



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**NİTRÜRLEME İLE MARTENZİTİK
PASLANMAZ ÇELİK KAPLAMALARIN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Doç. Dr. Harun MİNDİVAN

ARAŞTIRMACI: Yrd. Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN

BAŞLAMA TARİHİ: 15.07.2015

BİTİŞ TARİHİ:15.07.2016

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

BİLECİK

2016

Özet

Son yıllarda, ülkemizde paslanmaz çeliklere olan gereksinim her geçen gün artmaktadır. Paslanmaz çelikler sağladıkları korozyon direnciyle nükleer reaktör parçaları, açık deniz yapıları, uçak parçaları, civata ve dişliler gibi neredeyse her alanda kendilerine yer bulmaktadırlar. Geleneksel ark kaynağı tekniğine göre altlık malzeme üzerinde termal etkiyi en aza indiren ve mikron derinlikte kaplama imkânı sunan yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) ile püskürtülen paslanmaz çelik kaplamaların en önemli uygulama alanları enerji santralleri, sıcak iş kalıbı ve takımlarının hasar gören yüzeylerin onarılmasıdır. Ancak bu kaplamaların düşük sertlik ve aşınmaya karşı gösterdikleri zayıf yüzey özellikleri endüstriyel alanlardaki kullanımlarını sınırlandırmaktadır.

Bu çalışmada, düşük karbonlu çelik üzerine HVOF püskürtme işlemi ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplamanın davranışı incelenmiş, elde edilen sonuçlar HVOF kaplama + pulse plazma nitrasyon ile kaplamanın birleşimi olan dubleks yüzey işlemiyle karşılaştırılmıştır. HVOF yöntemi ile püskürtülen AISI 420 paslanmaz çeliğin pulse plazma ile nitrasyon işlemi 520°C işlem sıcaklığı, 12saatlik işlem süresi ve % 75 N₂- % 25 H₂ gaz karışım oranında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için mikrosertlik ölçümleri, tribolojik özelliklerin belirlenmesi için ileri-geri aşınma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalar için potansiyostat cihazı, yapısal özelliklerin tespit edilmesi için X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Optik Mikroskop (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, uygulanan dubleks yüzey işlemi AISI 420 paslanmaz çeliğin tribolojik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Pulse plazma ile nitrasyon işleminin AISI 420 paslanmaz çeliğinin korozyon davranışı üzerine olumsuz etkileri olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

AISI 420, HVOF püskürtme kaplama, Korozyon, Paslanmaz çelik, Pulse plazma nitrasyon, Triboloji, Tribokorozyon.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Paslanmaz Çelikler	2
1.2. Yüzey İşlemleri	3
1.2.1. Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Yöntemi (HVOF) Püskürtme ile Kaplama Yöntemi.	5
1.2.2. Plazma ile Nitrüleme.....	7
1.2.2.a. Plazma ile Nitrüleme İşleminin Mekanizması	8
1.2.2.b. Plazma ile Nitrüleme Sonrası Oluşan İç Yapılar	9
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
2.1. Materyal ve Kaplama Yöntemi	11
2.2. XRD, SEM ve OM Çalışmaları.....	11
2.3. Mikrosertlik Ölçümleri.....	12
2.4. Elektrolitik Korozyon Deneyleri	12
2.5. Aşınma Deneyleri.....	13
2.6. Tribokorozyon Deneyleri	13
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	15
3.1. Mikroyapısal Karakterizasyon Sonuçları	15
3.2. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları.....	16
3.3. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları	17

3.4. Sürtünme ve Aşınma Deney Sonuçları	19
3.5. Tribokorozyon Deney Sonuçları	22
4. SONUÇLAR.....	28
KAYNAKLAR	29
EKLER.....	32

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
HV	Vickers sertlik birimi
α	HMK yapılı demir fazı
γ	YMK yapılı demir fazı
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AISI	American Iron and Steel Institute (Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü)
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopi
HV	Vickers Sertlik Değeri
HMK	Hacim Merkezli Kübik Kafes Sistemi
HVOF	Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
OCP	Açık Devre Potansiyeli
OM	Optik Mikroskop
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
YMK	Yüzey Merkezli Kübik Kafes Sistemi
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işınları Difraksiyonu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metalik alaşımın (a) PVD sert kaplama (b) difüzyonla sertleştirme işleminin şematik gösterimi	4
Şekil 1.2. HVOF yönteminin şematik resmi	5
Şekil 1.3. Plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması	9
Şekil 2.1. Elektrolitik korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.2. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.1. Pulse plazma ile nitrüleme işlemi gören HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın kesitinden alınan (a) düşük ve (b) yüksek büyütme optik mikroskop görüntüleri.....	15
Şekil 3.2. Kaplamalara ait XRD paternleri	16
Şekil 3.3. Kaplamalara ait enine kesit sertlik profilleri	17
Şekil 3.4. Kaplamalara ait anodik polarizasyon eğrileri	18
Şekil 3.5. (a) HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve (b) pulse plazma ile nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamanın korozyon yüzeyleri (c) korozyona uğrayan bölgede korozyon ürünlerinin EDS analiz sonuçları.....	19
Şekil 3.6. İncelenen kaplamaların kuru ortam aşınma yüzey görüntüleri, aşınma profilleri, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı grafikleri (Oklar aşınma izini göstermektedir)	21
Şekil 3.7. (a) Nitrülenmemiş martenzitik paslanmaz çelik kaplama ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın detaylı SEM görüntüleri.	22
Şekil 3.8. Nitrülenmemiş ve nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların aşınma esnasındaki (a) açık devre potansiyeli ve (b) sürtünme katsayısı eğrileri.	24
Şekil 3.9. Tribokorozyon deneyinden sonra (a) nitrülenmemiş ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların aşınma izlerine ait detaylı SEM görüntüleri	26
Şekil 3.10. Tribokorozyon deneyinden sonra (a) nitrülenmemiş ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamalar için kullanılan Al ₂ O ₃ bilyelerin optik mikroskop görüntüleri.....	27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Aşınma deney şartları	13
---	----

1. GİRİŞ

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Ülkelerin aşınma ve korozyon nedeniyle kayıpları gayri safi milli hasıllarının % 3,5-5' i arasında değişmektedir. Bu kadar yüksek kayıpların oluşu, buna paralel endüstrinin gelişimi, dayanıklı ve kararlı malzemelere olan ihtiyacı artırmıştır. Malzemelerin dış etkenlere karşı direnci o malzemenin kütleli ve yüzey özellikleri ile ilgilidir. Parçanın kütleli olarak şekil değişimine uğramadan servis koşullarında çalışması parçanın elastisite modülü, akma ve çekme mukavemeti gibi kütleli özelliklerine bağlıdır. Diğer taraftan aşınma ve korozyon gibi yüzeyde oluşabilecek hasarlar o parçanın yüzey özellikleri ile ilgilidir. Hammadde üretimi ve şekillendirilmelerindeki zorluklar fiyatın yüksek oluşuna sebep olduğundan çoğu mühendislik uygulamalarında hem kütleli özelliklerinin hem de yüzey özelliklerinin iyi olduğu malzeme üretmek oldukça zordur. Bu nedenle düşük karbonlu çeliklerin yüzeyleri yüzey modifikasyon işlemleri ile geliştirilebilir [1].

Termal püskürtme, toz veya tel halindeki metalik veya metalik olmayan malzemelerin eriyik ya da yarı eriyik halde bir altlık üzerine biriktirilmesini mümkün kılan kaplama işlemlerine verilen en genel isimdir. Oluşturulan yüksek özellikli kaplamalar, aşınma, yüksek sıcaklık, çeşitli kimyasallardan ileri gelebilecek saldırılar ve çevresel korozyon gibi durumlara karşı koruma sağlar. Metalik malzemelerin termal püskürtme tekniği ile kaplanması düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik, proses çeşitliliği ve kullanılabilen malzeme çeşitliliği kriterleri açısından en uygun olanıdır [2]. Örneğin, Mihm ve arkadaşlarına [3] göre, özellikle de türbin imalatında karmaşık geometriye sahip parçalar için termal püskürtme tekniğinin kullanımı pratik bir yöntemdir. Termal püskürtme tekniğinin ikinci bir önemli avantajı ise kaplanacak metalik malzemelere daha sonra kaynak, ısıl işlem ve yüzey modifikasyon işlemleri gibi yüksek sıcaklık işlemlerinin uygulanabilirliğidir.

Son yıllarda yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) püskürtme teknolojisindeki gelişme ile azalan oksidasyonla birlikte daha yüksek yoğunluğa ve daha yüksek bağ mukavemetine ulaşılabilir. Bunun sebebi; 1500 m/s gibi yüksek derecede gaz hızı ile toz parçacıklarının daha yüksek hızlarda (≥ 500 m/s) taban malzemeye püskürtülebilmesinden kaynaklanmaktadır. Su jeti, kesici alet nozulu, kâğıt ve folyo üretim merdaneleri, petrokimya valf ve pompaları gibi endüstrinin neredeyse her

alanında dayanıklı ve kararlı malzemelere (sert metaller, tungsten karbür, krom karbür, nikel- krom alaşımları, paslanmaz çelik, Al - bronz, süper alaşımlar) olan ihtiyacı artırmıştır [4]. Servis koşullarında aşırı zorlanmaya maruz kalacağı düşünülen yüzeylere aşırı sertlik, mukavemet ve aşınma direnci kazandırmak için HVOF püskürtme kaplama ve ardından nitrüleme işlemi uygulanabilir. Difüzyon ile sertleştirme işlemlerinde bir difüzyon bölgesinin oluşması sonucu üst tabakanın hemen altındaki yüzeyin de mukavemeti artmaktadır. Alt yüzeye mukavemet kazandırılması ile üstteki kaplama tabakasına yeterli mekanik destek sağlanması sayesinde bölgesel Hertzian hasarı en aza indirilebilir. Ancak ince film fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemiyle alt yüzeyde mukavemet artışı gerçekleşmez ve difüzyon sertleştirme yönteminde kademeli olarak gerçekleşen değişim ile karşılaştırıldığında kaplama-taban metal ara yüzeyinde sertlik ve akma mukavemetinde ani değişiklikler meydana gelir ve yüzeyin yüksek bir yüke maruz kalması halinde kaplamanın taban malzemedeki sıyrılma ihtimali artmaktadır [5]. Önemi günden güne daha belirginleşmekte olan HVOF püskürtme ile kaplanan martensitik paslanmaz çelik kaplamalar tekrar yüzey işlemi görerek modifiye edildiklerinde ise servis ömürleri daha uzun ve çalışma performansları artırılabilir [6]. Bu amaçla, temelde çok katmanlı bir yapıya sahip olan HVOF püskürtme sonrası nitrüleme işlemi, yeni bir yüzey modifikasyon işlemi olabilir.

1.1. Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelik içerisindeki en önemli alaşım elementi krom'dur. Yapı içerisindeki krom miktarı yüzeyde pasif bir oksit tabakası oluşturabilmek için en az % 12 olmak zorundadır. Korozyona karşı üstün dirençli olduklarından birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bazı paslanmaz çeliklerde krom miktarı % 30'a varan oranlardadır.

