

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CIVATA VE SOMUN İMALATINDA SOĞUK
ŞEKİLLENDİRME İŞLEMLERİNDE
KULLANILAN YÜKSEK HIZ TAKIM
ÇELİKLERİNE TERMO-REAKTİF DİFÜZYON
UYGULANMASI**

Emre ÖZCAN

Haziran, 2019
İZMİR

**CIVATA VE SOMUN İMALATINDA SOĞUK
ŞEKİLLENDİRME İŞLEMLERİNDE
KULLANILAN YÜKSEK HIZ TAKIM
ÇELİKLERİNE TERMO-REAKTİF DİFÜZYON
UYGULANMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Emre ÖZCAN

**Haziran, 2019
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EMRE ÖZCAN, tarafından DR. ÖĞR. ÜYESİ ESRA DOKUMACI yönetiminde hazırlanan “CIVATA VE SOMUN İMALATINDA SOĞUK ŞEKİLLENDİRME İŞLEMLERİNDE KULLANILAN YÜKSEK HIZ TAKIM ÇELİKLERİNE TERMO-REAKTİF DİFÜZYON UYGULANMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Dr. Öğr. Üyesi Esra DOKUMACI

Yönetici



Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BÜĞDAYCI

Jüri Üyesi



Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Akcan

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarım sırasında desteğini ve bilgilerini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Esra DOKUMACI'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu sürece beraber başladığımız, yol göstericim, bilgi ve deneyimlerini her daim paylaşıyor, her anlamdan desteğini hissettiren 2017 Kasım ayında kaybettiğimiz Merhum Prof. Dr. Yücel BİROL'a en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Sarf malzemelerin temininde bizlere yardımcı olan İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, Aveks ve Aveks firmasından Serdar Ali EROL'a, Çukurova Kimya ve Çukurova Kimya firmasından Haydar KAHRAMAN'A, CMS Jant ve Mak. San AŞ.'ye ve tezi sürecim boyunca bana burs imkanı sağlan Çevre Koruma ve Ambalaj Atıklarını Değerlendirme Vakfı(ÇEVKO)'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana olan her türlü katkı ve yardımlarından dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği tüm bölüm personeline, araştırma görevlilerine özellikle XRD analizlerinde yardımlarından dolayı Arş Gör. Ahmet Çağrı KILINÇ'a ve Arş. Gör. Serhan KÖKTAŞ'a bütün çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve yardımı ile bu sürecin daha aktif ve keyifli olmasını sağlayan Hüseyin Eren OBUZ'a, Haydar GÜNEŞ'e ve Dr. Öğr. Üyesi Murat ALKAN'a teşekkürü borç bilirim.

Son olarak ilgi ve desteklerini hiç esirgemedi her daim yanımda olan, peşinden koştuğum ve inandığım şeyleri yapmam için her zaman gerek maddi gerek manevi beni destekleyen, bana inanan babam Levent ÖZCAN'a annem Oya ÖZCAN'a kardeşim Burak ÖZCAN'a ve Özgül YANGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emre ÖZCAN

CIVATA VE SOMUN İMALATINDA SOĞUK ŞEKİLLENDİRME İŞLEMLERİNDE KULLANILAN YÜKSEK HIZ TAKIM ÇELİKLERİNE TERMO-REAKTİF DİFÜZYON UYGULANMASI

ÖZ

Bu çalışmada, M2 yüksek hız takım çeliklerine sıvı ortam TRD işlemi uygulanmış ve TRD işleminde; banyo bileşenlerinin, karıştırmanın ve banyo hazırlığı gibi parametrelerin kaplama kalınlığına etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar ile süre, sıcaklık ve altlık malzeme dışında kaplamaya etki eden parametreler belirlenmiş ve incelenmiştir. Karıştırmanın kaplama kalınlığına etkisi incelenmiş, karıştırma işlemi ile sıvı ortamın homojenliğinin artmasına rağmen kaplama kalınlığında düşüş gözlemlenmiştir. Sıvı banyo içerisinde bulunan karbür yapıcı kaynağı olarak ferrovanadyum, vanadyum okside göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ferrovanadyumun partikül boyutunun etkisi incelenmiş ve ince partikül boyutuna sahip sıvı banyolarda daha kalın kaplamalar elde edilmiştir. Diğer banyo bileşeni olan indirgeyicilerin etkisi incelenmiş ve alüminyum indirgeyici ile en iyi sonuçlar alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: TRD(termo-reaktif difüzyon), takım çelikleri, yüzey işlemleri

APPLICATION OF THERMO-REACTIVE DIFFUSION TO HIGH SPEED TOOL STEELS USED IN COLD FORMING PROCESSES FOR BOLT AND NUT PRODUCTION

ABSTRACT

In this study, TRD was applied to M2 high speed tool steels and in TRD process; The effects of bath components, mixing and bath preparation on the thickness of the coating were investigated. With the studies performed, the parameters affecting the coating except time, temperature and substrate material were determined and investigated. The effect of mixing on the thickness of the coating was investigated, although homogeneity of the liquid bath increased with the mixing process, decrease in the coating thickness was observed. Ferrovanadium has have gave better result than vanadium oxide as a source of carbide in the liquid bath. The effect of ferrovanadium particle size was investigated and thicker coatings were obtained in the liquid baths with fine particle size. The effect of reduce agent, the other bath component, was investigated and the best results were obtained with aluminum.

Keywords: TRD (thermo-reactive diffusion), tool steels, surface treatments

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM - BİR GİRİŞ.....	1
-------------------------------	----------

BÖLÜM İKİ - TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI	4
--	----------

2.1 Takım Çelikleri	4
2.1.1 Takım Çeliklerinin Sınıflandırılması.....	4
2.1.2 Suda Sertleştirilmiş Çelikler	4
2.1.3 Düşük Karbonlu Özel Amaçlı Çelikler.....	5
2.1.4 Kalıp Çelikleri	5
2.1.5 Darbeye Dayanıklı Çelikler	5
2.1.6 Soğuk İş Takım Çelikleri	5
2.1.7 Sıcak İş Takım Çelikleri	5
2.1.8 Yüksek Hız Takım Çelikleri	6
2.2 Termo Reaktif Difüzyon(TRD) İşlemi.....	6
2.2.1 TRD İşleminin Uygulanması	8
2.2.1.1 Sıvı Ortam TRD İşlemi.....	8
2.2.1.2 Katı Ortam TRD Uygulaması	11
2.2.1.3 Çift Katmanlı (Dubleks) Kaplamalar.....	12
2.2.1.4 Birden Fazla Karbür İçeren Kaplamalar	15
2.2.1.5 TRD İşleminin Avantajları ve Dezavantajları.....	17
2.2.1.6 TRD Uygulama Alanları.....	18

BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....20

3.1 Hammadde	20
3.2 Yöntem	21
3.2.1 Numune Hazırlama	21
3.2.2 Sıvı Ortam TRD Banyolarının Hazırlanması	21
3.2.3 TRD işlemin Uygulanması ve Deneysel Çalışmalar	22
3.2.3.1 Ferro-alaşım Partikül Boyutunun Etkisi	23
3.2.3.2 Karıştırmanın ve İşlem Öncesi Bekleme Süresinin Etkisi	23
3.2.3.3 İndirgeyici Etkisi	24
3.2.3.4 Metal Oksit Etkisi	24
3.2.3.5 Banyo Hazırlanışının Etkisi.....	25
3.2.3.6 TRD İşlem Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi	26
3.3 Karakterizasyon İşlemleri.....	26
3.3.1 Mikroyapı İncelemesi	27
3.3.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD)	27

BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....28

4.1 Ferroalaşım Partikül Boyutunun Etkisi	28
4.2 Karıştırmanın ve Bekleme Süresinin Etkisi.....	30
4.3 İndirgeyici Etkisi	34
4.4 Karbür Yapıcı Element Kaynağının Etkisi	38
4.5 Banyo Hazırlanışının Etkisi	43
4.6 TRD İşlem Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi	49

BÖLÜM BEŞ - GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....56

KAYNAKLAR... ..59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Sıcaklık, süre ve karbon miktarının kaplama kalınlığına etkisi.....	7
Şekil 2.2 Farklı kaplama yöntemleri ve sertlik değerleri	8
Şekil 2.3 a) Farklı yüzey kaplamalarının aşınma davranışı. b) Farklı yüzey kaplamalarına sahip M2 takım çeliğinin sürtünme katsayısı	8
Şekil 2.4 Sıvı ortam TRD işlemi uygulanmış NbC kaplı H13 ve D2 takım çelikleri..	9
Tablo 2.5 Sıvı ortam TRD işlemi sonrası H13 ve D2 takım çelikleri	10
Şekil 2.6 900°C de a) 2 saat, b) 4 saat, c)16 saat TRD işlemi sonrası yüzeyde oluşan CrC mikroyapıları.....	10
Şekil 2.7 4 saatte TRD yöntemiyle a)825 °C, b)900 °C, c)1000 °C’de yüzeyde oluşan CrC mikroyapısı	10
Şekil 2.8 DIN 1.2367 çelik altılık üzerine ğinin a) NC ve, b) VNC kaplaması uygulanması sonucu elde edilen derinliğe bağlı sertlik değerleri, yüzeyli sertlik değerleri ve c) farklı kaplamaların aşınma testi sonuçları VNC, VC, NC ve temperlenmiş DIN 1.2367 çeliğinin aşınma testi değerleri ..	13
Şekil 2.9 1000°C, 2 saat TRD işlemi uygulanan M2 yüksek hız takım çeliğinin TiN kaplı yüzeyinin a) optik mikroskop ve b) SEM görüntüsü	14
Şekil 2.10 AISI 409 çelik altlık üzerinde TiB ₂ kaplamasının optik mikroskop ve Taramalı Elektron mikroskobu görüntüleri.....	15
Şekil 2.11 TRD sonrası sertlik değerleri	16
Şekil 2.12. 1000°C, 4 saat TRD işlemi sonrası mikroyapı görüntüleri.....	16
Şekil 2.13 Karbürlü yüzeye sahip D2 takım çeliğinin Sürtünme Katsayısı.....	17
Şekil 3.1 paslanmaz çelik pota	21
Şekil 4.1 Ferrovanadyum partikül boyutunun kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri	28
Şekil 4.2 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışma (V1) sonucunda elde edilen kaplamanın XRD analiz sonucu	29
Şekil 4.3 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışma (V2) sonucunda elde edilen kaplamanın XRD analiz sonucu	29
Şekil.4.4 Karıştırmanın kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri.....	30

Şekil.4.5 Karıştırmanın kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma (V3) sonucu elde edilen kaplamanın XRD analizi	30
Şekil 4.6 V_2O_5 ve V_2O_3 ' ün alüminyum ile indirgenme diyagramı	32
Şekil 4.7 İşlem öncesi bekleme süresinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen SEM görüntüleri	33
Şekil 4.8 İşlem öncesi bekleme süresinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma(V4 1 saat, V5 4 saat) sonucu elde edilen kaplamanın XRD analizi.....	33
Şekil 4.9 Toz alüminyum(V2), külçe alüminyum(V6, V7) ve B_4C (V8) indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.10 Ağırlıkça % 3 Külçe alüminyum indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu(V6) elde edilen kaplamanın XRD analizi.....	36
Şekil 4.11 Ağırlıkça % 6 Külçe alüminyum indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu(V7) elde edilen kaplamanın XRD analizi.....	36
Şekil 4.12 B_4C indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu(V8) elde edilen kaplamanın XRD analizi	37
Şekil 4.13 V_2O_5 ve V_2O_3 ' ün B_4C ile serbest enerji diyagramı.....	38
Şekil 4.14 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 3 alüminyum kullanılan çalışmanın(V9) XRD analizi	39
Şekil 4.15 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 3 B_4C kullanılan çalışmanın(V11) XRD analizi	39
Şekil 4.16 M2 takım çeliği XRD analizi	40
Şekil 4.17 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada farklı indirgeyiciler kullanılarak yapılan çalışmaların SEM görüntüleri	41
Şekil 4.18.Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 6 alüminyum kullanılan çalışmanın(V10) XRD analizi	42
Şekil 4.19 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 6 B_4C kullanılan çalışmanın(V12) XRD analizi	43

Şekil 4.20 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum(V13) ve B ₄ C(V14) indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.21 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum kullanılan çalışmanın(V13) XRD analizi	44
Şekil 4.22 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış B ₄ C kullanılan çalışmanın(V14) XRD analizi	45
Şekil 4.23 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış külçe alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların(V15) SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.24 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile külçe alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların(V15) XRD analizi.....	46
Şekil 4.25 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamanın(V16) SEM görüntüleri	47
Şekil 4.26 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamanın(V16) XRD analizi.....	48
Şekil 4.27 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile B ₄ C indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların(V17) XRD analizi	48
Şekil 4.28 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri	50
Şekil 4.29 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılan çalışmaların(V1, V18, V19, V20 ve V21) XRD analizi.....	51
Şekil 4.30 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri	52

Şekil 4.31 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 partikül boyutlu ferroalaşım kullanılan çalışmanın(V2, V6, V7, V22 ve V23) XRD analizi	53
Şekil 4.32 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşım ve B ₄ C indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.33 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşım ve B ₄ C indirgeyici kullanılan çalışmanın(V8, V24) XRD analizi	54
Şekil 4.34 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda ferroalaşım partikül boyutu ve indirgeyicinin etkisi.....	55

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Sıvı ortam trd işlemi sonrası H3 ve D2 takım çeliklerinin yüzey sertlik değerleri	10
Tablo 2.2 Banyo bileşimi (ağırlıkça %)	15
Tablo 2.3 V ve Nb karbür içeren D2 takım çeliği yüzeyi	16
Tablo 2.4 TRD işlemi uygulanmış takımların uygulama alanları	19
Tablo 3.1 M2 takım çeliğinin bileşimi.....	20
Tablo 3.2 Ferrovanadyum bileşimi (ağırlıkça %).....	20
Tablo 3.3 Banyoların hazırlanış şekilleri	22
Tablo3.4 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmaların parametreleri.....	26

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Takım çelikleri, sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı, tokluk özelliklerinden dolayı kalıplarda, delme ve zımba uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Cho ve Kim, 2015; Hao ve diğer., 2015). Bu çeliklerin kullanım ömürleri, yüzey mühendisliği uygulamaları ile uzatılmaktadır (Narojczyk ve diğer., 2009; Richter, 2004). Yüzey mühendisliği, aşınma problemlerine çözüm üretmek için son yıllarda endüstriyel alanda geniş uygulama alanı bulmuştur. Metallerin aşınması imalatla yüzey kaplama teknikleri kullanılarak önemli derecede azaltılabilir. Yüzey kaplamaları, korozyon direncini arttırmak, mekanik ve elektriksel özellikleri geliştirmek, olarak uzay, otomotiv, nükleer, optik ve genel mühendislik problemlerinde çözüm olarak ve dekoratif amaçlı kullanılmaktadır.(Bhushan ve Gupta, 1991).

Parça yüzeyinde oluşturulan sert kaplamaların elde edilmesinde, genellikle fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri kullanılmaktadır. Uygulanan bu yöntemler; endüstride korozyon ve aşınma dirençlerini arttırmada iyi sonuç veren yöntemlerdir (Andersson ve diğer., 2012; Arai, 2015; Chatha ve diğer., 2012). CVD yöntemi ile istenilen özelliklerde kaplamalar oluşturulabilmekte, fakat işlem sıcaklığının yüksek olması (700-1200°C) sebebi ile altlık parçanın yapısında bozulmalar meydana gelmektedir (Kinga ve diğer., 2004). PVD ile daha düşük sıcaklıklarda (200-500°C) gerçekleştirilebilen işlem sonucu istenen özelliklerde kaplamalar elde edilebilmekte ancak, difüzyonun yetersiz olması nedeniyle kaplama ile altlık arasında zayıf bir yapışma meydana gelmektedir (Kuo ve Huang, 2001; Ozdemira ve diğer., 2007). PVD yöntemi ile TiN, TiC, Ti(C,N), TiAlN gibi sert kaplamalar elde edilmektedir (Narojczyk ve diğer., 2009; Richter, 2004; Viana ve Viana, 2009). Bu kaplamaların uzun ömürlü olması için kaplama ile altlığın birbirlerine iyi tutunması gerekmektedir. Bunun gerçekleşmemesi, kaplama performansını düşürmekte ve yüzey hasarlarının meydana gelmesine sebep olmaktadır (Viana ve Viana, 2009). İyi bir tutunmanın olmaması mekanik ve termal etkiler nedeni ile kaplamanın erken bozulmasına bu durum ise

sert ve aşındırıcı parçacıkların oluşması ve temas yüzeylerinin hızlı aşınmasına sebep olmaktadır. Böyle bir durumda kaplanmış parçanın oluşturacağı hasar, kaplanmamış parçanın oluşturacağı hasardan daha kötü sonuçlara yol açabilmektedir (Lima ve diğer., 2005). PVD ve CVD yöntemlerinin parçanın servis ömrüne olumsuz etkisi, yüksek maliyeti, işlemlerin vakum altında gerçekleşme zorunluluğu ve kaplama çeşitliliğindeki kısıtlar sebebi ile termoreaktif difüzyon (TRD) işlemi, bu uygulamalara alternatif olarak geliştirilmiştir (Arai ve Harper, 1991). TRD düşük maliyeti, basit donanım ve kolay ekipman temini, çevre dostu olması gibi birçok avantaja sahiptir (Fan ve diğer., 2010). TRD ile yüksek sertlik, iyi aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısına sahip, metalürjik bağ ile altlığa iyi bir tutunma gösteren homojen bir yüzey elde edilmesi mümkündür (Castillejo-Nieto ve diğer., 2016).

TRD işleminde difüzyonla, parça yüzeyine metalürjik bağla tutunan, 1-15 µm kalınlığında VC, CrC ve NbC gibi karbürleri içeren bir tabaka oluşturulmaktadır. Bu şekilde oluşan yüzeyde, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı ve metalürjik bağ sayesinde PVD kaplamalardan daha iyi bir yapışma özelliği elde edilir. TRD için gerekli ekipmanın daha kolay temin edilebilmesi, maliyetinin düşük ve çevre dostu olması diğer kaplama teknikleri ile kıyaslandığında bu yöntemi daha avantajlı hale getirmektedir.

Literatür çalışmalarında, sıvı ortam TRD yöntemi kullanılarak çelik altlık üzerinde NbC, VC ve CrC içeren 1-15 µm kalınlığında karbürli kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamaların sertlik ve aşınma değerleri incelenmiş ve diğer kaplamalar ile karşılaştırıldığında oldukça dikkat çekici sonuçlar alınmıştır. Yüksek sertlik ve aşınma direnci dışında TRD yöntemi ile elde edilen yüzey kaplamaları metalürjik bağ ile altlığa tutunma göstermekte ve bu sebeple diğer yöntemler ile elde edilen kaplamalardan daha iyi bir özellik sergilemektedir. TRD yöntemi ile elde edilen yüzeylerin bir diğer avantajı ise, yüksek sertliğe sahip olmasına rağmen tok bir davranış göstermesidir. Düşük maliyet faktörü de dikkate alındığında TRD yöntemi oldukça dikkat çekici bir uygulama olmuştur (Arai ve Harper, 1991). TRD sonunda oluşan kaplamada elde edilen yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma dayanımı, iyi korozyon dayanımı kaplamanın ana karakteristik özellikleridir.

(Plumb,1985). Aynı zamanda altlık ile gerçekleştirdiği iyi tutunma sayesinde, kaplamalarda görülen zayıf tutunmaya bağlı problemlere de çözüm sunmaktadır. TRD işlemi, mekanik özellikleri ve ekonomik katkıları göz önüne alındığında alternatif olarak tercih edilebilecek, geliştirilmesi gereken bir kaplama yöntemidir. Ancak literatürde TRD işlemin sürdürülebilirliği, kullanılan sıvı ortam içeriğinin sonuçlara etkisi ve sıvı ortam içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi bulunmamaktadır. Bu bilgi eksikliği işlem hakkında birçok önemli soruyu cevapsız bırakmaktadır (Ghandi, 2017).

Bu çalışmada, sıvı ortam bileşenlerinin ve sıvı ortam hazırlama işlemlerinin oluşan kaplamaların özelliklerine olan etkileri ile banyo içerisinde gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmaları amaçlanmıştır.

BÖLÜM İKİ

TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Takım Çelikleri

Takım çelikleri; kesme, zımba ve döküm kalıplarında kullanılan, karbon ve yüksek miktarda alaşım elementi içeren çeliklerdir. Bu çeliklerin önemli özellikleri, geniş sertlik aralığı, yüksek aşınma direnci ve yüksek sıcaklıklarda dayanıma sahip olmalarıdır (Alfan ve diğer., 1999).

2.1.1 Takım Çeliklerinin Sınıflandırılması

İçerdikleri alaşım elementleri, ısıtım işlem uygulamaları ve kullanım alanlarına göre takım çelikleri Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü (AISI) standartlarına göre yedi farklı grupta toplanmıştır (Højerslev, 2001).

1. Suda sertleştirilmiş çelikler
2. Düşük karbonlu özel amaçlı çelikler
3. Kalıp çelikleri
4. Darbeye dayanıklı çelikler
5. Soğuk iş takım çelikleri
6. Sıcak iş takım çelikleri
7. Yüksek hız takım çelikleri

2.1.2 Suda Sertleştirilmiş Çelikler

Karbon dışında alaşım elementi olarak düşük miktarda krom ve vanadyum içeren çeliklerdir. Yüksek sıcaklık dayanımları düşüktür. Sınırlı yük altında ve düşük sıcaklıklarda kullanılabilirler. AISI standardına göre W ile gösterilir (Geller, 1978).

2.1.3 Düşük Karbonlu Özel Amaçlı Çelikler

Ağırlıkça % 0,10-0,50 karbon içeren bu çeliklerin temel alaşım elementleri krom ve vanadyumdur. Bu alaşım elementlerine ek olarak molibden ve nikel de bulunmaktadır. Genellikle yağda soğutma ile sertleşirler (Roberts ve diğer., 1998).

2.1.4 Kalıp Çelikleri

Düşük karbon içeren bu çelikler alaşım elementi olarak krom ve nikel içerir. Düşük sıcaklıktaki dökümlerinde kalıp malzemesi olarak kullanılmaktadır. AISI standartlarına göre P ile gösterilir (Alfan ve diğer., 1999).

2.1.5 Darbeye Dayanıklı Çelikler

Karbon dışında alaşım elementi olarak; silisyum, krom, mangan, tungsten ve molibden içermektedir. Yüksek mukavemet ile düşük ve orta sıcaklıklarda tokluk değerlerine sahiptirler. AISI standartlarına göre S ile gösterilir (Alfan ve diğer., 1999; Højerslev, 2001).

