



**100Cr6 MALZEME ÜZERİNE RF MAGNETRON PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE
FARKLI KALINLIKLARDA TIN NANO KAPLAMANIN MİKROYAPI
ÖZELLİKLERİ VE ELEKTROKİMYASAL KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Burcu ÇİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

Bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Burcu ÇİL
11/01/2023

100Cr6 MALZEME ÜZERİNE RF MAGNETRON PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE
FARKLI KALINLIKLARDA TİN NANO KAPLAMANIN MİKROYAPI
ÖZELLİKLERİ VE ELEKTROKİMYASAL KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Burcu ÇİL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Rulman çeliklerinde temasın yüzeyde olması ve yorulma, aşınma ve korozyon hasarlarının yüzeyde başlaması nedeniyle yatak çeliklerinin yüzey özelliklerinin hasar oluşumlarını engelleyici nitelikte olması gerekmektedir. AISI 52100(100Cr6) yatak çeliği üzerinde düşük sıcaklıklı (150°C'den düşük) PVD TiN kaplamalarla ilgili az sayıda çalışmanın olması nedeniyle oda sıcaklığında RF Magnetron Sıçratma yöntemiyle TiN nano kaplamalar üretilmiştir. TiN kaplamaları düşük sıcaklıklarda vakum ortamında tavlamanın numunelerin elektrokimyasal korozyon direnci ve mikroyapısına olan etkileri incelenmiştir. Çalışmanın deneysel bölümünde iki farklı nano kalınlıkta TiN ta bakası 100Cr6 çelik numuneler üzerine oda sıcaklığında kaplanmıştır. Kaplanan numuneler difüzyon fırınında 200°C, 300°C, 400 °C sıcaklıklarda vakum ortamında 1 saat tavlansmıştır. Numunelerin kaplama kalınlıkları ve yüzey morfolojisi sırasıyla kesitten ve yüzeyden alınan SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Kaplamaların elementel bileşimleri SEM-EDS sistemi ile, kristalografik yapıları ise XRD cihazı ile, yüzey pürüzlülük ölçümleri AFM cihazı ile incelenmiştir. Farklı nano kalınlıklarda TiN kaplanan ve tavlanan çelik numunelerin elektrokimyasal korozyon özellikleri Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) tekniği ile tafel eğrileri çizilerek belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kaplamaların tavlama sıcaklığının artmasıyla, tane büyümesinin bir sonucu olarak yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Korozyon testleri sonucunda numune yüzeylerinden elde edilen SEM görüntülerinde birtakım çatlaklar ve çukurcuklar görülmüştür. Sonuç olarak 100Cr6 çelik numuneleri kaplanmanın ve kaplamaların tavlama sıcaklığını arttırmanın elektrokimyasal korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 91425
Anahtar Kelimeler : Magnetron püskürtme yöntemi, Nano TiN kaplama, vakum tavlama, mikro yapı, elektrokimyasal korozyon direnci, Tafel Eğrisi
Sayfa Adedi : 83
Danışman : Prof. Dr. Mahmut İZCİLER

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF TIN NANO COATING ON 100Cr6
MATERIAL WITH RF MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE ON
MICROSTRUCTURAL PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL CORROSION
RESISTANCE
(M. Sc. Thesis)

Burcu ÇİL

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2023

ABSTRACT

The surface properties of the bearing steels must be of a nature to prevent damage, since the contact in the bearing steels is on the surface and the fatigue, wear and corrosion damages start on the surface. TiN nano coatings were produced at room temperature by the RF Magnetron sputtering method, due to the few studies on low temperature (less than 150°C) PVD TiN coatings on AISI52100(100Cr6) bearing steel. The effects of annealing TiN coatings at low temperatures in a vacuum environment on the electrochemical corrosion resistance and microstructure of the samples were investigated. In the experimental part of the study, two different nano-thickness TiN layers were coated on 100Cr6 steel samples at room temperature. The coated samples were annealed in a diffusion furnace at temperatures of 200°C, 300°C, 400°C for one hour in a vacuum environment. Coating thickness and surface morphology of the samples were examined with SEM images taken from the section and the surface, respectively. The elemental compositions of the coatings were examined with the SEM-EDS system, their crystallographic structures with the XRD device, and the surface roughness measurements with the AFM device. Electrochemical corrosion properties of TiN-coated and annealed steel samples at different nano thicknesses were determined by drawing Tafel curves by Potentiodynamic Polarization (PDP) technique. As a result of the experimental studies, the surface roughness of the coatings increased because of the grain growth with the increase of the annealing temperature. As a result of corrosion tests, some cracks and pits were seen in the SEM images obtained from the sample surfaces. As a result, it was observed that plating 100Cr6 steel samples and increasing the annealing temperature of the coatings increased the electrochemical corrosion resistance.