Bu çeliklerin yüksek korozyon direncini sağlayan; yüzeye iyi bağlanan, yoğun, sünek, çok ince ve saydam bir oksit tabakasıdır. Çok ince olan bu amorf tabaka sayesinde paslanmaz çelikler kimyasal reaksiyonlarda pasif davranırlar ve indirgeyici olmayan ortamlarda korozyona karşı direnç kazanırlar. Oksit tabakası, oksijen bulunan ortamlarda oluşur ve dış etkilerle bozulduğunda kendini onarır.

Paslanmaz çelikler, yapılarına göre Ferritik, Martenzitik, Östenitik, Dupleks, Çökelme sertleşmesi uygulanabilen alaşımlar olmak üzere beş ana grupta sınıflandırılmaktadırlar.

Martenzitik paslanmaz çelikler, yüksek sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapıda olan östenitin hızlı soğutulması sonucu hacim merkezli tetragonal kafes yapıda martenzite dönüşümü ile elde edilir. Bu çeliklerin içyapısında tavlanmış halde yumuşak ferritik faz da bulunur. % 12-18 oranlarında krom ve % 0,15-1,2 oranlarında karbon içermektedirler. İstenen içyapı ve özellikleri elde etmek için martenzitik paslanmaz çeliklerin ısı işleme (östenitleme, su verme ve temperleme) tabi tutulmaları gerekir. Su verme ve temperleme sonrası mekanik özellikleri temelde karbon miktarına bağlıdır. Martenzitik paslanmaz çelikler manyetikdirler ve kaynak edilebilme kabiliyetleri düşüktür. Yüksek çekme, sürünme ve yorulma dayanımı gerektiren, orta derecede korozif ve en çok 650°C'a kadar sıcaklıktaki uygulamalarda tercih edilirler [7].

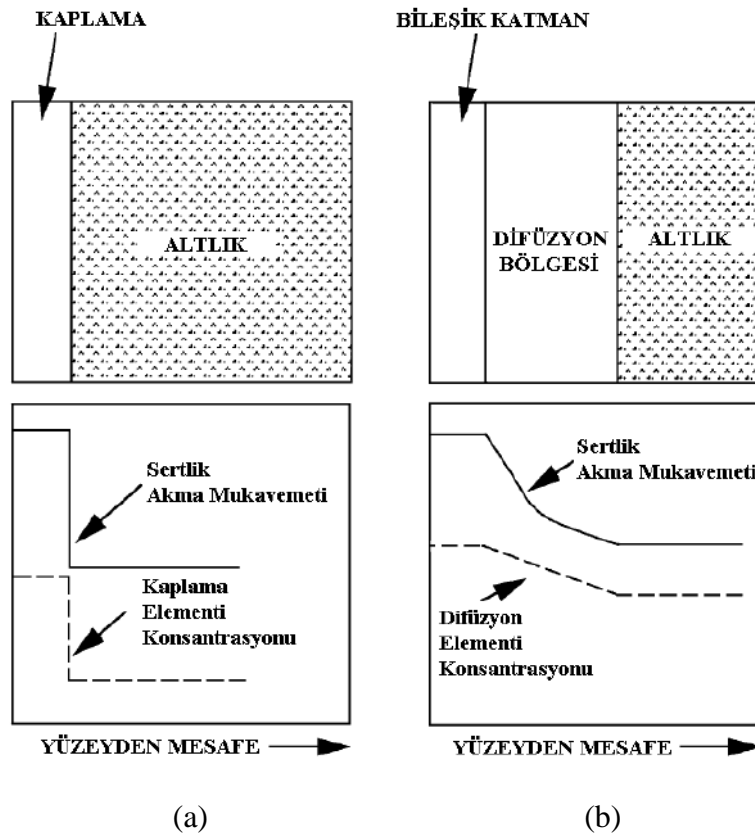
1.2. Yüzey İşlemleri

Kimi zaman malzemenin yüzeyinden beklenen özellikler açısından malzeme yetersiz kalabilir veya daha yüksek nitelikli başka bir malzemeye gereksinim duyulabilir. Böyle durumlarda bir takım yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemleri en genel anlamda termokimyasal yüzey işlemleri ve değişik yöntemlerle üretilen yüzey kaplamalar şeklinde iki ana başlıkta incelemek mümkündür. Termokimyasal bir işlem olan plazma nitrürleme işlemi, malzemelerin yüzey kimyasını değiştirmek suretiyle malzemelere gelişmiş yüzey özellikleri kazandıran bir işlemdir. Aynı şekilde, yüzey kaplama metotları ile malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplamalar vasıtasıyla aşınma, korozyon ve yorulma dirençleri önemli ölçüde artırılmaktadır.

Malzemelerin, başka malzemelerin yüzeyleri üzerine kaplanması için Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) ya da Kimyasal Buhar Kaplama (CVD) tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. PVD işleminde, elde edilen yüksek sıcaklıklı buhar fazı soğuk altlık yüzeyine çarptığında fiziksel olarak yoğunlaşmaya zorlanmaktadır. Burada yoğunlaşmaya iten güç, buharın, soğuk altlık yüzeyinde hızla katı sıcaklığına düşürülmesidir. CVD tekniklerinde ise ortamdaki gazın bileşenlerinden bazıları altlık yüzeyine çarptığında kimyasal reaksiyona uğramakta ve reaksiyon ürünü altlık yüzeyine yoğunlaşmaktadır.

Kısacası kaplama için itici güç kimyasal enerjidir. Bu nedenle kimyasal kaplama işlemlerinde yüksek derecede vakuma ihtiyaç duyulmaz.

Ancak PVD yöntemiyle altlık yüzeyde mukavemet artışı gerçekleşmez ve difüzyon sertleştirme yönteminde kademeli olarak gerçekleşen değişim ile karşılaştırıldığında kaplama-taban metal ara yüzeyinde sertlik ve akma mukavemetinde ani değişiklikler meydana gelir ve yüzeyin yüksek bir yüke maruz kalması halinde kaplamanın taban malzemeden sıyrılma ihtimali artmaktadır (Şekil 1.1) [5].



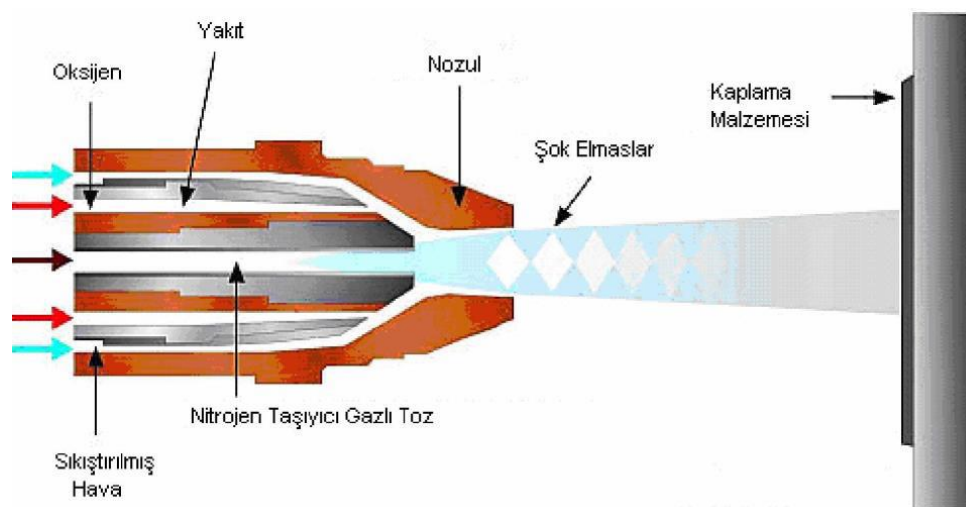
Şekil 1.1. Metalik alaşımın (a) PVD sert kaplama (b) difüzyonla sertleştirme işleminin şematik gösterimi [5].

Bu yöntemlere alternatif olarak termal püskürtme yöntemi kaplanan kaplama yüzeyi tekrar yüzey işlemi görerek modifiye edildiklerinde ise servis ömürleri daha uzun ve çalışma performansları artırılabilir [6]. Bu proje kapsamında, termal püskürtme işleminden sonra plazma nitrürleme uygulanarak dubleks yüzey işlem metodu kullanılmıştır. Termal püskürtme, toz veya tel halindeki metalik veya metalik olmayan malzemelerin eriyik ya da yarı eriyik halde bir altlık üzerine biriktirilmesini mümkün kılan kaplama işlemlerine verilen en genel isimdir. Oluşturulan yüksek özellikli

kaplamalar, aşınma, yüksek sıcaklık, çeşitli kimyasallardan ileri gelebilecek saldırılar ve çevresel korozyon gibi durumlara karşı koruma sağlar. Metalik malzemelerin termal püskürtme tekniği ile kaplanması düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik, proses çeşitliliği ve kullanılabilen malzeme çeşitliliği kriterleri açısından en uygun olan olanıdır.

1.2.1. Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Yöntemi (HVOF) Püskürtme ile Kaplama Yöntemi

Yüksek hızlı oksji-yakıt yönteminde (HVOF) hidrojen, propan, asetilen gibi yakma gazları yüksek basınçlarda beslenir ve yüksek bir gaz hızı üretmek için patlar; bu yüksek gaz hızı daha sonra çalışma yapılan yüzeye doğru çok yüksek hızlarda parçacıklar göndermektedir ve böylelikle tam olarak erimemiş parçacıkları plastik deformasyona uğratar. Darbe ile açığa çıkarılan kinetik enerji, diğer püskürtme yöntemlerinden daha yüksek değilse de, o yöntemle eşit bir yapışma dayanımı oluşturmaktadır. Böylece bu yöntemle, daha iyi yapışma ve yoğun kaplamalar elde etmek için, plazmanın termal enerjisi kinetik enerjiye dönüştürülmektedir. Termal enerjideki bu azalmanın, püskürtme karbürleri açısından özel yararı vardır ve bu bakımdan plazmadan üstündür. Ayrıca yüksek hıza sahip parçacıklar, oksitlenmeye sebep olacak atmosfere daha kısa süre maruz kalmış olurlar. Bunların sonucu olarak da, düşük hız ve yüksek sıcaklığa sahip atmosferik plazma püskürtme kaplamalara göre, daha az oksit ve poroziteye sahip, yapışma mukavemeti gelişmiş kaplamalar elde edilmektedir. Şekil 1.2' de HVOF yönteminin şematik resmi görülmektedir [8].



Şekil 1.2. HVOF yönteminin şematik resmi.

HVOF yöntemi ile aşınmaya ve korozyona karşı koruma ile ısı ve elektriksel izolasyon için kaplamalar üretilmektedir. Püskürtme parametreleri özel uygulamalar için ayarlanabilmektedir. Yüksek dolgu oranları, geniş yüzey parçalarda işlem zamanını kısaltmaktadır.