2.1.6 Soğuk İş Takım Çelikleri

Soğuk iş takım çelikleri, 200°C'nin altında metallerin şekillendirilmesinde kullanılan kalıp malzemesidir (Højerslev, 2001). Soğuk iş takım çelikleri sertleşme ortamlarına göre sınıflandırılır ve AISI tarafından buna göre harflendirilir. Havada sertleşen grup A, yağda sertleşen grup O, suda sertleşen grup W, yüksek karbon /yüksek krom içeren grup D ile simgelenir (Alfan ve diğer., 1999).

2.1.7 Sıcak İş Takım Çelikleri

Mukavemetlerini, aşınmaya karşı dirençlerini ve tokluklarını yüksek sıcaklıklarda kaybetmeyen çeliklerdir. Ağırlıkça % 0,3-0,5 arası karbon içeren bu çeliklerin diğer alaşım elementleri; krom, vanadyum ve molibdendir. AISI standartlarına göre H ile

gösterilirler. Döküm kalıplarında yaygın olarak kullanılırlar (Alfan ve diğer., 1999; Højerslev, 2001).

2.1.8 Yüksek Hız Takım Çelikleri

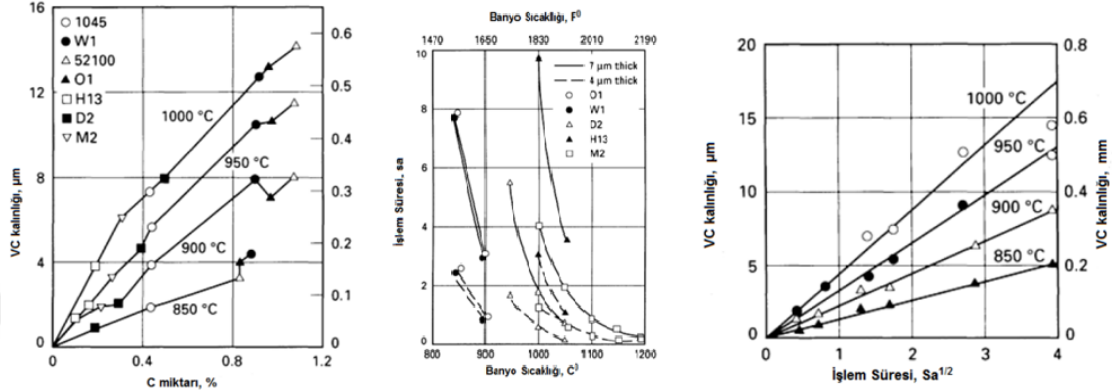
Çeliği içerisindeki içeriğindeki alaşım elementleri ağırlıkça yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Alaşım elementlerine göre; molibden içerikli yüksek hız takım çelikleri M ile tungsten içerikli yüksek hız takım çelikleri T ile gösterilir. Yüksek sıcaklıklarda 60-67 HRC sertlik gösteren çeliklerdir (Alfan ve diğer., 1999; Roberts ve diğer., 1998).

2.2 Termo Reaktif Difüzyon(TRD) İşlemi

TRD yöntemi Toyota firması ve T. Arai tarafından 1986 yılında geliştirilmiştir. Bu yöntem, Toyota difüzyon kaplama tekniği ve termal difüzyon (TD) tekniği olarak da bilinmektedir (Arai ve Harper, 1991).

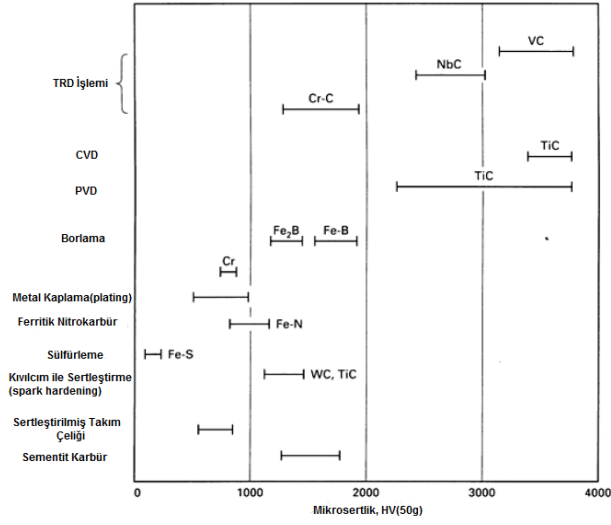
TRD, yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi ile gerçekleşen ve işlem sonunda çelik yüzeyinde ince bir tabakanın oluştuğu bir kaplama yöntemidir. TRD yönteminde bu ince tabaka; karbür yapıcı elementlerin, karbon içeren çelik altlık üzerinde birikmesi şeklinde gerçekleşir. Bu nedenle yöntemin etkin olabilmesi için kullanılan çeliğin karbon içeriği ağırlıkça en az % 0,3 olmalıdır (Arai ve Harper, 1991; Chicco ve diğer., 1999; Kinga ve diğer., 2004). Literatürde bazı çalışmalarda kaplama işlemi çelik altlığın V, Nb, Cr gibi karbür yapıcı elementler (KYE) içeren ergimiş boraks banyolarına daldırılması ile sıvı ortamda veya alumina, indirgeyici ve karbür yapıcılardan oluşan katı ortama yerleştirilmesi ile uygulanmaktadır. Karbür yapıcı elementlerin yüzeye difüzyonu ile kaplama gerçekleşmektedir (Fan ve diğer.,2010; Liu ve diğer., 2008). Karbür yapıcılar sıvı ortama oksit veya ferro-alaşım şeklinde eklenmekte, işlem sonunda yüzeyde VC, NbC, Cr₇C₃ ve Cr₂₃C₆ gibi karbürülü ince bir tabaka oluşmaktadır. Sıvı ortama karbür yapıcılarla birlikte alüminyum veya B₄C gibi indirgen maddelerin (reducing agent) eklenmesi de gerekmektedir (Arai ve Moriyama, 1994; Arai ve Harper, 1991; Liu ve diğer., 2008). Elde edilen

kaplamaların kalınlığı 1 - 15 μm aralığında olup (Arai, 1979; Arai ve diğer., 1988), CVD ve PVD ile elde edilen kaplama kalınlıklarına yakındır (Arai ve Harper, 1991). Bu kaplamanın kalınlığının artmasını etkileyen parametreler; işlem sıcaklığı, işlem süresi ve kullanılan çeliğin türüdür (Arai ve Heat, 1979).

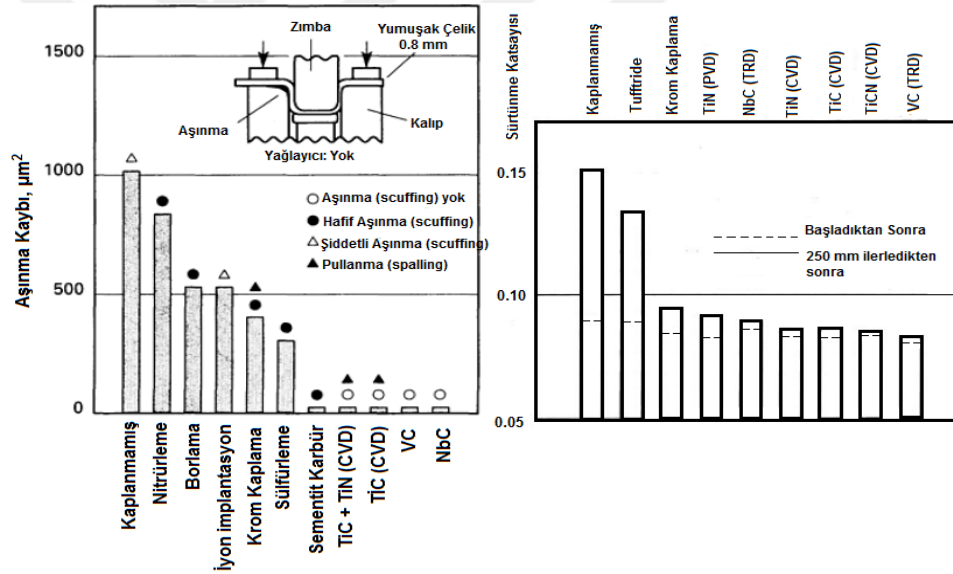


Şekil 2.1 Sıcaklık, süre ve karbon miktarının kaplama kalınlığına etkisi (Arai ve Harper, 1991)

Takım ömrünü uzatmak için gerçekleştirilen yüzey kaplama işlemi sonrasında kaplamalardan yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı istenmektedir (Tarkany, 2017). Uygulanan diğer yüzey işlemleri ile karşılaştırıldığında TRD, yüzeyde sağladığı özellikler ile dikkat çekmektedir. Bu özelliklerin yanı sıra altlık ile kuvvetli tutunma göstermesi ve bütün yüzeyde homojen bir dağılıma sahip olması nihai ürün için avantaj teşkil etmektedir (Oliveira ve diğer., 2006). Şekil 2.2 ve 2.3'te TRD ve diğer yüzey işlemleri ile elde edilmiş kaplamaların mekanik özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.2 Farklı kaplama yöntemleri ve sertlik değerleri (Arai ve Harper, 1991)



Şekil 2.3 a) Farklı yüzey kaplamalarının aşınma davranışı. b) Farklı yüzey kaplamalarına sahip M2 takım çeliğinin sürtünme katsayısı (Arai ve Harper, 1991)

2.2.1 TRD İşleminin Uygulanması

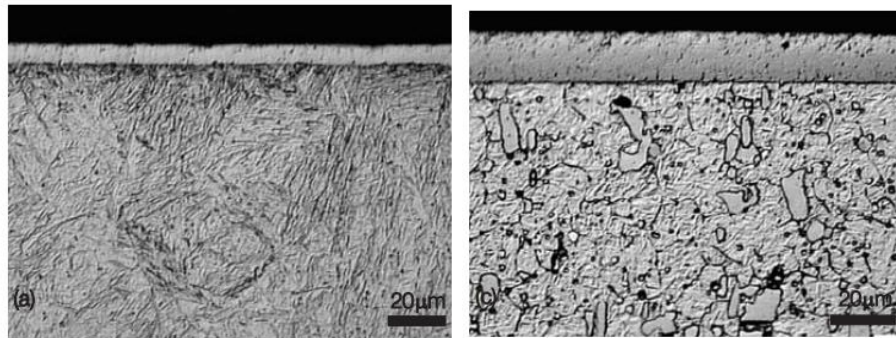
2.2.1.1 Sıvı Ortam TRD İşlemi

TRD işlemi tipik olarak çeliklerin sertleştirme/östenitleme sıcaklıklarında (850-1050°C) gerçekleşir ve işlem sonunda çelik yüzeyinde ince bir tabaka oluşur.

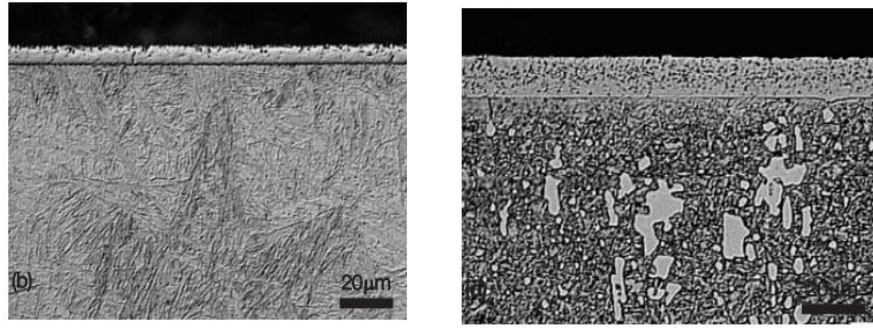
Östenitleme sıcaklığında paslanmaz çelik potalarda ergimiş boraks, karbür yapıcı elementler ve indirgeyici maddelerin ilavesi ile işlem gerçekleştirilir (Arai ve Harper, 1991).

Kullanılan ferroalaşımlardaki V, Nb ve Cr'nin karbür oluşum serbest enerjileri boraks içerisindeki B_2O_3 'ün karbür oluşum enerjisinden daha küçük ve B_2O_3 'ün oksit oluşum enerjisinde daha büyük değere sahiptir. Bu sebeple V, Nb ve Cr banyo içerisinde oksit olarak kalmaz ve altlık ile reaksiyona girerek karbür oluşturur. (Oliveira ve diğer., 2005). Banyo bileşenlerinin miktarı TRD işlemi için önemli diğer bir parametredir. Eklenme miktarlarına göre kaplamanın özelliklerini değiştirebilirler. İndirgeyici miktarı sabit olarak kalırken, ferro-alaşım miktarı değişiklik gösterebilir. Genel olarak en fazla ağırlıkça % 20 ferro-alaşım ve % 3 alüminyum tozu ve borakstan oluşan banyolarda işlem uygulanmıştır. Genel olarak işlem 1000 °C ve 4 saatte uygulanmaktadır (Orjuela-Guerrero ve diğer., 2015).

H13 ve D2 takım çeliklerine 1000°C'de 4 saat sıvı ortam uygulanan TRD işlemi sonucunda NbC ve VC kaplı yüzeyler elde edilmiştir. Paslanmaz çelik potalarda gerçekleştirilen işlemde banyolarda NbC için ağırlıkça % 6 Fe-Nb, % 3 Al, Boraks, VC için % 10 Fe-V, % 3 alüminyum, Boraks kullanılmıştır(Casteletti ve diğer., 2009). İşlem sonrası mikroyapılar Şekil 2.4 ve 2.5'te sertlik tablosu Tablo 2.4'te verilmiştir.



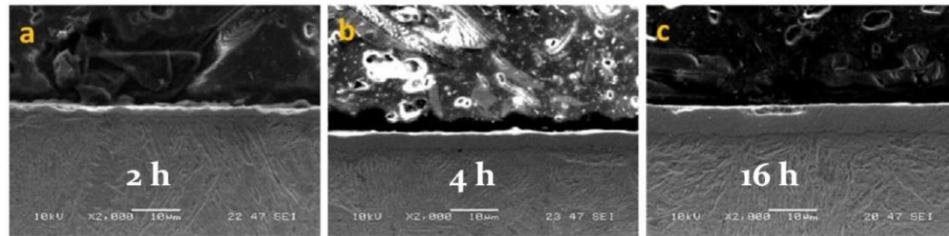
Şekil 2.4 Sıvı ortam TRD işlemi uygulanmış NbC kaplı H13 ve D2 takım çelikleri (Casteletti ve diğer., 2009)



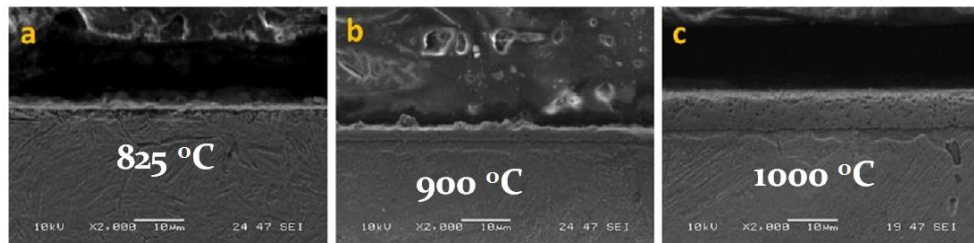
Şekil 2.5 Sıvı ortam TRD işlemi uygulanmış VC kaplı H13 ve D2 takım çelikleri (Casteletti ve diğer., 2009)

Tablo 2.1 Sıvı ortam TRD işlemi sonrası H13 ve D2 takım çeliklerinin yüzey sertlik değerleri (Casteletti ve diğer., 2009; Sen, 2005)

Çelik / Kaplama	Sertlik, HV
H13 / NbC	2338 $\pm$ 100
D2 / NbC	2353 $\pm$ 92
H13 / VC	2471 $\pm$ 109
D2 / VC	2461 $\pm$ 93
D2/CrC	1850 $\pm$ 35



Şekil 2.6 900°C de a) 2 saat, b) 4 saat, c)16 saat TRD işlemi sonrası yüzeyde oluşan CrC mikroyapıları (Biesuz ve Sglavo, 2016)



Şekil 2.7 4 saatte TRD yöntemiyle a)825°C, b)900°C, c)1000°C’de yüzeyde oluşan CrC mikroyapısı (Biesuz ve Sglavo, 2016)

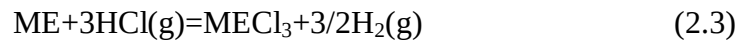
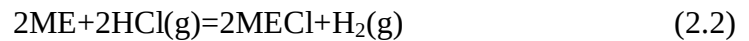
Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de sıcaklık ve sürenin kaplama kalınlığına etkisi görülmektedir. Tablo 2.4 sertlik değerleri her bir karbür yapıcı için farklılık göstermektedir. Bu durum karbür yapıcının karakteristik özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ortam TRD işleminde VC en yüksek sertlik ve aşınma dayanımına; CrC ise en düşük sertlik ve aşınma dayanımına sahiptir.

2.2.1.2 Katı Ortam TRD Uygulaması

TRD katı ortam uygulamasında altlık malzemenin içine gömüldüğü toz karışımları üç bileşenden oluşmaktadır: karbür yapıcı element kaynağı (ferroalaşımlar, metal oksitler gibi mi), karışım tozlarının birbirleriyle sinterlenmesini önlemek için inert bir dolgu maddesi (Al_2O_3 veya SiO_2) ve aktivatördür (genellikle NH_4Cl). Paslanmaz çelikten imal edilmiş kutularda gerçekleştirilen işlemlerde toz karışımı (ağırlıkça) yüzdeleri sıvı ortamdakine benzerlik göstermektedir (Kon, 2006).

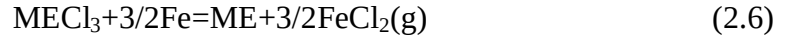
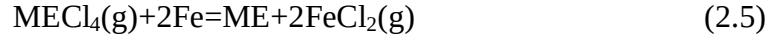
Katı ortam TRD uygulaması ile de sıvı ortam ile elde edilen kaplamaları üretmek mümkündür. Katı ortam ile elde edilen VC, CrC ve NbC’ün sertlik değerleri sıvı ortam uygulamaları ile elde edilenlere eşit değerdedir.

Katı ortamda gerçekleştirilen TRD işleminin reaksiyonları aşağıda verilmiştir. $450^{\circ}C$ ’de NH_4Cl , NH_3 ve HCl ’ye ayrılmaktadır. Gaz fazına geçen HCl , ferro alaşımdaki karbür yapıcı ile etkileşime girer (Gidikova, 2000).





Yüksek sıcaklığında etkisi ile karbür yapıcı metaller altlık malzemeye difüzyon olur.



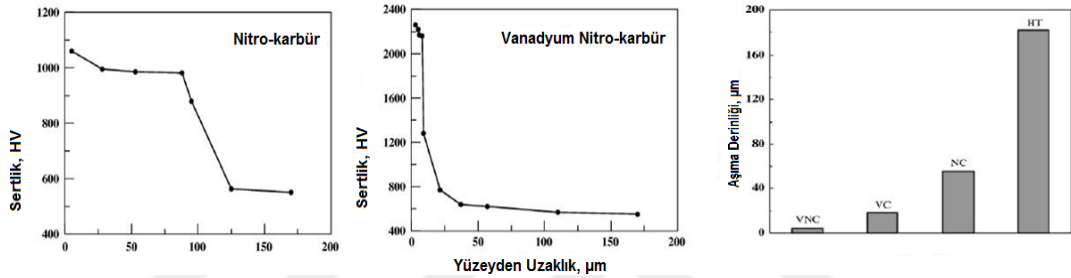
Katı ortam TRD uygulaması ile sıvı ortam ile mümkün olmayan yüzeylerin elde edilebilmesi de mümkündür. Örnek olarak; ferro-titanyum ile sıvı ortam uygulamasında titanyumun oksit oluşum serbest enerjisinin, B_2O_3 'ün oluşum serbest enerjisinden daha düşük olması sebebi ile titanyum oksitlenerek banyoda kalır ve kaplama işlemi gerçekleşmez. Katı ortam TRD ile TiC ve WC gibi yüksek sertlik ve iyi aşınma direncine sahip yüzeyler elde edilebilmektedir (Oliveira ve diğer., 2005).

2.2.1.3 Çift Katmanlı (Dubleks) Kaplamalar

Tek katmanlı TRD işlemlerinde altlıktaki karbon miktarına bağlı olarak işlem sırasında altlık malzemede dekarbürizasyon meydana gelebilmektedir. Bu bölgenin oluşumu sertliğin düşmesine sebep olmakta ve kullanım sırasında parçanın performansını olumsuz etkilemektedir. Bu durumun önüne geçebilmek; hem yüzey özelliklerini hem de yüzey performansını iyileştirmek için çok katmanlı (dupleks) kaplamalar geliştirilmiştir (Matijević ve Stupnišek, 2006). Sıvı ve katı ortam TRD işlemleri öncesinde uygulanan nitrürleme, karbo-nitrürleme, borlama gibi farklı yüzey işlemleri ile çok katmanlı, aşınma ve sertlik değerleri yüksek yüzeyler elde etmek mümkündür (Aghaie-Khafri ve Fazlalipour, 2008).

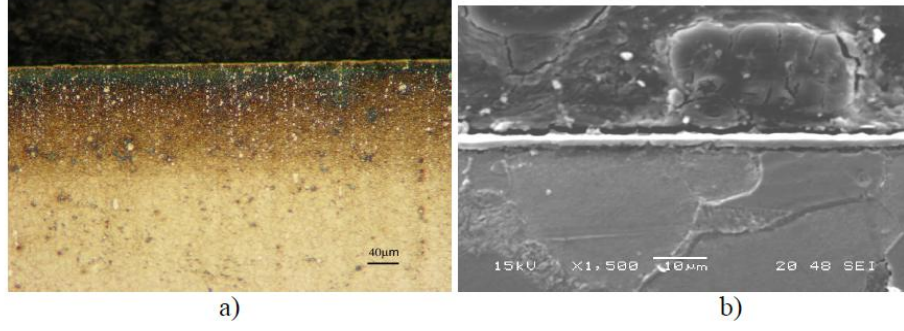
TRD yöntemi ile karbür içerikli kaplamaların dışında farklı çok katmanlı kaplamalar elde edilebilmekte ve bu sayede hem kaplama özelliklerinin geliştirilmesine hem de kaplama çeşitliliğinin arttırılmasına olanak sağlanmaktadır. PVD ve CVD işlemlerinden önce uygulanan karbürleme, nitrürleme ve nitro-karbürleme işlemlerinin kaplamanın özelliklerine fayda sağladığına dair pek çok

farklı çalışma bulunmaktadır (Panjan, 2002; Vetter ve diğer., 1999). TRD öncesinde de nitrüleme ile nitrürlü yüzeyler elde edilmesi söz konusudur. Nitrüleme sonrası yapılan TRD işlemi ile VCN'den oluşan yüzey, yüksek sertlik değerlerine ve VC kaplamalara kıyasla daha iyi bir aşınma davranışına sahiptir (Şekil 2.8.) (Aghaie-Khafri ve Fazlalipour, 2008). Benzer şekilde tribolojik özellikleri ile ön plana çıkan ve TiN'e alternatif olarak kullanılan yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısına sahip CrN ve Cr₂N (Berg ve diğer., 1996; Navinsek ve diğer.,1995) kaplamalar da yine TRD ile üretilebilmektedir. D2 takım çeliğine plazma nitrüleme yapılabilmekte ve TRD işlemi ile CrN kaplanabilmektedir (Wei ve Chen, 2004).



