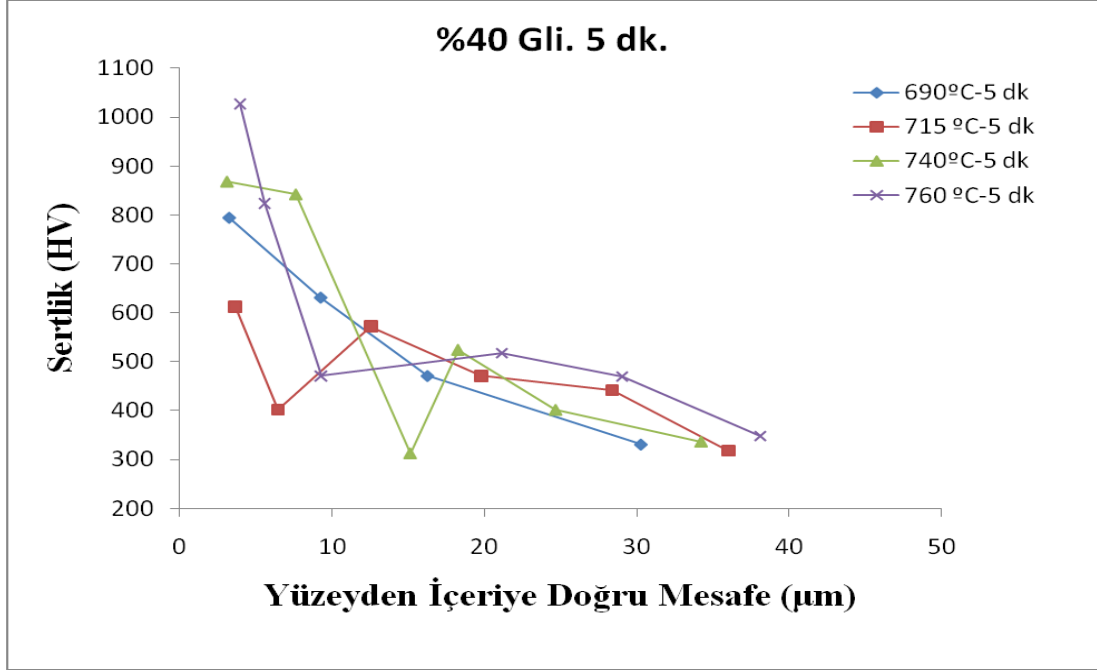
Şekil 8.33'te ağırlıkça %40 gliserin çözeltisiyle kaplanan ostenitik paslanmaz çeliğin taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) arakesitinden alınan görüntüsü gösterilmektedir. Kaplanan yüzey çift tabakadan ve geniş difüzyon tabakasında oluşmaktadır. Sertlikler, karbon yayılımının yüzeyden altlık malzemeye doğru azalmasıyla azalmaktadır. Bulunan sertlik değerleri altlık malzemeye doğru doğrusal olarak azalmadığı görülmektedir. Oluşan karbür parçacıkları tabakada homojen olarak dağılmadığından tespit edilen sertlik değerlerinde bir miktar düşme ve azalma meydana gelebilir.



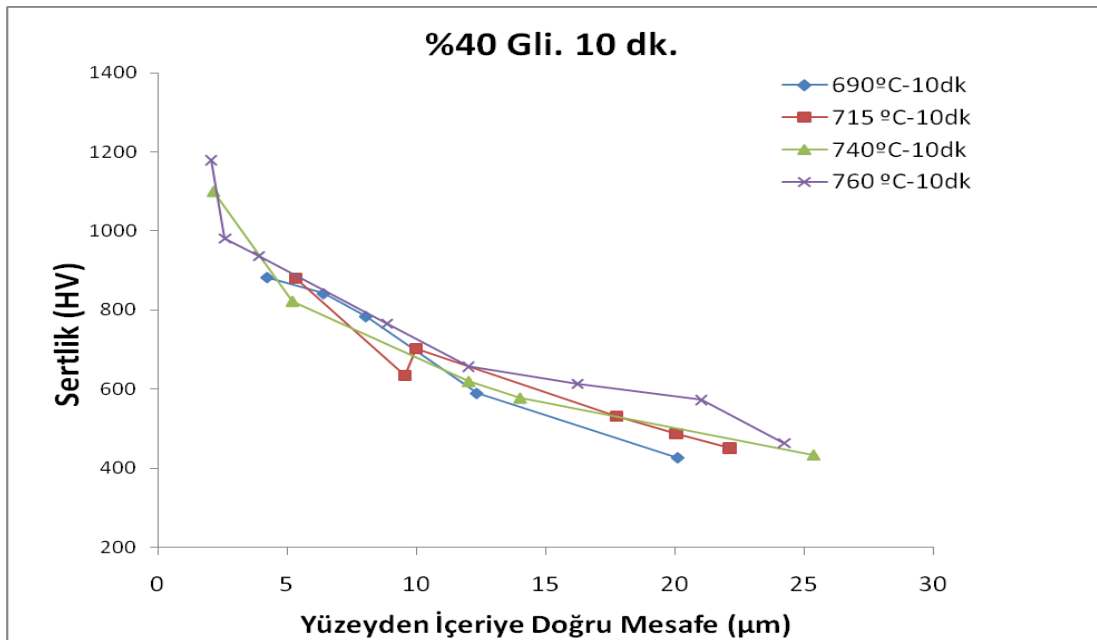
Şekil 8.32 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözelti ortamında 30 dk. 740°C’de işlem gören numunenin SEM görüntüsü sertlik değişimi

Şekil 8.34’de ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimini gösteren grafikler verilmiştir. Sertlik davranışları %20’lik gliserinde olduğu gibidir. Karbonca zengin tabakanın hemen altında görülen oksijen sertlik düşüşlerine sebebiyet vermektedir. 5 dakika sürede gerçekleşen kaplamaların 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarında ölçülen en yüksek sertlik değerleri sırasıyla 794HV, 612HV, 941HV ve 1027HV olarak ölçülmüştür. 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamalarda sıcaklık artışıyla beraber ölçülen en yüksek sertlik değerleri sırasıyla 881HV, 883HV, 1064HV ve 1079HV olarak tespit edilmiştir. 30 dakika sürede işlem görmüş numunelerde 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarında bulunan en yüksek sertlikler sırasıyla 821HV, 922HV, 823HV ve 1094HV olarak tespit edilmiştir. Hem 30 dakika sürede sıcaklık artışıyla tespit edilen bu inişli çıkışlı sertlik değerleri hem de aynı sıcaklıkta artan süre ile beraber bulunan inişli çıkışlı sertlik değerleri tabakada oluşmuş olan karbür çökeltilerinin ostenit matrisi içinde homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek sertlik değeri 760°C’de

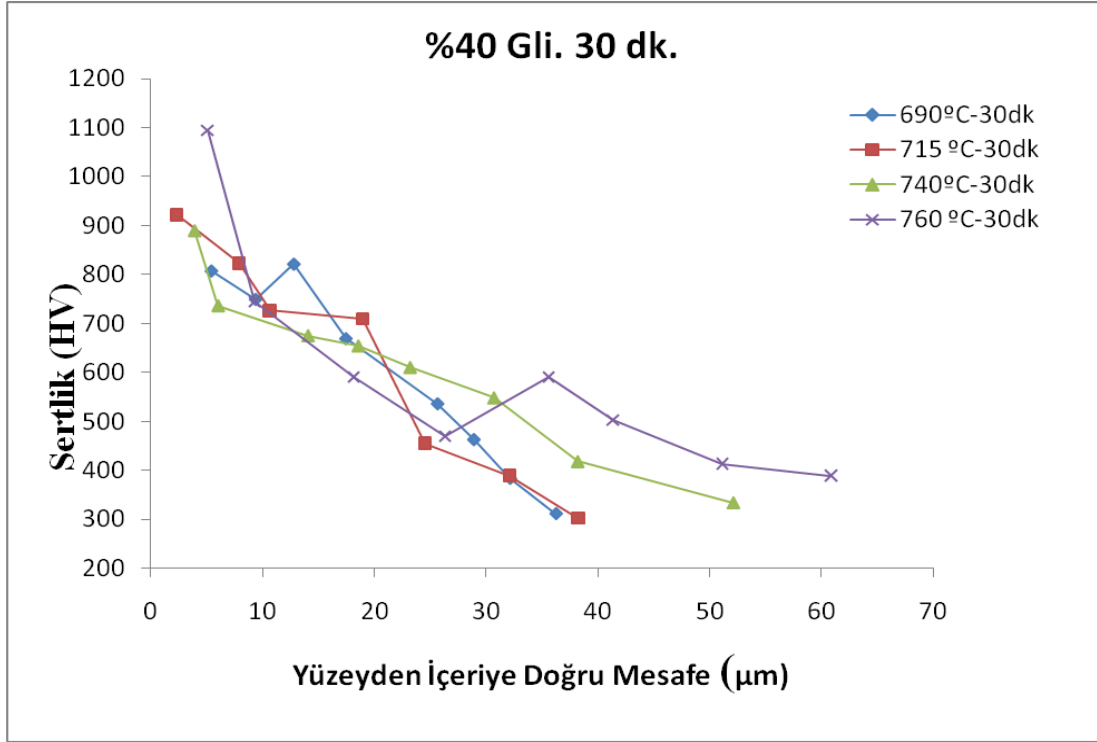
oluşan kaplama ~1050 HV olarak tespit edilmiştir. 10 ve 30 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamalardaki sertlik değerleri sıcaklıkla beraber artmıştır. Diğer bir göze çarpan etken ise %20 gliserin içeren çözeltilerde olduğu gibi kaplamada karbonca zengin tabakanın hemen altında EDS analizinde rastlanılan oksijenin sertlik düşüşlerine sebebiyet vermesidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.33 Ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltide (a) 5 dakika, (b) 10 dakika, (c) 30 dakika süreyle 690°C, 715 °C, 740 °C ve 760 °C sıcaklıklarda kaplanan numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değişimi

Ethanolamin içeren çözeltilerin sertlik değerleri mukayese edecek olursak her ikisinde de tabaka içinde oluşan oksitli fazdan dolayı genelde sertlik değerleri tabakanın hemen altında oluşan difüzyon tabakasından alınmıştır. Konsantrasyonu fazla olan %20'lik ethanolamin çözeltisinde daha yüksek sertlik değerleri ölçülmesinin sebebi EDS analizinde görülen (bkz Tablo 8.2-8.4) karbon ve azotun difüzyon tabakasındaki miktarlarının yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. Her iki çözeltide gerçekleştirilen kaplamaların sıcaklıkları birbirine yakın olup %20 'lik ethanolamin çözeltilerinin difüzyon tabakasındaki özellikle karbon oranının yüksek oluşu sertlik değerlerinin artmasına neden olmuştur. Artan konsantrasyonla karbon birikimini de artırmıştır. Ayrıca RF-GDOES verilerinde %20'lik ethanolaminde karbon şiddetleri yüzeyden daha içerde olmasına rağmen daha şiddetli olduğu görülmektedir (bkz Şekil 8.4-8.7).