HVOF yönteminin, en büyük özelliği püskürtme anında altlık metalin yüzeyi yaklaşık 100°C 'ı aşmamasıdır. Bundan dolayı malzemede distorsiyon ve metalurjik olarak bir değişme meydana gelmez. Püskürtme torcu ve altlık yüzey arasındaki mesafenin ayarlanmasıyla esas yüzeyde anormal bir sıcaklık artışı görülmemiştir.

V.R.S. Sá Brito ve arkadaşları korozyon direnci düşük olan karbon çeliklerinin üzerine elektrik ark yöntemi ile termal sprey kaplama gerçekleştirdiler. Bu çalışmada genel olarak Ni esaslı metal kaplamanın mikrosertlik, porozite, korozyon direncini incelenmiştir. Korozyon direnci tuz testi ve elektrokimyasal yolla tespit edilmiştir. Sertlik 265-450 HV arasında değişmektedir. FeCrCo bölgelerinde en yüksek sertliğe ulaşılmıştır. Bağ mukavemeti ise 14 ile 33 MPa arasında olup, epoksi içermeyen numunelerde porozite azalmıştır. Ayrıca epoksi içeren bölgeler hem tuz hem de elektrokimyasal deneylerde en yüksek korozyon direnci göstermiştir [9].

Zeng ve arkadaşları (2008), mühürleme ve mühürlemesiz yüksek hızlı hava yakıt (HVAF) ile oluşturulmuş 316L paslanmaz çelik kaplamaların yapısını ve korozyon davranışını incelemiştir. Bu çalışmada hem HVAF hem de HVOF prosesleri ile 316L paslanmaz çelik kaplamalar üretilmiş ve püskürtülen kaplamalar karşılaştırılmıştır. HVAF kaplamadaki oksitlerin hacmi % 3-7 arasında değişmektedir. Daha yüksek toz ilerleme hızı ve daha büyük partikül boyutu, oksit içeriğini azaltmıştır. Ancak yapışma mukavemetini 34 MPa' dan 17 MPa' a düşürmüştür. HVOF kaplama için oksit % 15-17 arası olması durumunda yapışma mukavemeti 45-50 MPa arasındadır. HVAF ve HVOF prosesleri ile püskürtülen mühürlemesiz kaplamalarda korozyon ürünleri oluşmuştur (20 saat tuz sprey testinden sonra). Kaplamalar mühürleme işlemine tabi tutulurlarsa HVAF kaplamalarda korozyon ürünleri HVOF kaplamaya nazaran daha azdır [10].

Zhou ve arkadaşları (2015) hacimce % 4, 8, 16 paslanmaz çelik toz içeren demir esaslı amorf matrisli kompozitleri HVOF ile üretmiştir. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM ile gerçekleştirilmiştir. Kompozit kaplamaların ana yapısı amorf iken 316 paslanmaz çelik splotler amorf matriste homojen dağılmıştır

ve etrafındaki amorf faz ile iyi bağlanmıştır. Kaplamaların altlığa yapışma mukavemeti çekme (pull off) testleri ile belirlenmiştir. 316 paslanmaz çelik faz, amorf kaplamaların bağlanma mukavemetlerini etkilemiştir. Paslanmaz çelik ve amorf silet arasında güçlü metalürjik bağlanmadan dolayı 316 paslanmaz çelik faz, amorf kaplamaların bağlama mukavemetini etkili bir şekilde iyileştirmiştir [11].

Limpichaipanit ve arkadaşları termal püskürtme ile elde edilmiş paslanmaz çelik esaslı nanokompozitlerin mikroyapı, sertlik ve aşınma davranışlarını incelemiştir. Nanodemiroksit partiküllü paslanmaz çelik tozlar değirmen ile karıştırılmıştır. Paslanmaz çelik tozların yüzeyi demir oksit nano partiküller kaplanmıştır. Bu tozlar LVOF ile püskürtülmüş ve mikroyapıda alev püskürtme sıcaklığında tamamen ergimeden dolayı nano partiküller mikroyapıda gözlenmemiştir. Kapama kalınlığı hemen hemen aynı kalmıştır. Kaplamaların sertliği demir oksit nano partikül içeriği arttıkça artmış , aşınma hızı ve sürtünme katsayısı ise saf paslanmaz çeliğe nazaran daha düşüktür. Kaplamalardaki demir oksit miktarının artmasından dolayı demir oksit nanopartiküller aşınma direncini iyileştirmiştir [12].

1.2.2. Plazma ile Nitrüleme

Nitrüleme işlemi ferritik şartlarda (590°C sıcaklığın altı) azotça zengin bir ortamda atomik azotun malzeme yüzeyine yayınımla elde edilen bir termokimyasal yüzey sertleştirme işlemidir. Bu nedenle nitrüleme ile yüzey bileşiminin değiştirilmesi karbürlemeye benzemesine rağmen azot, yüzeye ostenitik sıcaklık yerine ferritik şartlarda gerçekleştirilir. Yüzey sertliği ve sertleşme derinliği öncelikle işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin bileşimine bağlıdır. Bu işlem düşük sıcaklık nedeniyle minimum şekil değişimi ve mükemmel boyutsal kontrolle yapılabilmektedir. Azot demir içinde yayınarak nitrürler oluşturur. Nitrürler, mikroskopla görülemeyecek kadar küçük parçacıklar halinde yapıya dağılmıştır. Yapıyı sertleştirilen bu nitrürlerdir. Nitrüleme, termokimyasal bir işlem olup genellikle atomik azotun ferrit fazına geçişini kapsamakta ve sonuç olarak oda sıcaklığına yapılan soğuma sırasında herhangi bir faz dönüşümünün oluşması söz konusu olmamaktadır.

Temel olarak tuz banyosu, gaz ve plazma nitrüleme olmak üzere üç farklı nitrüleme işlemi vardır. Endüstride gaz nitrüleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde 500-590°C arasında ısıtılan taban malzeme üzerine atomik azotun yayılmasını

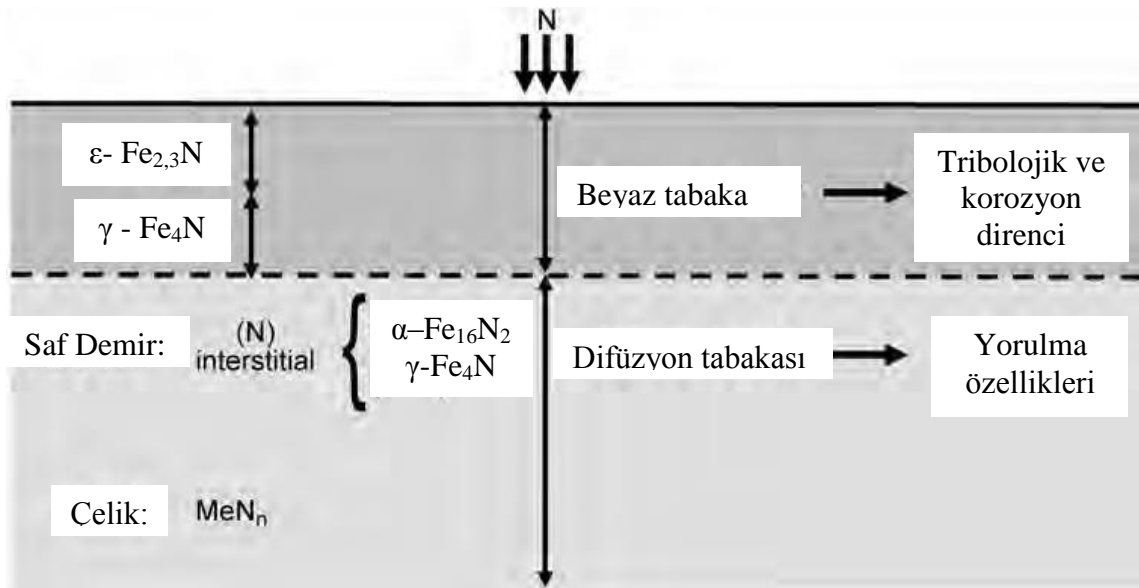
sağlamak için amonyak gazı çözünür. Çözünen amonyak, taban malzeme üzerinde nitrürler oluşturmak için Al, Cr gibi alaşım elementleriyle reaksiyona girer. Nitrürleme sonrası ϵ (HSP) ve γ (YMK) fazlarını içeren kırılğan beyaz tabaka oluşma eğilimindedir. Bu iki fazın farklı kafes yapıları içermesi yüksek iç gerilmeler doğurur ve mikroçatlakların bu bölgelerde oluşmasına sebep olur [13].

Plazma ile nitrürleme yöntemi elektriksel boşalma (glow discharge) şartlarında oluşur. Bu yöntemde, malzeme yüzeyine iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılır. İşlem teorik olarak, elektriksel bakımdan iletken malzeme yüzeyine N arayer atomunun yayınma işlemidir. Plazma ile nitrürleme işlemi N_2 , H_2 , Ar ve NH_3 gaz ortamında, 350-590°C arasında gerçekleştirilebilir. Yüzeyi sertleştirilecek malzemenin Cr, Al, V, Mo ve Ti gibi alaşım elementleri içermesi yüzey sertliğini daha da artıracaktır. Plazma ile nitrürleme işlemi sonrası en dışta beyaz tabaka ve onun altında da difüzyon tabakası olarak adlandırılan yapılar oluşur.

1.2.2.a. Plazma ile Nitrürleme İşleminin Mekanizması

Plazma nitrürleme, gazlaştırılmış bir ortamda yer alan iki elektrota bir voltaj uygulanması suretiyle elektriksel boşalma şartları altında iyonize olan gaz atomlarının nitrürlenecek parça yüzeyine hızla gönderilmesiyle gerçekleştirilen bir işlemdir. Azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenir ve katoda bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeye çarpan iyonlar, yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucu olarak iş parçası yüzeyindeki demir ve diğer alaşım elementleri, metalik olmayan element atomları (karbon, oksijen, azot) ile elektronlar yüzeyden saçılır. Yüzeye çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasına yayılır. Bu iyonların büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan demir atomları ile yüksek enerjili azot atomları, yüzey dolayında FeN şeklinde birleşip metal yüzeyinde birikir (yoğunlaşma). FeN sıcak metal yüzeyinde kararsızdır ve kararlı diğer nitrürlere (Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N) dönüşür (Şekil 1.3).

Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları ya metale yayılır ya da plazmaya döner (kimyasal absorpsiyon). Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gaza bağlıdır. Ayrıca basınç ve gerilim gibi diğer parametrelerin değiştirilmesiyle de etkilenir [13].



Şekil 1.3. Plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması [13].

1.2.2.b. Plazma ile Nitrüleme Sonrası Oluşan İç Yapılar

Sıcaklık, zaman ve gaz karışım oranı gibi parametrelerin değişimiyle iyon nitrüleme sonrası aşağıdaki yapılar meydana gelir [13].

Beyaz Tabaka: Azot demir içerisinde kısmi olarak çözünebilmektedir. Azot içeriği yaklaşık olarak % 6'ya çıktığında ferrit fazı ile bir katı eriyik oluşturan γ (YMK) olarak adlandırılan Fe₄N formunda bir bileşiğin olduğu durumda bu yapıya "beyaz tabaka" (metalografik olarak hazırlanıp dağlandıktan sonra bu bölge tamamen beyaz olarak görülür) adı verilir. Azot içeriğinin % 8'den fazla olması durumunda denge reaksiyonu HSP yapıda ϵ (Fe₃N) bileşiği oluşmaktadır.