Şekil 2.8 DIN 1.2367 çelik altılık üzerine çinin a) NC ve, b) VNC kaplaması uygulanması sonucu elde edilen derinliğe bağlı sertlik değerleri, yüzeyli sertlik değerleri ve c) farklı kaplamaların aşınma testi sonuçları VNC, VC, NC ve temperlenmiş DIN 1.2367 çeliğinin aşınma testi değerleri (Aghaie-Khafri ve Fazlalipour, 2008)

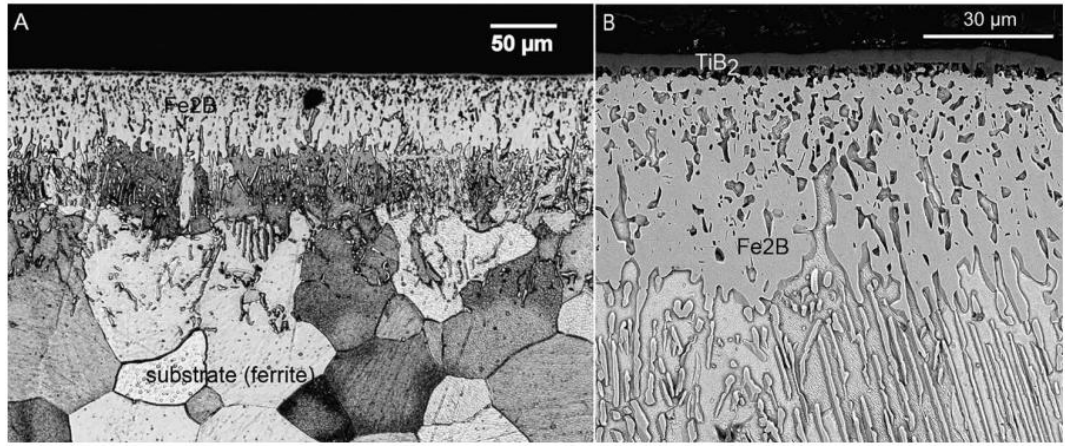
Literatür çalışmasında, nitrüleme işlemini takiben uygulanan, ferro-titanyum / amonyum klorür / alümina bileşenlerinden oluşan katı ortam TRD işlemi ile TiN kaplanabilmektedir. TRD ile gerçekleştirilen bu işlem sonrası yüksek sertlik, kompakt ve homojen bir morfolojiye sahip yüzeyin Şekil 2.9'da taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop görüntüleri verilmiştir (Deniz ve Sen, 2007). TRD ile PVD ile elde edilen kaplamalara oranla daha kuvvetli tutunma ve daha homojen yapı elde edilmektedir (Sen, 2005).



Şekil 2.9 1000°C, 2 saat TRD işlemi uygulanan M2 yüksek hız takım çeliğinin TiN kaplı yüzeyinin a) optik mikroskop ve b) SEM görüntüsü (Deniz ve Sen, 2007)

Geçiş metallerinin borürlü kaplamaları sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı, mekanik dayanımı, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci ve kimyasal inertlikleri dayanımları ile tercih edilen kaplamalardır (Otani ve diğer., 1998).

Bu yapılar TRD işlemi ile elde edilebilen yapılardır. TRD bu yanı ile farklı bileşenlere sahip kaplamaların elde edilmesine, geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Katı ortam TRD işlemi öncesinde uygulanan borlama işlemi TiB, NbB, VB, CrB ve WB içeren yapıların elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yapılar yüksek sertlik ve yüksek aşınma direncine sahip kaplamalardır. TiB kaplamalar yaklaşık olarak 4500–5000 HV, NbB kaplamalar 2700 HV, WB kaplamalar 2094 HV gibi yüksek değerlere sahiptir Şekil 2.10’da katı ortam TRD yöntemi ile elde edilen TiB₂ kaplaması görülmektedir. İşlem sonrası 4500 HV sertliğinde kaplama elde edilmiştir (Christiansen ve diğer., 2017; Sen ve diğer., 2015; Sen ve diğer., 2008).



Şekil 2.10 AISI 409 çelik altlık üzerinde TiB_2 kaplamasının optik mikroskop ve Taramalı Elektron mikroskobu görüntüleri (Christiansen ve diğer., 2017)

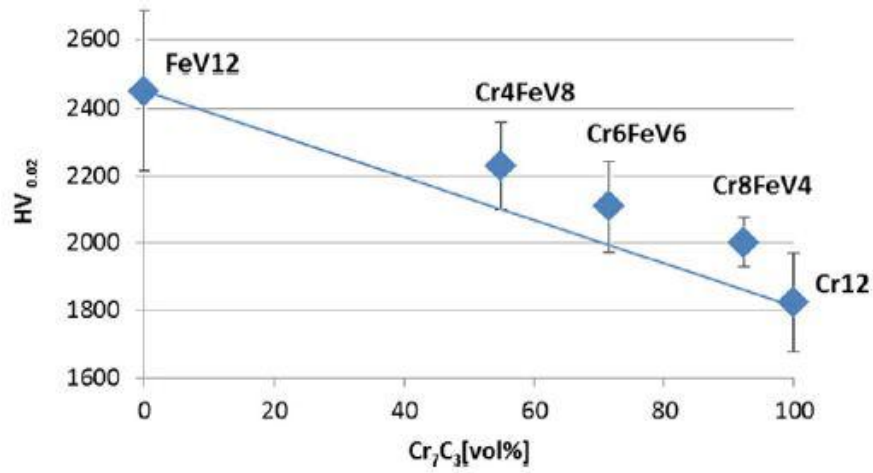
2.2.1.4 Birden Fazla Karbür İçeren Kaplamalar

Sıvı banyoya birden fazla karbür yapıcı element eklenmesi ile yüzeyden birden fazla karbür içeren kaplamanın elde edilmesi ile işlem gerçekleştirilir. İşlem sonunda yüzeyde birden fazla karbür içeren yüksek sertlik ve aşınma dayanımına sahip kaplamalar elde edilmektedir. Elde edilen yüzey sertliği banyoya eklenen ferro-alaşımların miktarına bağlı olarak değişmektedir (Biesuz ve Sglavo, 2016).

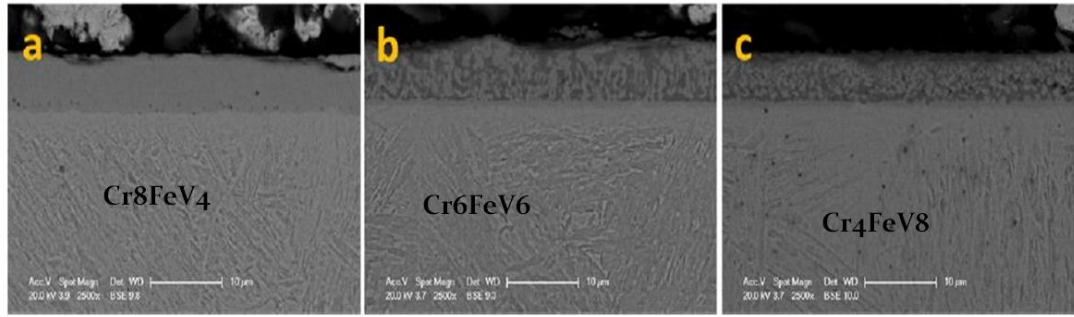
Birden fazla karbür içeren yüzeylerde süre, sıcaklık ve altlık parametrelerinden ziyade banyo kompozisyonu daha fazla belirleyicidir (Biesuz ve diğer., 2016). Tablo 2.2'deki farklı banyo bileşiminin kaplama sertliğine etkisi görülmektedir.

Tablo 2.2 Banyo Bileşimi (ağırlıkça %) (Biesuz ve diğer., 2016)

	Cr12	Cr8Fev4	Cr6FeV6	Cr4FeV8	FeV12
Boraks	85	85	85	85	85
Krom	12	8	6	4	0
Ferrovandiyum	0	4	6	8	12
Alüminyum	3	3	3	3	3



Şekil 2.11 TRD sonrası sertlik değerleri (Biesuz ve diğer., 2016)

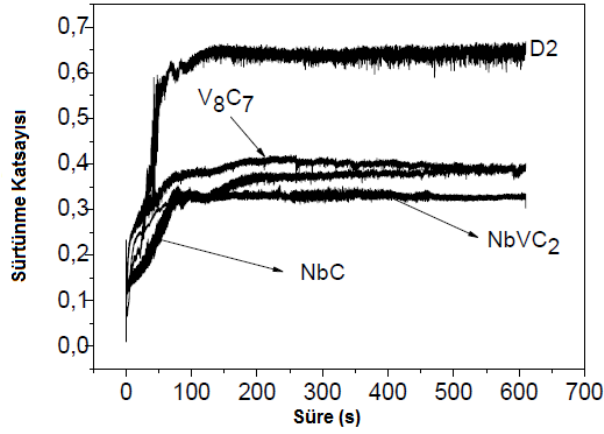


Şekil 2.12. 1000°C, 4 saat TRD işlemi sonrası mikroyapı görüntüleri (Biesuz ve diğer., 2016)

Şekil 2.11.'de banyo içerisindeki Cr miktarının artması ile sertlikte düşüş meydana geldiği görülmektedir. Şekil 2.12.'de Cr miktarının artması ile kaplamanın yapısının değiştiği ve 2 farklı karbür içeren kaplamanın oluştuğu görülmektedir. Tablo 2.3'de farklı bileşenlere sahip birden fazla karbür içeren kaplamanın sertlik değerleri Şekil 2.13'te ise bu yüzeylerin sürtünme katsayıları verilmiştir.

Tablo 2.3 V ve Nb karbür içeren D2 takım çeliği yüzeyi (Castillejo-Nieto ve diğer., 2015)

Yüzey	Sertlik (HV)
NbC	2521 ± 142,79
V ₈ C ₇	2596 ± 112,20
NbVC ₂	3837 ± 173,3



Şekil 2.13 Karbürlü yüzeye sahip D2 takım çeliğinin Sürtünme Katsayısı (Castillejo-Nieto ve diğer., 2015)

V ve Nb içeren kaplamalarda sertlik değerindeki değişim Tablo 2.3’de verilmiştir. V miktarının artması ile sertlik değeri de artmaktadır. Aynı şekilde Şekil 2.13’de V miktarının artması ile beraber sürtünme katsayısında da düşüş meydana gelmektedir.

2.2.1.5 TRD işleminin avantajları ve dezavantajları

TRD yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir (Kon, 2006):

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

- r) Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması
- s) Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma.

TRD işleminin enerji verimliliği ve işlem performansı hakkındaki veriler incelendiğinde TRD işlemi ile mevcut uygulamalara oranla % 35 ile % 50 arası enerji tasarrufu sağlanmaktadır. CO₂ ve diğer zararlı gazların salınımında % 20 ile % 40, su tüketiminde ise % 20 ile % 50 arasında bir tasarruf söz konusudur. Proses verimliliğinde (seri bir şekilde uygulanabilmesi) % 10 ile % 30, parça ömründe ise 5 ile 30 kat arası artış gözlenmiştir (Podob ve Barnett, 2017).

TRD işleminin dezavantajı ise, yüksek sıcaklık sebebi ile karmaşık şekilli ve büyük parçalar için boyut değişimi riskinin olmasıdır. Fakat işlemin dikkatli bir şekilde yapılması, işlem öncesi ve sonrasında yapılan önleyici işlemler ile bu risk azaltılabilir (Kon, 2006)

2.2.1.6 TRD Uygulama Alanları

Yüksek aşınma ve kazıma problemine sahip takımlar TRD için en iyi uygulamalardır. Tablo 2.4’de görüldüğü gibi uygulamaların büyük çoğunluğu şekillendirme takımları, kesme takımları ve kalıp bileşenleri oluşturmaktadır.

Tablo 2.4 TRD işlemleri uygulanmış takımların uygulama alanları (Yılmaz, 2008)

Uygulama	Takım
Saç metal şekillendirme	Derin çekme kalıpları, sürücüler, bükme kalıpları, iz çekiçleri, şekillendirme merdaneleri, düzeltme çekiçleri, folyo merdaneleri, iticiler, kesme bıçakları
Boru ve tüp ürünleri	Çekme kalıpları, frenleyici merdaneler, boş merdaneler ve yardımcı merdaneler, sıkıştırma haddeleri
Boru ve tüp işleri	Bükme Kalıpları, mandal genişletme çekiçleri, basma kalıpları, sıvama ve yayma kalıpları
Tel üretimi	Çekme kalıpları, oksit kaldırıcı, doğrultma merdanesi, merdane, kesme kalıpları, besleme merdaneleri
Soğuk ve ılık dövme	Prete dövme kalıpları, yığma kalıpları, döner sıvama kalıpları, hadde kalıpları, kapalı dövme kalıbı
Döküm (alüminyum, çinko)	Gravite döküm maça pimi, maça besleyiciler, basınçlı döküm maça pimi
Plastik şekillendirme	Enjeksiyon vidası, Şekillendirme kalıpları
Cam Şekillendirme	Şekillendirme kalıbı, pompalar, yanma nozulları, makine parçaları
Kesme ve işleme	Kesme bıçakları, kesme takımları, tapa, matkap, takım tutucular, germe pimi, yardımcı plakalar

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Hammadde

Deneysel çalışmalarda, Sağlam Metal’den temin edilen M2 takım çelikleri altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Kullanılan çelik malzemenin bileşimi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 M2 takım çeliğinin bileşimi

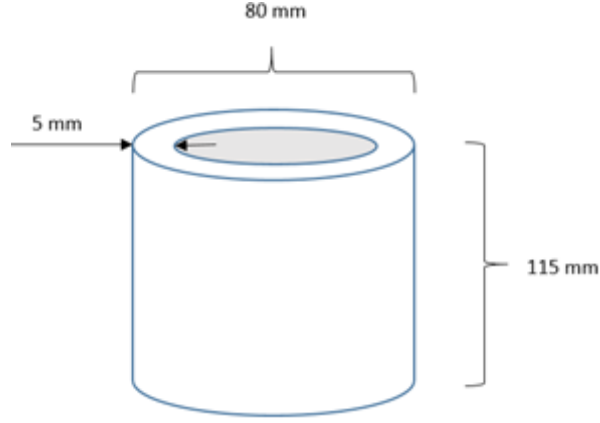
% Ağ.	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V
M2	0,85	0,28	0,3	4,15	6,15	5	1,85

Tablo 3.2’de verilen, Aveks Metal’den temin edilen ferrovanadyum ve Nanokar A.Ş.’ den satın alınan % 99 saflıktaki V_2O_5 sıvı ortam TRD işlemleri için karbür yapıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Sıvı banyo için kullanılan susuz boraks (ETİBOR-68) Bandırma ETİMADEN’den satın alınmıştır. Susuz borak sağırlıkça en az % 68,0 B_2O_3 ve % en az 30,3 Na_2O içermektedir. Susuz boraksın partikül boyutu 1,6 mm’dir.

Tablo 3.2 Ferrovanadyum bileşimi (ağırlıkça %)

	Kimyasal Bileşim (% ağ.)							
	V	Al	Si	C	S	P	Cu	As
Ferrovanadyum	82	1,5	1,5	0,25	0,05	0,05	0,1	0,05

Çalışmalarda indirgeyici olarak kullanılan % 96 saflıktaki alüminyum tozu Çukurova Kimya Endüstri A.Ş.’den, % 97 saflıktaki alüminyum külçe CMS Jant ve Mak. San. A.Ş.’den temin edilmiş ve % 99 saflıktaki B_4C ise ALFA AESAR’dan satın alınmıştır. Kimyasal bileşimi Tablo 3.3’te boyutları Şekil 3.1’de verilen, sıvı ortam deneylerinin uygulandığı 304 paslanmaz çelik potalar YUNA Makine’ ye imal edilmiştir.



Şekil 3.1 paslanmaz çelik pota

3.2 Yöntem

3.2.1 Numune Hazırlama

M2 takım çelikleri Struers marka kesme cihaz kullanılarak 15 mm x 15 mm x 15 mm boyutlarında kesilmiştir. Kesilen numuneler sırasıyla 80, 240, 400, 800 ve 1200 grid SiC zımparalar ile zımparalandıktan sonra ultrasonik banyoda alkol ile temizlenerek deneysel çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.

3.2.2 Sıvı Ortam TRD Banyolarının Hazırlanması

Sıvı ortam TRD işlemi için boraks, indirgeyici ve ferrovanadyumdan oluşan banyolar hazırlanmıştır. Literatür çalışmalarında, ferroalaşım miktarı değişim gösterirken (ağırlıkça en yüksek % 20) indirgeyici oranı sabit kalmaktadır (Orjuela-Guerrero ve diğer., 2015). İndirgeyici miktarının sabit kalmasının sebebi çalışmalarda belirtilmemektedir. Literatürdeki veriler dikkate alındığında sıvı ortam için hammadde oranları; ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferroalaşım ve % 3 indirgeyici olarak hazırlanmıştır.

Deneylerde indirgeyici olarak; toz alüminyum, külçe alüminyum ve B_4C kullanılmıştır. Karbür yapıcı olarak kompozisyonu Tablo 3.2’de verilen ferrovanadyum ve % 99 saflıktaki V_2O_5 kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde farklı şekilde banyolar hazırlanmıştır. Tablo 3.4’de banyoların hazırlanış şekilleri görülmektedir. Her banyoda 1 numune kullanılmış ve her bir deney için yeni banyo karışımı hazırlanmıştır.

Tablo 3.3 Banyoların hazırlanış şekilleri

B1	Banyoda kullanılacak boraks, alüminyum ve ferrovanadyum tozları bir kaptan 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hammadde karışımı paslanmaz çelik potaya şarj edilip $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta 30 dakika boyunca ergitilmiştir. Ergimiş banyo içerisine kaplanacak M2 çelik numuneleri yerleştirilmiş ve TRD işlemi başlatılmıştır.
B2	Banyoda kullanılacak olan tozlar ayrı ayrı atılmıştır. İlk $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta boraks ergitilmiş daha sonra alüminyum şarj edilmiş ve 15 dakika fırında beklenmiştir. Son olarak ferrovanadyum şarj edilmiş ve 15 dakika fırında bekletildikten sonra ergimiş banyo içerisine kaplanacak M2 çelik numuneleri yerleştirilmiş ve TRD işlemi başlatılmıştır.
B3	B2’ de hazırlanan banyolar ile aynı yöntem ile hazırlanmıştır. Boraks ergitildikten sonra diğer tozların ilave sırası değiştirilmiştir.

3.2.3 TRD işlemin Uygulanması ve DeneySEL Çalışmalar

Ata Metal marka fırın kullanılarak sıvı ortam TRD işlemi gerçekleştirilmiştir. Bütün TRD işlemleri $1000^{\circ}C$ ’de 4 saat olarak gerçekleştirilmiş, işlem sonunda fırından alınan potalar boşaltılarak numuneler alınmış ve havada soğutulmuştur. Her çalışma için potlar temizlenip, yeni banyolar hazırlanmıştır.

Kaplama kalınlığına etki edebilecek parametreler; altlık malzeme, sıcaklık ve süre olarak dikkate alınmaktadır. Şekil 2.1’de bu parametrelerin kaplama kalınlığına etkisi

görülmektedir. Bu çalışmada; altlık malzeme, süre ve sıcaklık sabit tutulmuş, kaplama kalınlığına etki edebilecek diğer parametreler belirlenerek incelenmiştir.

3.2.3.1 Ferro-alaşım Partikül Boyutunun Etkisi

İlk seri deneylerde ve bundan sonraki yapılan bütün deneylerde karbür yapıcı olarak vanadyum metali seçilmiş, vanadyum ilavesi iki farklı partikül boyutu aralığına sahip ferrovanadyum kullanılarak yapılmıştır.

Ferroalaşım partikül boyutunun incelendiği çalışmalarda sıvı ortam için hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferrovanadyum ve % 3 alüminyum olarak hazırlanmıştır. B1’de belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı ortam kullanılmıştır. V1 ve V2 kodlu deneylerde sırasıyla 150-212µm, 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşımlar kullanılmıştır.

Ferrovanadyumun partikül boyut aralıkları sırası ile 150-212 µm ve 65-105 µm seçilmiş olup partikül boyutunun TRD işlemine olan etkisi incelenmiştir.

3.2.3.2 Karıştırmanın ve İşlem Öncesi Bekleme Süresinin Etkisi

Yoğunlukları sırasıyla 1,73 g/cm³, 6,4 g/cm³ ve 2,8 g/cm³ olan boraks, ferrovanadyum ve alüminyumdan oluşan sıvı ortamı, bekleme süresi uzadıkça, farklı bölgelerde farklı bileşimlere sahip olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, yoğunluğu yüksek olan ferroalaşımın da banyo tabanına çökmesi mümkündür.

Sıvı ortamın karıştırılmasının etkisinin incelendiği çalışmalarda, hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferroalaşım (150-212 µm partikül boyutlu) ve % 3 alüminyum olarak hazırlanmıştır. B1’de belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı ortam kullanılmıştır. V1 kodlu deney hiç karıştırılmamış, V3 kodlu deney ise her saatte bir olmak üzere 3 defa karıştırılmıştır.

Karbür tabakasının oluşması için ferrovanadyumun banyo içerisinde çözünmesi ve okside dönüşmesi gerekmektedir. Farklı bileşim aralığına sahip bölgelerin oluşumunun önüne geçmek ve çözünme işlemini hızlandırarak topaklanmayı önlemek için uygulanan karıştırma işleminin TRD işlemine olan etkisi incelenmiştir.