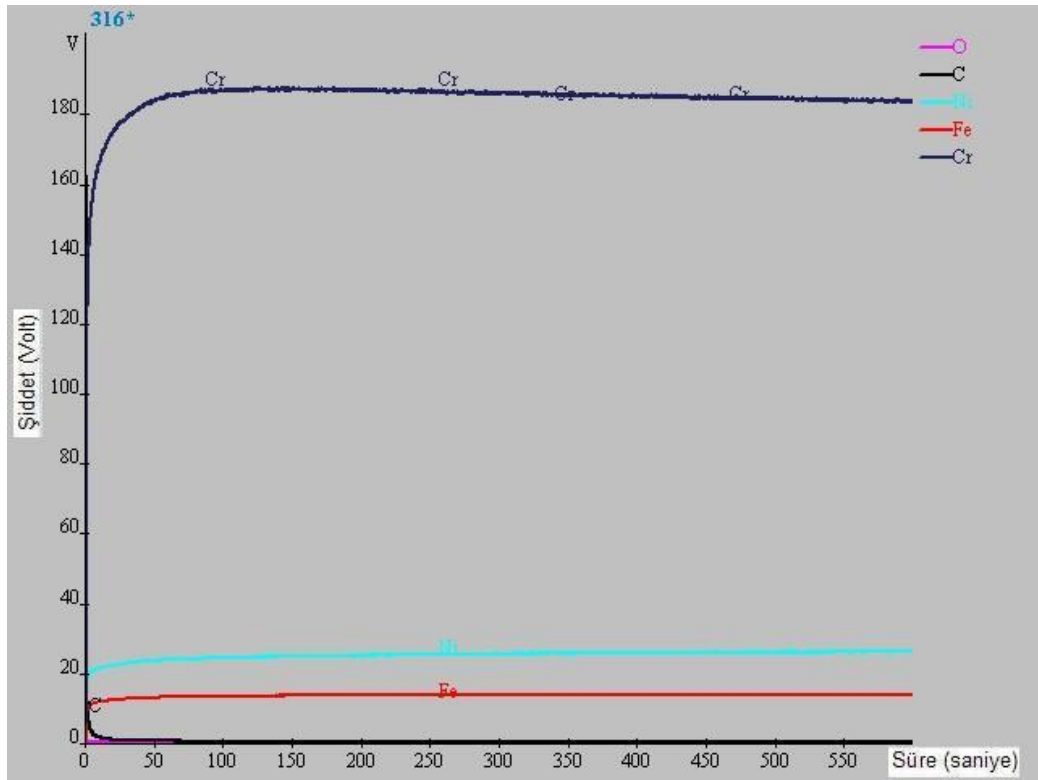
Gliserin çözeltilerinde ise %20'lik gliserinlerde gerçekleşen kaplama sıcaklıkları %40'lik gliserine göre yüksek oluşu karbon yayılımını altlık malzemenin

daha da içine doğru yapmasına izin verir. Aynı şartlarda gerçekleşen kaplamaların (240V-30dk) EDS analizlerinde %20 gliserin içeren çözeltilerin karbon miktarları %40'lık gliserine göre yüksek olmasına rağmen sertlik değerleri biraz daha düşük çıkması, %20'lik çözeltinin dış tabakasında çok az miktarda oksijenin %40'lık çözeltiye göre yüksek çıkmasından kaynaklandığını sanılmaktadır.

Ethanolamin içeren çözeltilerin RF-GDOES analizi verileri karbon şiddeti analizin ilerleyen süresinde yani iç ve dış tabakalardan sonra ani olarak şiddet verdiği görülmektedir (bkz Şekil 8.36-8.37). EDS analizinde tespit edilen oksijen varlığı iç ve dış tabakalardan sertlik alınamamasına neden olmuştur. Difüzyon tabakasında alınabilen sertlikler gliserin çözeltilerinde kaplanan numunelerin sertlik değerlerine nazaran daha düşük çıkmıştır. RF-GDOES analizi verileri gliserin içeren çözeltilerin karbon şiddetlerinin çok daha yüksek olduğunu göstermektedir (bkz Şekil 8.40-8.41).

8.4 Kaplamanın Yüzey ve Derinliğine Göre Kimyasal Kompozisyonu

Gliserin ve etanolamin çözeltilerinde elektrolitik plazma yöntemi ile AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan kaplamanın kimyasal analizi incelenmiştir. RF GD-OES cihazından elde edilen veriler numune içindeki elementlerin şiddet değerlerini göstermektedir. Bu şiddet değerlerinden yolla çıkılarak numune yüzeyindeki kimyasal kompozisyonun bir fonksiyonu gibi düşünülerek kaplama sonrası ve öncesi nasıl bir kompozisyon değişimi yaşandığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Kaplama sonrası elementlerdeki şiddet değişimlerini kıyaslamak için AISI 316L paslanmaz çeliğin işlem görmemiş yüzeyinin kimyasal analizi Şekil 8.35’de gösterilmektedir.



Şekil 8.34 Kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzeyden altlığa doğru kimyasal analiz

Şekil 8.35’de kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin içinde miktar bakımından yüzdece fazla bulunan demir, krom ve nikel elementlerinin yüzeyde içeri

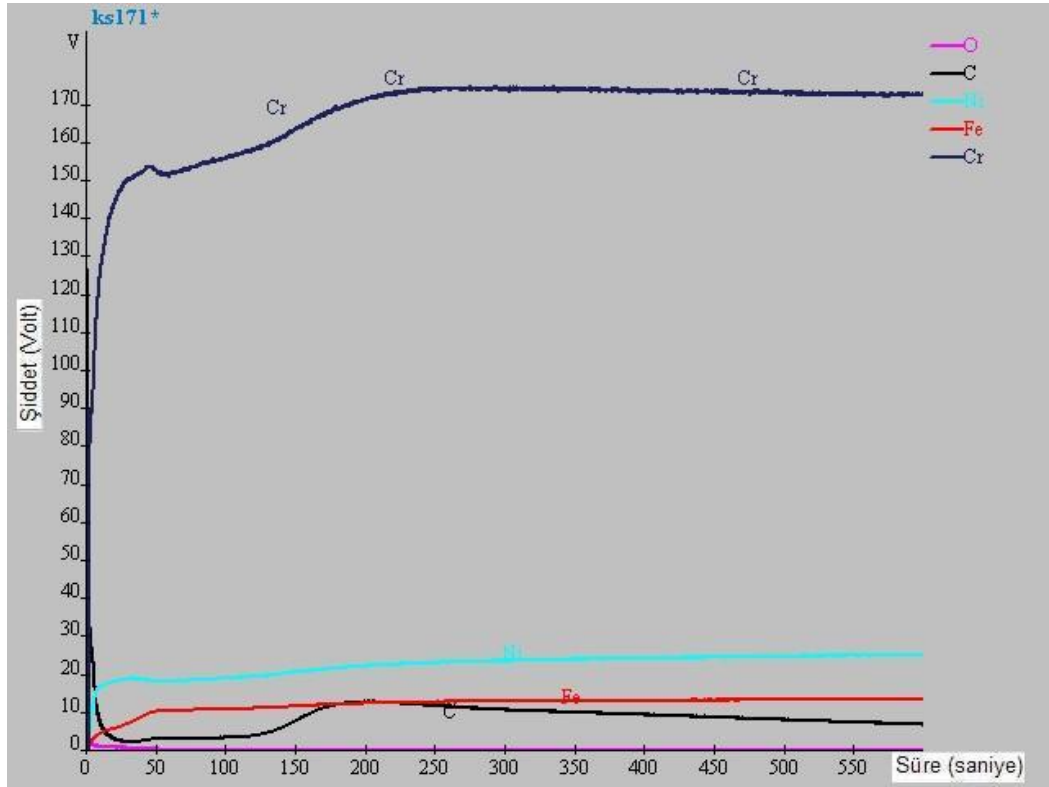
doğru davranışlarını göstermektedir. Analiz boyunca gösterilen elementlerin şiddetlerinde değişim olmadığı görülmektedir.

8.4.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu

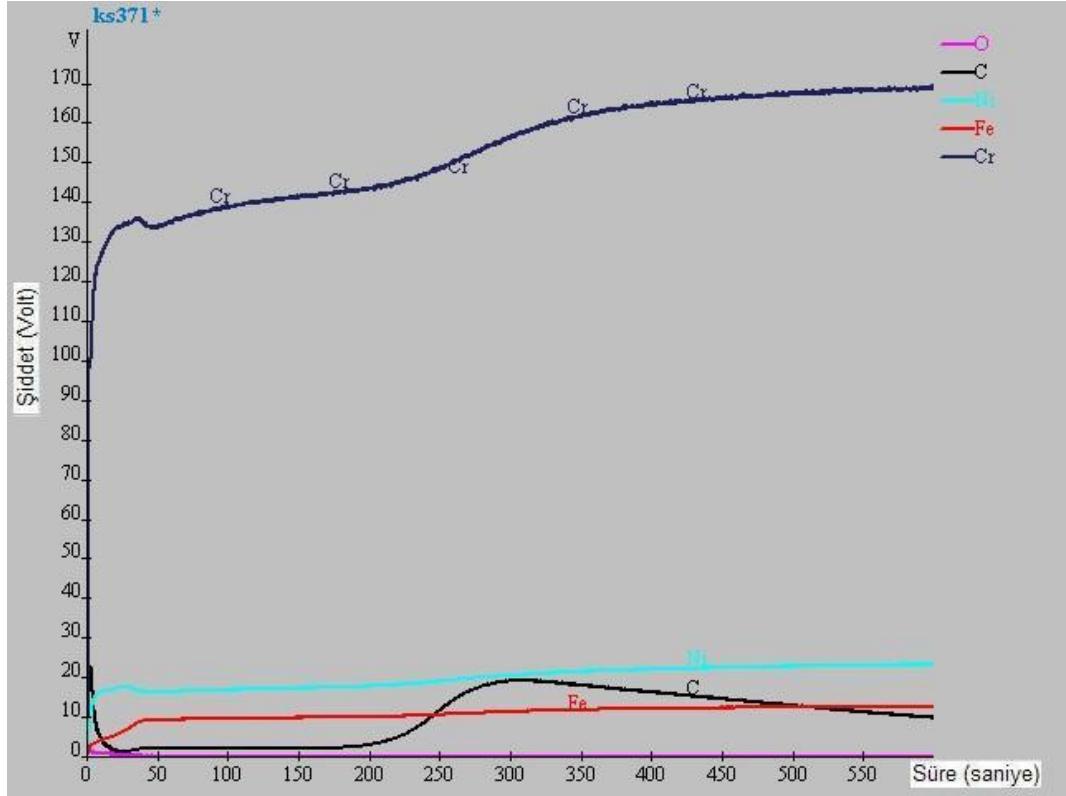
Ethanolamin ($H_2N(CH_2)_2OH$) çözeltisi ile kaplanan numunelerin Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (RF GD-OES) cihazı ile elde edilen kimyasal analizi Şekil 8.36 ve Şekil 8.37’de gösterilmektedir.

Şekil 8.36 ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde 820 °C’de 30 dakika ile kaplanan, Şekil 8.37 ağırlıkça %20 ethanolamin çözeltisinde 815 °C’ de 30 dakika sürelerde kaplanan numunelerin tabakadan altlık malzemeye doğru elementlerin şiddet değişimini göstermektedir. Konsantrasyonları farklı ama kaplama süreleri ve sıcaklıkları birbirine yakın olan bu kaplamalarda krom, karbon, demir ve nikel elementlerinin davranışları oldukça benzer olduğu görülmektedir. Krom elementi analiz süresi başlangıcında yavaşça yükselmekte ve zamanla şiddetini sabitlemektedir. Demir elementi kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğe göre analiz başında düşük seviyelerde görülürken süre artışıyla yavaş yavaş şiddetini artırmaktadır. Kromun ve demirin bu şekildeki davranışı X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan $FeCr_2O_4$ fazının yani kromun veya demirin oksijen ile bileşik oluşturmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Karbon elementi analiz başlangıcında görülmezken, analizin ilerleyen zamanda şiddetli bir pik salınımı gösterip altlık malzemeye doğru yavaşça şiddetini azaltmaktadır. Her iki çözeltide gerçekleşen kaplamalarda karbonun bu şekilde ki davranışın sebebi $FeCr_2O_4$ fazının kaplama sonrası yapılan ani soğutma ile yüzeye yakın olan dış tabakada meydana gelmesi karbonu difüzyon tabakasına doğru ittiği düşünülmektedir. Ethanolamin çözeltilerinin EDS analizlerinde kaplama sonrası oluşmuş dış tabakada karbon oranlarının çok fakir kaldığı da görülmektedir.(bkz Tablo 8.2-8.4) Ağırlıkça %10’luk ethanolamin çözeltisinde 820 °C’de 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamanın iç tabakada karbon oranının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %20’lik ethanolamin çözeltisinde 815 °C’ de 30 dakika sürede gerçekleşen kaplamanın iç ve dış tabakalarında karbon oranları düşük, difüzyon tabakasında ise arttığı gözlemlenmiştir. %10’luk çözeltinin hem kaplama tabakasının

kalınlığının(12,61 μm) düşük olması hem de iç tabakada rastlanılan yüksek karbon oranı, karbonun görülme zamanının %20'lik çözeltiye göre (21,78 μm) daha erken ortaya çıkmıştır. Şekil 8.36 ve Şekil 8.37'deki RFGD-OES analiz verileri karbonun tabaka içerisinde görülme aralıkları EDS sonuçlarına bağlı olduğu teyit edilmiştir. Karbon şiddetlerini mukayese edecek olursak konsantrasyonu yüksek olan %20'lik etanolamin çözeltisinde tespit edilen yüksek şiddet değerleri ölçülen sertliklerle uyduğunu (bkz Şekil 8.30) ayrıca karbon yayılımının daha derinlerde görülmesi yani karbon birikiminin %10'luk etanolamin çözeltisine göre daha iyi gerçekleştirildiği söylenebilir. Nikel elementini davranışında fazla bir değişim olmadığı ama kaplama tabakasında hafifte olsa bir kayıp olduğu görülmektedir.