Beyaz tabaka olarak, sadece ϵ (HSP) veya γ (YMK) nitritlerinden biri oluşuyorsa mekanik özelliklerin daha iyi olduğu görülmüştür. Çok fazlı beyaz tabaka, ϵ ve γ birleşimi olup, aynı zamanda bileşik tabaka olarak da isimlendirilmektedir. Farklı kafes yapılarından dolayı geçiş bölgelerinde iç gerilmeler oluşur. Bu durumda çok az bir kuvvet uygulanması halinde bile mikroçatlaklar oluşabilir. Ayrıca tabaka kalınlığı arttıkça sünekliğinin düştüğü bilinmektedir. Bu iki faktöre bağlı olarak optimum özellikler, tek fazlı ve minimum kalınlıklı beyaz tabakada elde edilir.

Difüzyon tabakası: Beyaz veya bileşik bölgenin altında, sertliği ve azot yoğunluğu az olan bölgedir. Yüzeyden malzemenin içine doğru bir geçiş sağlar. Difüzyon bölgesinde,

metal nitrürlerin çökmesi, azotla α -fazının doyması, artık gerilmelerin dağılımı, karbonun yeniden dağılımı ve tane sınırı fazının oluşumu gibi birkaç olay meydana gelir. Difüzyon bölgesi, azotun krom, vanadyum, molibden, tungsten ve alüminyum gibi nitrür yapıcı elementlerle reaksiyonu ile oluşan kararlı nitrürlerden ibarettir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal ve Kaplama Yöntemi

Bu çalışmada düşük karbonlu çelik altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Düşük karbonlu çelik altlık numuneler 20 mm x 20 mm x 4 mm boyutunda olacak şekilde kesilmiştir. 1200 grite kadar zımparalanarak hazırlanan numuneler HVOF ısıtma püskürtme tekniği kullanılarak ara bağlayıcı ile (80/20 NiCr) kaplanmıştır. Ara bağlayıcı kaplamanın tutunma miktarının artırılması yanı sıra iyileştirilmiş kırılma tokluğu ve korozyon direnci artırma amaçlıdır [14]. Ara bağlayıcı kaplanan çelik numuneler daha sonra AISI 420 martenzitik paslanmaz çelik ile kaplanmıştır. Martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların yüzeyleri tekrar zımparalanıp kaplamanın kalınlığı her yerde aynı miktara indirildikten sonra 1 mikron Al_2O_3 yardımı ile parlatılmıştır. Bu aşamada kaplama yüzeyinin yaklaşık 0,07-0,08 mikron pürüzlülüğe sahip olduğu görülmüştür. Düşük karbonlu çelik altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan AISI 420 martenzitik paslanmaz çelik kaplama yüzeyi 0,00025 MPa basınç altında 75 % N_2 ve 25 % H_2 ortamda 520 °C’ de 12 saat nitrüleme işleme tabi tutulmuştur.

2.2. XRD, SEM ve OM Çalışmaları

Kaplamaların faz analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Panalitikal X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip CuK_{α} ışınımı kullanılmıştır.

Kaplamaların yapısı, korozyon ve aşınma deneyleri sonrası yüzey görünümleri Zeiss Supra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Yüzeyde oluşan kaplama kalınlığı ve difüzyon derinliğinin belirlenmesi amacıyla numuneler akrilik bakalit içerisine alındıktan sonra işlemleri yüzeylerinden zımparalanarak kesitlerine ulaşılmış ve % 2 nital reaktifi kullanılarak kimyasal olarak dağlanmıştır.

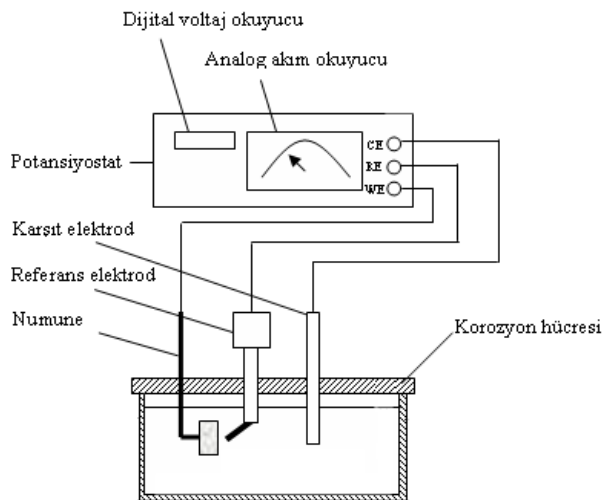
2.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri kaplanan yüzeye dik yöndeki kesit boyunca kesilip metalografik işlemlerle hazırlandıktan sonra Shimadzu HVM mikro sertlik cihazında Vickers batıcı uç kullanılarak 50 gram yük altında yapılmıştır. Her bir numune için en az 5 ölçüm alınarak ortalama sertlik değeri hesaplanmıştır.

2.4. Elektrolitik Korozyon Deneyleri

Elektrolitik korozyon deneylerinde, çalışma elektrodu olan kaplanmış numunelerin yaklaşık $0,5 \text{ cm}^2$ 'lik yüzey alanı çözeltiliye temas ettirilmiştir. Deney çözeltisi olarak %3,5'lik NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolitik korozyon deneylerinde bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deney hücresi içerisine, çalışma elektrodu olarak deney numuneleri, karşıt elektrot olan platin tel (% 99,99 saflıkta) ve referans elektrot olarak da doygun Ag/AgCl elektrodu yerleştirilmiştir. Korozyon hücresinin şematik görünüşü Şekil 2.1'de verilmiştir.

Elektrokimyasal deneylerin tümünde başlangıçta önce denge potansiyeline (E_{kor}) ulaşılması beklenmiş, denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bunun için denge potansiyelinin -1 V aşağısından 1 V yukarısına kadar yaklaşık 1 mV/s tarama hızıyla katodikten anodik yöne doğru polarizasyon yapılmış ve polarizasyon diyagramları oluşturulmuştur.



Şekil 2.1. Elektrolitik korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.

2.5. Aşınma Deneyleri

HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve pulse plazma ile nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamanın aşınma deneyleri 5 N'luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 10 mm çaplı alümina (Al_2O_3) bilye kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneylerine ait diğer şartlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

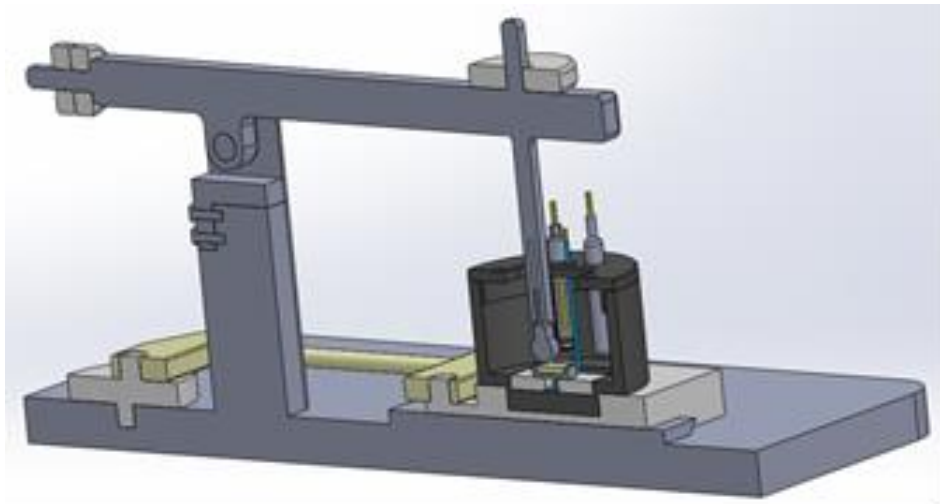
Çizelge 2.1. Aşınma deney şartları.

Normal Yük (N)	5
Aşınma izi uzunluğu (mm)	10
Kayma hızı ($cm s^{-1}$)	1,7
Aşındırma süresi (s)	2880
Aşındırma mesafesi (m)	50
Nem (%)	35±5
Sıcaklık (°C)	20±5

2.6. Tribokorozyon Deneyleri

HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve pulse plazma ile nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamanın tribokorozyon deneyleri doğrusal zıt yönlü aşınma cihazına uygun olarak dizayn edilen, polimer malzemeden üretilen korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Tribokorozyon deneylerinde, özel olarak tasarladığımız ve imal ettiğimiz bir numune tutucusu kullanılmıştır. Bu tutucuda bulunan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları $1,5 cm^2$ 'dir. Tribokorozyon

deneylerinin gerçekleştirildiği üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile modifiye edilen aşınma cihazının şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 10 mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Tüm tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 5 N'luk sabit yük altında ve % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan bu tribokorozyon hücresinde numune çalışma elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve platin çubuk ise karşıt elektrot (CE) olarak kullanıldı. Tribokorozyon deneyleri açık devre şartlarında (OCP) yapılmıştır. Deneylerin öncesinde 600 sn süre ile OCP ölçümleri yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir. Aşınmanın var olduğu tüm testlerde aşınma süresi 2880 sn, doğrusal zıt yönlü kayma hızı $1,7 \text{ cm s}^{-1}$ ve aşınma izi uzunluğu 10 mm’dir. Aşınma deneyinden sonra 600 sn süre ile OCP ölçümleri tekrar yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir.