Bekleme süresinin incelendiği çalışmalarda sıvı ortam için hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferroalaşım ve % 3 alüminyum olarak hazırlanmıştır. 105-150 µm partikül boyutuna sahip ferrovanadyum kullanılmıştır. V4 ve V5 kodlu deneylerde sıvı ortamın işlem sıcaklığında fırın içerisinde bekletilme süresi sırasıyla 1 ve 4 saat olmuş, beklemenin ardından M2 numuneler sıvı ortam içerisine yerleştirilmiştir.

Ferrovanadyumun sıvı ortam içerisinde çözünme davranışını süreye ile ilişkisini ve kaplama kalınlığına olan etkisini incelemek için TRD işlemi başlatılmadan önce hazırlanan banyolar 1000°C sıcaklıkta farklı sürelerde bekletilerek işlem öncesi bekleme süresinin TRD işlemine olan etkisi incelenmiştir.

3.2.3.3 İndirgeyici Etkisi

Kullanılan ferroalaşımlar sıvı banyo içerisinde oksitlerine dönüşmektedirler. Sıvı banyoda bulunan indirgeyiciler ile indirgenerek altlık malzemeye difüzyon gerçekleşmektedir.

İndirgeyici etkisinin incelendiği çalışmalarda, hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferroalaşım (65-105 µm partikül boyutlu) ve % 3 alüminyum olarak hazırlanmıştır. B1’de belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı ortam kullanılmıştır. İndirgeyici olarak; V2 kodlu deneyde alüminyum tozu, V6 kodlu deneyde alüminyum külçe, V7 kodlu deneyde alüminyum külçe (ağırlıkça % 6) ve V8 kodlu deneyde ise B₄C kullanılmıştır.

İndirgeyici olarak alüminyum tozu, külçe alüminyum ve B₄C kullanılarak yapılan deneyler ile indirgeyicinin TRD işlemine etkisi incelenmiştir.

3.2.3.4 Metal Oksit Etkisi

Ferro-alaşımlar yüksek oranda karbür yapıcı element içermektedir. Deneylerde kullanılan ferrovanadyum % 80 vanadyum içermektedir. İçerisinde bulunan % 1,5 alüminyum ve % 1,5 silisyum ise indirgeyici görevi görmektedir. Ancak içerisinde bulunan C, Fe ve diğer safsızlık oluşturmaktadır. Ferrovanadyumun ergime sıcaklığı 1480°C olmasından dolayı banyo içerisinde katı halde kalmaktadır. Bu durumda

banyo içerisinde parçacıkların olmasına, topaklanmaya, banyo içerisindeki ferrovanadyumun dibe çökmesine, numunenin yüzeyinde kirlilik oluşturarak temizlenmesinin zorlaşmasına ve ferrovanadyumun boraks içerisinde çözülmemesine sebep olmaktadır (Child ve diğer. 1984, Khoee ve diğer., 1994).

Kullanılan metal-oksid tozları ferro-alaşımlara kıyasla oldukça yüksek(% 99) saflıktadır. Metal-oksid toz kullanılması banyo içerisinde safsızlıkları ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca deneylerde kullanılan V_2O_5 'in ergime sıcaklığı $690^{\circ}C$ olması sebebi ile işlem sırasında banyoda ergimiş halde bulunmaktadır. Bu durum banyonun tamamen sıvı halde olmasına, kalıntı partiküllerin olmamasına sebep olmakta ve işlem sonrasında numunelerin temizlenmesini kolaylaştırmaktadır.

Karbür yapıcı element olarak metal oksit kullanılmasının etkisinin incelendiği çalışmalarda hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 V_2O_5 , % 3 indirgeyici ve ağırlıkça % 82 boraks, % 12 V_2O_5 , % 6 indirgeyici olarak hazırlanmıştır. B1'de belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı ortam kullanılmıştır. V9 kodlu deneyde % 3 alüminyum, V10 kodlu deneyde % 6 alüminyum, V11 kodlu deneyde % 3 B_4C ve V12 kodlu deneyde % 6 B_4C indirgeyici kullanılmıştır.

Bu seride yapılan deneyler ile karbür yapıcı olarak ferroalaşım ve metal oksit tozları kullanılarak TRD işlemine etkisi incelenmiştir.

3.2.3.5 Banyo Hazırlanışının Etkisi

TRD sıvı ortamdaki banyoların hazırlanış şekli ile ilgili mevcut çalışmalarda bilgi bulunmamaktadır. Bazı çalışmalarda banyo bileşenleri sonradan ilave edilmiş olsa da bir çok çalışmada banyo bileşenlerinin banyoya ekleniş şekli belirtilmemiştir (Sricharoenchai ve diğer., 2006).

Sıvı ortamın karıştırılmasının etkisinin incelendiği çalışmalarda, hammadde oranları ağırlıkça % 85 boraks, % 12 ferroalaşım (105-150 μm partikül boyutlu) ve % 3 alüminyum olarak hazırlanmıştır. B2'de belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı

ortamda V13 kodlu çalışmada alüminyum, V14 kodlu çalışmada B₄C, V15 kodlu çalışmada külçe alüminyum kullanılmıştır. B3'te belirtilen yöntemle göre hazırlanan sıvı ortamda V16 kodlu çalışmada alüminyum, V17 kodlu çalışmada B₄C kullanılmıştır.

Tablo 3.3'teki banyo hazırlanış yöntemleri kullanılarak banyo hazırlanmasının TRD işlemine etkisi incelenmiştir.

3.2.3.6 TRD İşlem Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

Aynı parametrelerde yapılan tekrarlı deneyler ile banyo bileşenlerinin, kullanılan ferroalaşım boyutunun, indirgeyicilerin kaplama kalınlığına olan etkisi incelenmiştir.

Tablo 3.4'te verilen ferro alaşım partikül boyutu, banyo bileşenleri ve indirgeyicileri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bütün banyolar, B1 yöntemine göre hazırlanmıştır.

TRD işlemleri sonrası kesit görüntüleri için numuneler hassas kesim cihazı ile ortadan ikiye bölünmüştür. Elde edilen iki parçadan biri mikroyapı incelenmesi diğeri ise faz analizi için kullanılmıştır.

Tablo 3.4 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmaların parametreleri

Çalışma Kodları	Banyo Bileşeni (ağırlıkça %)
V1, V18, V19, V20, V21	150-212 µm partikül boyutlu ferrovanadyum, % 3 alüminyum
V2, V22, V23	65-105 µm partikül boyutlu ferrovanadyum, % 3 alüminyum
V6, V7	65-105 µm partikül boyutlu ferrovanadyum, % 3 alüminyum külçe(V6), % 6 alüminyum külçe(V7)
V8, V24	65-105 µm partikül boyutlu ferrovanadyum, % 3 B ₄ C

3.3 Karakterizasyon İşlemleri

TRD işlemi sonrası alınan numuneler, sıcak su ve alkol ile temizlendikten sonra karakterizasyon aşamasına geçilmiştir. Hassas kesim cihazı kullanılarak ortadan

ikiye kesilen numuneler 400, 800 ve 1200 gritlik SiC zımpara ile zımparalanmıştır. Daha sonra 6µ ve 3µ elma pasta kullanılarak parlatılmıştır.

3.3.1 Mikroyapı İncelemesi

Mikroyapı incelemeleri Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği JEOL LSM-6060 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. SEM ile yapılan deneyler sonrası numunelerin içyapısı ve elde edilen kaplamalar incelenmiş ve ölçüm alınmıştır. SEM’ de bulunan Enerji Dağılım spektrometre (EDS) cihazı ile elementel analiz yapılmıştır.

3.3.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Karakterizasyon çalışmalarında Rigaku D/MAX-2200/RC model X ışınları difraksiyon cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK α ışınması altında ince film olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası kaplamalarda oluşan yapıların tespiti için ince film olarak faz analizi yapılmıştır. Elde edilen difraksiyonların değerlendirilmesi için cihaza bağlı bilgisayardaki veri tabanından yararlanılmıştır.

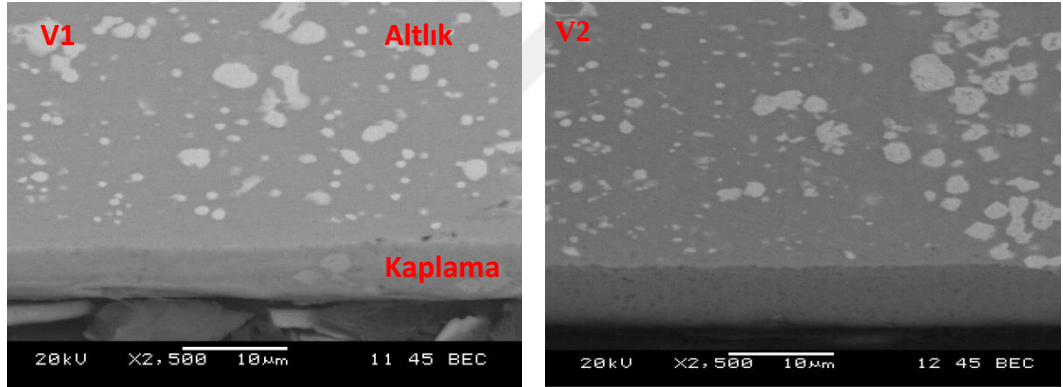
BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

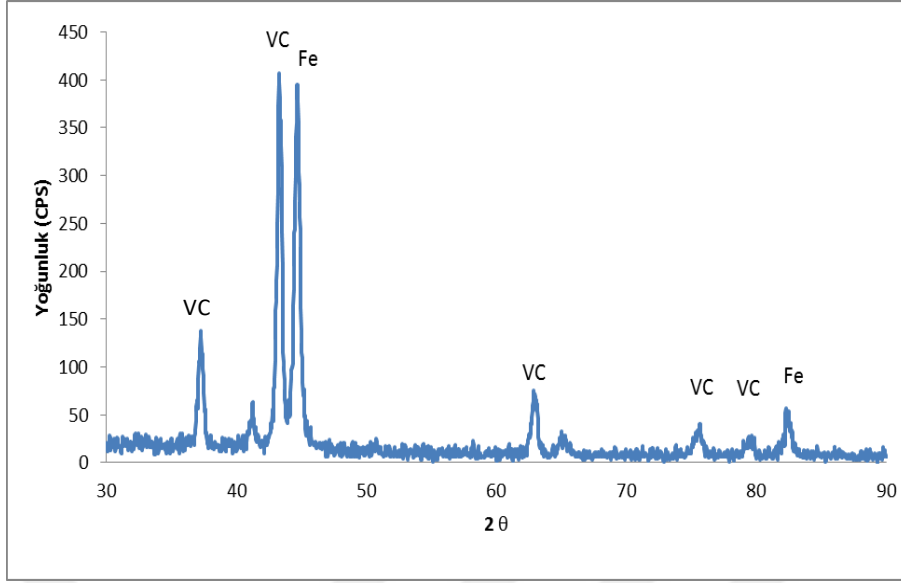
Bu çalışmada, mevcut bilgi eksikliğini gidermek ve sıvı ortam işleminin anlaşılabilirliği amacı ile literatürde mevcut çalışmalar dışında TRD işlemine etki edebilecek parametreler incelenmiştir.

4.1 Ferroalaşım Partikül Boyutunun Etkisi

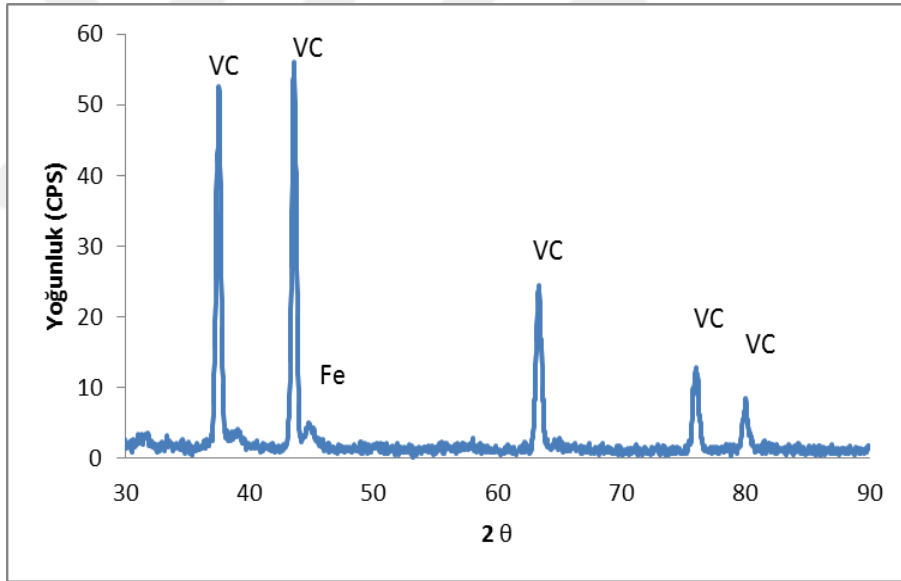
Deneyler sonrası elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması sonucu hesaplanan kaplama kalınlıkları; 150-212 μm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışmada (V1) 5,24 ($\pm 0,21$) μm , 65-105 μm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışmada (V2) 6,86 ($\pm 0,15$) μm olarak bulunmuştur. V1 ve V2 deneylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.1’de, XRD analiz sonuçları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.1 Ferrovanadyum partikül boyutunun kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 4.2 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışma (V1) sonucunda elde edilen kaplamanın XRD analiz sonucu



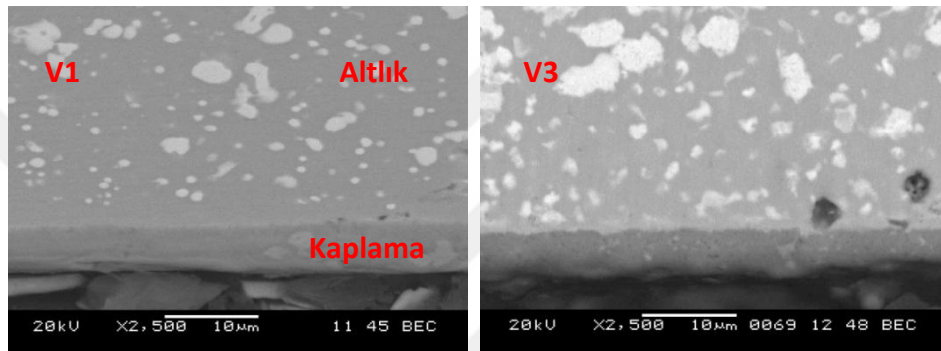
Şekil 4.3 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşımın kullanıldığı çalışma (V2) sonucunda elde edilen kaplamanın XRD analiz sonucu

Deney sonrası homojen ve uniform bir kaplama elde edilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde VC yapısının elde edildiği görülmektedir. Banyo bileşenlerinden kaynaklanan herhangi bir kalıntı kaplama yüzeyinde bulunmamaktadır. Ferrovanadyum partikül boyutunun küçülmesi difüzyonu olumlu etkilemiş ve kaplama kalınlığı arttırmıştır. Kaplama kalınlığı dışında partikül boyutunun küçülmesi ayrıca sıvı banyo içerisinde topaklanmanın önüne geçmiş ve daha akışkan

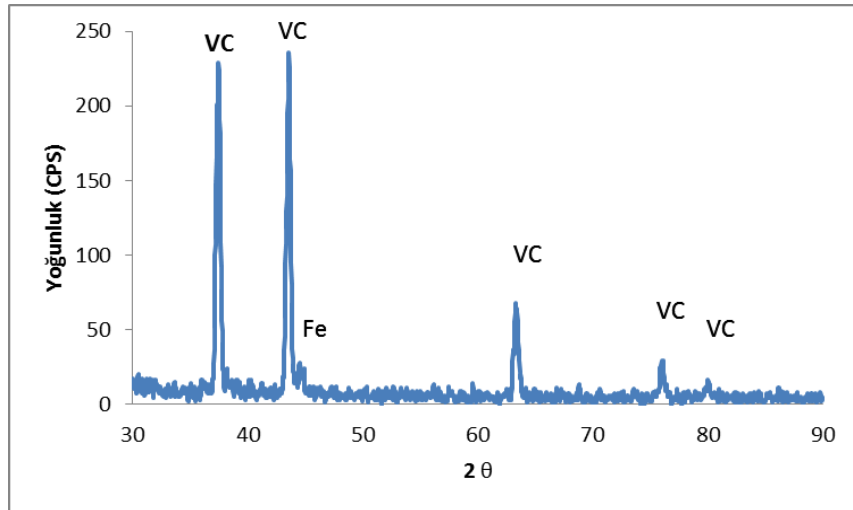
bir banyo ortamı oluşturmuştur. Bu durum deney sonrasında numunenin temizlenmesini kolaylaştırmakta ve daha homojen bir banyo ortamı sağlamaktadır.

4.2 Karıştırmanın ve Bekleme Suresinin Etkisi

Deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları sırasıyla; karıştırma olmayan çalışmada (V1) $5,24 (\pm 0,21) \mu\text{m}$, saat başı karıştırma işlemi uygulanan çalışmada (V3) $3,66 (\pm 0,32) \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. şekil 4.4'te kaplamaların SEM görüntüleri ve şekil 4.5' te ise V3'ün XRD analiz sonucu verilmiştir.



şekil 4.4 Karıştırmanın kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri

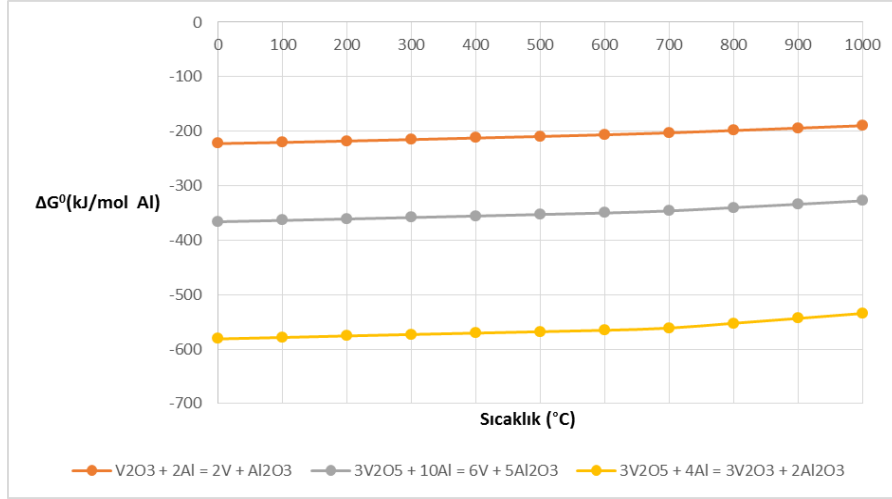


şekil 4.5 Karıştırmanın kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma (V3) sonucu elde edilen kaplamanın XRD analizi

XRD ve SEM görüntüleri incelendiğinde her iki deneyde de VC kaplama elde edilmiştir. Banyo bileşenlerinden kaynaklı herhangi bir kalıntı kaplamada bulunmamaktadır. Karıştırma işlemi ile farklı bileşim aralıklarının giderilebileceği ve ferrovanadyum çözünmesi hızlanarak daha homojen ve yüksek kaplama kalınlığına sahip ürünler elde edilebilmektedir (Wang ve diğer., 2011). Deneyler sonrası karıştırmanın kaplama kalınlığını arttırması beklenirken kaplama kalınlığında düşüş gözlemlenmiştir. Wang ve arkadaşlarının aksine Sricharoenchai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, karıştırmanın kaplama kalınlığını olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir (Sricharoenchai ve diğer., 2006).

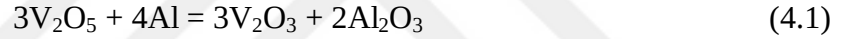
Karıştırmanın etkisinin tam olarak anlaşılabilmesi için banyo içerisindeki reaksiyonların ve ferrovanadyumun banyo içerisindeki davranışının bilinmesi gerekmektedir. Karbür oluşumu için banyoda bulunan ferrovanadyum ilk olarak oksitlenmekte ve sonra indirgenmektedir (Ghandi ve diğer., 2017). Fakat burada bilinmeyen ferrovanadyumun hangi okside dönüşeceği.

Banyonun ergimesi sırasında sıcaklık etkisi ile ferrovanadyum oksitlenmekte, V_2O_5 ve V_2O_3 oluşmaktadır. Okside dönüşüm gerçekleştikten sonra indirgeyici ile indirgenip altlıkta bulunan karbon ile reaksiyona girerek karbür tabakası oluşumu gerçekleşmektedir (Sricharoenchai ve diğer., 2006). Burada önemli olan oksitlerin 1000°C ' de indirgenme davranışlarıdır. Vanadyum oksitlerinin Al ile indirgenme reaksiyonlarının serbest oluşum enerji değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 V₂O₅ ve V₂O₃' ün alüminyum ile indirgenme diyagramı

Şekil 4.6 incelendiğinde V₂O₅ ve V₂O₃' ün reaksiyonları görülmektedir. Serbest enerji değişim diyagramı dikkate alındığında reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

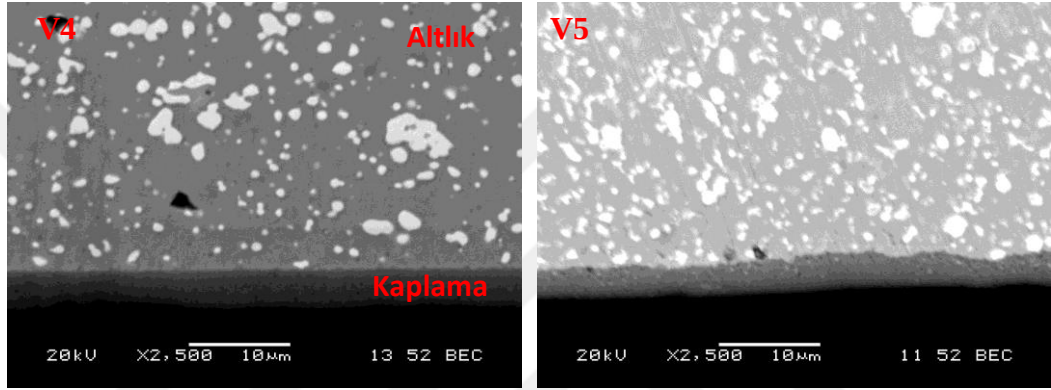


Ferrovandiyum banyo içerisinde her iki oksidine de dönüşmektedir. İndirgeyici ise banyo içerisinde oluşan oksitleri indirgemektedir. V₂O₅ kararlı bir oksit olduğundan dönüşümünün mümkün olduğunca az olması istenmektedir. Bütün ferrovandiyumun V₂O₅'e dönüşümü gerçekleşirse, indirgeyici V₂O₅'i V₂O₃'e indirgeyecek ve V'ye indirgeme gerçekleşmeyecektir. Karıştırma işlemi ile banyo içerisindeki ferrovandiyum aşırı oksitlenerek V₂O₅'e dönüşmektedir. Ayrıca karıştırma ile ferrovandiyumdan oksitlenerek dönüşmüş V₂O₃ ve banyo içerisinde indirgenmiş V'de V₂O₅'e dönüşerek aşırı oksitlenmeye neden olacaktır (Sricharoenchai ve diğer., 2006).