Şekil 8.35 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde 820°C'de 30 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri



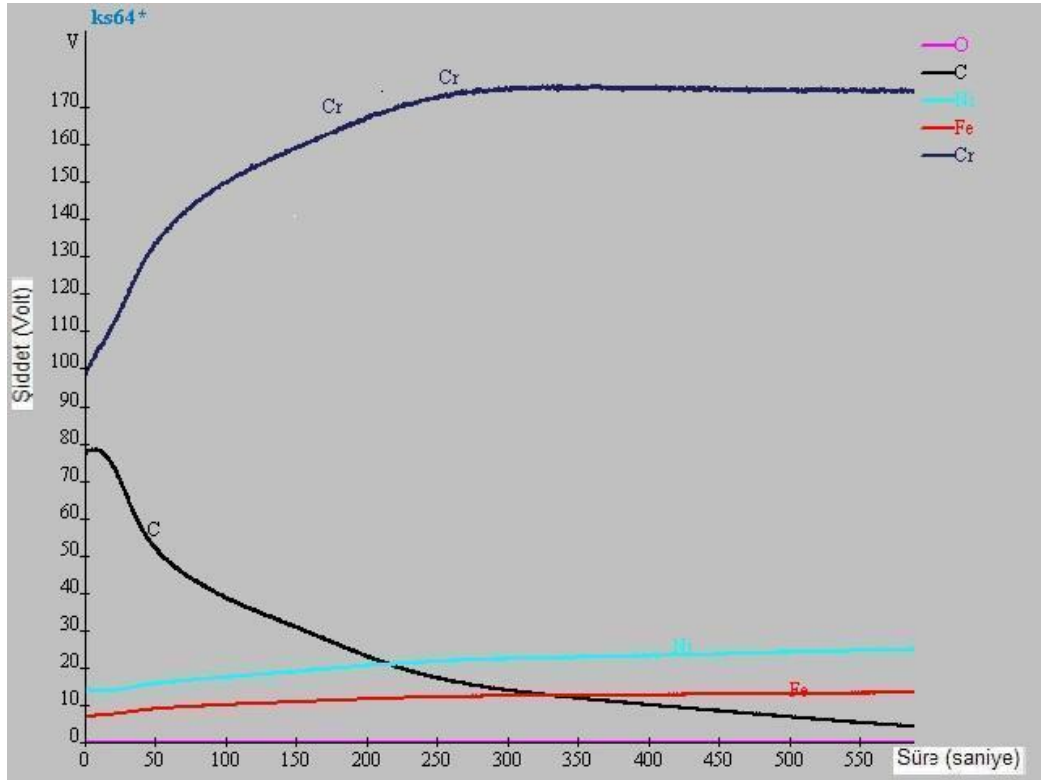
Şekil 8.36 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde 815 °C’ de 30 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri

8.4.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Yüzeyin Kimyasal Kompozisyonu

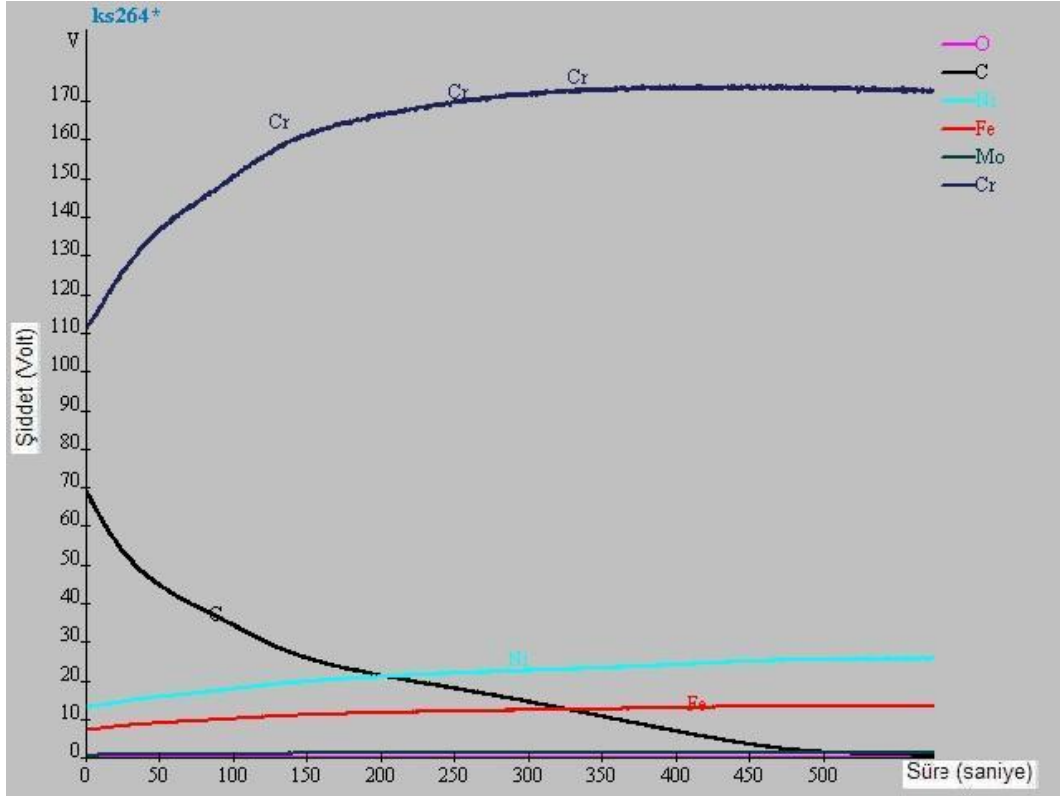
Gliserin ($C_3H_5(OH)_3$) çözeltisi ile kaplanan numunelerin Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (RF GD-OES) cihazı ile elde edilen kimyasal analizi Şekil 8.38 ve Şekil 8.39’da gösterilmektedir.

Şekil 8.38 ve Şekil 8.39’da sırasıyla ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 745°C’de 10 dakika sürede ve ağırlıkça %40 gliserin içeren çözeltisiyle 690 °C’de 10 dakika sürede kaplama gerçekleştirilmiş numuneleri yüzeyden içeri doğru krom, nikel demir, karbon ve oksijen elementlerinin davranışları gösterilmektedir. Konsantrasyonu farklı olan gliserin çözeltilerin elementsel davranışları birbirlerine yakın davranış sergilemektedir. Ve her ikisinde de karbon konsantrasyonu zamanla yüzeyden içeriye doğru azalmaktadır. Buda yüzeyde karbon oranının oldukça yüksek ve altlık malzemeye doğru yavaşça azaldığını göstergesidir. Aynı zamanda ölçülen sertlik değerleriyle de örtüşmektedir (bkz Şekil 8.32). Krom nikel ve demir elementleri ise

zamanla şiddetlerini arttırmaktadır. Analiz verileri doğrultusunda kromun şiddetini artışı ve karbonun şiddetini azalması birbirlerine paralel olarak değiştiği görülmektedir. Sergilenen bu davranış X-ışınları analizinde %20 gliserinlerde çözeltilerinde bulunmayan fakat %40'lık gliserin çözeltisinde 30 dakika sürede kaplanan numunelerde şiddetleri düşük olarak tespit edilen Cr_{23}C_6 fazının tabaka içinde yer almasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Oluşan bu faz altlık malzemede tane sınırlarında krom miktarının azalmasına sebebiyet verip [2,42] korozyon direncini düşürdüğü yapılan korozyon testlerinde de görülmüştür. Diğer bir sonuç ise kaplama kalınlıkları birbirinden farklı olan %20'lik gliserin içeren çözeltide 745°C 'de 10 dakika süre de gerçekleşen kaplamanın, (17,47 μm) karbon varlığı 600 saniye sonunda hala görülürken %40 gliserin içeren çözeltisiyle 690°C 'de 10 dakika sürede gerçekleşen kaplamanın (10,68 μm) karbon varlığı 500 saniyeden sonra görülmemektedir.



Şekil 8.37 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde 745°C 'de 10 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri



Şekil 8.38 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde 690 °C’de 10 dakika sürede kaplanan numunelerin yüzeyden altlığa doğru RF-GDOES analiz verileri

GDOES verileri ethanolamin çözeltisinde gerçekleşen kaplamalarda karbon birikiminin oldukça düşük seviyelerde kaldığını gliserin çözeltisini ise ethanolamine çözeltisinde gerçekleşen kaplamalara göre daha başarılı ve yayılımının daha derinlere ulaştığını göstermektedir. Bu görüş tabaka kalınlıklarıyla ve sertlik değerleriyle de örtüşmektedir. (bkz Tablo 8.7- bkz Şekil 8.34) Gliserin çözeltisinde ölçülen sertlik ve kaplama kalınlıkları sırasıyla 650-1000HV, ~17-60 μm arasında değişirken ethanolamin içeren çözeltilerde ise ölçülen sertlik ve kaplama kalınlıkları ~400-850HV, ~5-32 μm arasında değişmektedir. Tüm koşullarda ethanolamin çözeltilerinin X-ışınları kırınım analizi sonucunda rastlanan FeCr_2O_4 fazına ait piklerin oldukça yüksek şiddetlerde tespit edilmesi, karbon yayılımının bu fazdan ötürü oldukça zayıf kaldığı düşünülmektedir. Ethanolamin çözeltileri içerdiği formülasyonla $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$ azot kaynağı olarak da kullanılsa da azot yayılımı görülememiştir.

8.5 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

AISI 316L ostenitik paslanmaz çelik, elektrolitik plazma kaplama işleminden önce 80 nolu zımparadan başlayıp 240 nolu zımpara kâğıdına kadar sırasıyla zımparalanmıştır. Saf su ve etil alkol ile temizlenen numunelere kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplamadan önce ostenitik paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülüğü DEKTAK marka profilometre cihazı ile taratılmıştır. Analizin sonucunda kaplanmamış AISI 316L ostenitik paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülüğü 1425 A° olarak tespit edilmiştir.