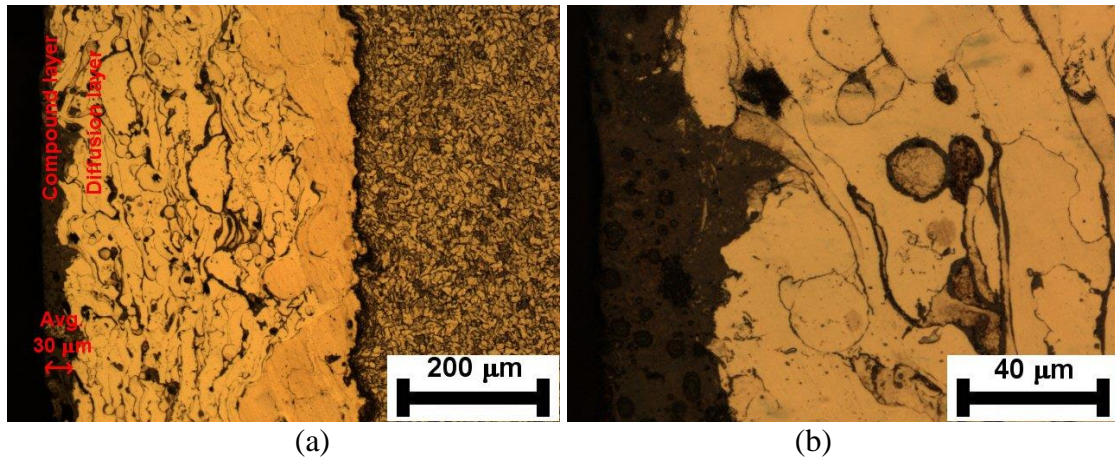


Şekil 2.2. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Mikroyapısal Karakterizasyon Sonuçları

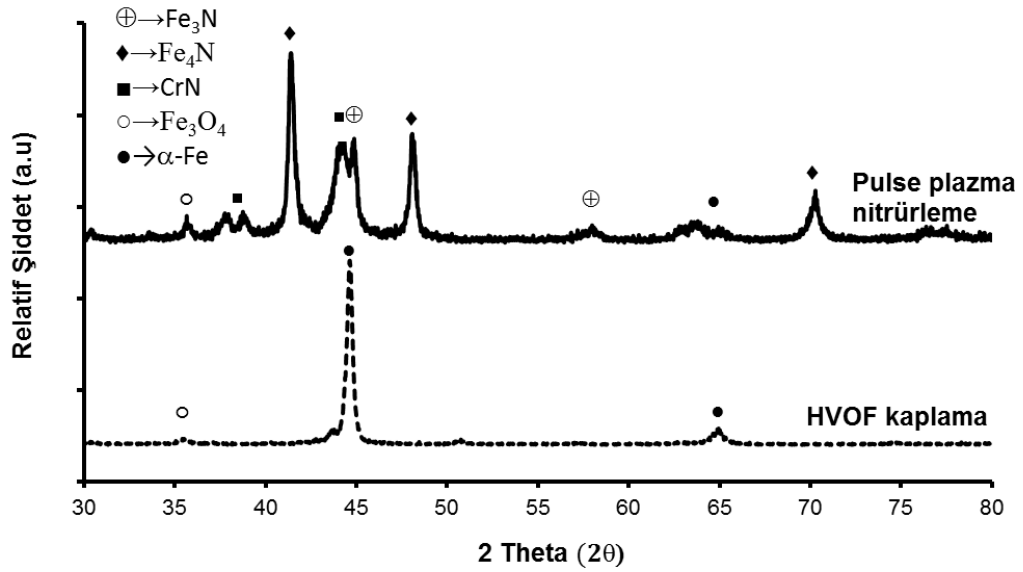
Pulse plazma ile nitrüleme işlemi gören HVOF AISI 420 paslanmaz çelik kaplamanın düşük ve yüksek optik mikroskop görüntüsü Şekil 3.1’de verilmiştir. HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın yoğun (düşük poroziteli) bir yapıya sahip olduğunu ve altlığa ara yüzeyde herhangi bir süreksizlik oluşturmayacak şekilde sıkıca bağlandığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca HVOF kaplama yapısı ergimemiş, yeniden katılmış splatler ve oksitler içermektedir.



Şekil 3.1. Pulse plazma ile nitrüleme işlemi gören HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın kesitinden alınan (a) düşük ve (b) yüksek büyütme optik mikroskop görüntüleri.

Pulse plazma nitrüleme işlemi sayesinde hacim merkezli kübik yapıya sahip HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplama yüzeyi üzerinde yaklaşık 30 µm kalınlıkta bir tabaka oluşmuştur. Pulse plazma nitrüleme işlemi gören HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplama kesit morfolojisi incelendiğinde en dış tabakada bileşik tabaka ve difüzyon tabakasından oluşmaktadır. Genellikle bileşik tabaka nitrür oluşturan elementler içeren nitrürler yapılar bulundurmaktadır.

Nitrülenmemiş ve pulse plazma nitrüleme işlemi gören HVOF martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın XRD sonuçları Şekil 3.2’de verilmiştir. Nitrülenmemiş HVOF püskürtülmüş kaplamanın XRD paterninde α -Fe ve Fe_3O_4 fazları görülmüştür. Pulse plazma nitrülenmiş kaplamada ise CrN, Fe_3O_4 ve Fe_4N fazlarının oluştuğu gözlemlenmektedir.

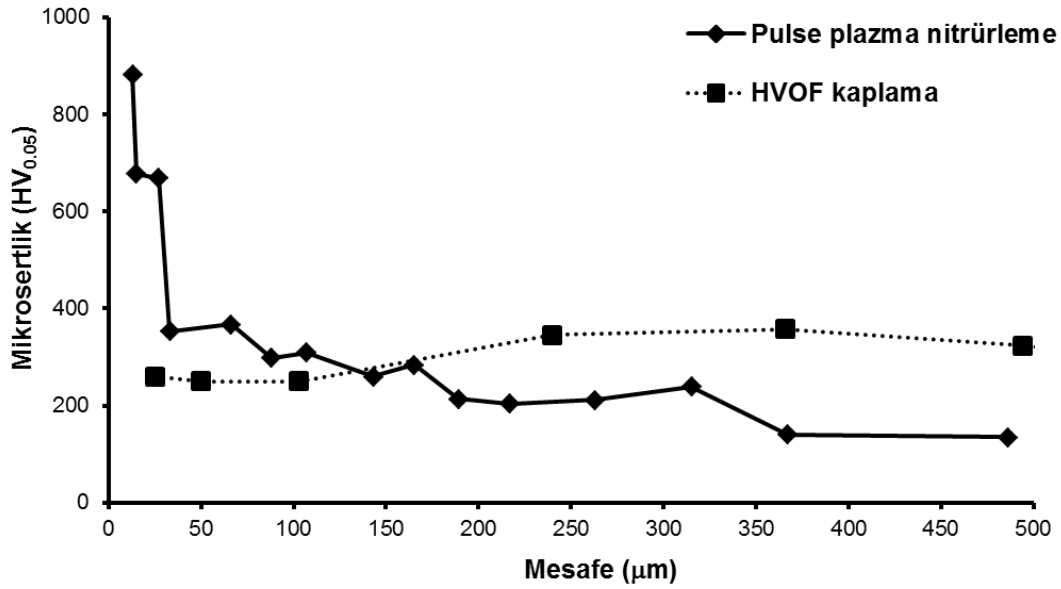


Şekil 3.2. Kaplamalara ait XRD paternleri.

3.2. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Şekil 3.3’de pulse plazma nitrüleme işlemine tabi tutulmuş HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın kesitinde yüzeyden içeriye doğru yapılan mikrosertlik ölçümleri sertlik profili olarak verilmiştir. Nitrülenmemiş HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamada gerçekleştirilen enine kesit mikrosertlik ölçümleri sonucunda kesit sertliği 260–320 $\text{HV}_{0.05}$ aralığında değişmektedir. Ancak HVOF püskürtülmüş kaplamanın pulse plazma nitrüleme işlemine tabi tutulması sonucunda enine kesit sertliği (880 $\text{HV}_{0.05}$) oldukça yüksek oranda arttığı belirlenmiştir. Yaklaşık 15 μm ’lik sabit mesafedeki sertlik artışı bileşik tabakada CrN, Fe_3O_4 ve Fe_4N fazlarının oluşmasından ve yüzeyden itibaren

mikrosertlik azalmaktadır. Pulse plazma nitrüleme işlemine tabi tutulan kaplamanın sertlik profilinde gözlenen mikrosertlik azalması difüzyon tabakasındaki azot içeriğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [15].

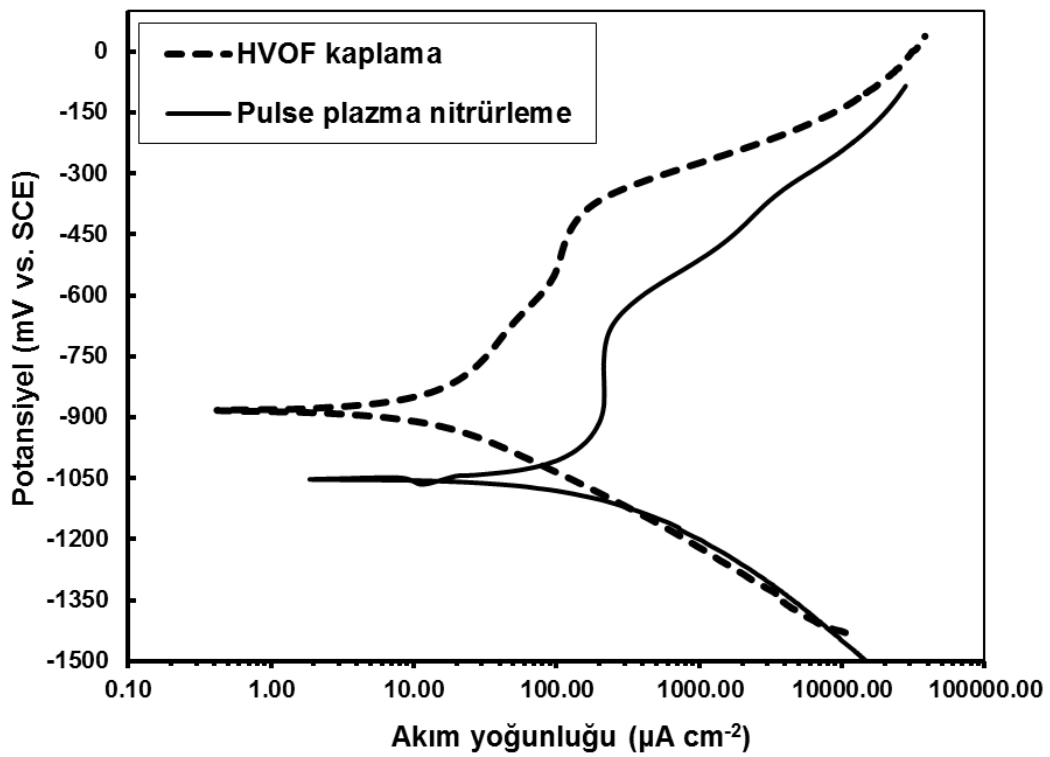


Şekil 3.3. Kaplamalara ait enine kesit sertlik profilleri.

3.3. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları

HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve pulse plazma ile nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamanın elektrolitik korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 3.4'de verilmiştir. HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve pulse plazma ile nitrürlenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın anodik polarizasyon eğrisi iki bölgeye ayrılabilir.