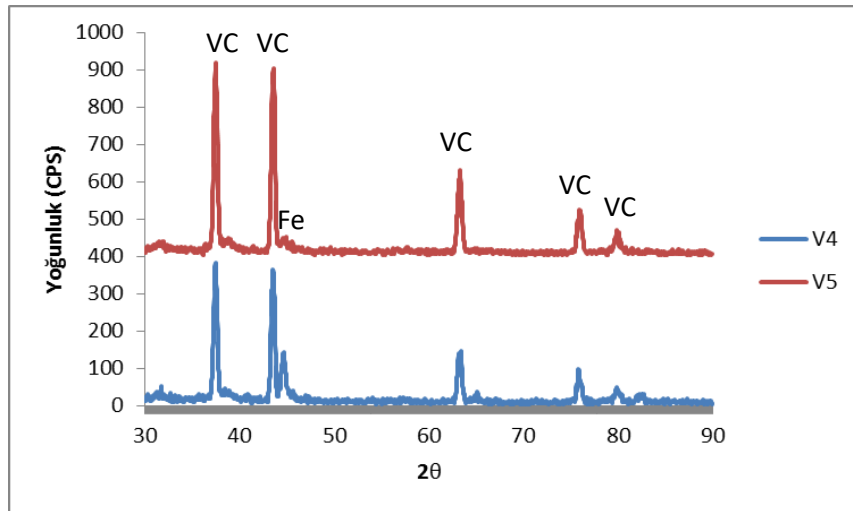
Karıştırma ile banyo içerisinde aşırı oksitlenme meydana gelmesinden ve indirgenmiş olan yapıların tekrardan oksitlenmesinden dolayı altlık ile reaksiyona

girecek karbür yapıcı element miktarı azalmaktadır. Bu sebep ile karıştırma ile kaplama kalınlığında düşüş meydana gelmiştir.

Sıvı ortamın bekletilmesinin incelendiği deneylerde elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları; 1 saat bekleme (V4)' te için $4 (\pm 0,11) \mu\text{m}$ ve 4 saat bekleme (V5)'te için $3,6 (\pm 0,26) \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.7'de SEM görüntüleri, XRD analizleri sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7 İşlem öncesi bekleme süresinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen SEM görüntüleri

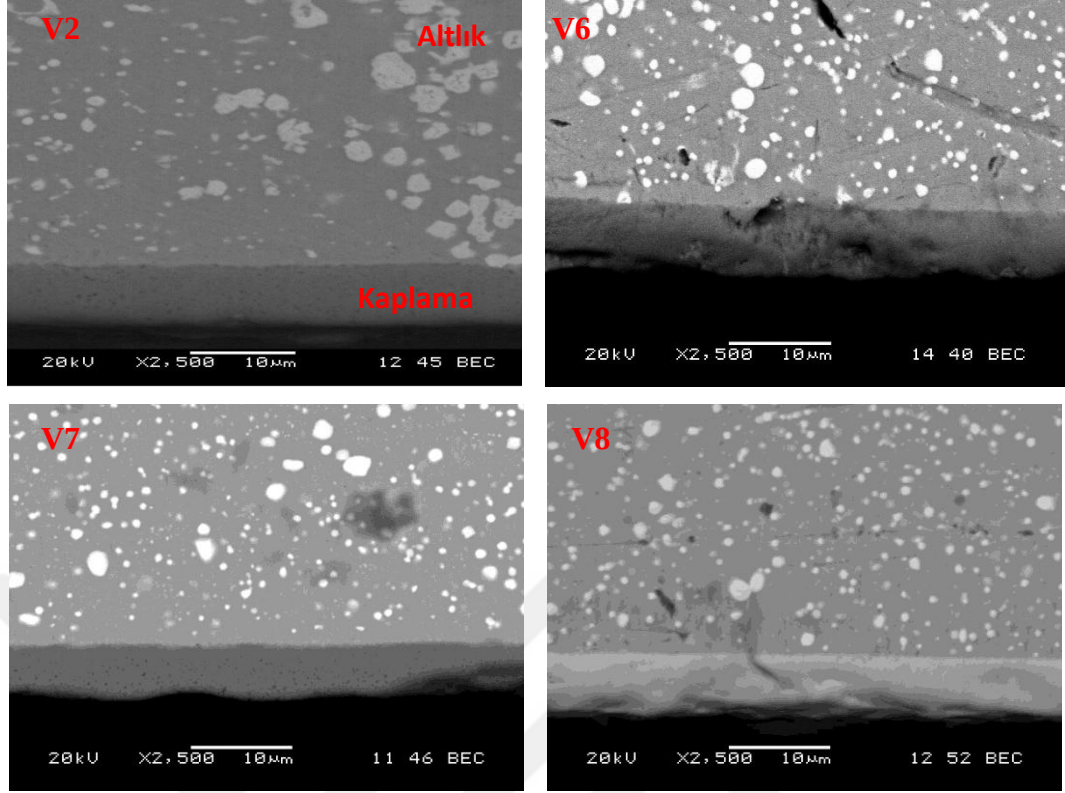


Şekil 4.8 İşlem öncesi bekleme süresinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma(V4 1 saat, V5 4 saat) sonucu elde edilen kaplamanın XRD analizi

XRD ve SEM görüntüleri incelendiğinde her iki deneyde de VC kaplama elde edilmiştir. Banyo bileşenlerinden kaynaklanan herhangi bir kalıntı kaplamada bulunmamaktadır. 4 saat bekleme sonunda kaplama kalınlığında düşüş gözlemlenmiştir. Banyonun ferrovanadyumun çözünmesi için işlem öncesi bekletilmesi, karıştırmada olduğu gibi aşırı oksitlenmeye ve banyo içerisindeki V_2O_5 'in oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebep ile kaplama kalınlığında düşüş meydana gelmiştir.

4.3 İndirgeyici Etkisi

Deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları sırasıyla; alüminyum tozu kullanılan çalışmada(V2) 6,86 ($\pm 0,15$) μm , külçe alüminyum kullanılan çalışmada (V6) 5,92 ($\pm 0,2$) μm , ağırlıkça % 6 alüminyum külçe kullanılan çalışmada (V7) 6,77 ($\pm 0,27$) μm ve B_4C kullanılan çalışmada (V8) 4 ($\pm 0,11$) μm olarak bulunmuştur. Toz alüminyum (V2), külçe alüminyum (V6, V7) ve B_4C (V8) indirgeyicilerinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüsü şekil 4.9'da verilmiştir.

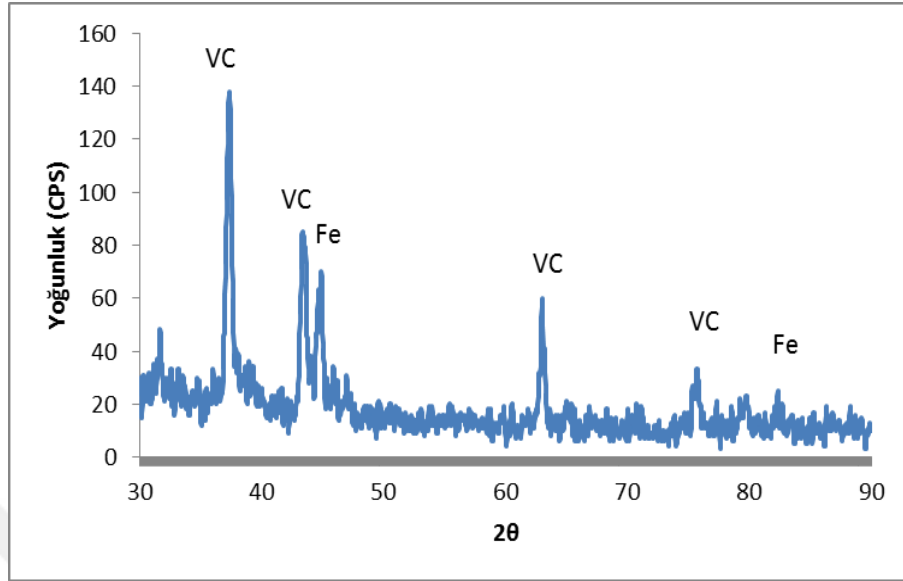


Şekil 4.9 Toz alüminyum (V2), külçe alüminyum (V6, V7) ve B_4C (V8) indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüsü

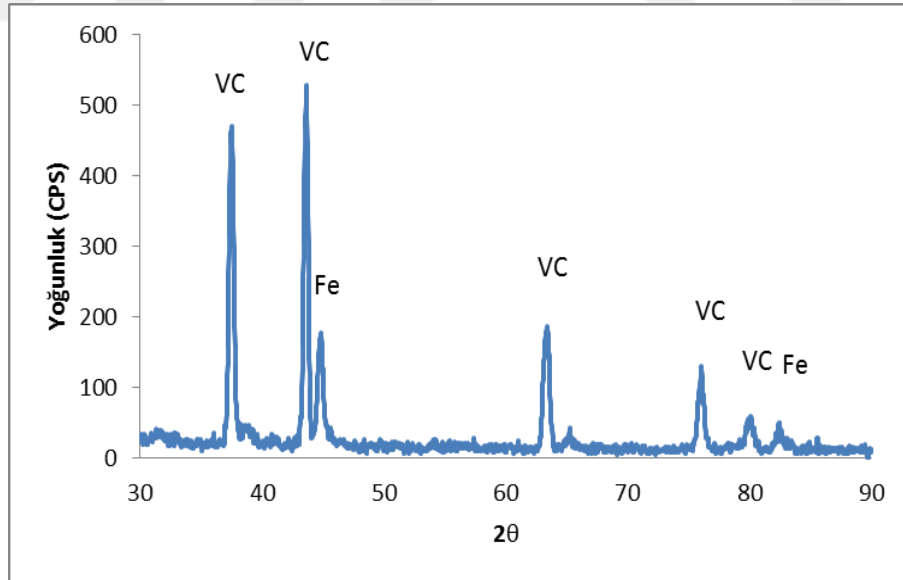
Alüminyum tozu yerine külçe alüminyum kullanılma nedeni; yüksek sıcaklıklarda banyonun ergimesi sırasında alüminyum tozunun oksitlenme ihtimalidir. Deney sonuçlarında toz alüminyum kullanılan çalışmaya (V2) göre kaplama kalınlığında $0,96 \mu m$ azalma gerçekleşmiştir. V7’de külçe alüminyum miktarı % 3’den % 6’ya çıkartılarak indirgeyici miktarının kaplama kalınlığına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında indirgeyici miktarındaki artış ile % 3 alüminyum külçe kullanılan çalışmaya göre (V6) kaplama kalınlığında $0,85 \mu m$ artış gerçekleşmiştir. Fakat toz alüminyum kullanılan çalışma (V2) ile benzer değerler elde edilmiştir.

B1 yöntemi ile hazırlanan sıvı banyolarda alüminyumun toz veya külçe olarak kullanılması kaplama kalınlığında artışa sebep olmamaktadır. Külçe alüminyum banyo içerisinde gözle görülebilir kalıntılara sebep olmaktadır ve bu kalıntılar altlık malzeme yüzeyine yapışarak parça yüzeyine zarar vermektedir. Toz olarak ilave edilen alüminyum banyo içerisindeki homojenliği değiştirmezken, külçe halinde atılması sıvı banyonun homojenliğini değiştirmektedir. Şekil 4.10’da % 3 alüminyum

külçe (V6), Şekil 4.11’de ise % 6 alüminyum külçe (V7) kullanılan çalışmanın XRD analizleri verilmiştir.



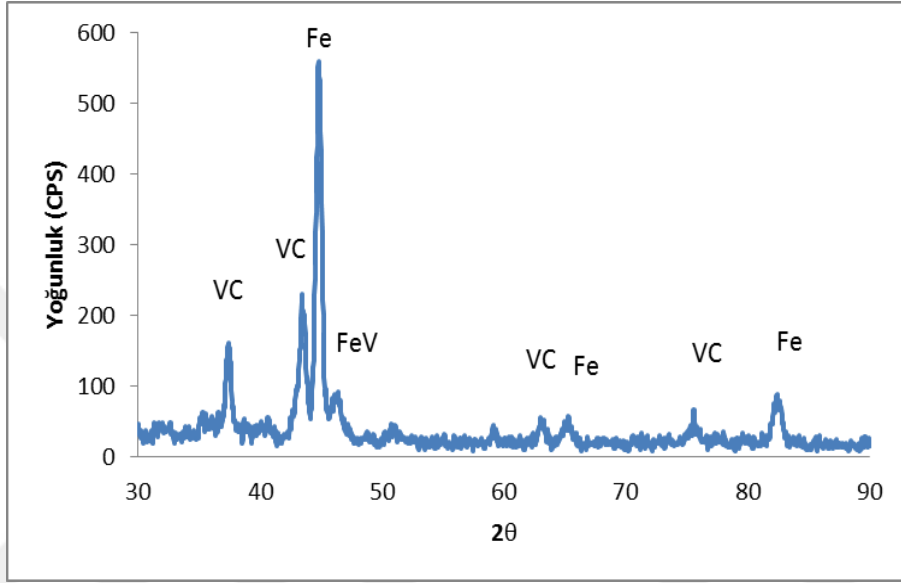
Şekil 4.10 Ağırlıkça % 3 Külçe alüminyum indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu (V6) elde edilen kaplamanın XRD analizi



Şekil 4.11 Ağırlıkça % 6 Külçe alüminyum indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu (V7) elde edilen kaplamanın XRD analizi

B₄C kullanılan V8’in SEM görüntüsü Şekil 4.9’da, XRD analizi Şekil 4.12’de verilmiştir. B₄C kaplama kalınlığında düşüşe sebep olmaktadır. B₄C’nin banyoda

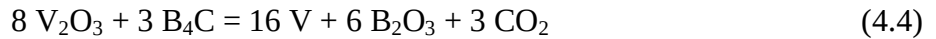
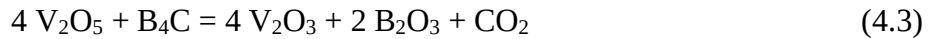
erimemesi, geçen süre ile banyoda topak oluşumuna sebep olmaktadır. Şekil 4.12’de V8’in XRD analizleri incelendiğinde kaplamada ferrovanadyum kalıntılarına rastlanılmıştır. B₄C’nin banyo içerisinde topak oluşturması hem B₄C’nin hem de ferrovanadyumun banyo içerisinde çözülmesini olumsuz etkilemektedir. Bu durum TRD işlemi sonrası numunelerin temizlenmesini zorlaştırmakta ve numune yüzeyinde kalıntıya sebep olmaktadır.

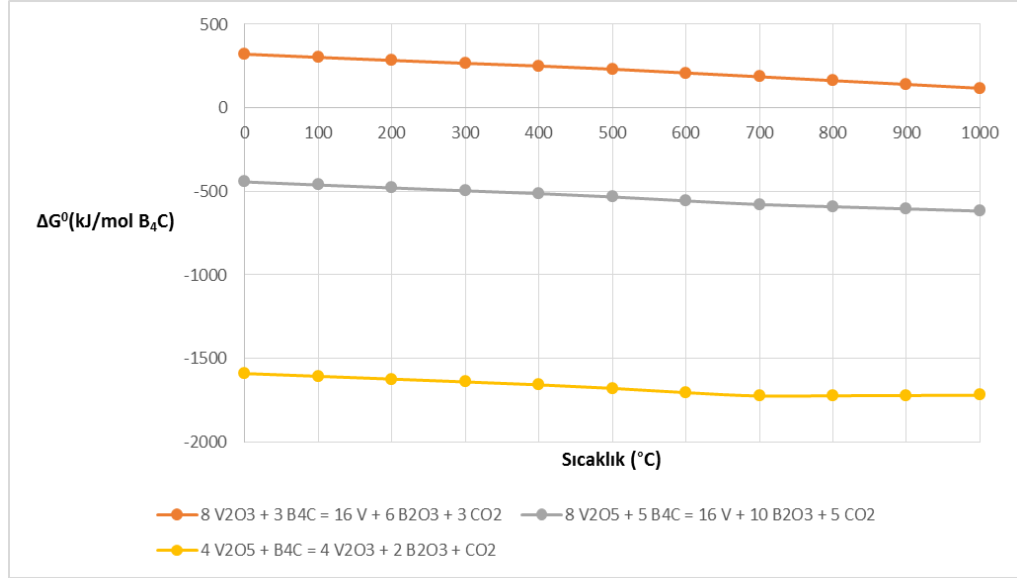


Şekil 4.12 B₄C indirgeyicinin kaplama kalınlığına etkisinin incelendiği çalışma sonucu (V8) elde edilen kaplamanın XRD analizi

Oksitlenen ferrovanadyumun, B₄C ile indirgenmesi alüminyuma göre farklılık göstermektedir. Kaplamayı oluşturan V₂O₃’ün B₄C ile indirgenmesi pozitif değerde kalmaktadır. B₄C’nin indirgeyici olarak banyo içerisindeki reaksiyonları Şekil 4.13’teki grafikte verilmiştir.

Şekil 4.13’e göre B₄C ile reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir;





Şekil 4.13 V₂O₅ ve V₂O₃' ün B₄C ile serbest enerji diyagramı

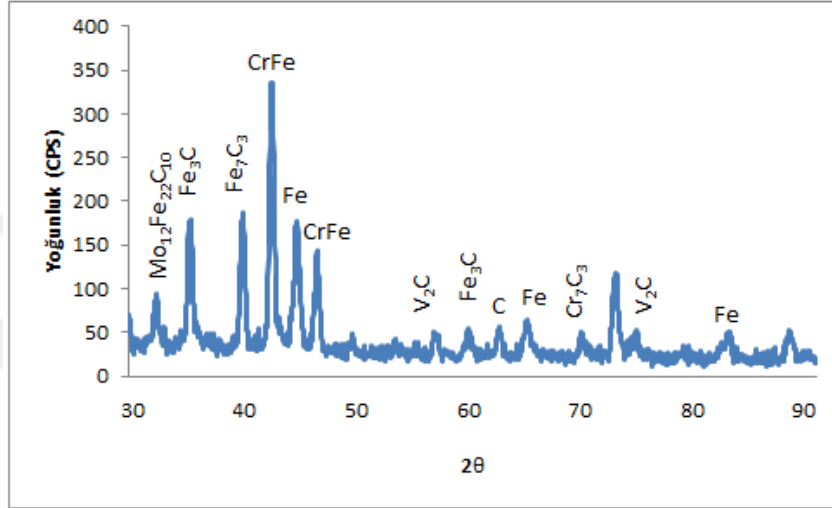
4.4 numaralı reaksiyon Şekil 4.13'teki grafiğe göre gerçekleşmemektedir. Bu durumda indirgenmenin gerçekleşmemesi ve kaplamanın oluşmaması gerekmektedir. Fakat deney sonrası ortalama 4 µm kalınlığında VC kaplama elde edildiği SEM ve XRD analizlerinde görülmektedir.

Tablo 3.2'de verilen ferrovanadyum kompozisyonuna bakıldığında ferrovanadyum indirgeyici görevi gören ağırlıkça % 1,5 alüminyum ve % 1,5 silisyum içermektedir (Fazluddin, 1993). Ferroalaşım kullanılan ve indirgeyici içermeyen sıvı banyolarda da indirgeyici kullanılan banyolara kıyasla daha düşük kaplama elde edilebilmektedir (Sricharoenchai ve diğer., 2006). 4.4 numaralı reaksiyonda, B₄C ile gerçekleşmeyen indirgeme reaksiyonu ferrovanadyumun içerisinde bulunan alüminyum ve silisyum tarafında gerçekleşmiş ve kaplama elde edilmiştir.

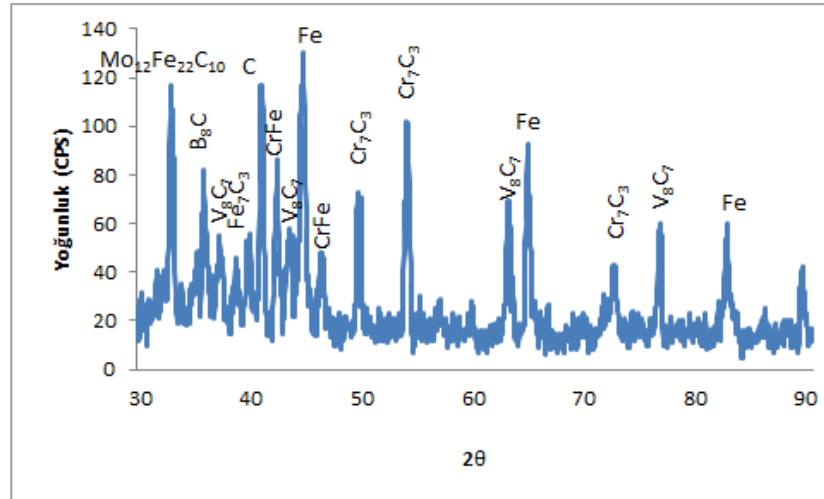
4.4 Karbür Yapıcı Element Kaynağının Etkisi

Deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları % 6 alüminyum kullanılan çalışmada (V10) 3,72 (±0,3) µm olarak bulunmuştur. Diğer çalışmalarda kaplama oluşumu gerçekleşmemiştir.