8.5.1 Ethanolamin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü

Ağırlıkça %10'luk ve %20'lik ethanolamin çözeltilerinde kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla Tablo 8.12 ve Tablo 8.13'te verilmektedir. %10'luk ethanolamin çözeltilisinin yüzey pürüzlülüğü değerleri 1802A° - 13254A° arasından değişmektedir. 790 °C'de 30 dakika sürede kaplama işlemine maruz kalmış numune 13254A° değeri ile ethanolamin ve gliserin içeren çözeltide en yüksek yüzey pürüzlülüğü değerine sahiptir. %20'lik ethanolamin çözeltilisinin yüzey pürüzlülüğü değerleri 1583A° - 9208A° arasında değişmektedir. Ethanolamin içeren çözeltilerin yüzey pürüzlülüğü değerleri X-ışınım analizinde tespit edilen FeCr_2O_4 fazından (bkz Şekil 8.1-8.7) dolayı kaplanmamış ostenitik paslanmaz çelikten daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 8.10 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %10'luk ethanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			Kaplanmamış AISI 316L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
715°C	3635 A°	3476 A°	9170 A°	1425 A°
755 °C	3102 A°	4618 A°	11400 A°	
790 °C	2726 A°	5256 A°	13254 A°	
820°C	1802 A°	4016 A°	7516 A°	

Tablo 8.11 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %20'lik ethanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			Kaplanmamış AISI 316L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
720°C	2360 A°	3145 A°	3055 A°	1425 A°
755°C	2089 A°	3612 A°	4154 A°	
787°C	1583 A°	1824 A°	5752 A°	
815°C	2180 A°	3331 A°	9208 A°	

8.5.2 Gliserin Çözeltisiyle Kaplanan Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü

Ağırlıkça %20'lik ve %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla Tablo 8.14 ve Tablo 8.15'te verilmektedir. %20'lik gliserin çözeltisinin yüzey pürüzlülük değerleri 1051 A°- 7760 A° arasında değişmektedir. Bu çözeltide 745 °C ve 785 °C sıcaklıklarında 5 dakika sürede kaplanmış numunelerin pürüzlülük değerleri kaplanmamış ostenitik paslanmaz çelikten daha düşük çıkmıştır. %40'lık gliserin çözeltisinin yüzey pürüzlülük değerleri 1410 A° - 8758 A° arasında değişmektedir. 715 °C'de 5 dakika sürede kaplanmış numunenin pürüzlülük değeri kaplanmamış ostenitik paslanmaz çelikten daha düşük çıkmıştır.

Tablo 8.12 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %20'lik gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			Kaplanmamış AISI 316L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
745 °C	1254 A°	4914 A°	3931 A°	1425 A°
785 °C	1051 A°	1845 A°	2581 A°	
820 °C	2385 A°	2476 A°	3991 A°	
847°C	1844 A°	2024 A°	7760 A°	

Tablo 8.13 AISI 316L paslanmaz çelik ve elektrolitik plazma yöntemi ile ağırlıkça %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

SICAKLIK	KAPLAMA SÜRESİ			Kaplanmamış AISI 316L
	5 Dakika	10 Dakika	30 Dakika	
690°C	1786 A°	1524 A°	7696 A°	1425 A°
715 °C	1410 A°	2571 A°	7089 A°	
740 °C	1616 A°	2808 A°	7812 A°	
760 °C	2694 A°	5141 A°	8758 A°	

Dört farklı çözeltide de aynı süre ve farklı sıcaklıklarda kaplanan numunelerde sistematik bir pürüzlülük davranışı olduğu söylenemez. Kaplama sırasında numune yüzeyi üzerinde oluşan plazma filim içerisinde meydana gelen elektriksel boşalmalar ve yüzeyde oluşan bölgesel erimenin su verme işleminden sonra soğuması sonucu yüzeyde mikro kraterler ve küremsi oluşumlar meydana getireceği, oluşan bu küremsi ve mikro kraterler yüzeyde pürüzlülüklere neden olup yüzey pürüzlülüğü değerlerini artıracakları belirtilmiştir [60]. Ethanolamin ve gliserin çözeltilerinde aynı sıcaklıkta süre artışıyla beraber numune yüzeyinde iyon bombardımanının daha uzun gerçekleşmesine ve iyon bombardımanının sağladığı enerji yüzeyde bölgesel erimelerin daha şiddetli görülmesine neden olabileceği düşünülmektedir. Bu durum ani soğutma ile bölgesel erimelerin oluşturacağı mikro kraterlerin sayısını ve derinliğini artmasına sebebiyet verip yüzey pürüzlülük değerlerinin artırmayacağı öngörülmektedir. Gliserin çözeltilerinde işlem süresi kısa ve düşük sıcaklıklarla kaplanan numunelerin sahip oldukları düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri, yüzeyde gerçekleşen iyon bombardımanının şiddetinin düşüklüğünde kaynaklandığı sanılmaktadır.

Ethanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin hepsi kaplanmamış östenitik paslanmaz çelikten daha yüksek pürüzlülüğe sahiptir. Ethanolamin içeren çözeltilerde oksit tabakasının varlığı yüzey pürüzlülüğünü artırdığı düşünülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda bunu desteklemektedir [41]. Özellikle %10'luk

ethanolamin içeren çözeltilerin x-ışınımı verilerinde FeCr_2O_4 fazına ait piklerin (bkz Şekil 8.1-8.3) şiddetli olması yüzey pürüzlülüğü değerlerinin diğer çözeltilere göre oldukça yüksek olduğunu açıklamaktadır. Gliserin çözeltisinde kaplanan numuneler ethanolamin çözeltilerine göre daha düşük yüzey pürüzlülük değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat %40 gliserin çözeltisinde 30 dakika sürede kaplanan numunelerin oldukça yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri olduğu görülmüştür. X-ışınları kırınım analizinde kaplama tabakasında rastlanılan çok düşük şiddetli Cr_{23}C_6 fazı Fe_7C_3 fazı ile beraber yüzeyde daha pürüzlü bir yapı meydana getirebileceği düşünülmektedir.

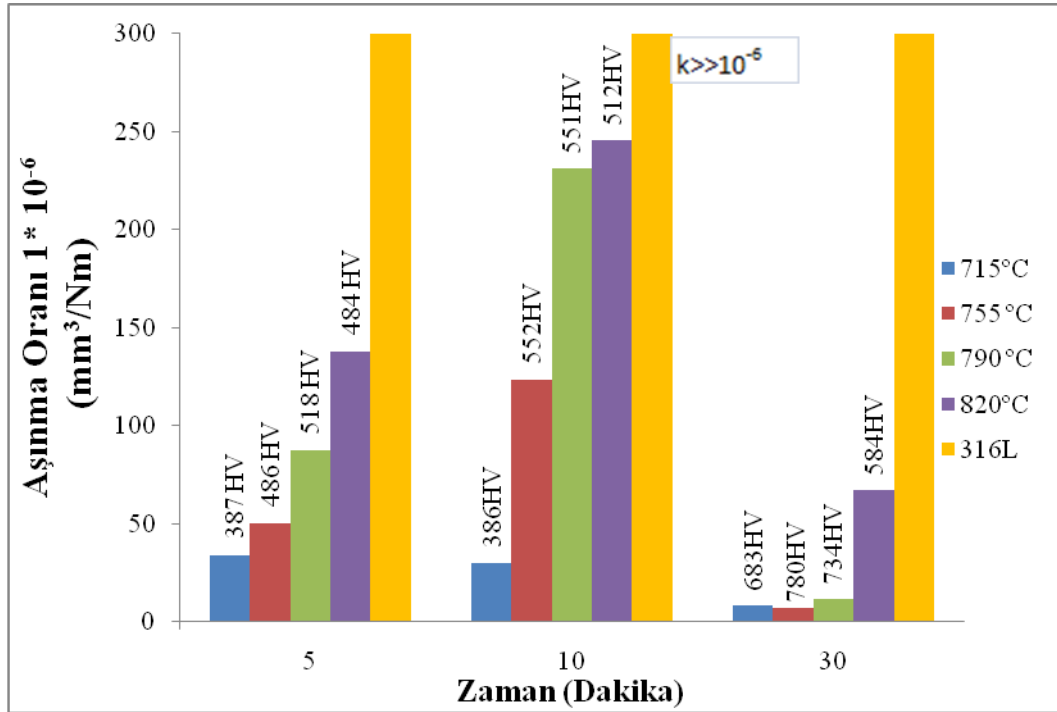
8.6 Aşınma Deneyleri

Elektrolitik plazma yöntemi ile kaplanmış numunelerin aşınma testleri 5N yük altında 6mm çapındaki alümina (Al_2O_3) bilyenin numune yüzeyinde 300m boyunca gidip gelmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneylerden sonra ortalama sürtünme katsayıları ve aşınma oranları CMS marka tribometre ile tespit edilmiştir.

8.6.1 Ethanolamin Çözeltisinde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonucu

Şekil 8.40’da ağırlıkça %10 ethanolamin çözeltisinde kaplanmış numunelerin aşınma oranları gösterilmektedir. %10’luk ethanolamin çözeltisi ile kaplanan numunelerin analizi sonucunda çıkan aşınma oranları, kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Sert olan kaplamaların daha düşük aşınma oranları vermesi beklenilmesine rağmen Şekil 8.40’da ki grafikte ki sonuçlarda aşınma oranları, sertlik değerlerinden daha çok kaplama tabakasının kalınlığına bağlı olarak değiştiğini görülmektedir. Daha önceden yapılan çalışmalarda kaplama tabakasını içinde bulunan oksitli fazların aşınma oranını yükselttiği tespit edilmiştir [61,62]. X-ışınımı kırınımı analizinde görülen $FeCr_2O_4$ fazının süre ve sıcaklık artışı ile beraber tabaka içinde varlığını daha geniş aralıkta meydana getirebileceğini bu da aşınma oranlarının yükseltebileceği düşünülmektedir. Yani kaplama kalınlıkları kaplama sıcaklığı ile artarken (bkz Tablo 8.5-8.9) aşınma oranlarını da artırmaktadır. Difüzyon tabakasından ölçülebilen sertlikler ve RF-GDOES sonuçları (bkz Şekil 8.36) doğrultusunda karbon miktarının artışı bu bölgelerde görülmesi, işlem görmemiş altlık malzemeden daha yüksek sertlik sahip olduğunu, dolayısıyla aşınma oranları da işlem görmemiş AISI 316L paslanmaz çelikten daha yüksek çıktığının göstergesidir. Grafikte görülen diğer bir sonuç ise 10 dakika sürelerde gerçekleşen kaplamaların difüzyon tabakasından elde edilen sertliklere göre oldukça yüksek aşınma oranlarına sahip olmasıdır. X-ışınımı kırınım analizinde eşleşmeyen pike sahip olan(bkz Şekil 8.2); 10 dakika sürede 715°C, 750°C, 790°C, 820°C sıcaklıklarında ve 30 dakika sürede 820°C’de kaplanan numunelerde aşınma oranları beklenenden çok daha fazla çıktığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda tabaka içinde $FeCr_2O_4$ fazının yanı sıra başka oksitli bir fazın varlığı olabileceği düşünülmekte bu faz yapıyı oldukça kırılgan hale getirdiği gibi aşınma oranlarını da artırdığı öngörülmektedir. 30 dakika sürede işlem görmüş