Science Code : 91425
Key Words : Magnetron sputtering method, Nano TiN coating, vacuum annealing, microstructure, electrochemical corrosion resistance, Tafel curve
Page Number : 83
Supervisor : Prof. Dr. Mahmut İZCİLER

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında maddi ve manevi desteklerini hep üzerimde hissettiğim değerli aile üyelerime, çalışmalarım sırasında kıymetli tecrübelerini, ilmi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen değerli danışman hocam, Prof. Dr. Mahmut İZCİLER'e ve çalışmalarımda bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e ve "Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi"'bünyesindeki hocalarıma sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Metalurjik çalışmalarımda tecrübelerini ve desteğini esirgemeyen "Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği"'bünyesindeki Öğr. Gör. Ömer ŞAHİN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Elektrokimyasal Korozyon çalışmalarımda tecrübe ve desteklerinden dolayı sayın hocam Sefa Emre SÜNBÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. RULMAN ÇELİKLERİ GENEL BİLGİLER	5
2.1. Rulman Çeliklerinde Hasar Türleri	6
2.1.1. Konumuna, yük ve temas noktalarına göre hasarlar	6
2.2. Rulman Çeliklerinde Aşınma Türleri.....	7
2.2.1. Yorulma aşınması	8
2.2.2. Korozyon aşınması.....	8
2.3. Korozyon Hızını Belirlemede Kullanılan Elektrokimyasal Deney Yöntemleri .	9
2.3.1. Potansiyodinamik polarizasyon testleri	10
2.4. Rulman Çeliklerinde Kaplama Uygulamaları	11
2.5. Rulman Çeliklerine Uygulanan Yüzey Sertleştirme İşlemleri.....	13
3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ	15
3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri	16
3.1.1. Buharlaştırma yöntemi.....	18
3.1.2. İyon kaplama yöntemi.....	19
3.1.3. Sıçratma yöntemi	19

	Sayfa
3.2. TiN İnce Filmlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	26
3.3. TiN İnce Film Kaplamalara Tavlamanın Etkisi	33
3.3.1. Mikroyapıya etkisi	33
3.3.2. Mekanik özelliklere etkisi	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1. Deneysel Çalışmaların Uygulanması	37
4.2. Numune Temini ve Hazırlama Aşamaları.....	37
4.3. Sıçratma Metodu ile İnce Filmlerin Üretim Aşamaları.....	38
4.4. Sıçratma Metodu ile Üretilen İnce Film Numunelerin Tavlanması.....	41
4.5. Nano TiN Kaplanan ve Tavlanan Numunelerin Karakterizasyonu	42
4.5.1.SEM-EDS incelemeleri.....	42
4.5.2. XRD incelemeleri.....	44
4.5.3.AFM ile yüzey pürüzlülüğü incelemeleri	45
4.5.4. Elektrokimyasal korozyon testleri.....	46
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	49
5.1. SEM ve EDS Analiz Sonuçları	49
5.2. XRD Analiz Sonuçları	54
5.3. Kaplama Yüzey Pürüzlülükleri ve AFM Ölçüm Sonuçları	58
5.4. Elektrokimyasal Korozyon Test Sonuçları	61
5.4.1. Tafel eğrileri.....	62
5.4.2. Elektrokimyasal korozyon testleri sonrası mikroyapısal inceleme	66
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
6.1.Sonuçlar.....	73
6.2.Öneriler	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. PVD metodunun temel uygulama alanları.....	17
Çizelge 4.1. AISI 52100 (100Cr6) rulman çeliğinin kimyasal bileşimi	38
Çizelge 5.1. Biriktirilmiş ve tavlanmış TiN kaplamaların SEM cihazındaki kalınlık ölçümleri	49
Çizelge 5.2. CTS 1667 numunesine ait EDS sonucu.....	50
Çizelge 5.3. CTS 1667-200 numunesine ait EDS sonucu	51
Çizelge 5.4. CTS 1667-300 numunesine ait EDS sonucu	52
Çizelge 5.5. CTS 1667-400 numunesine ait EDS sonucu	49
Çizelge 5.6. CTS 1677 numunesine ait EDS sonucu.....	50
Çizelge 5.7. CTS 1677-200 numunesine ait EDS sonucu	51
Çizelge 5.8. CTS 1677-300 numunesine ait EDS sonucu	52
Çizelge 5.9. CTS 1677-400 numunesine ait EDS sonucu	53
Çizelge 5.10. Biriktirilmiş ve tavlanmış numunelerin kristal boyutu, mikro gerinim ve dislokasyon yoğunluğu değerleri	54
Çizelge 5.11. Farklı kalınlıklarda biriktirilen ve tavlanan TiN kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Korozyonun ölçülmesinde tercih edilen elektrokimyasal metotlar	10
Şekil 2.2. Kuramsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı (ASTM, 2014)	11
Şekil 3.1. Başlıca fiziksel buhar biriktirme prosesleri	18
Şekil 3.2. Sıçratma prosesi şematik görüntüleri.....	21
Şekil 3.3. Dairesel düzenli manyetik alanda sıçratma tekniği ve hareket yönü.....	24
Şekil 3.4. Magnetronlarda gözlemlenen plazma kapanmasının sistematik görünüşü	25
Şekil 5.1. CTS 1667 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	55
Şekil 5.2. CTS 1667-200 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	55
Şekil 5.3. CTS 1667-300 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	56
Şekil 5.4. CTS 1667-400 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	56
Şekil 5.5. CTS 1677 TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	56
Şekil 5.6. CTS 1677-200 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	57
Şekil 5.7. CTS 1677-300 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	57
Şekil 5.8. CTS 1677-400 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni	57
Şekil 5.9. 100Cr6 taban malzemenin polarizasyon eğrisi, potansiyel / log (akım/A)	62
Şekil 5.10. CTS 1667 200 nm kalınlıklı TiN Kaplanmış numunenin ve farklı sıcaklıklarda ravlanmış aynı kalınlıktaki TiN kaplanmış numunelerin polarizasyon eğrileri, potansiyel (B) / log (akım/A)	63
Şekil 5.11. CTS 1667 250 nm kalınlıklı TiN kaplanmış numunenin ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış aynı kalınlıktaki TiN kaplanmış numunelerin polarizasyon eğrileri, potansiyel(B) / log (akım/A)	63
Şekil 5.12. Polarizasyon deneyi sonucunda oluşan akım, gerilim ve korozyon hızı değerleri.....	65