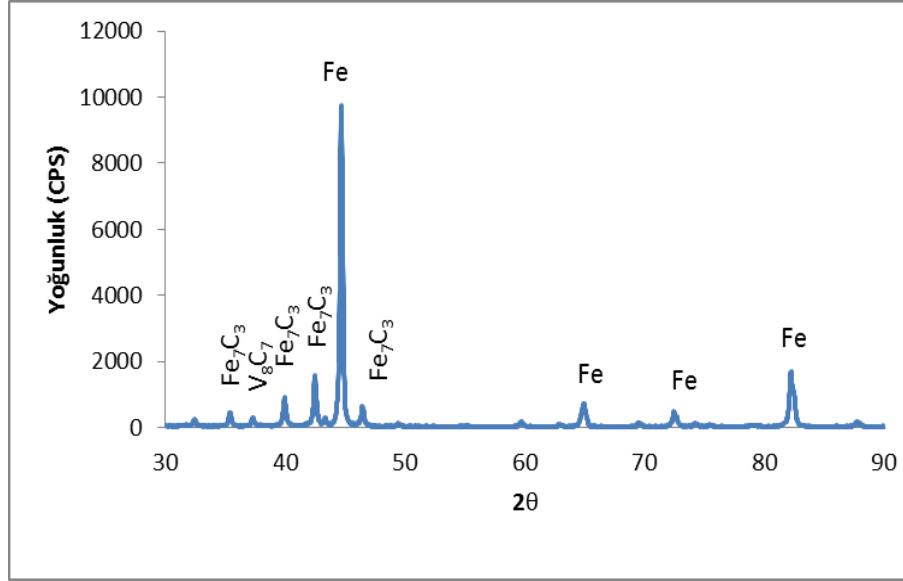
İki farklı indirgeyici kullanılarak yapılan deneylerde ilk başta ağırlıkça % 3 olarak indirgeyici kullanılmıştır. Deney sonrası hem alüminyum indirgeyici hem de B₄C indirgeyici kullanılan banyolarda kaplama gerçekleşmemiştir. % 3 alüminyum kullanılan çalışmanın(V9) ve % 3 B₄C kullanılan çalışmanın(V11) ve altlık olarak kullanılan M2 takım çeliğinin XRD analizleri Şekil 4.14, 4.15 ve Şekil 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.14 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 3 alüminyum kullanılan çalışmanın (V9) XRD analizi



Şekil 4.15 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 3 B₄C kullanılan çalışmanın (V11) XRD analizi



Şekil 4.16 M2 takım çeliği XRD analizi

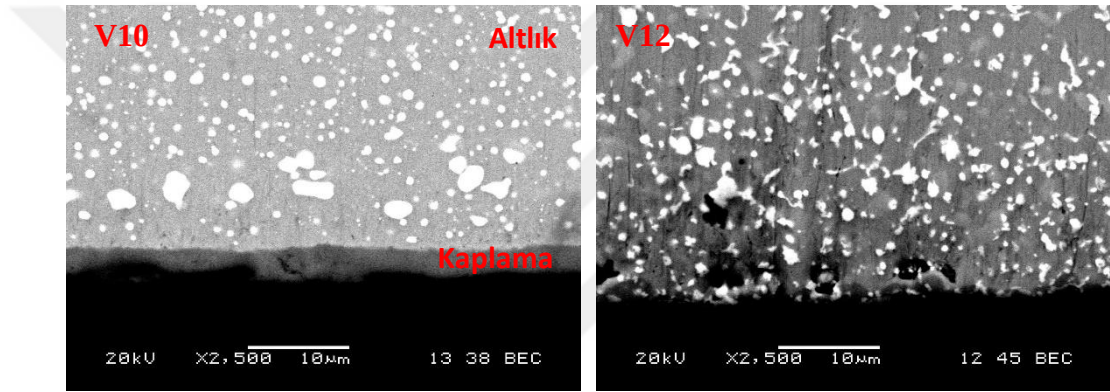
V9 ve V11 kodlu çalışmaların XRD analizleri incelendiğinde VC oluşumu görülmemektedir. XRD sonucu altlık malzemenin içerisindeki yapılar görülmektedir. Kaplamanın gerçekleşmesi için banyo içerisinde gerçekleşmesi gereken reaksiyonlar alüminyum için 4.1 ve 4.2, B₄C için 4.3 ve 4.4 numaralı reaksiyonlarda verilmiştir.

4.1 ve 4.2 numaralı reaksiyonlar incelendiğinde V₂O₅'in V₂O₃'e ve V₂O₃'ün de V'ye indirgenmesi ve V'nin altlık malzemeye difüzyonu ile kaplamanın oluşması beklenmektedir. Ancak V9 'da VC tabakasına rastlanılmamıştır. Bunun nedeni banyo içerisine ilave edilen % 12 V₂O₅'in indirgenmesi için literatürde verilen % 3 alüminyum yetersiz kalmakta ve reaksiyonlar kaplama oluşumu için yeterli şekilde gerçekleşmemektedir. 4.1 ve 4.2 numaralı reaksiyonlar ve V₂O₅'in içerisindeki ağırlıkça % V miktarı dikkate alındığında % 12 V₂O₅ için banyoya % 6 alüminyum ilave edilmelidir.

B₄C indirgeyici kullanılan banyolarda Şekil 4.13'de ki grafiğe göre reaksiyonun gerçekleşmemesi gerekmektedir. V₂O₅'den indirgenen V₂O₃'ün V'ye indirgenmesi gerekmekte ancak B₄C ile bu indirgeme gerçekleşmemektedir. 4.3 ve 4.4 numaralı reaksiyonlarda, % 12 V₂O₅ için % 3 ilave edilen B₄C indirgeme reaksiyonları için yeterli miktarı karşılamaktadır.

Wang ve arkadaşları ideal banyonun B_4C indirgeyici içeren banyo olduğunu belirtmektedir. Yaptıkları çalışmada banyoda, ağırlıkça % 5 B_4C ile kaplama elde etmişlerdir. Çalışmalarında, V'nin indirgenmesinin basamaklı değil doğrudan V_2O_5 'den gerçekleşmekte olduğunu belirtmektedir. (Wang ve diğer., 2012).

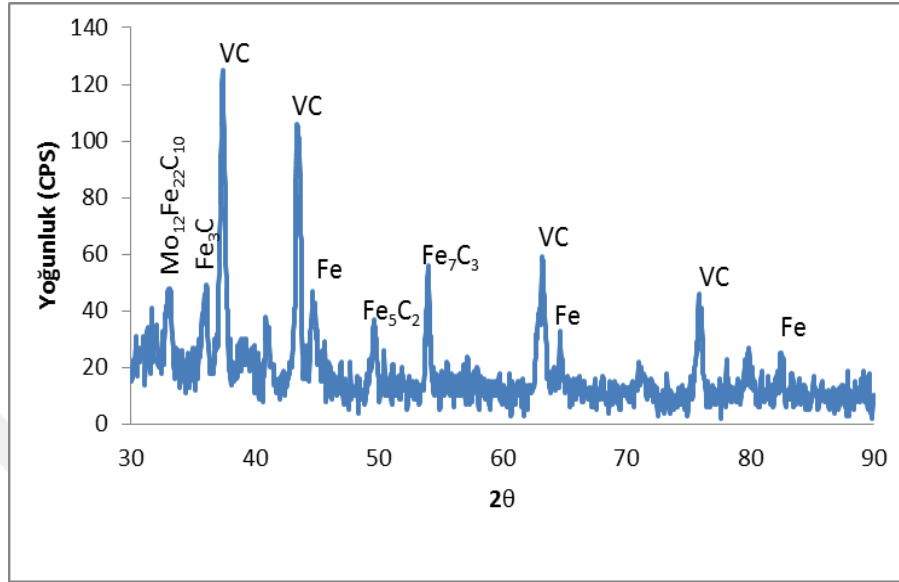
Alüminyum miktarının yetersiz kalması ve literatürde ki çalışmalara dayanarak banyodaki indirgeyici miktarı % 3'den % 6'ya çıkartılarak deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada farklı indirgeyiciler kullanılarak yapılan çalışmaların SEM görüntüleri

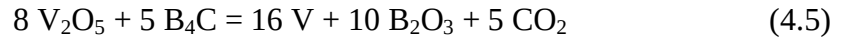
% 6 Alüminyum indirgeyici içeren hammadde karışımı ile banyo içerisindeki indirgenme reaksiyonları gerçekleşmiş ve 5 ölçümün ortalaması $3,72 \mu m$ (V10) kalınlığında VC kaplaması elde edilmiştir. Kaplama kalınlığının, ferrovanadyum içeren banyolardan daha ince olduğu görülmektedir. Bunun sebebi banyo içerisindeki vanadyum içeriğidir. Ferrovanadyum; ağırlıkça % 80 vanadyum içerirken, V_2O_5 ; ağırlıkça % 56 vanadyum içermektedir. V_2O_5 'in ağırlıkça V içeriğinin düşük olması sebebi ile banyoya ilave edilen miktarının artırılması ile ilave edilen indirgeyici miktarının da arttırılması gerekmektedir. Bu durum; banyo içerisindeki akışkanlığı azaltıp, hammaddelerin çözünmesine engel olmaktadır. Oksit kullanılan banyolar için en uygun ilave ağırlıkça % 10 V_2O_5 olarak ifade edilmektedir (Fazluddin, 1993) .

% 6 alüminyum indirgeyici ve V_2O_5 ile kaplama elde edilmiştir fakat homojen bir kaplama değildir. XRD analizleri incelendiğinde altlıktan yapılar görünmektedir. Şekil 4.18’de V10’un XRD analizi verilmiştir.

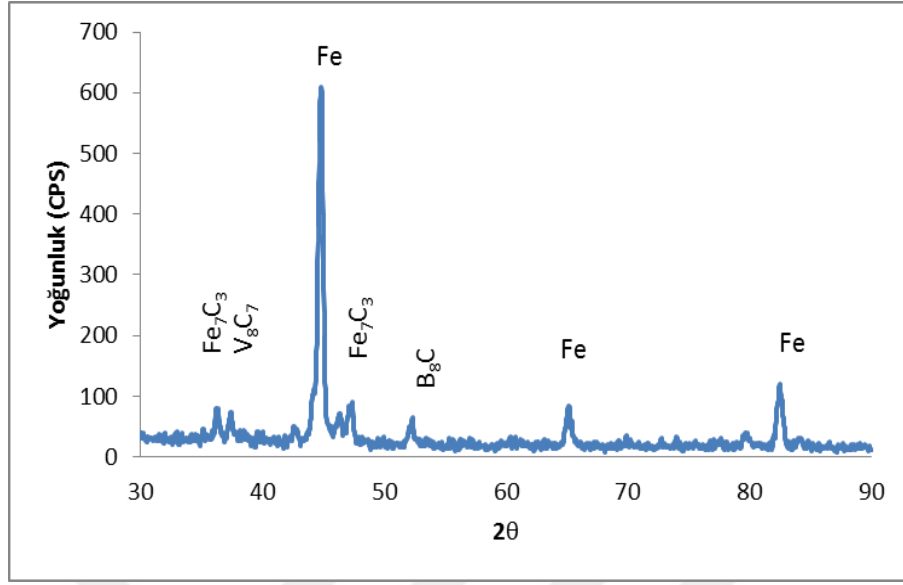


Şekil 4.18 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 6 alüminyum kullanılan çalışmanın (V10) XRD analizi

Wang ve arkadaşlarının hazırladıkları sıvı ortam bileşenleri kullanılarak yapılan karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği B_4C kullanılan çalışmada (V12) kaplamanın gerçekleşmediği Şekil 4.17’de SEM görüntüsü ve Şekil 4.19’da XRD analizinde görülmektedir. Wang ve arkadaşlarının mevcut banyonun reaksiyonunu aşağıdaki gibi gerçekleştğini söylemektedir.



Arai ve Child doğrudan V_2O_5 ’den indirgeme olmayacağını, V_2O_5 ’in kararlı bir oksit olduğunu ve banyonun aktif olması için V_2O_3 ’e ihtiyaç olduğunu belirtmektedir. Wang ise yaptığı çalışma ile aksini belirtmektedir. Şekil 4.13’teki grafiğe göre indirgeyici olarak B_4C kullanılan banyolarda, V_2O_3 ’ün indirgenmesi mümkün değildir; fakat V_2O_5 indirgenebilir. Yapılan deneyler; V_2O_5 ’in doğrudan V’ye indirgenemeyeceği görülmekte ve Arai ve Child’in görüşünü doğrulamaktadır.

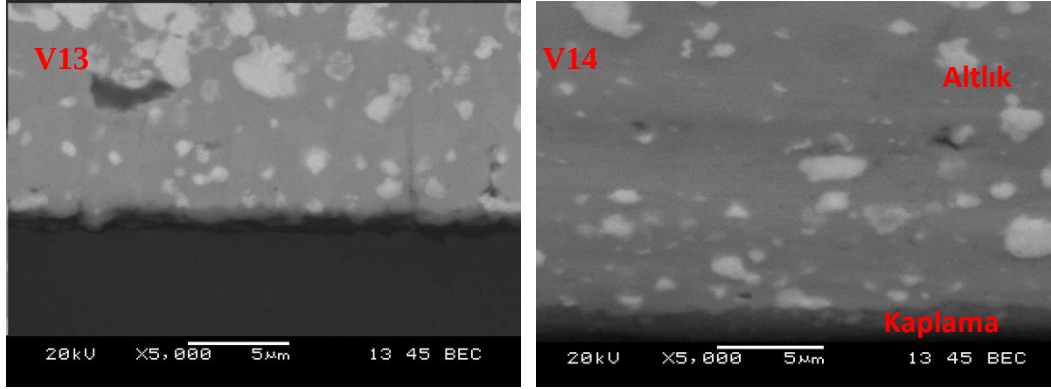


Şekil 4.19 Karbür yapıcı element kaynağının etkisinin incelendiği çalışmada % 6 B₄C kullanılan çalışmanın (V12) XRD analizi

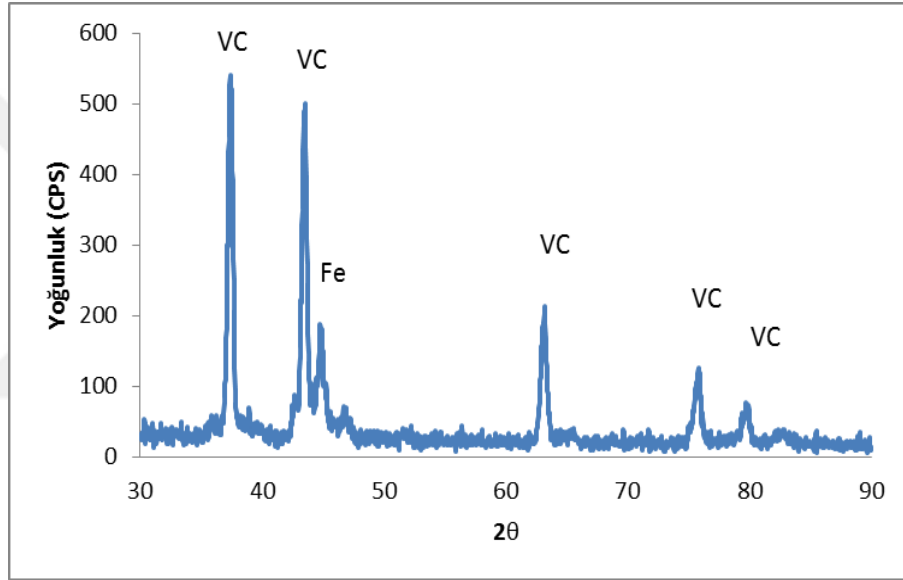
V₂O₅ ve alüminyum içeren banyolarda işlem sıcaklığında bütün hammaddeler ergimiş halde olduklarından dolayı topaklanma meydana gelmemektedir. Bu durum numunenin temizliğini kolaylaştırmaktadır.

4.5 Banyo Hazırlanışının Etkisi

Deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları sırasıyla; B2 yöntemi ile hazırlanmış ve alüminyum kullanılmış çalışmada (V13) 1,28 (±0,08) µm, B2 yöntemi ile hazırlanmış ve B₄C kullanılmış çalışmada (V14) 1,41 (±0,19) µm olarak bulunmuştur. Şekil 4.20’de SEM görüntüleri ve Şekil 4.21’de V13 kodlu çalışmanın, Şekil 4.22’de V14 kodlu çalışmanın XRD analiz sonucu verilmiştir.

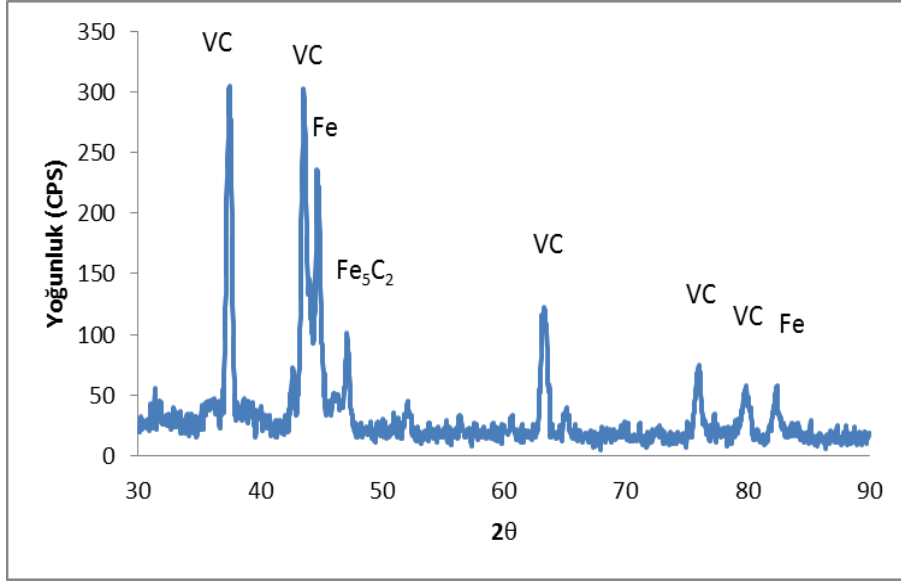


Şekil 4.20 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum (V13) ve B_4C (V14) indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 4.21 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum kullanılan çalışmanın (V13) XRD analizi

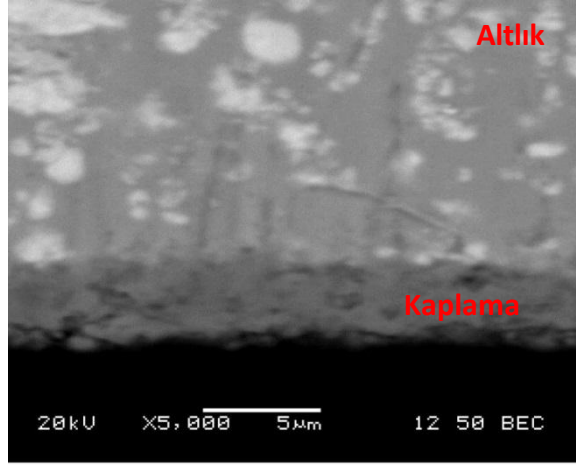
B1 yöntemi ile hazırlanan sıvı banyolarda alüminyum sıvı ortam içerisinde kalmakta ve oksitlenmeden indirgeyici görevini yerine getirmektedir. B2 yöntemine göre hazırlanan sıvı banyolarda 1000°C sıcaklıktaki ergimiş boraks içerisine sonradan ilave edilen alüminyum tozlarında, eklenme sırasında yüksek sıcaklıktan dolayı oksitlenme meydana gelmektedir. Bu sebeple alüminyum banyo içerisinde indirgeyici görevi görememektedir. B2 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum tozu kullanılan çalışmanın (V13) SEM görüntüsünde görüldüğü üzere oldukça ince bir kaplama oluşmuştur. Şekil 4.21’de ki XRD analizinde de kaplama oluştuğu görülmektedir.



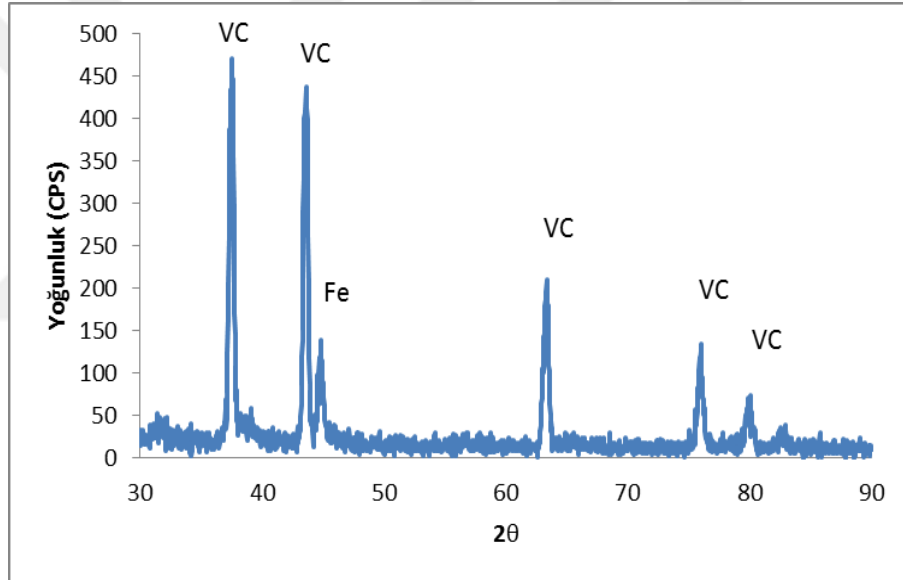
Şekil 4.22 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış B_4C kullanılan çalışmanın(V14) XRD analizi

B2 yöntemi ile hazırlanmış B_4C kullanıldığı deneyde de ince bir kaplama elde edilmiştir. B_4C banyo içerisinde topak oluşturmamasından dolayı sıvı banyo içerisinde çözülmesi azalmaktadır. Oluşan topaklar akışkanlığı azalttığı için sadece B_4C 'nin değil ferrovanadyumun da çözünürlüğü etkilemektedir. Bu sebeple düşük kalınlıkta kaplamalar oluşmaktadır.

Yapılan bir başka deney ile alüminyumun ilave edilirken oksitlenmesinin önüne geçmek amacıyla B2 yöntemi ile hazırlanan banyolara toz alüminyum yerine külçe alüminyum kullanılan çalışmada (V15) deney sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlığı $3,15 (\pm 0,16) \mu m$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.23'te indirgeyici olarak külçe alüminyum kullanılan çalışmanın (V15) SEM görüntüsü, Şekil 4.24'te ise XRD analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 4.23 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile hazırlanmış külçe alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların (V15) SEM görüntüleri



Şekil 4.24 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B2 yöntemi ile külçe alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların (V15) XRD analizi

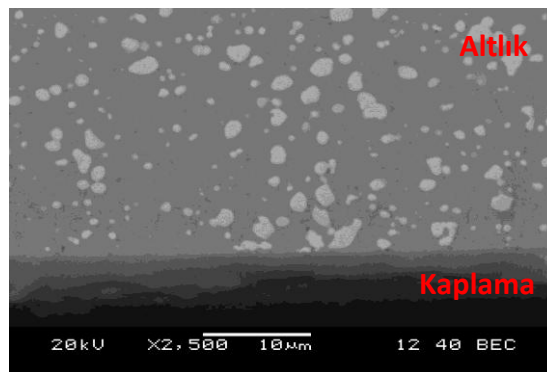
Daha önce ağırlıkça % 3 alüminyum külçe kullanılarak yapılan (V6) çalışmada ortalama 5,92 μm , ağırlıkça % 6 alüminyum külçe kullanılan (V7) çalışmada 6,77 μm kaplama kalınlığı elde edilmiştir. V15 kodlu çalışmada ise ortalama 3,15 μm kalınlığında kaplama elde edilmiştir.