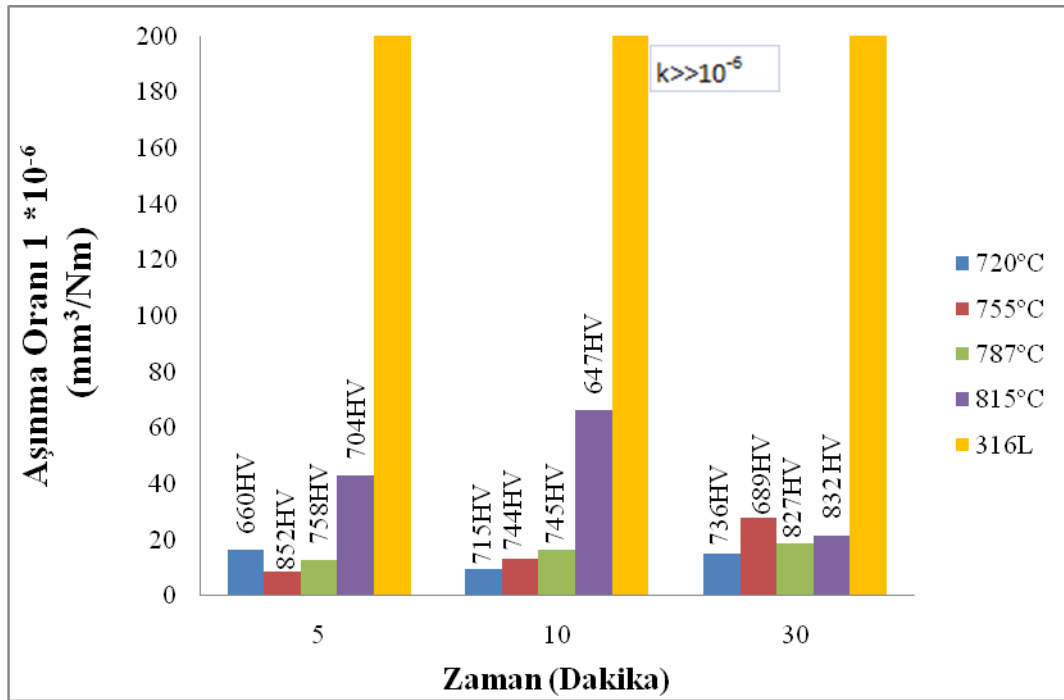
numunelerin genel olarak sertlik değeri diğer sıcaklıklarda ve sürelerde yapılan kaplamaların sertliklerine nazaran oldukça yüksek olması (sertlik değeri ~600-800HV) ve bu sürede meydana gelen çift tabakalı yapının (bkz Şekil 8.15), sertlik ölçümleri iç tabakadan alınabilmesi (820°C dışında) aşınma oranlarının çok daha düşük değerlerde çıkmasına neden olmuştur. AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranı $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken, kaplanan numunelerin aşınma oranları $k = 3,859 \cdot 10^{-6} - 2,453 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında değişmektedir. (**Dipnot** = Aşınma oranları görmek için grafikte aşınma oranlarının alt limit değeri verilmiştir. $k > 10^{-6}$ işlem görmemiş AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranının çok yüksek olduğunu belirtmektedir.)



Şekil 8.39 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları

Şekil 8.41’de ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde kaplanmış numunelerin aşınma oranlarını göstermektedir. Kaplanan numunelerin aşınma oranları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha düşük çıkmıştır. Genel olarak sertlik değeri yüksek olan kaplamaların aşınma oranlarında düşük çıkmıştır. Fakat tabaka katmanının alt kısmında ölçülen sertlik değeri göz önüne alınırsa aşınma oranları daha düşük seviyelerde çıkması beklenmektedir. %20’lik etanolamin çözeltileriyle kaplanan numunelerde üst tabakada EDS analizlerinde yüksek seviyede

oksijen olduğu saptanmış bu da aşınma sırasında yüzey ile ilk temas eden alumina bilyenin ucu, FeCr_2O_4 fazının bulunduğu tabakayı hızlıca alıp götürmesi ile aşınma oranı değerlerinin yüksek çıkmasına sebebiyet vermiştir. Sertlik değerleri dışında tabaka içinde bulunan FeCr_2O_4 fazının bulunma aralığı aşınma oranlarını etkilediği düşünülmektedir. Hemen altından olduğu düşünülen Fe_7C_3 karbür çökeltileri tabakaya sertlik kazındırdığını dolayısıyla aşınma oranlarını düşürmektedir. 5 dakika sürede farklı sıcaklıkta kaplama yapılan numunelerde kaplama altında tespit edilen yüksek sertlik değerlerinden 755 °C’de en yüksek sertlik değerine (852 HV) sahip olup aşınma direnci en düşük çıkmıştır. 787 °C ve 815°C ‘de 30 dakikada işlem gören numunenin sertliği sırasıyla 832HV, 827HV olarak tespit edilmesine rağmen az önce bahsedildiği üzere FeCr_2O_4 fazının bulunma aralığının genişlemesi, aşınma oranları yüksek çıkmasına neden olmuştur. %20’lik etanolamin çözeltilerinde kaplanan numunelerin aşınma oranları $k = 8,366 \cdot 10^{-6} - 6,648 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında değişmektedir.

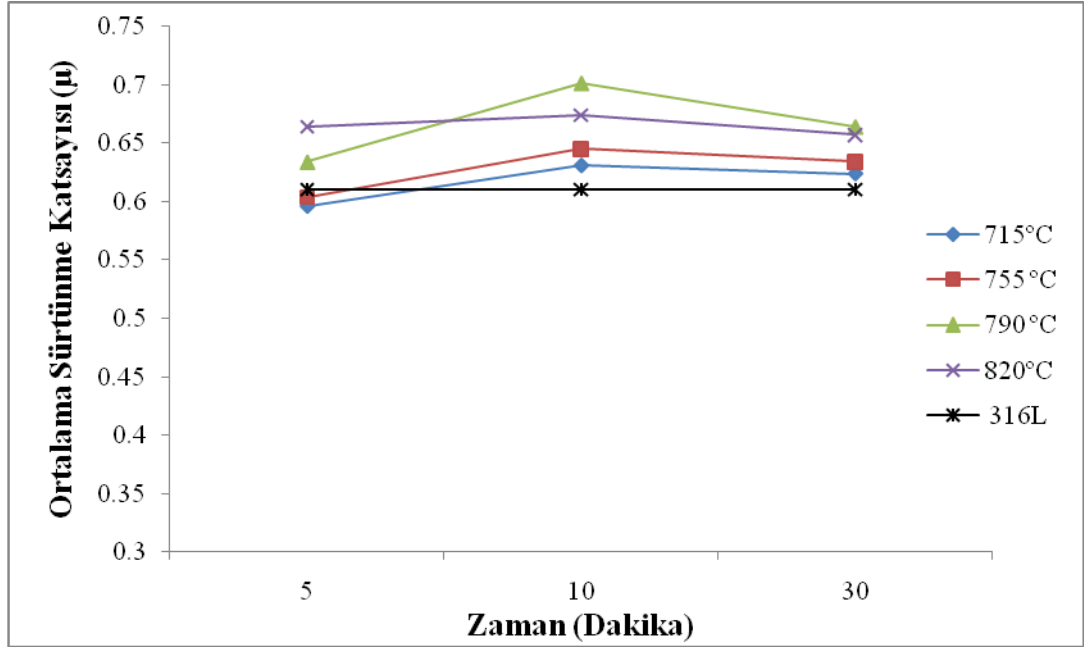


Şekil 8.39 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları

Genel olarak etanolamin içeren çözeltilerinin her ikisinde de aşınma oranları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha düşük çıkmıştır. Etanolamin içeren çözeltilerin X-ışınları analizinde tespit edilen ve belirgin olan kırılğan

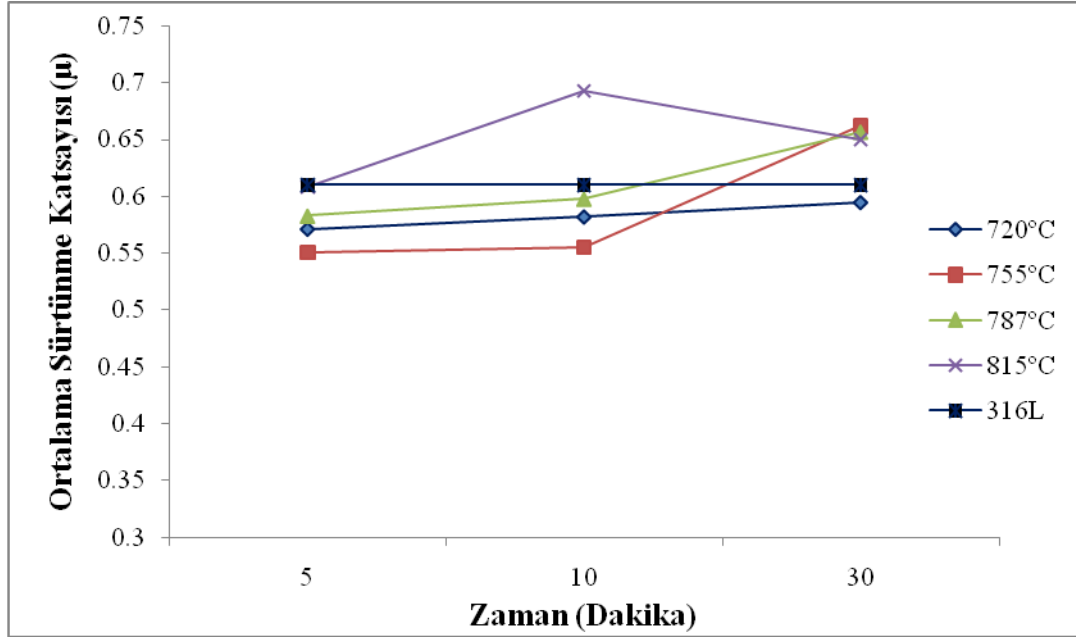
FeCr_2O_4 fazının tabaka içinde yoğun olarak bulunmasına karşın hemen altındaki difüzyon tabakasında RF-GDOES analizinde sonucunda görülen (bkz Şekil 8.37) yüksek karbon oranını sertlik artışlarına sebebiyet verip aşınma oranlarını düşürmüştür. %20'lik ethanolamin çözeltisiyle kaplanan numunelerin aşınma oranları %10'luk ethanolamin çözeltilerinde kaplanan numunelere göre daha düşük çıkmıştır. X-ışınları kırınım analizine bakıldığında FeCr_2O_4 fazına ait pikler, %10'luk çözeltide daha şiddetli görülmesi, bulunan sertlik değerleri ve buna ek olarak %10'luk çözeltilerde 10 dakika sürede ve 30 dakika sürede 820°C sıcaklığında gerçekleşen kaplamaların X-ışınımı kırınım analizinde eşleşmeyen pikin varlığı, %10'luk ethanolamin içeren çözeltilerin aşınma oranlarını daha yüksek %20'lik ethanolamin içeren çözeltilerin aşınma oranlarını daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Fakat her iki çözeltide kaplanan tabakanın içinde bulunan FeCr_2O_4 fazının aşınma oranlarını artırdığı düşünülmektedir.

Şekil 8.42 baktığımızda %10 'luk ethanolamin çözeltisinde farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kaplanmış numunelerin ortalama sürtünme katsayılarını göstermektedir. Sadece 715°C ve 750°C sıcaklıklarında 5 dakika sürede işlem görmüş numunelerin sürtünme katsayıları, kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin sürtünme katsayısından daha düşük çıkmıştır. Daha önce çelik yüzeyine yapılan literatür çalışmalarında yüzey karbürizasyon, nitrokarbürizasyon ve borlama çalışmalarında yüzey sertliğinin artışının sürtünme katsayısını azalttığı fakat sürtünme katsayısının yüzey pürüzlülüğüne ve uygulanan yüke bağlı olarak da değiştiğini belirtmektedir[63]. %10'luk ethanolamin çözeltisinde ölçülen en yüksek sertlik değerleri 30 dakika sürede kaplanan numunelerinde olmasına rağmen sahip oldukları oldukça yüksek yüzey pürüzlülüğünden dolayı (bkz Tablo 8.12) sürtünme katsayıları altlık malzemedan daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. 10 dakika sürede farklı sıcaklıklarda gerçekleşen kaplamalarda ise aşınma oranlarının yüksek olması ve yüksek yüzey pürüzlülüğü sürtünme katsayılarını artırmıştır.



Şekil 8.40 Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

Şekil 8.43'te %20 etanolamin çözeltisinde farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kaplanmış numunelerin ortalama sürtünme katsayılarını göstermektedir. Sürtünme katsayıları ölçülen sertliklere bakılırsa aşınma oranları gibi beklenenden daha yüksek çıktığı görülmektedir. Aşınma oranları ile sürtünme katsayı değerleri hemen hemen aynı davranışı sergilediği görülmektedir. 815 °C sıcaklığında tüm sürelerde kaplanan numuneler ile 755°C ve 787°C sıcaklıklarında 30 dakika sürelerde kaplanan numunelerin sürtünme katsayı değerleri kaplanmamış 316L paslanmaz çelikten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kaplama süresi arttıkça artan yüzey pürüzlülüğü, ortalama sürtünme katsayısını artırmıştır.