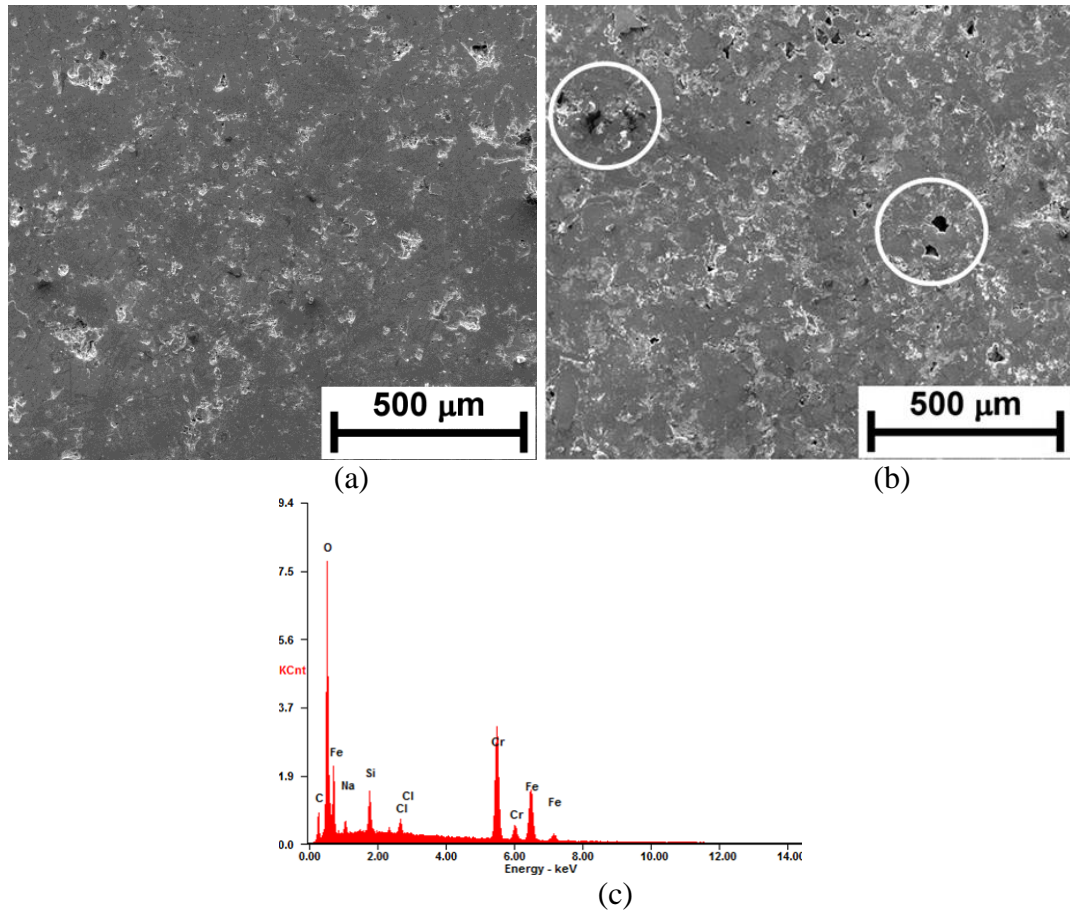
Nitrüleme işlemi sonucunda HVOF martenzitik paslanmaz çeliğin korozyon potansiyeli (E_{kor}) işlemsiz paslanmaz çeliğe (-883 mV) göre bir miktar daha negatif değere (-1050 mV) azalmıştır ve bununla birlikte nitrülenmiş kaplamanın anodik akım yoğunluğu (120×10^{-6} A/cm²) işlem görmemiş HVOF paslanmaz çelik kaplamanın akım yoğunluğuna (23×10^{-6} A/cm²) göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu gözlem nitrülenmemiş HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Kaplamalara ait anodik polarizasyon eğrileri.

Yapılan SEM incelemeleri sonucunda değişik boyut ve morfolojilerde oyuklar meydana gelmiştir ve her iki kaplamada etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.5). Nitrülenmemiş kaplama yüzeyinde daha az hasar (Şekil 3.5 a) söz konusu iken, nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplama yüzeyinde önemli oranda dar ve derin oyuklar meydana gelmektedir (Şekil 3.5 b). Şekil 3.5 b'deki korozyon bölgesindeki gerçekleştirilen Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analiz

sonuçlarına göre Cr ve Fe içerikli korozyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.5 c). Nitrürlenmiş kaplama tabakasındaki CrN ve Fe₄N'ün birlikte oluşması (Şekil 3.2) bu nitrürlerin galvanik pil gibi davranmasına sebep olur [16, 17] ve bu durum nitrürlenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın korozyon direncini düşürmektedir.



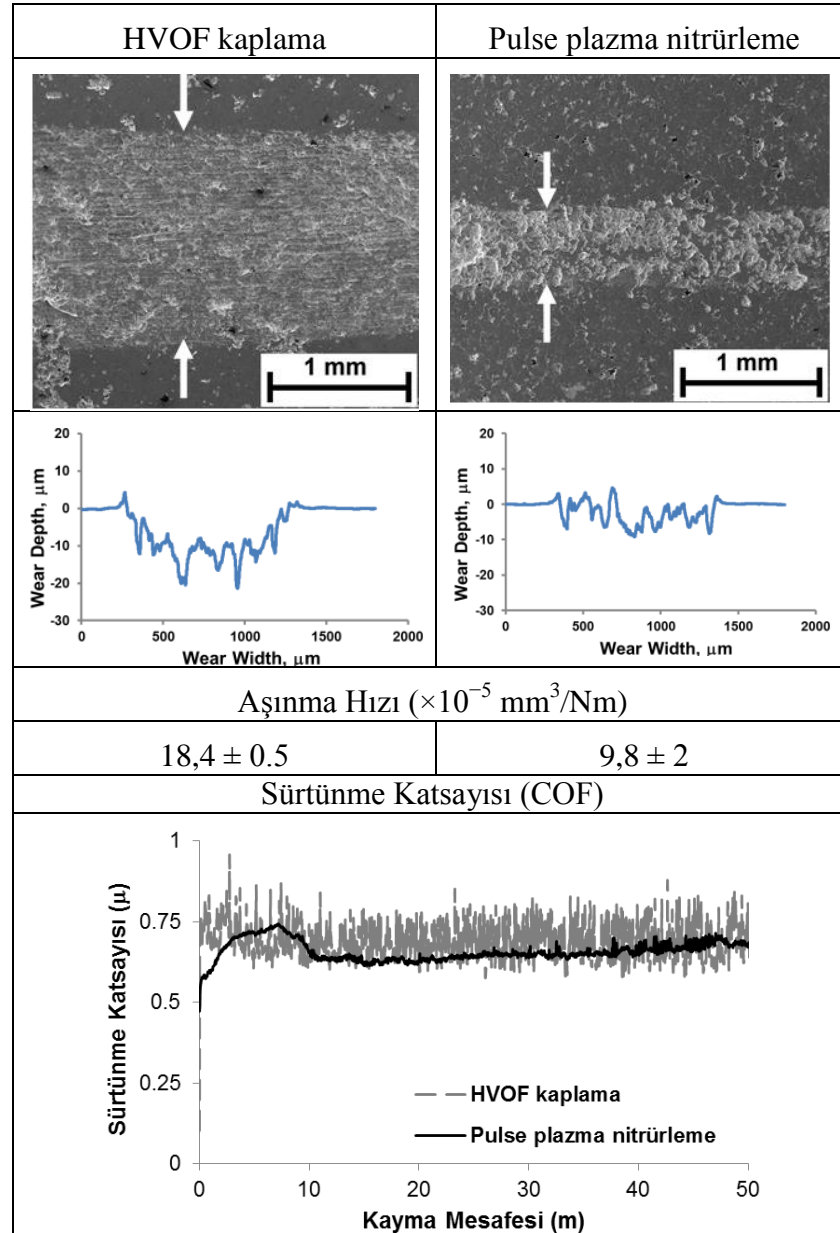
Şekil 3.5. (a) HVOF ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve (b) pulse plazma ile nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamanın korozyon yüzeyleri (c) korozyona uğrayan bölgede korozyon ürünlerinin EDS analiz sonuçları

3.4. Sürtünme ve Aşınma Deneysel Sonuçları

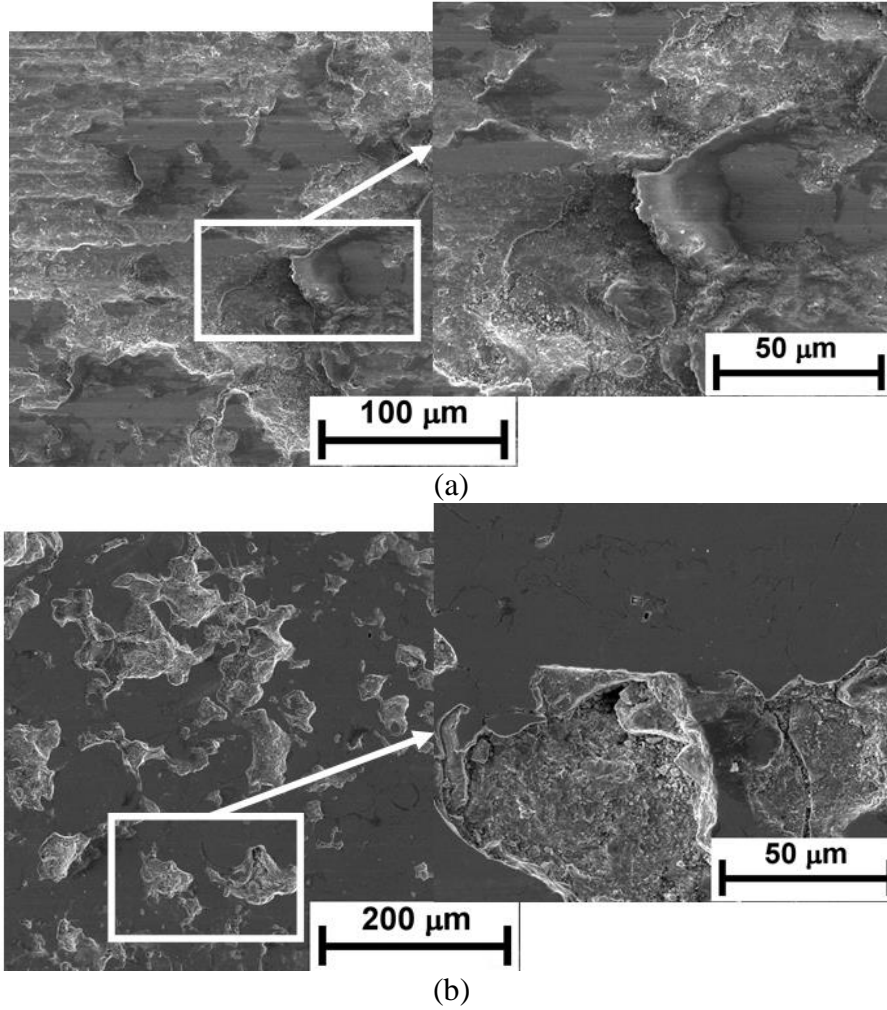
Şekil 3.6 kuru ortam aşınma deneylerinde kaplamaların aşınma yüzey görüntüleri, aşınma izlerinin profil görüntüleri, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı grafikleri karşılaştırmalı olarak verildiğinde, Al₂O₃ bilye ile oluşturulan aşınma iz derinliği ve geniş yüzey hasarından dolayı nitrürlenmemiş HVOF martenzitik paslanmaz çelik kaplama daha yüksek aşınma hızı ($18.4 \times 10^{-5} \pm 0.5 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) sergilemektedir. HVOF

püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplamada ergimiş partikül ve sert oksit tabakaların üst üste istiflenmesinden dolayı, HVOF ile elde edilen martenzitik paslanmaz çelik kaplama döküm yöntemi üretilmiş martenzitik paslanmaz çeliklere ($125.8-133.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) [18] göre daha düşük aşınma hızı göstermiştir. Düşük aşınma hızı sergileyen nitrürlenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın aşınma yüzeyi HVOF ile martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın aşınma yüzeyine göre düz ve hemen hemen aşınma izi oluşmamıştır. Nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamanın aşınma izi derinliği ortalama $2 \mu\text{m}$ iken, nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamada ise ortalama $12 \mu\text{m}$ 'dur. Nitrülenmemiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın sürtünme katsayısı fazla bir salınımla 0,64 ile 0,8 arasında değişirken, pulse plazma nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplama düşük salınımla 0,62 seviyelerinde olduğu görülmüştür. Pulse plazma nitrüleme işlemi, HVOF ile martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın aşınma ve sürtünme katsayısı değerlerinde belirgin bir değişim yapmıştır.