B1 yönteminde ferrovanadyum sıvı banyo içerisinde hem V_2O_3 hem de V_2O_5 olarak oksitlenmekteydi. Aşırı oksitlenme ile V_2O_5 miktarının artması banyo

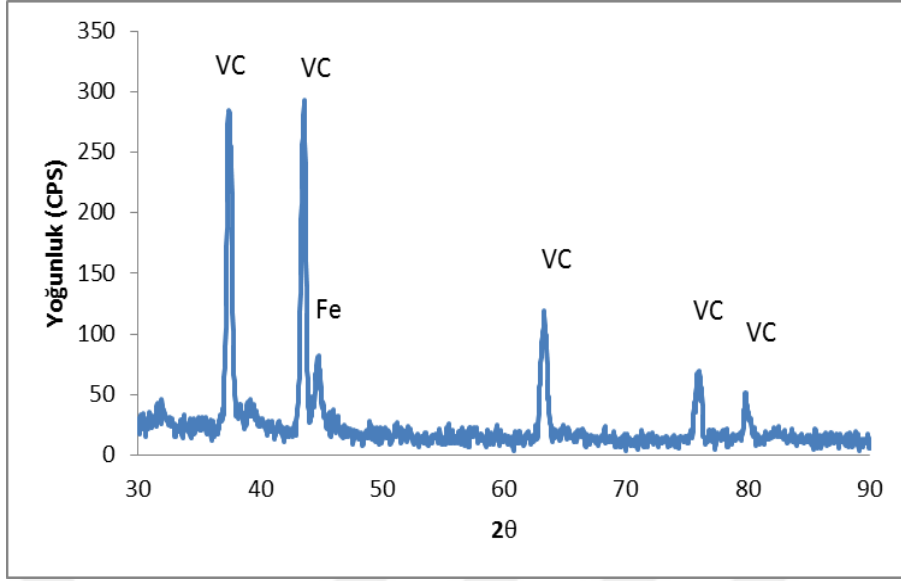
içerisinde indirgenmiş V miktarının azalmasına bu durum da kaplama kalınlığının azalmasına sebep olacaktır. (Fazluddin, 1993) . B2 yöntemi ile hazırlanana sıvı banyoların kaplama kalınlığındaki azalmanın sebebi; banyoya sonradan eklenen ferrovanadyumun yüksek sıcaklıkta açık atmosfer ile temasından dolayı aşırı oksitlenmesi ile V_2O_5 miktarının artmasıdır (Sricharoenchai ve diğer., 2006). Yapılan çalışmalarda B1 ve B2 yöntemi ile hazırlanan sıvı banyoların sonuçları karşılaştırıldığında bu durumun kaplama kalınlığını etkilediği görülmektedir. B2 yöntemi ile banyo hazırlanması kaplama kalınlığının düşmesine sebep olmaktadır.

Aynı durum B2 yöntemi ile hazırlanmış ve B_4C kullanılmış çalışmada (V14) da gerçekleşmiştir. Daha önceki B1 yöntemi ile hazırlanmış B_4C indirgeyici kullanılan (V8) çalışmanın ortalama kaplama kalınlığı $4 \mu m$ iken V14 kodlu çalışmada $1,41 \mu m$ olarak ölçülmüştür. B2 yöntemi ile hazırlanan B_4C kullanılmış sıvı banyolarda topaklanma meydana gelmezken, ferrovanadyumun sonradan ilavesi ile aşırı oksitlenme meydana gelmekte ve kaplama kalınlığında azalmaya sebep olmaktadır.

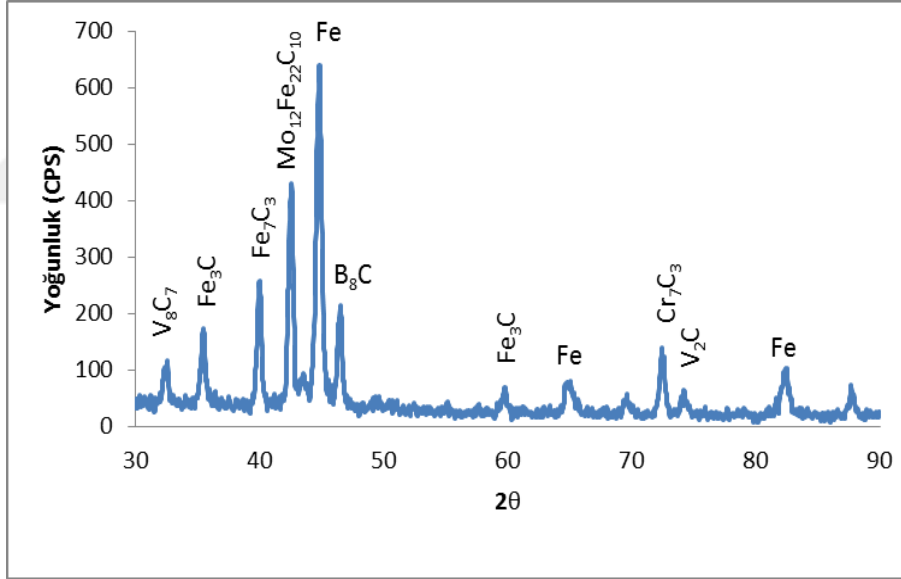
Tozların banyoya ekleniş sırasının kaplamaya olan etkisinin incelenmesi için B3 yöntemi ile hazırlanan banyolarda gerçekleştirilen deneylerde B_4C indirgeyici kullanılan çalışmada (V17) kaplama oluşmazken, külçe alüminyum indirgeyici kullanılan çalışmada (V16) 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlığı $4,3(\pm 0,3) \mu m$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.25’de V16’nin SEM görüntüsü, Şekil 4.26’da ise XRD analizi verilmiştir.



Şekil 4.25 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamanın (V16) SEM görüntüleri



Şekil 4.26 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile hazırlanmış alüminyum indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamanın (V16) XRD analizi



Şekil 4.27 Banyo hazırlamasının etkisinin incelendiği çalışmada B3 yöntemi ile B₄C indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların (V17) XRD analizi

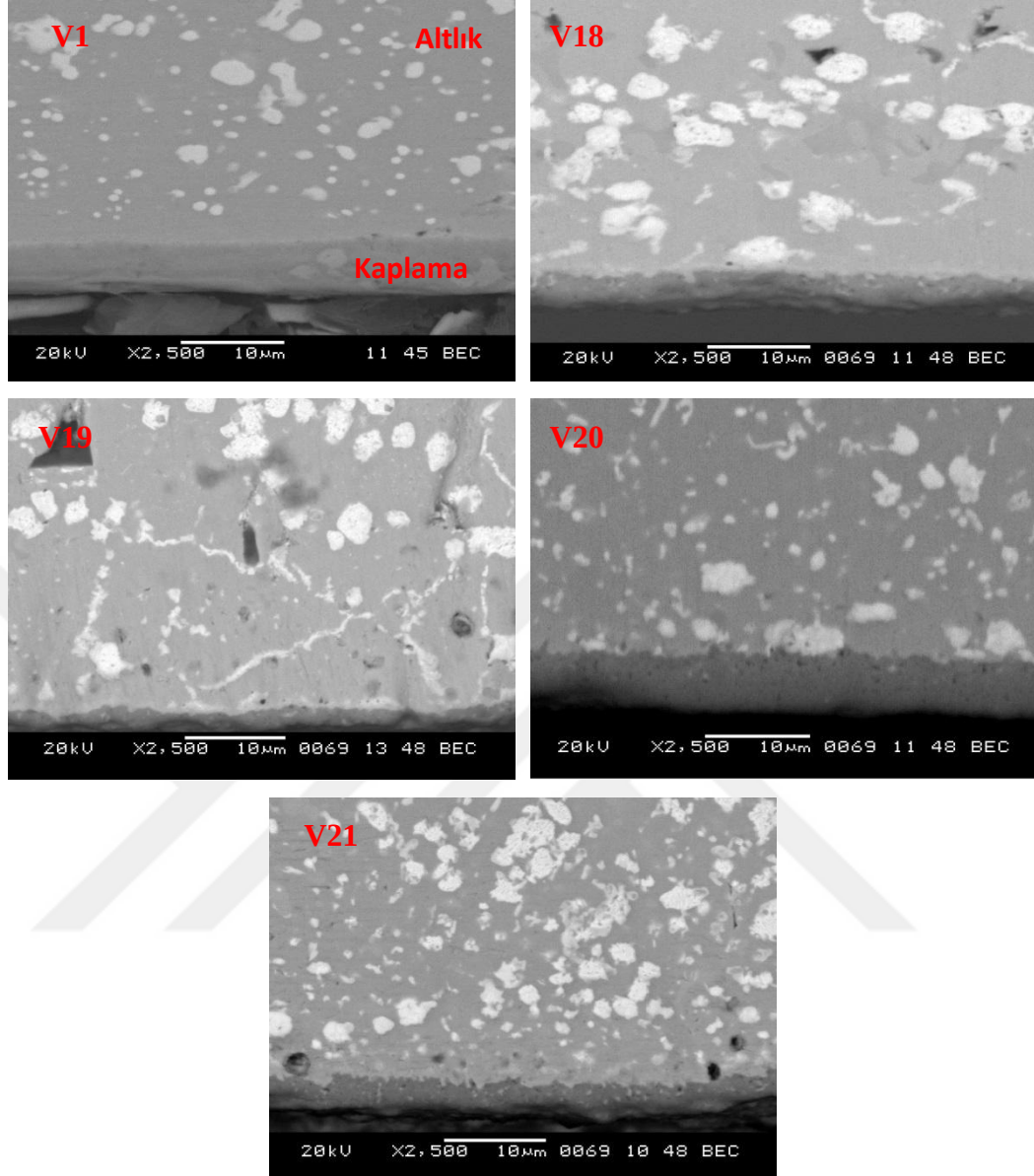
B3 yöntemi ile hazırlanan banyolarda B₄C indirgeyici kullanılması durumunda kaplama meydana gelmemektedir. Şekil 4.27’de görüldüğü üzere VC oluşumu gözlenmemektedir.

Aşırı oksitlenmenin önüne geçilmesi için toz ekleme işlemleri, oksijen içermeyen bir atmosferde yapılabilir. Bu durumda aşırı oksitlenmenin ve topaklanmanın olmadığı sıvı banyolar elde edilebilir (Sricharoenchai ve diğer., 2006). Yapılan deneylerde kaplama kalınlıkları dikkate alındığında B2 ve B3 yöntemleri ile hazırlanan sıvı banyolarında topaklanmanın önüne geçilirken, aşırı oksitlenme meydana gelmemiştir.

4.6 TRD İşlem Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

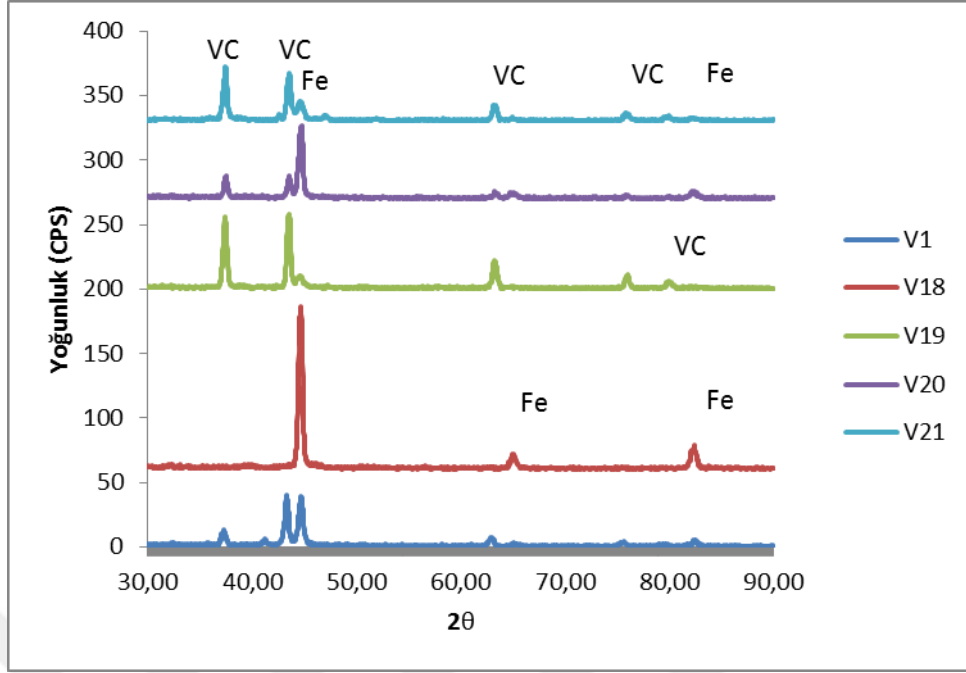
150-212 μm partikül boyutuna sahip ferro alaşım kullanılan deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları sırasıyla; V1 kodlu çalışma için 5,24 ($\pm 0,21$) μm , V18 kodlu çalışma için 3,44 ($\pm 0,42$) μm , V19 kodlu çalışma 2,06($\pm 0,11$) μm , V20 kodlu çalışma için 4,52 ($\pm 0,44$) μm ve V21 kodlu çalışma için 2,78 ($\pm 0,1$) μm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.28’de kaplamaların SEM görüntüleri verilmiştir.

150-212 μm partikül boyutunda kaplama kalınlıklarında dalgalanma gözlenmektedir. Bu dalgalanmanın en önemli sebebi banyo içerisinde topak miktarının fazla olmasıdır. Oluşan topaklar Ferrovanadyumun sıvı banyo içerisinde çözünmesini engellemekte ve sıvı banyo içerisindeki indirgenmiş V miktarını azaltmaktadır.



Şekil 4.28 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 150-212 μm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde VC kaplama elde edildiği görülmektedir. Fakat XRD analizlerine bakıldığında V18’da kaplama görülmemektedir. Bu durum kaplamanın homojen olmadığını göstermektedir. 150-212 μm partikül boyutlu ferrovanadyum, kaplama kalınlığında dalgalanma olmasının yanı sıra homojen kaplama gerçekleşmesinde de sorun olmaktadır. V1, V18, V19, V20 ve V21 kodlu çalışmaların XRD analizleri sırası ile Şekil 4.29’da verilmiştir.



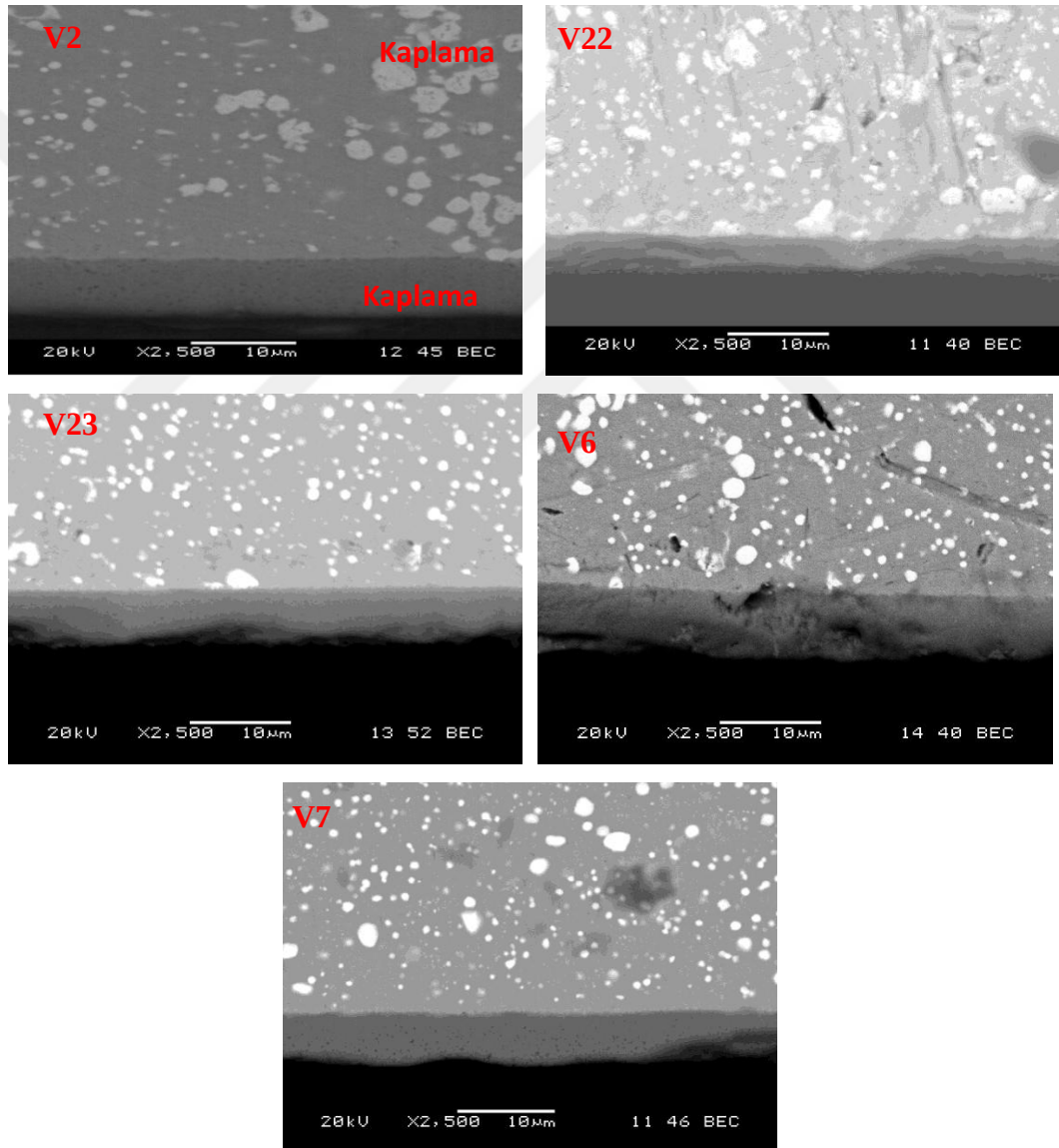
Şekil 4.29 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılan çalışmaların(V1, V18, V19, V20 ve V21) XRD analizi

V21 kodlu çalışmada kaplama kalınlığının ince olmasından dolayı VC'ün yanında altlıkta meydana gelen yapılarda görülmektedir. 150-212 µm partikül boyutlu ferroalaşım kullanılan 5 çalışmanın kaplama kalınlıkları ortalaması $3,06 (\pm 1,68)$ µm olarak hesaplanmıştır.

Ağırlıkça % 3 alüminyum tozu ve 65-105 µm partikül boyutuna sahip ferro alaşım kullanılan deneyler sonucunda elde edilen ve 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlıkları sırasıyla; V2 kodlu çalışma için $6,86 (\pm 0,15)$ µm, V22 kodlu çalışma için $3,44 (\pm 0,04)$ µm, V23 kodlu çalışma için $5,93 (\pm 0,14)$ µm, V6 kodlu çalışma için $6,77 (\pm 0,2)$ µm ve V7 kodlu çalışma için $5,92 (\pm 0,27)$ µm olarak bulunmuştur. İndirgeyici olarak alüminyum külçe veya toz kullanılmasının kaplama kalınlığına herhangi bir etkisi olmadığından V6 ve V7 kodlu çalışmaların sonuçları da bu değerlendirmeye katılmıştır. Yapılan 5 çalışmanın ortama kaplama kalınlığı $5,78 (\pm 1,3)$ µm Şekil 4.30'da kaplamaları SEM görüntüleri verilmiştir.

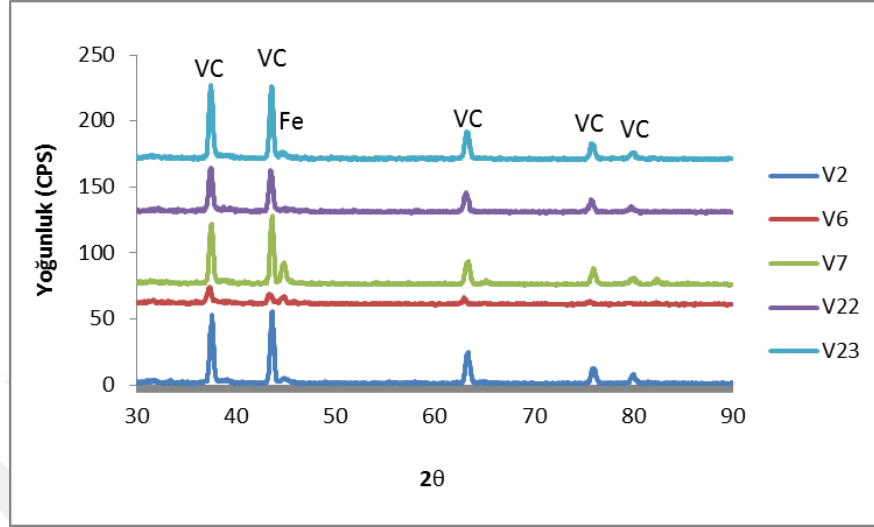
65-105 µm ferrovanadyum kullanılan deneylerdeki kaplama sonuçları 150-212 µm ferrovanadyum kullanılanlara göre daha düşük bir standart sapma göstermektedir. İnce partikül boyutuna sahip ferrovanadyumun, banyo içerisinde

özölmesi kaba partiköl boyutuna göre daha kolay olduğundan banyoyu olumlu etkilemekte, topaklanma daha az meydana gelmemekte ve TRD işlemi sonrası numune temizlenmesini kolaylaştırmaktadır. İnce partikölölü ferrovanadyumda topaklanmanın meydana gelmesi, V22’de de görölldüğü üzere kaplama kalınlığında düşölşe sebep olmaktadır. Karıştırma işlemi topaklanmanın önüne geçebilmektedir fakat atmosfere açık ortamda gerçekleştirilmesi durumunda da ferrovanadyumun aşırđ oksitlenmesine sebep olmasından dolayı kaplama kalınlığını düşölrmektedir (Fazluddin, 1993).



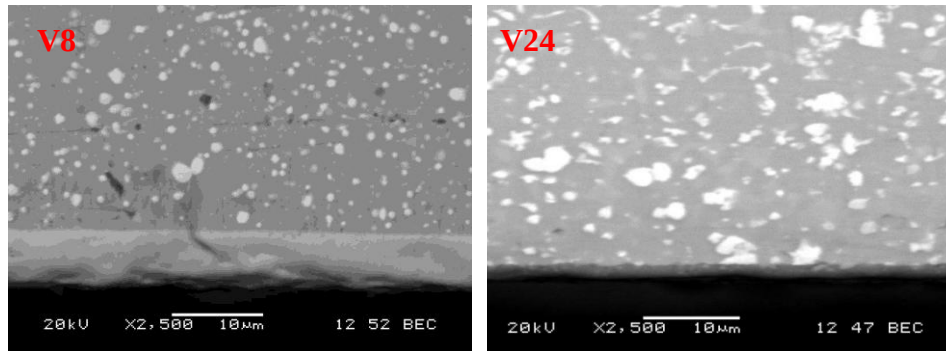
şekil 4.30 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 µm partiköl boyutlu ferroalaşım kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görölntöleri

Ağırlıkça % 3 alüminyum tozu ve 65-105 μm partikül boyutuna sahip ferro alaşımların (V2, V6, V7, V22 ve V23) XRD analizleri Şekil 4.31’de verilmiştir.