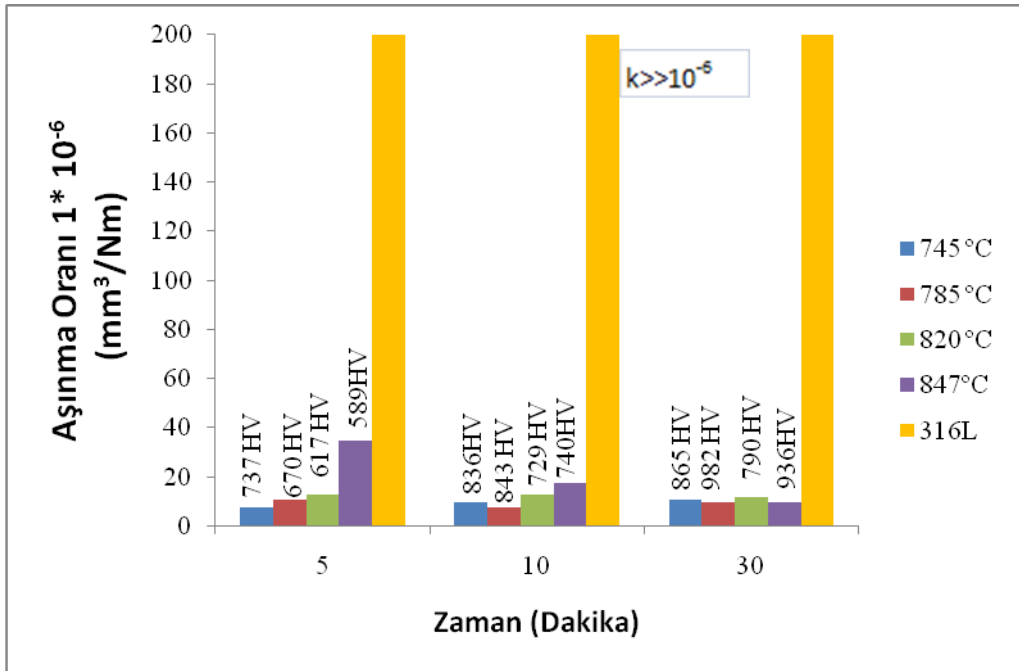
Şekil 8.41 Ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

%10'luk etanolamin çözeltilerde kaplanan numunelerin ortalama sürtünme katsayıları 0,583-0,766 geniş bir aralıkta değişmektedir. %20'lik etanolamin çözeltisinde kaplanan numunelerin ortalama sürtünme katsayıları 0,550-0,693 daha dar bir aralıkta değişmektedir. %10'luk çözeltideki yüzey pürüzlülüğü değerlerinin yüksek oluşu ortalama sürtünme katsayısı aralığını genişletmiştir. Daha önceden bahsedildiği gibi X-ışınları kırınım analizinde tespit edilen FeCr_2O_4 fazının yüksek şiddet değerlerinde oluşu ve eşleşmeyen pikin varlığı ortalama sürtünme katsayısını artırmıştır. Kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayısı değeri ise 0,612 olarak tespit edilmiştir.

8.6.2 Gliserin Çözeltisinde Kaplanan Numunelerin Aşınma Testi Sonucu

Şekil 8.44'de %20'lik gliserin çözeltilerde farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kaplanmış numunelerin aşınma oranları gösterilmektedir. Gliserin çözeltilerde kaplamalardaki ölçülen sertlikler doğrultusunda aşınma oranları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğe göre oldukça düşük çıkmıştır. %20'lik gliserin içeren

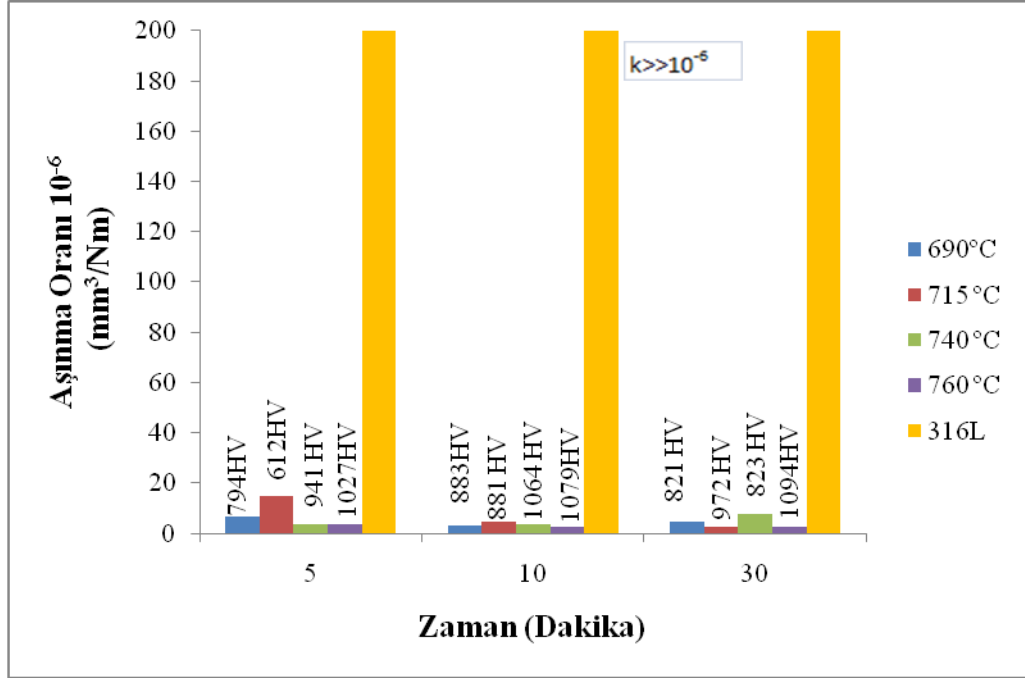
çözeltide aynı sürede farklı sıcaklıklarda tespit edilen sertliklerle aşınma oranları uyuştugu görülmektedir. Sert olan kaplamaların aşınma oranları düşüktür. Fakat aynı sıcaklıkta farklı sürelerde kaplanan numunelerde tespit edilen sertlikler ile aşınma oranları birbirlerini fazla uyum göstermediği görülmektedir. Yüksek sertliklerin altında var olan FeCr_2O_4 fazının aşınma oranlarını arttırdığı ve her sürede aynı sıcaklıkta bu fazın kaplama tabakasında bulunma aralığı değiştiğinden aşınma oranları pek tutarlı sonuç vermediği öngörülmektedir. 30 dakika sürelerde kaplanmış numunelerde sertlik değerleri diğer kaplamalardaki sertlik değerlerinden yüksek olmasına rağmen beklenildiğinden daha yüksek aşınma oranları çıkmıştır. %20'lik gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerde en yüksek aşınma oranı $k = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken en düşük aşınma oranı $k = 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'dir



Şekil 8.42 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları

Şekil 8.45'de %40'lık gliserin çözeltilerde farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kaplanmış numunelerin aşınma oranları gösterilmektedir. Aşınma oranları ölçülen sertliklerle uyuşmaktadır. En yüksek aşınma oranı en düşük sertlikte olan 5 dakika sürede 715°C sıcaklığında kaplanmış numunede görülmektedir. Aşınma oranı değeri $1,548 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'dir. Bu sıcaklıkta ve sürede kaplanan numunede Fe_7C_3 fazı hem pik sayısının az olması hem de FeCr_2O_4 fazına ait piklerin şiddetli olması aşınma oranının artırmıştır (bkz Şekil 8.11). En düşük aşınma oranı en yüksek sertlikte

olan 10 dakika sürede 760°C sıcaklığında kaplanmış numunede tespit edilmiştir. Aşınma oranı değeri $k = 2,527 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'dir. Bu şartlarda gerçekleşen kaplamaya ait X-ışınımı kırınım analizi incelendiğinde FeCr_2O_4 fazı oldukça düşük değerde kaldığı gözlemlenmiş, bu da aşınma oranını düşürmüştür.

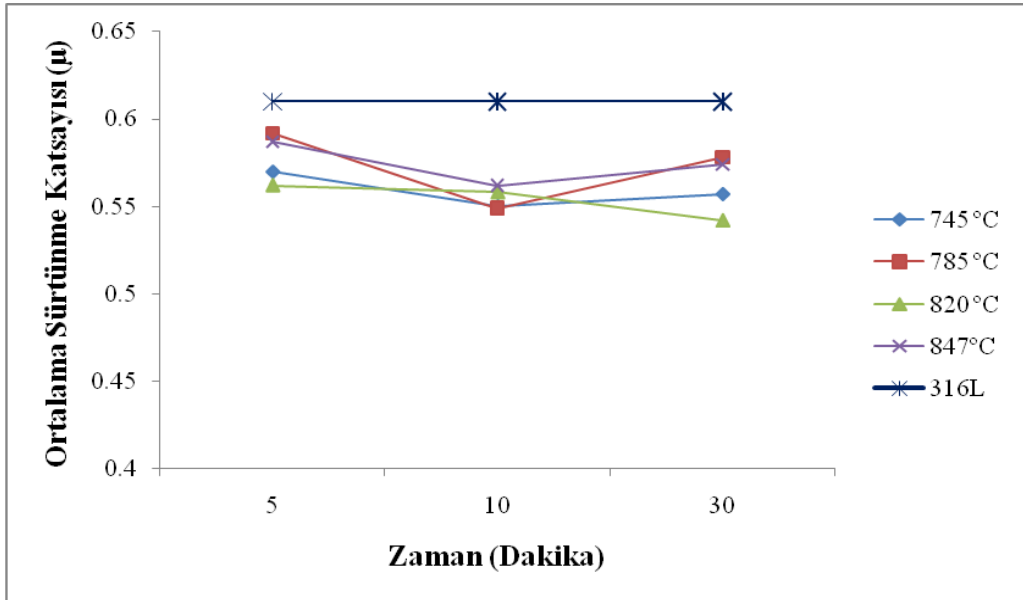


Şekil 8.43 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları

%40'lık gliserin içeren çözeltideki aşınma oranları %20'lik çözeltidekilere göre daha düşük çıkmıştır. Yüzeyde ölçülen sertliklerin yanı sıra %40'lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizinde FeCr_2O_4 fazlarına ait pikler oldukça düşük şiddetli değerlerde çıkması (bkz Şekil 8.11-8.13) ve %40'lık gliserin çözeltisinde tüm şartlarda gerçekleşen kaplamalarda görülen Fe_7C_3 fazı ve 30 dakika sürelerde tespit edilen Cr_{23}C_6 fazı aşınma oranını %20'lik gliserinden daha düşük çıkmasına neden olmuştur.