Şekil 3.7 nitrülenmemiş ve nitrülenmiş HVOF ile martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların aşınma yüzeylerine ait detaylı SEM görüntüleri verilmektedir. Aşınma yüzey görüntülerinden, nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamanın yüzeyi üzerinde aşınma sırasındaki plastik deformasyon sonucu olarak splotlerin düzleştiği görülmektedir. Ayrıca bu yüzey görüntüsü temas yüzeyinde Al_2O_3 bilye tarafından bazı splotlerin dövme işlemine maruz kaldığını göstermektedir. Nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamanın düzgün olmayan yüzeyinde herhangi bir plastik deformasyon, çatlaklar, delaminasyon ve splot kaybı gibi oluşumlar gözlenmemiştir. Bu durum, nitrülenmiş tabakanın plastik deformasyona karşı direncini ve ayrıca temas yüzeyleri arasındaki yapışmayı ortadan kaldırdığını göstermektedir.



Şekil 3.6. İncelenen kaplamaların kuru ortam aşınma yüzey görüntüleri, aşınma profilleri, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı grafikleri (Oklar aşınma izini göstermektedir)

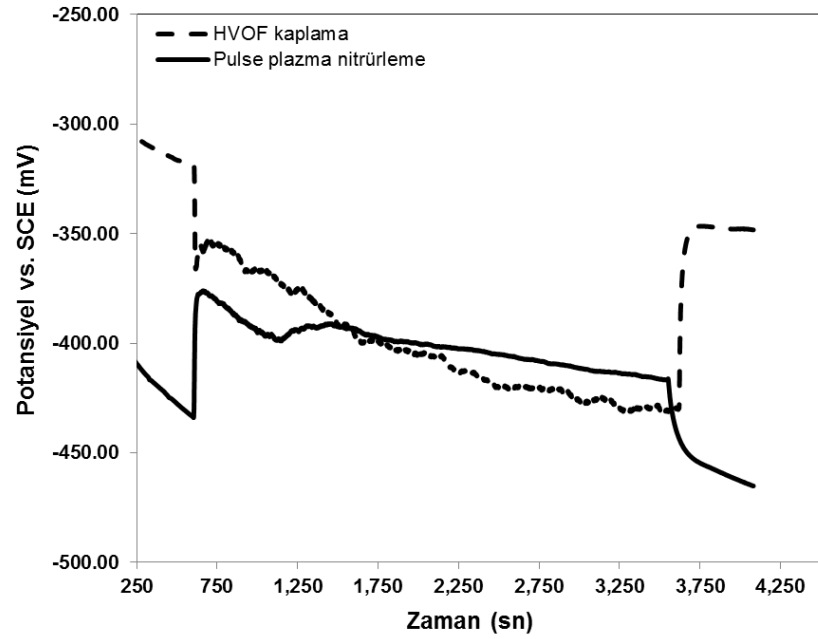


Şekil 3.7. (a) Nitrülenmemiş martenzitik paslanmaz çelik kaplama ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın detaylı SEM görüntüleri.

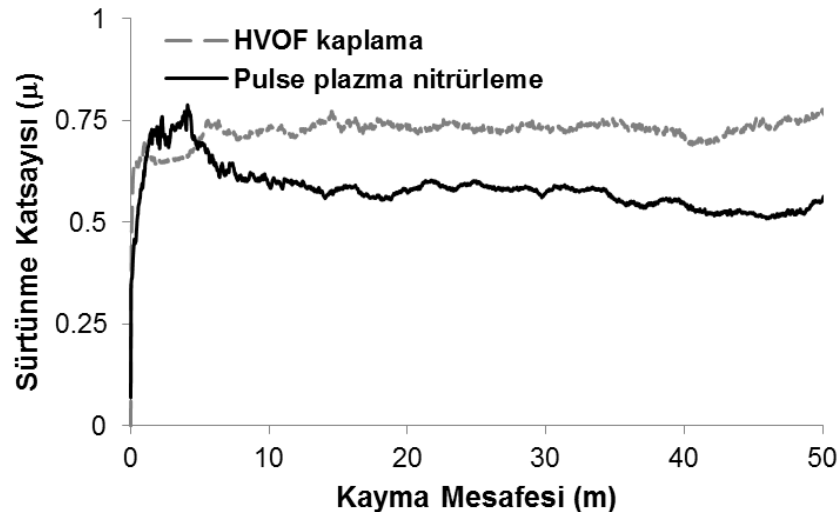
3.5. Tribokorozyon Deney Sonuçları

Nitrülenmemiş ve nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamalara ait açık devre potansiyeli ölçümü ile aynı anda yapılan aşınma deneylerinden elde edilen potansiyel değişimleri ve sürtünme katsayıları Şekil 3.8’de verilmiştir. Nitrülenmemiş kaplamada aşınma başladığı anda açık devre potansiyelinde hızlı bir azalma meydana gelir. Bunun sebebi, denge halindeki yüzeyin aşınmadan dolayı aktif hale gelmesidir. Pasif aşınmamış yüzey (katot) ile aktif aşınma yüzey (anot) arasındaki galvanik çift oluşmaktadır [19, 20]. Aşınma devam ettikçe aktif alan daha da artacak ve açık devre potansiyel değeri daha negatif değere azalacaktır [20 - 22]. Aşınma sona erdiği

zaman açık devre potansiyeli yüksek bir hızla artmaya başlar ve belli bir süre sonra açık devre potansiyel başlangıç değere ulaşır. Bu durum aşınma izinde yüzeyin tekrar pasif duruma geçtiğini göstermektedir. Ancak nitrürlenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplama için farklı bir davranış gözlenmiştir. Aşınma başladığı zaman azalma yerine açık devre potansiyelinde hızlı bir artış ve ardından aşınma testinin sonuna kadar kararlı bir şekilde azalma sergilemiştir. Aşınma sona erdiğinde potansiyelde tedricen azalma meydana gelmiştir. Nitrürlenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamaya göre nitrülenmemiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın çözelti içindeki ve aşınma başlamadan önceki başlangıç açık devre potansiyel değeri daha pozitif değerdedir. Ancak aşınmanın ilk yarısından sonra nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamaya göre nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamanın açık devre potansiyel değeri daha yüksektir. Toptan ve arkadaşları [23] tarafından 0,05 M NaCl çözeltisi içinde Al-B₄C kompozitlerin açık devre potansiyel değerindeki artışın sebebi olarak koruyucu tabaka olarak hareket eden topaklanmış aşınma ürünleri veya tribo tabakadan dolayı olduğu ileri sürülmüştür. Diğer yandan, sürtünme katsayıları nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamada test boyunca sabit ve değerce yüksektir ($0,75 \pm 0,05$). Nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamada ise testin başında yüksek olan sürtünme katsayısı değeri azalarak 4 m kayma mesafesinden itibaren sabit kalmıştır ($0,54 \pm 0,02$). Sürtünme katsayısındaki bu fark, incelenen şartlar altında temas alanı ve aşınma-korozyon mekanizmasının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Açık devre şartlarındaki tribokorozyon deneylerinden farklı olarak kuru ortam şartları altında nitrülenmemiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamanın sürtünme eğrilerinin genel özelliği test boyunca fazla bir salınım göstermektedir (Şekil 3.6). Bu farkı ortaya çıkarmak için tribokorozyon deneylerinden sonra aşınma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir (Şekil 3.9)



(a)

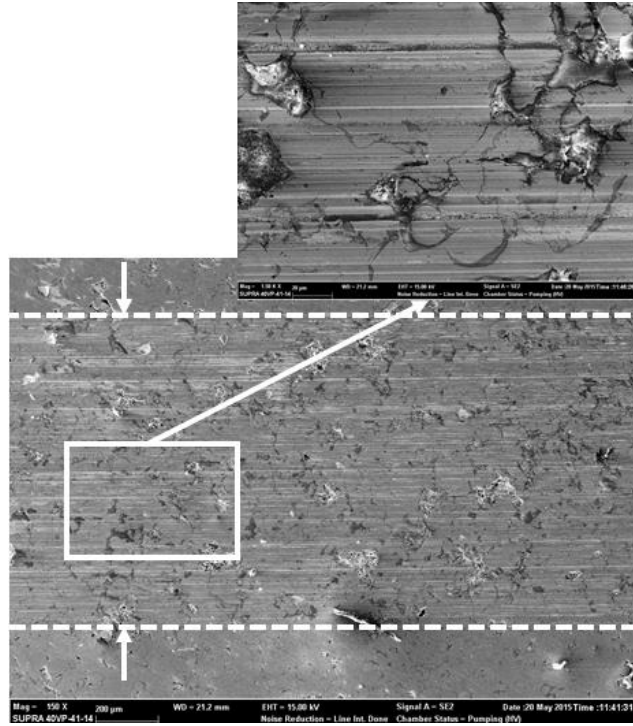


(b)

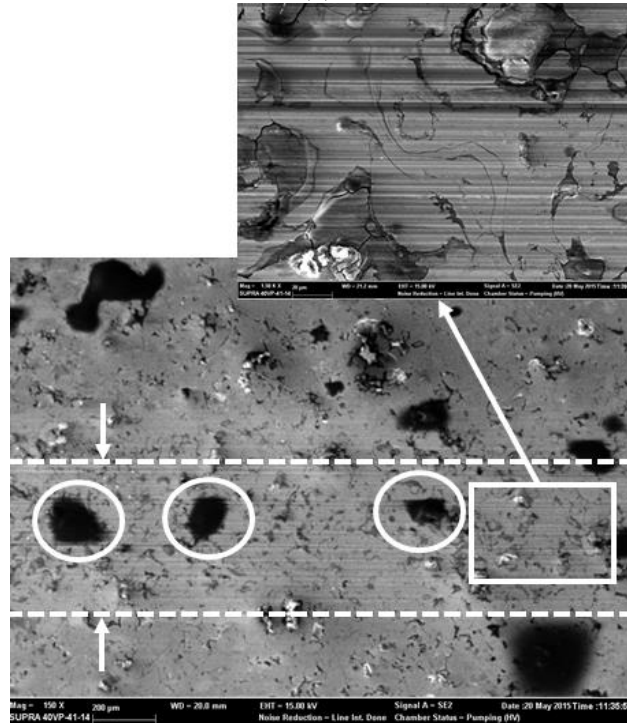
Şekil 3.8. Nitrülenmemiş ve nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların aşınma esnasındaki (a) açık devre potansiyeli ve (b) sürtünme katsayısı eğrileri.

Nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamanın kayma yönünde abrasif çizikler içeren geniş aşınma izi gözlenmiştir (Şekil 3.9 a). Bunun sebebi olarak Al_2O_3 bilyenin abrasif etkisiyle oksit yüzey filmin kaldırılmasından dolayı kaplamanın çözünmesi olarak düşünülmektedir. Paslanmaz çeliklerin tribokorozyon davranışını inceleyen Berradja ve arkadaşları [19] aşınmadan dolayı oluşan plastik deformasyonun yüzey filminin yeniden

oluşmasını engellediğini ve paslanmaz çeliğin çözünmesini hızlandırdığını ileri sürmüştür. Pulse plazma nitrüleme prosesi ile aşınma yüzeyindeki hasar önemli oranda azalmaktadır (Şekil 3.9 b). Aşınma deneyinin 1450 s'den sonra daha yüksek açık devre potansiyele sahip nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamanın aşınma izi nitrür tabakasının yüksek sertliğinden dolayı nispeten düz yüzey karakteristiği sergilediği için aşınma izinde daha az plastik akış ve çok az ince çizikler mevcuttur. Böylece, nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplamaya göre nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplamanın aşınma izi daha az aktif olmaktadır. Daha az aktif olan yüzey daha yüksek açık devre potansiyel sergileyecek ve çok hızlı bir şekilde pasifleşecektir. Şekil 3.9 b'de nitrülenmiş paslanmaz çelik kaplama aşınma izi içerisinde halka içerisinde gösterilen siyah şekilli bölgeler üzerinde gerçekleştirilen EDS analizi ile Fe'ce zengin tribo tabakanın oluştuğu gözlenmiştir ve Şekil 3.8 b'deki sürtünme katsayısı sonuçları ile uyumludur.



(a)

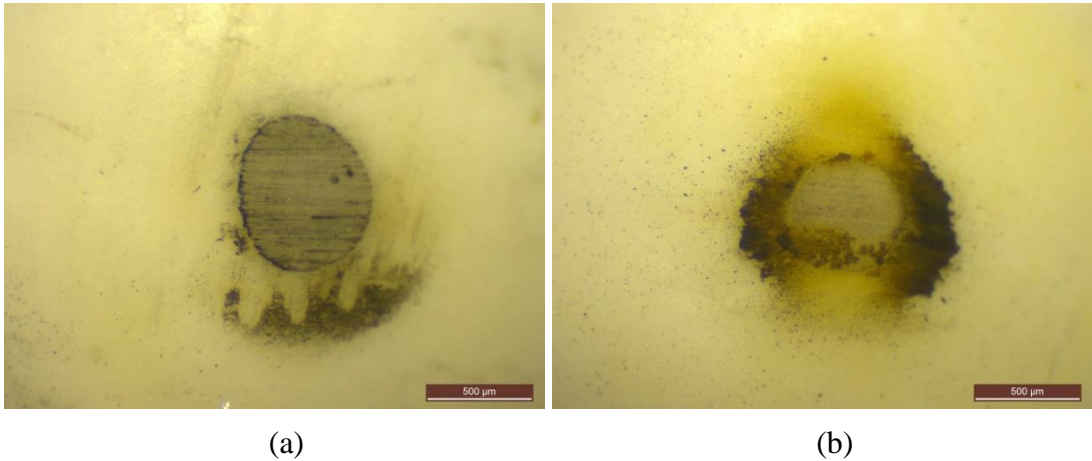


(b)

Şekil 3.9. Tribokorozyon deneyinden sonra (a) nitrülenmemiş ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların aşınma izlerine ait detaylı SEM görüntüleri.

Karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyelerin aşınma morfolojileri Şekil 3.10'da verilmektedir. Nitrülenmemiş paslanmaz çelik kaplama üzerinde hareket eden Al_2O_3

bilyenin üzerinde transfer film oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 3.10 a). Ancak nitrürlenmiş paslanmaz çelik kaplamadan ayrılan aşınma ürünlerinin bir kısmı aşınma izinin etrafına doğru saçılırken (Şekil 3.9 b) bir kısmı da karşı malzemenin yüzeyine transfer olmuştur (Şekil 3.10 b).



(a) (b)
Şekil 3.10. Tribokorozyon deneyinden sonra (a) nitrülenmemiş ve (b) nitrülenmiş martenzitik paslanmaz çelik kaplamalar için kullanılan Al_2O_3 bilyelerin optik mikroskop görüntüleri.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada ticari kalitede düşük karbonlu çelik üzerine HVOF püskürtme işlemi ile AISI 420 paslanmaz çelik kaplama ve HVOF kaplama + pulse plazma nitrasyon ile kaplamanın birleşimi olan dubleks yüzey işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda yapılan mikroyapı incelemeleri, mikrosertlik ölçümleri, korozyon, aşınma ve tribokorozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplama üzerinde oluşan nitrür tabakası bileşik ve difüzyon tabakasından oluşmaktadır.
2. HVOF püskürtülmüş martenzitik paslanmaz çelik kaplama ve ardından pulse plazma nitrülenmiş kaplama nitrülenmemiş kaplamaya göre daha yüksek sertlik, kuru ortam aşınma direnci ve tribokorozyon direnci sergilemiştir.
3. Potansiyodinamik polarizasyon deney sonuçlarına göre uygulanan pulse plazma nitrüleme işlemi HVOF püskürtülmüş paslanmaz çelik kaplamanın korozyon direncini azaltmıştır.

KAYNAKLAR

1. Mindivan, H., “Effects of Combined Diffusion Treatments on the Wear Behaviour of Hardox 400 Steel”, *Procedia Engineering*, 68 (2013) 710-715.
2. Sá Brito, V.R.S., Bastos, I.N., Costa, H.R.M., “Corrosion Resistance and Characterization of Metallic Coatings Deposited by Thermal Spray on Carbon Steel”, *Materials and Design*, 41 (2012) 282–288.
3. Mihm, S., Duda, T., Gruner, H., Thomas, G., Dzur, B., “Method and Process Development of Advanced Atmospheric Plasma Spraying for Thermal Barrier”, *Journal of Thermal Spray Technology*, 21 (2012) 400–408.
4. Kuroda, S., Fukushima, T., Sasaki, M., Kodama, T., “Microstructure and corrosion resistance of HVOF sprayed 316L stainless steel and Hastelloy C coatings”, *Materials Transactions*, 43 (2002) 3177-3183.
5. Dearnley, P.A., “A Brief Review of Test Methodologies for Surface-Engineered Biomedical Implant Alloys”, *Surface and Coatings Technology*, 198 (2005), 483-490.
6. Park, G., Bae, G., Moon, K., Lee, C., “Effect of Plasma Nitriding and Nitrocarburizing on HVOF-Sprayed Stainless Steel Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, 22 (2013) 1366–1373.
7. Steiner, R., 1990. *ASM Handbook Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys*, ASM International, Ohio.
8. Knotek, O., 2001. “Wear and corrosion resistant hard coatings for non-cutting tool applications”, in *Handbook of hard coatings*, R.F. Bunshah (ed.), Noyes Publications, New York, 77-108.
9. V.R.S. Sá Brito, I.N. Bastos, H.R.M. Costa, Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel, *Materials and Design*, 41 (2012) 282-288.
10. Z. Zeng, N. Sakoda, T. Tajiri, S. Kuroda., “Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVAF spraying with and without sealing”, *Surface & Coatings Technology* , 203 (2008) 284–290.
11. H. Zhou, C. Zhang, W. Wang, M. Yasir, L. Liu., “Microstructure and Mechanical Properties of Fe-based Amorphous Composite Coatings Reinforced

- by Stainless Steel Powders”, *Journal of Materials Science and Technology*, 31(1) (2015) 43-47.
12. Limpichaipanit, S. Wirojanupatump, S. Jiansirisomboon, “Fabrication and Properties of Thermal Sprayed Stainless steel-based Nanocomposite Coatings”, *Surface & Coatings Technology*, 272 (2015) 96-101.
 13. Mittemeijer, E.J., 2013. “Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing”, *ASM Handbook, Volume 4 A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, 619-646.
 14. Mindivan H., “Wear behavior of plasma and HVOF sprayed WC-12Co+6% ETFE coatings on AA2024-T6 aluminum alloy”, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 1870-1874.
 15. Mindivan F, Mindivan H., “Comparisons of wear performance of hardened Inconel 600 by different nitriding processes”, *Procedia Engineering*, 68 (2013) 730-735.
 16. Li XY, Dong H., “Effect of annealing on corrosion behaviour of nitrogen S phase in austenitic stainless steel”, *Materials Science Technology*, 19 (2003) 1427-1434.
 17. Bernardelli EA, Borges PC, Fontana LC, et al., “Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel”, *Kovove Materialy-Metallic Materials*, 48 (2010)105-115.
 18. Dalmau A, Rmili W, Joly D, et al., “Tribological behavior of new martensitic stainless steels using scratch and dry wear test”, *Tribology Letters*, 56 (2014) 517-529.
 19. Berradja A, Bratu F, Benea L, et al., “Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer’s solution”, *Wear*, 261 (2006) 987-993.
 20. Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, et al., “Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes”, *Wear*, 256 (2004) 459-468.
 21. Azzi M, Paquette M, Szpunar JA, et al., “Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel”, *Wear*, 267 (2009) 860-866.

- 22.** Fernandes AC, Vaz F, Ariza E, et al., “Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+oxidised Ti6Al4V alloy”, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6218-6224.
- 23.** Toptan F, Alves AC, Kerti I, et al., “Corrosion and tribocorrosion behaviour of Al–Si–Cu–Mg alloy and its composites reinforced with B₄C particles in 0.05 M NaCl solution”, *Wear*, 306 (2013)27-35.

EKLER

Kaplamaların karakterizasyonu için kullanılacak sarf malzemelere projenin başında planlanan miktarlardan daha fazla ihtiyaç duyulmuştur. Bu yüzden ek bütçe talep edilmiş ve talep edilen ek bütçe verilmiştir. Bu sayede ikinci üç aylık dönemde de planlanan çalışmalar hiçbir problem olmadan gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma kapsamında uluslararası hakemli dergilerde ve konferanslarda yapılan yayınlar;

1. Mindivan, F., **Mindivan, H.**, “Surface Properties and Tribocorrosion Behaviour of a Thermal Sprayed Martensitic Stainless Steel Coating after Pulsed Plasma Nitriding Process”, Journal Advances in Materials and Processing Technologies, 2 (4) (2016) 514-526.
2. Mindivan, F., **Mindivan, H.**, Samur, R., İlhan, M., Guney, B., “Pulse Plazma Nitrasyon ile Paslanmaz Çelik Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Industrial Paint & Surface, 15 (2015) 22-26.
3. Mindivan, F., **Mindivan, H.**, “Surface Properties of Thermal Sprayed Stainless Steel Coatings after Pulsed Plasma Nitriding Process”, Advances in Materials & Processing Technologies Conference AMPT 2015, December 14-17, 2015, Madrid, Spain.