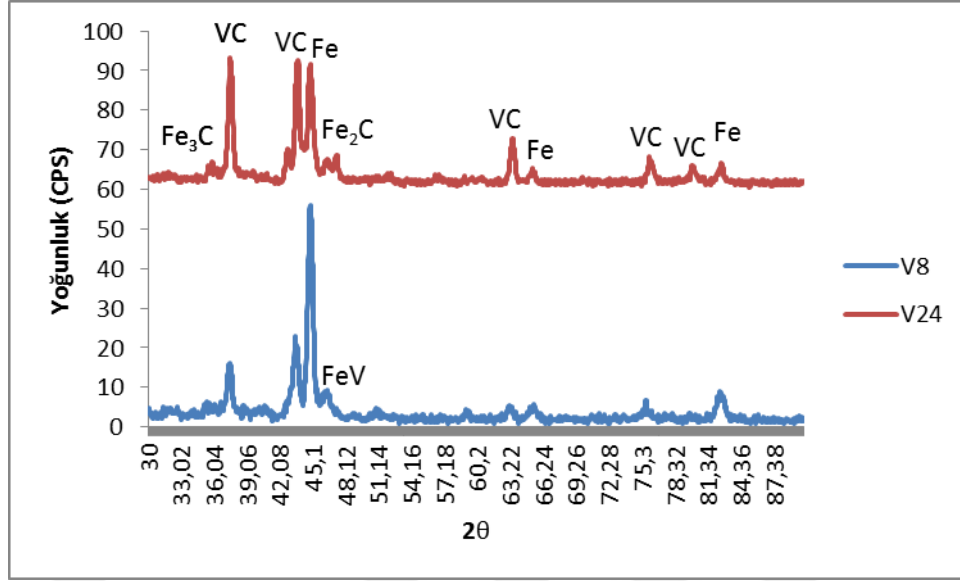


Şekil 4.31 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 partikül boyutlu ferroalaşım kullanılan çalışmanın(V2, V6, V7, V22 ve V23) XRD analizi

B₄C indirgeyici kullanılan banyolarda kaplama kalınlıklarının farklılık gösterdiği ve bu farklılığın sebebi daha önceki bölümlerde anlatılmıştır. Ortalama 4 μm kaplama kalınlığına sahip 65-105 partikül boyutlu ferroalaşım ve B₄C kullanılan (V8) çalışma aynı parametrelerde tekrarlanış ve deney sonrası V24 kodlu çalışma için 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanan kaplama kalınlığı 1,53 ($\pm 0,13$) μm olarak bulunmuştur. Kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.32’de XRD analizleri ise 4.33’te verilmiştir.



Şekil 4.32 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 μm partikül boyutlu ferroalaşım ve B₄C indirgeyici kullanılarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri

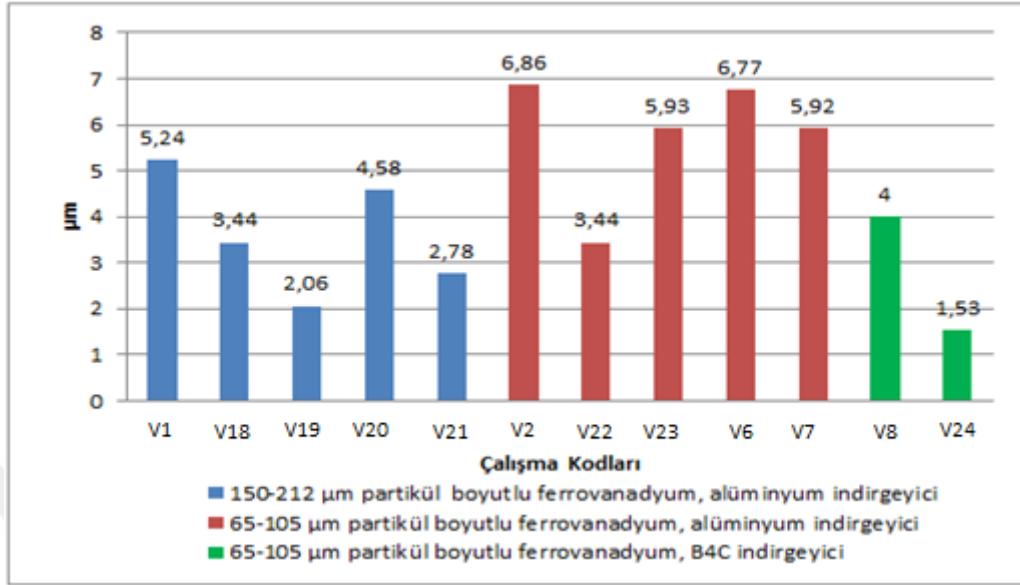


Şekil 4.33 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda 65-105 µm partikül boyutlu ferroalaşım ve B₄C indirgeyici kullanılan çalışmanın(V8, V24) XRD analizi

Daha önceki yapılan deneyler dikkate alındığında banyo içerisindeki indirgenme reaksiyonları ve ferrovanadyumun hangi oksitlerine dönüştüğü bilinmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu karbür yapıcı element(ler) altlıktaki karbon ile reaksiyona girerek karbür tabakası oluşumu başlamakta ve kaplama meydana gelmektedir. Topaklanmanın meydana gelmesi durumunda ilave edilen hammaddelerin sıvı banyo içerisindeki çözünürlüğü azalmaktadır. İlave edilen hammaddelerin erimesi topaklanmanın önüne geçmekte, numune ve banyo temizliğini kolaylaştırmaktadır. Ancak, hammaddelerin erimesinin çözünürlüğe etkisi bilinmemektedir. İnce partikül boyutlu ferroalaşım kullanılmasının topaklanmanın önüne geçtiği yapılan çalışmalarda görülmektedir.

Ferrovanadyumun sıvı banyo içerisinde V₂O₃ oksidinin bulunması kaplamanın gerçekleşmesini sağlamaktadır. Oksit dönüşüm miktarlarının bilinmemesi banyo hazırlığı, karıştırma, topak oluşumu gibi durumlarda ferrovanadyumun ne kadarının V₂O₃ ne kadarının V₂O₅'e dönüştüğünü açıklayamamaktadır. Yapılan çalışmalarda, kaplama kalınlığı dikkate alınarak oksit dönüşümünü etkileyen parametreler belirlenmiştir. Karıştırma, tozların sıvı banyoya sonradan ilave edilmesi(B2 ve B3 yöntemi) ile topaklanma meydana gelmezken kaplama kalınlıklarındaki düşüş

meydana gelmiştir. Bu durum ilave edilen ferrovanadyumun aşırı oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.34 TRD işlem tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda ferroalaşım partikül boyutu ve indirgeyicinin etkisi

Şekil 4.34'te tekrarlı yapılan deneyler ile TRD işleminin tekrarlanabilirliği incelenmiş ve sonuçlar verilmiştir. En iyi sonuçlar B1 yöntemi ile hazırlanan; çalışmalarda 65-105 partikül boyutlu ferrovanadyum, alüminyum tozu içeren sıvı banyolarda elde edilmiştir.

BÖLÜM BEŞ

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada farklı hammadde karışımları ve karışım oranları denenerek M2 yüksek hız takım çeliğinin üzerine termoreaktif difüzyon yöntemi ile karbür esaslı kaplamaların oluşturulması amaçlanmıştır.
- TRD işlemleri sıvı ortam içerisinde gerçekleştirilmiş olup sıvı ortamın ana bileşeni susuz borakstır. Karbür yapıcı hammadde olarak ferrovanadyum ve vanadyum oksit kullanılmıştır. Ferrovanadyumun ayrıca iki ayrı tane boyutunun etkisi incelenmiştir. İndirgeyici olarak alüminyum tozu, külçe alüminyum ve B_4C tozu kullanılmıştır.
- Yapılan deneyler sonrası M2 yüksek hız takım çeliğinde VC kaplaması elde edilmiştir. Ferrovanadyum partikül boyutunun küçülmesi ortalama kaplama kalınlığında artış sağlamıştır. İnce partiküllü ferrovanadyum kullanılması yapılan deneylerde sadece kaplama kalınlığını arttırmamış aynı zamanda kalınlık olarak birbirine yakın değerlerin de elde edilmesini sağlamıştır.
- Banyoya karıştırma uygulanması kaplama kalınlığını olumsuz etkilemiştir. Banyo içerisinde ferrovanadyumdan dönüşen, V_2O_3 'den indirgenen V'nin oksitlenerek V_2O_5 'e dönüşmesine sebep olmuştur. Ferrovanadyumun banyo içerisinde çözülmesini sağlamak amacı ile yapılan TRD işlemi öncesi işlem sıcaklığında banyonun bekletilmesi de fırın ortamındaki oksijen sebebi ile aşırı oksitlenmeye sebep olduğundan kaplama kalınlığını olumsuz etkilemektedir.
- Farklı indirgeyiciler kullanılarak indirgeyicileri kaplama kalınlığına etkisi incelenmiştir. Alüminyum indirgeyici en iyi sonuçları vermiştir. B_4C indirgeyici, banyo içerisinde serbest V olmasını sağlayan V_2O_3 'ün indirgenme reaksiyonunu gerçekleştiremediğinden yetersiz kalmaktadır. B_4C banyo içerisinde V_2O_5 'in V_2O_3 'e indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirmekte

V_2O_3 'ün V'ye indirgenme reaksiyonu ferrovanadyum içerisindeki alüminyum ve silisyum ile gerçekleşmektedir.

- Ferrovanadyum yerine karbür yapıcı olarak V_2O_5 tozu kullanılmış ve farklı indirgeyiciler ile deneyler yapılmıştır. Deney sonrasında B_4C indirgeyicide kaplama gerçekleşmezken, alüminyum indirgeyicide kaplama gerçekleşmiş fakat istenilen kalınlık V_2O_5 'in içerisindeki vanadyum miktarının ferrovanadyuma göre daha az olmasında dolayı elde edilememiştir.
- Banyo hazırlığının kaplama kalınlığına etkisi incelenmiş ve boraksın ergimesi sonrası işlem sıcaklığında ferrovanadyum ve alüminyum sıra ile banyoya ilave edilmiştir. Tozların ayrı ayrı ilave edilmesi banyo içerisinde topaklanmayı ortadan kaldırırken, indirgeyici olarak kullanılan alüminyum tozunun yüksek sıcaklıktaki banyoya ilave edilirken oksitlendiği gözlenmiştir. Bu durumun önüne geçmek için alüminyum külçe kullanılmıştır. Deney sonrası kaplama oluşumu gerçekleşmiş fakat istenilen kalınlıklar elde edilmemiştir. Tozların ayrı ayrı ilave edilmesi sırasında ferrovanadyumda da aşırı oksitlenme gerçekleşmiş ve bu durum kaplama kalınlığında düşüşe sebep olmuştur. Ergimiş boraksın üzerine sırası ile diğer banyo bileşenlerinin ilave edilerek hazırlanan banyoların kaplama kalınlığını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir.
- Deneyler sonrası banyonun içerisindeki ferrovanadyumun hangi oksitlerine dönüştüğü ve bu oksitlerin indirgenme reaksiyonları anlaşılmış ve en ideal banyonun bütün tozların bir arada bulunduğu banyo olduğu belirlenmiştir. Bu banyolarda, ince partiküllü ferrovanadyum ve alüminyum indirgeyici en iyi sonuçları vermiştir.
- Banyo içerisinde ferro vanadyumun ne kadarının V_2O_5 'e ne kadarının V_2O_3 'e dönüştüğü tam bilinmemektedir. Bu dönüşümün dış etmenlerden(fırındaki oksijen miktarı, banyonun hava ile teması, ferro vanadyumun tam çözülmemesinden kaynaklı dönüşümlerin tam gerçekleşmemesi gibi etmenler) etkilenmesi işlemin kararlı şekilde işleyişine engel oluşturmaktadır.

Bu dönüşümlerin daha detaylı anlaşılması için banyoya yüksek sıcaklık XRD analizi yapılarak ferrovanadyumun oksit dönüşümleri incelenebilir.

- Ferrovanadyum kullanılan banyolarda atmosfer kontrollü fırınlarda deneyler yapılarak oksit dönüşümlerinde V_2O_5 oluşumu en aza indirilerek daha sürdürülebilir ve yüksek kalınlığa sahip kaplamalar elde edilebilir.
- Banyoların sürdürülebilirliği, bir banyonun kaç kere kaplama gerçekleştirebileceği ve banyoların tekrardan nasıl aktif edileceği bilinmemektedir. Hem ekonomik hem de çevreye olan etkisi düşünülerek banyoların sürdürülebilirliği incelenebilir.
- TRD işleminin gerçekleştiği paslanmaz çelik potaların ömrü ve banyo ömrünü tamamladıktan sonra kalan banyo atığının geri dönüşümü hem ekonomik hem de çevre konusunda önem taşıdığından incelenebilir.
- En iyi sonuçlar B1 yöntemi ile hazırlanan; çalışmalarda 65-105 partikül boyutlu ferrovanadyum, alüminyum tozu içeren sıvı banyolarda elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aghaie-Khafri, M., Fazlalipour, F. (2008). Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment , *Surface & Coatings Technology*, 202, 4107–4113.
- Andersson, M., Höglström, J., Urbonaitė, S., Furlan, A., Nyholm, L., & Jansson, U. (2012). Deposition and characterization of magnetron sputtered amorphous Cr–C films. *Vacuum*, 86(9), 1408-1416.
- Arai T.,Fujita H.,Sujimoto Y.,Ohta Y. (1988).Vanadium Carbonitride Coating by Immersin Into Low temperature Salth Bath, *Heat Treatment Surface Engineering*, 49-53.
- Arai, T. (1979). Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan. *Journal of Heat Treating*, 1(2), 15-22.
- Arai, T., (2015). Thermochemical Surface Engineering of Steels. , M. A. J. Woodhead Publishing, 703-705.
- Arai, T., Harper, S. (1991), Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, *ASM Handbook*, 4, ASM International, 1000-1013.
- Arai, T., Moriyama, S. (1994). Growth behavior of vanadium carbide coatings on steel substrates by a salt bath immersion coating process, *Thin Solid Films*, 249, 54-61.
- Biesuz, M., Sglavo, V. M. (2016). Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel, *Surface and Coatings Technology*, 286, 319-326.
- Castillejo-Nieto, F.E., Olaya-Floréz, J.J., Alfonso, J. E. (2015) Wear resistance of vanadium-niobium carbide layers grown via TRD, *Dyna*, 104-109.

- Castillejo-Nieto, F.E., Olaya-Floréz, J.J., Orjuela, J. E. A. (2016). Electrochemical and wear behavior of niobium-vanadium carbide coatings produced on AISI H13 tool steel through thermo-reactive deposition/diffusion, *Ingeniare Revist a chilena de ingeniería*, 24, 206-214.
- Chatha, S., Sidhu, H., Sidhu, B., Miner, J. (2012). Characterisation and Corrosion Erosion Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings, *Materials Characterization and Engineering*, 11, 569.
- Chicco, B. Borbidge, W.E., Summerville, E. (1999). Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings. *Material Science Engineering*, 266, 62-72.
- Child, H. C., & Plumb, S. (1984). Carbide layer formation on steels in fused borax baths. *Heat Treatment*. 84, 5.
- Cho, I., Amanov, A., Kim, J. (2015). The effects of AlCrN coating, surface modification and their combination on the tribological properties of high speed steel under dry conditions, *Tribology International*, 81, 61-72.
- Christiansen, T. L., Bottoli, F., Dahl, K. V., Gammeltoft-Hansen, N., Laursen M., Somers M. (2017). Hard surface layers by pack boriding and gaseous thermo-reactive deposition and diffusion treatments, *Materials Performance and Characterization*, 6, (4), 475–491.
- Deniz G., Sen, S., Sen, U. (2007). Structural characterization of titanium nitride coatings on AISI m2 steel, *Materials Science Forum*, 554, 219-224.

- Fan, X.S, Yang, Z.G., Xia, Z.X., Zhang, C. (2010). The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process, *Journal of Alloys and Compounds*, 505, 15–18.
- Fan, X.S., Yang, Z.G., Zhang, C., Zhang, Y.D.. Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism, *Surface Coating Technology*, 208(2012), 80.
- Fazluddin, S. B. (1993). *Development of diffusion carbide coatings*. PhD Thesis. University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- Geller, Y. (1978) . *Tool Steels*, Moscow: Mir Publishers.
- Ghadi, A., Saghafian, H.,Soltanieh, M, Yang, Z.(2017). Diffusion mechanism in molten salt baths during the production of carbide coatings via thermal reactive diffusion. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24(12), 1448.
- Hao, L., Jiang, Z., Wei, D., Zhao, Y., J. Zhao, Luo, M., Ma, L.,Luo, S., Jiang, L. (2015). Effect of extreme pressure agents on the anti-scratch behaviour of high-speed steel material, *Tribology International*, 81, 19-28.
- Højerslev, C. (2001). *Tool steels*. Roskilde: Risø National Laboratory.
- Khoei, S., Ata A., Geckinli, A., Bozkurt, N. , (1994). Vc & NbC Coating on DIN 115CrV3 Steel in Molten Borax Bath, *Materials Science Forums*, 163, 627-632
- Kinga, P.C.,Reynoldson R.W., Brownrigga, A., Longa, J.M. (2004). Cr(N,C) diffusion coating formation on pre-nitrocarburised H13 tool steel, *Surface and Coatings Technology*, 179, 18-26.

- Kon, Ö. (2006) .*Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle TiBCN Kaplanmış WC-Co Kesici Takımların ve Çeliklerin Aşınma Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Kuo, D.H., Huang, K.W. (2001). Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD, *Surface Coating Technology*, 135, 150–157.
- Lima, M.S.F., Neves, D., Diniz, A.E., (2005), Machining with a laser treated tool steel drill: surface and tool life aspects, *1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies*, Pula-Croatia, 8-11.
- Liu, X. J., Wang, H. C., & Li, Y. Y. (2008). Effects of rare earths in borax salt bath immersion vanadium carbide coating process on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 202(19), 4788-4792.
- Matijević, B., & Stupnišek, M. (2006,). *Application of vanadizing process of tools and dies*. In *15th IFHTSE and SMT 20 Congress*, Proceeding of 15th IFHTSE and SMT Congress, ASMET, Vienna, 278-282.
- Gidikova, N. (2000). Vanadium boride coatings on steel. *Materials Science and Engineering: A*, 278(1-2), 181-186.
- Narojczyk, J., Werner, Z., Barlak, M., Morozow, D. (2009). The effect of Ti preimplantation on the properties of TiN coatings on HS 6-5-2 high-speed steel, *Vacuum*, 83, 228-230.
- Oliveira, C. K. N., Riofano, R. M., & Casteletti, L. C. (2005). Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders. *Materials Letters*, 59(14-15), 1719-1722.

- Oliveira, C.K.N., Benassi C.L., Casteletti, L.C. (2006). Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermoreactive deposition treatment, *Surface and Coatings Technology*, 201, 1880-1885.
- Orjuela-Guerrero, F. A., Alfonso-Orjuela, J. E., & Olaya-Flórez, J. J. (2015). Effect of V addition on the hardness, adherence and friction coefficient of VC coatings produced by thermo-reactive diffusion deposition. *Dyna*, 82(194), 178-184.
- Ozdemira, O., Sen S., Sen, U. (2007). Formation of chromium nitride layers on AISI 1010 steel by nitro-chromizing treatment, *Vacuum*, 81, 567–870.
- Panjan, P., Urankar, I., Navinšek, B., Terčelj, M., Turk, R., Čekada, M., & Leskovšek, V. (2002). Improvement of hot forging tools with duplex treatment. *Surface and Coatings Technology*, 151, 505-509.
- Plumb, S. (1985). Toyota diffusion process shows advantages. *Metallurgia*, 52(2), 59.
- Podob, M., Barnett, L. *Innovative Process Enhances Wear Resistance of Metals, Saving Energy, Waste, and Costs*, 12 Ocak 2017, <http://infohouse.p2ric.org/ref/26/25289.pdf>.
- Richter, J. (2004). Micro-scale abrasion testing of PVD TiN coatings on conventional and nonledeburitic high-speed steels, *Wear*, 257, 304-310.
- Roberts, G. A., Kennedy, R., & Krauss, G. (1998). *Tool steels*. West Conshohocken: ASM international.
- Sen, S. (2005). A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique. *Vacuum*, 79(1-2), 63-70.

- Sen, U. (2005). Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, *Materials and Design*, 26, 167–174.
- Sen, U., Abakay, E., Sen, S., (2015). Characterization of Tungsten boride coating realized on AISI D2 steel, *ISITES2015*, 223-228.
- Sen, U., Pazarlıoğlu, S., Sen, S. (2008). Niobium boride coating on AISI M2 steel by boroniobizing treatment, *Materials Letters*, 62, 2444-2446.
- Srichaoroenchai, P., Chongprasitipol, C. and Titaram, P. (2006). Effect of Some Parameters on VC Coating by TRD Process. *MSAT-IV March 31 – April 1, Bangkok : MTEC, Thailand* :147-149.
- Tarkany, N. ,DaytonLamina, *Balancing Wear, Strength, & Toughness*. 10 Ocak 2017, http://www.daytonlamina.com/sites/default/files/dayton_tech-balancing.pdf.
- Vetter, J., Michler, T., Steuernagel, H. (1999). Hard coatings on thermochemically pretreated soft steels: application potential for ball valves, *Surface Coating. Technology*, 111, 210-219.
- Viana, R., Viana, R. (2009). Influence of Adhesion between Coating and Substrate on the Performance of Coated HSS Twist Drills, *Journal Of Brazilian Society Of Mechanical Sciences And Engineering*, 31, 327.
- Wang, H., Wang, H., Kou, B., Chang, Z., Wang, J. (2012). Composition variation of borax salt during the process of vanadizing by thermal diffusion. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 27(2), 394-397.
- Wang, H., Wang, J., & Wang, H. (2011). Segregation of molten salt on chromizing in thermal diffusion process. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 26(6), 1189-1192.

Yılmaz, E., (2008). *Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Çeliklerin Demir Alüminid Kaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