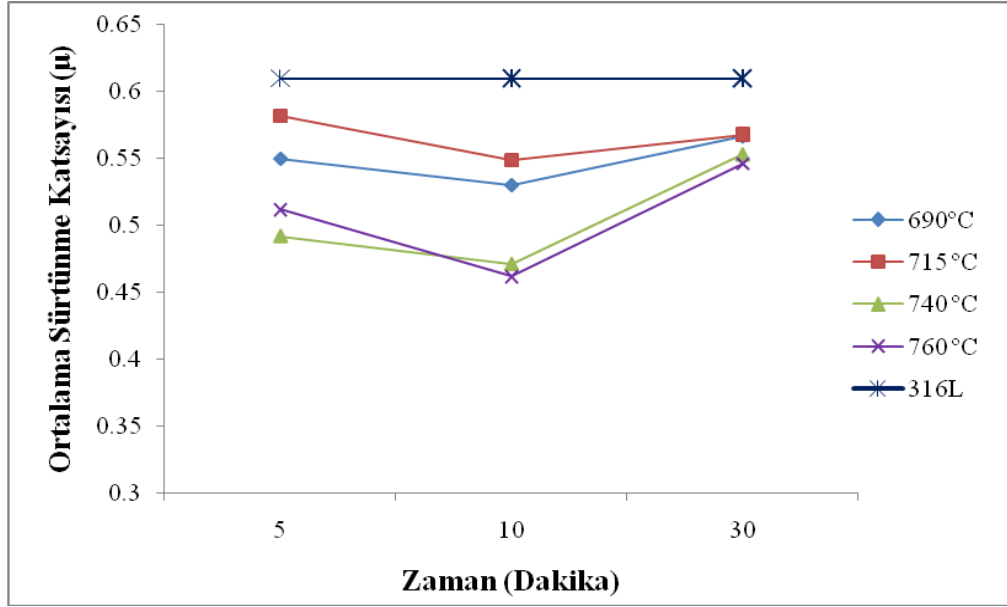
Şekil 8.46'da %20'lik gliserin çözeltisindeki kaplamalara ait ortalama sürtünme katsayıları gösterilmektedir. %20'lik gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülüğü değerine yakın olması (bkz Tablo 8.14) ve ölçülen yüksek sertlik değerleri ortalama sürtünme katsayılarını düşürmüştür. Yapılan çalışmada yumuşak altlıkların yüzeyine yapılan sert kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınmayı

azalttığı tespit edilmiştir [64]. Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde kaplanan numunelerin aşınma oranları davranışı ile ortalama sürtünme katsayısı değerleri paralellik göstermektedir. 847°C, 785°C ve 745°C sıcaklıklarında 30 dakika sürede kaplanmış numunede aynı sıcaklıkta farklı sürelerde kaplanmış numunelere göre yüksek sertlik değerine sahip olmasına rağmen tespit edilen yüksek yüzey pürüzlülüğü ortalama sürtünme katsayısını artırmıştır. 820°C sıcaklığında farklı sürelerde işlem görmüş numunelerin süre artışı ile beraber ortalama sürtünme katsayısı azalmıştır. Aşınma oranları ve yüzey pürüzlülüğü değerleri birbirlerine oldukça yakın olmasına rağmen sahip oldukları sertlik değerleri ortalama sürtünme katsayısı değerleri ile paralellik göstermektedir



Şekil 8.44 Ağırlıkça %20 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin ortalama sürtünme katsayıları

Şekil 8.47’de %40’lık gliserin içeren çözeltisindeki kaplamalara ait ortalama sürtünme katsayıları gösterilmektedir. Tüm kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha düşük çıktığı tespit edilmiştir. %20 gliserin çözeltisinde olduğu gibi ortalama sürtünme katsayısı aynı sıcaklıkta farklı sürelerde bulunan aşınma oranları benzer davranış sergilemektedir. 690°C, 715°C, 740°C ve 760°C sıcaklıklarında 30 dakika sürede kaplanan numunelerin sertlik değerleri yüksek çıkmasına rağmen yüksek yüzey pürüzlülüklerine sahip olması ortalama sürtünme katsayılarını artırdığı düşünülmektedir.

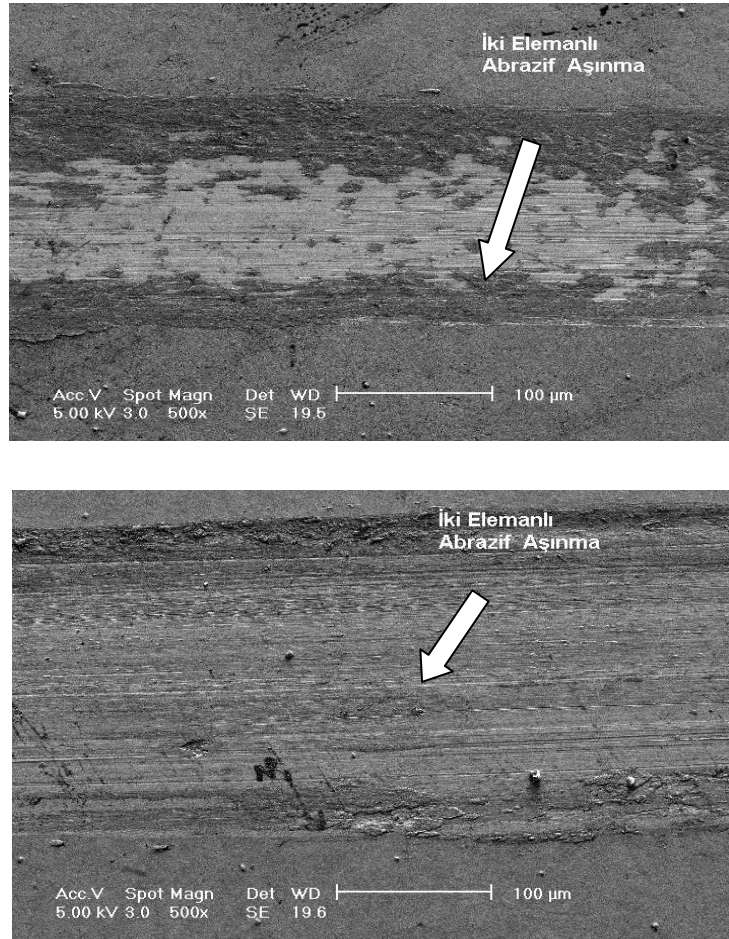


Şekil 8.45 Ağırlıkça %40 gliserin çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin ve AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranları

Sonuç olarak ethanolamin içeren çözeltilerde tespit edilen sertlikler kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin yüksek olmasına rağmen gliserin içeren çözeltilerdeki sertliklerden düşük olması; aşınma oranlarının kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranından düşük, gliserin içeren çözeltilerdeki aşınma oranlarından yüksek çıkmasına neden olmuştur. Gliserin içeren çözeltilerin X-ışınları analizinde FeCr_2O_4 fazına ait pikler ethanolamin içeren çözeltilere göre düşük şiddetli olması ve Fe_7C_3 , Cr_{23}C_6 karbür fazlarına rastlanması gliserin çözeltilerinin aşınma oranlarını aşırı derecede düşürmüştür.

Ortalama sürtünme katsayıları ise ethanolamin çözeltilerindeki yüksek yüzey pürüzlülüğe sahip olması ortalama sürtünme katsayılarının beklenenden daha yüksek çıkmasına neden olmuştur. Gliserin çözeltilerinde yüzey pürüzlülük değerleri kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğe yakın olan numunelerin sahip oldukları yüksek sertliklerden dolayı ortalama sürtünme katsayıları daha düşük çıkmıştır. Artan yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısı da artmıştır.

Şekil 8.48’de aşınma sonrası farklı büyütmelerde SEM görüntüleri gösterilmektedir. Görüntüleri incelemenden önce 3 tür aşınma mekanizması olduğunu düşünürsek; iki elemanlı abrazif çizik, üç elemanlı abrazif çizik, son olarak ise adhesif aşınma şeklindedir. İki elemanlı abrazif çizik seçilen bilyenin numune yüzeyinde belli bir yük altında gidip gelmesi ile oluşturulan aşınma bandıdır. Üç elemanlı abrazif çizik ise bilye numune yüzeyinde giderken kopan parçalarla beraber yüzeyde aşınmaya neden olması ile gerçekleşen bir aşınma türüdür. Adhezyon ise yüzeyden direk parçaların kopması şekilden görülen bir aşınma türüdür. 500x büyütmede çekilmiş SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere bilyenin bıraktığı izlerde sadece iki elemanlı abrazif çizikler görülmekte başka bir aşınma izine rastlanılmadığından numune yüzeylerindeki aşınma şekli iki elemanlı abrazif aşınma olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8.46 a) Ağırlıkça %20’lik gliserin çözeltisinde ortamında 10 dk, süre ile 785°C’de b) Ağırlıkça %20’lik ethanolamin çözeltisinde ortamında 10 dk, süre ile 820°C’de işlem gören numunelerin 5 N yük altında aşınma izleri 500x büyütmede SEM görüntüsü

8.7 Korozyon Deneyi Sonuçları

Elektrolitik plazma yöntemi ile farklı sıcaklıklarda, %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerde, %10 ve %20 etanolamin içeren çözeltilerde AISI 316L paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamaların öncesinde ve sonrasında korozyon davranışında ki değişimi görmek için tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon parametreleri belirlenmiştir. Ağırlıkça %10 etanolamin çözeltisi 10dk-755°C, ağırlıkça %20 etanolamin çözeltisi 10dk-755°C, ağırlıkça %20 gliserin çözeltisi 10dk-785°C, ağırlıkça %40 gliserin çözeltisi 10dk-715°C ile kaplanan numunelere ve kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğe, oda sıcaklığında 2700 saniye %1NaCl çözeltisinde bekletildikten sonra koroz deneyine tabi tutulmuştur. Analiz sonucunda elde edilen değerler Tablo 8.15’de gösterilmektedir.

Tablo 8.14 Tafel ekstropolosyon yöntemi ile elde edilen değerler

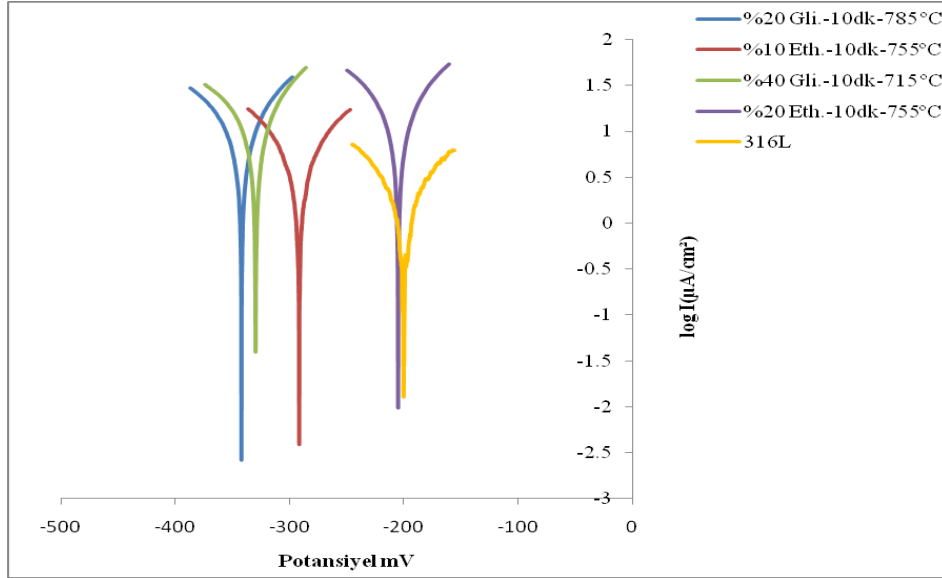
	Ei(mV)	Rp(kohm.cm ²)	İcorr(μA/cm ²)	Ba(mV)	Bc(mV)
316L	-200	3,51	1,5317	59,2	-60,3
%10 Eth.-10dk-755°C	-291,6	2,84	4,7273	78	-77,5
%20 Eth.-10dk-755°C	-204,9	1,26	8,9205	66,4	-84,6
%20 Gli.-10dk-785°C	-329,7	1,16	11,5959	69,3	-98,5
%40 Gli.-10dk-715°C	-342	0,97	14,1031	75,3	-85,9

Ei değeri korozyon reaksiyonlarının başlangıç potansiyelini, Rp değeri polarizasyon direncini, İcorr(korozyon akım yoğunluğu) korozyon hızını, Ba ve Bc ise tafel eğrisinde ki anodik ve katodik kolların eğimini belirtmektedir. Ei değerinin düşük yani potansiyel başlangıcının geç, Rp değeri polarizasyon direncinin yüksek ve korozyon parametreleri arasında en belirleyici etken olan İcorr değerinin düşük oluşları korozyon dayanımının yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 8.15’de gösterilen analiz sonuçlarına bakıldığında, kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin korozyon direnci, farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda kaplanan numunelerin korozyon direncinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Altlık malzemenin oluşturduğu ince oksit filmi (Cr₂O₃) yüzeyi pasivize ederek

korozyon direnci artırdığı bilinmektedir [2,42]. Kaplanan numuneler arasında kaplanmamış AISI 316L 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 FeCr_2O_4 fazına ait piklerin şiddetleri yüksek oluşu yani tabakada yoğun olarak bulunması korozyon direncini diğer çözeltilere göre artırdığı öngörülmektedir. %20'lik etanolamin çözeltilerde kaplanan numunelerde bulunan aynı fazın pik şiddetleri ise %10'luk etanolamin çözeltisinde kaplanan numuneler göre düşük oluşu, korozyon direncini bir miktar düşürmüştür. %20'lik gliserin çözeltisinin X-ışınları kırınım analizinde görülmesi de olduğu düşünülen ve 30 dakika sürede %40'lık gliserinle kaplanan numunenin X-ışınları kırınım analizinde rastlanılan Cr_{23}C_6 karbürü, korozyon direncinin oldukça zayıflatmıştır. Belirli bir sıcaklık aralığında (500 - 800°C) gerçekleşen krom karbür çökeltileri, civarındaki bölgelerde krom konsantrasyonun, kritik değer olan %13'ün altına düşmesine neden olup bölgelerdeki krom azlığından kaynaklanan hassasiyetten dolayı korozyon direnci düşer [2,42]. Korozyon hızı ise artar. Etanolamin içeren çözeltilerde bulunan FeCr_2O_4 fazının, kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikte ince bir film şeklinde oluşan Cr_2O_3 fazı gibi tabakayı tam olarak pasivize etmemesinden dolayı daha düşük korozyon direnci gösterdiği düşünülmektedir.

Şekil 8.49'da farklı konsantrasyonlarda etanolamin, gliserin ve kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin Tafel eğrisini gösterilmektedir. Grafikte kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelik ve %20'lik etanolaminin çözeltisinde kaplanan numunenin E_i değerleri reaksiyon verme eğimlinin daha pozitif bölgede olduğu görülmektedir. Gliserin içeren çözeltilerin ise E_i değerlerinin katodik bölgeye uzaklaşarak katodik reaksiyon oluşumunu hızlandırdığını dolayısıyla korozyon hızını artırdığı tespit edilmiştir. %10'luk etanolamin çözeltisi %20'lik etanolamin çözeltisine göre daha erken potansiyelde tepkime verse de düşük i_{corr} ve R_p direnci diğer kaplamalara nazara daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.

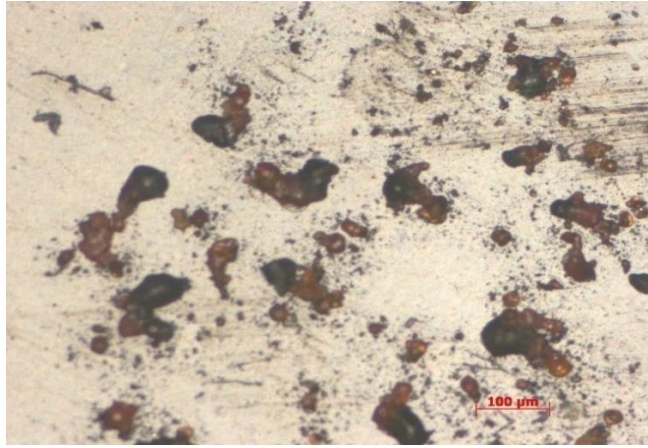


Şekil 8.47 Farklı çözeltilerde farklı sıcaklıkta kaplanan numuneleri ve kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğin tafel eğrisi

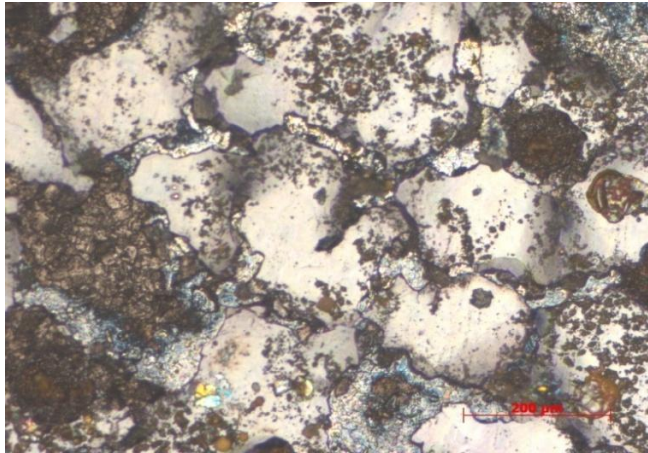
Şekil 8.50’de kaplanamamış AISI 316L paslanmaz çelik, %20’lik etanolamin ve %40’lık gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon testi sonucu optik mikroskopunda x100 büyütmedeki görüntüleri gösterilmektedir. Kaplanmamış numune ile %20’lik etanolamin çözeltisinde kaplanan numuneler çukurcuk korozyonuna maruz kaldıkları görülmektedir. Her iki optik mikroskop görüntüsünde küremsi kararmalar görülmektedir. Bu küremsi karartılar yüzeyde çukurcuk korozyonun başlangıç noktaları olup yüzeyden malzeme içine doğru oyuk şeklinde bir görünüm meydana getirirler. Çukurcuk korozyonu daha çok klor iyonu içeren çözeltilerde nötr ortamında meydana gelmektedir. Klor katodik etken yaratarak iyonları indirgenmesine neden olup korozyon oluşumuna neden olmaktadır. Etanolamin ve kaplanmamış paslanmaz çelik yüzeyde oluşturdıkları 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 bölgeler ile taneler arasında potansiyel farkı 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]. En son optik mikroskop görüntüsünde bu tür korozyon tipinin görüntüsü gösterilmektedir. Karartılar taneler arasında başlar taneler arasında devam eder.



a)



b)



c)

Şekil 8.49 a) Kaplanmamış AISI 316L b) %20'lik etanolamin çözeltisinde c) %40'luk gliserin çözeltisinde kaplanan numunelerin korozyon sonrası optik mikroskop görüntüsü

9. GENEL SONUÇLAR

Elektrolitik plazma yöntemi ile; ağırlıkça %10 ve %20 etanolamin içeren çözeltilerde 715°C-820°C arasında değişen sıcaklıklarda, ağırlıkça %20 ve %40 gliserin içeren çözeltilerde 690°C-847°C arasında değişen sıcaklıklarda 5,10 ve 30 dakika sürelerinde kaplama işlemi gerçekleştirildi. Kaplanan numunelerin yüzeyindeki fazı belirlemek için XRD analizi yapıldı. SEM ile yapılan analizde, mikroyapıda oluşan tabakalar incelendi. Kaplamanın yüzeyinden altlık malzemeye doğru sertlik ölçümleri gerçekleştirildi. Kaplama sonrası aşınma ve korozyon dirençlerindeki değişimler gözlemlendi. Yapılan analizler sonrası elde edilen sonuçlar aşağıda ki gibi sıralanmıştır:

1. Gliserin çözeltilerinde Fe_7C_3 demir karbür fazının yanında FeCr_2O_4 fazının olduğu, etanolamin çözeltisinde ise tabakada yoğun olarak FeCr_2O_4 fazının varlığı XRD analizi sonucunda görülmüştür.
2. Her iki çözeltide kaplanan numunelerde oluşan fazların ve tabakadaki elementlerin dağılımına bağlı olarak 3 farklı bölgeden meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunlar dış, iç ve difüzyon tabakalarıdır.
3. EDS ve RF-GDOES analizleri sonucunda gliserin içeren çözeltilerde gerçekleşen kaplamaların, karbon yoğunluğunun daha fazla olduğunu yani karbonun, altlık malzemeye yayılımının daha iyi sağlandığı tespit edilmiştir.
4. Etanolamin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin tabakada yoğun olarak oluşturdukları FeCr_2O_4 fazının pürüzlülüğe neden olduğu görülmüştür.
5. Yüzeyde sertlik artışları sağlandığı sertlik ölçümleri ile gözlemlenmiştir. Altlık malzemenin sertlik değeri ~270HV iken etanolamin çözeltilerde kaplanan numunelerin kaplama süresine bağlı olarak ağırlıkça %10'luk için sertlik değerleri ~400-700HV, %20'lik için sertlik değerleri ~650-900HV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Gliserin içeren çözeltilerde ise bu sertlik değerleri ağırlıkça %20'lik için ~600-950HV arasında iken %40'lık için ~650-1100HV arasında değiştiği görülmüştür.
6. Oluşturdukları kaplama tabakaları göz önüne alındığında gliserin içeren çözeltilerde kaplanan numunelerin etanolamin içeren çözeltilere göre daha iyi bir yayılım yaptığı görülmüştür. Etanolamin içeren çözeltide elde edilen en yüksek kaplama ağırlıkça %20'lik çözeltide olup 21,78 μm değerindedir.

Gliserin içeren çözeltide ise en yüksek kaplama kalınlığı ağırlıkça %20 gliserin içeren çözeltide 52,79 μm olarak ölçülmüştür.

7. Aşınma testi sonuçları gliserin içeren çözeltide gerçekleşen kaplamaların ethanolamin içeren çözeltiye göre yüzeyde ki yüksek karbon miktarına sahip oluşlarından dolayı aşınma ve ortalama sürtünme katsayıları düşmüştür. Her iki çözeltide gerçekleşen kaplamaların aşınma oranları kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çeliğe göre daha düşük çıktığı tespit edilmiştir.
8. Ethanolamin içeren çözeltide tabakada ki mevcut FeCr_2O_4 fazından dolayı artan yüzey pürüzlülüğü ortalama sürtünme katsayılarının kaplanmamış AISI 316L paslanmaz çelikten daha yüksek çıktığı görülmüştür.
9. Kaplanan numunelerin her birinin korozyon dayanımı düştüğü görülmektedir. Gliserin içeren çözeltide kaplanan numunelerin tabakada ki krom karbür çökeltilerinden dolayı korozyon dayanımları düşerken ethanolamin içeren çözeltide kaplama tabakasında yüksek yoğunlukta meydana gelmiş FeCr_2O_4 fazından ötürü gliserin içeren çözeltiye göre korozyon dayanımı daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

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. 107-110
6. Sahlaoui, H., K. Makhoulf, H. Sidhom, and J. Philibert, Material Science and Engineering, 2004. A372: p. 98-105
7. http://www.calphad.com/martensitic_stainless_steel_for_knives_part_2.html
8. Sourmail, T., Material Science and Technology, 2001. 17: p. 1-6
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. 698-706
11. Mulford, R.A., E.L. Hall, and C.L. Briant, Corrosion-NACE, 1983. 39: p. 132-145
12. Hall, E.L. and C.L. Briant, Metallurgical Transactions A, 1984. 15A: p. 793-812
13. Weiss, B. and R. Stickler, Metallurgical Transactions, 1972. 3: p. 851-884
14. Minami, Y., H. Kimura, and Y. Ihara, Material Science and Technology, 1986. 2: p. 795-805
15. Lai, J.K.L., Material Science and Engineering, 1983. 58: p. 195-223
16. Madeleine Durand-Charre The Microstructure of Steels and Cast Irons Ed. Springer (2002)
17. ASM Handbook Vol. 4, Heat Treating (1991) 17,607 -621
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) 18-21
22. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73–93-101
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., Duszczuk 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

25/08/1983 yılında Kahramanmaraş'da dünyaya geldim. 1995 yılında Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi'ni kazandım. 2002 yılında mezun oldum. Daha sonra 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliğini kazandım. Bu süreç içerisinde UZEL Otomotiv ve TinKAP firmalarında staj yaptım. 2007 yılında Malzeme Bilimi ve Mühendisliği lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı yıl içerisinde aynı bölümde yüksek lisans eğitimine başladım. Yüksek lisans eğitimi sırasında TÜBİTAK projesinde yer aldım. Projeyi tamamladıktan sonra 2009 Ağustos ayında vatani görevi için Bolu'ya gittim 2010 yılı Şubat ayında tamamladım.