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PVD eş-püskürtme cihazının ekranından seçilen kaplama parametreleri ...	40
Resim 4.2. NANOVAK PVD eş püskürtme kaplama ünitesi.....	40
Resim 4.3. Kaplama öncesi hazırlanan 100Cr6 çelik taban malzeme örneği.....	41
Resim 4.4. EDS destekli SEM	43
Resim 4.5. Taramalı elektron mikroskobu.....	44
Resim 4.6. XRD cihazı	45
Resim 4.7. AFM yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı	46
Resim 5.1. CTS 1667 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü.....	50
Resim 5.2. CTS 1667-200 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	51
Resim 5.3. CTS 1667-300 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	52
Resim 5.4. CTS 1667-400 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	49
Resim 5.5. CTS 1677 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü.....	50
Resim 5.6. CTS 1677-200 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	51
Resim 5.7. CTS 1677-300 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	52
Resim 5.8. CTS 1677-400 numunesi ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü	53
Resim 5.9. CTS 1667 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları.....	59
Resim 5.10. CTS 1667-200 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	59
Resim 5.11. CTS 1667-300 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	59
Resim 5.12. CTS 1667-400 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	60
Resim 5.13. CTS 1677 numaralı TiN kaplı numuneye ait üç boyutlu yüzey yapıları	60
Resim 5.14. CTS 1677-200 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	60
Resim 5.15. CTS 1677-300 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	61
Resim 5.16. CTS 1677-400 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları ...	61
Resim 5.17. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası taban malzemenin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri	66

Resim	Sayfa
Resim 5.18. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 200 nm kalınlıklı TiN kaplamanın 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri	67
Resim 5.19. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-200 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	67
Resim 5.20. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-300 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	68
Resim 5.21. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-400 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	69
Resim 5.22. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 250 nm kalınlıklı TiN kaplamanın 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	70
Resim 5.23. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1677-200 Numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	70
Resim 5.24. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1677-300 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorür
Å	Angstrom
Al	Alüminyum
B	Manyetik alan
°C	Santigrad derece
Cl⁻	Klor iyonu
Cu	Bakır
Cr	Krom
D	Kristal tane boyutu
dk	Dakika
dev/dk	Devir/dakika
e⁻	Elektron
eV	Elektron volt
E	Elektrik alan
°F	Fahrenheit
Fe	Demir
g / cm³	Yoğunluk
hz	Hertz
kÅ	Kiloangstrom
Log	Logaritma
mtorr	Militorr
mm	Milimetre
mV	Milivolt
mV/s	Milivolt/saniye
N	Azot
NaCl	Sodyum klorür
nm	Nanometre

Simgeler**Açıklamalar**

μm	Mikrometre
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1 cm ² yüzey alanından geçen korozyon akım şiddeti
O	Oksijen
Pa	Pascal
RF	Radyo frekansı
s	Saniye
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
%	Yüzde
$\perp$	Diklik
W	Watt
λ	Işının dalga boyu
ε	Mikro gerilim
δ	Dislokasyon yoğunluğunu
θ	Teta tarama açısı
ρ	Yoğunluk
$\alpha\text{-Cr}$	Nano kristal krom kaplama

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AISI	American Iron Steel Institute
ASTM	American Society for Testing of Materials
AFM	Atomic Force Microscopy
BSE	Back-Scattered Electron
CNC	Computer Numerical Control
CR	Corrosion rate
CrN	Krom nitrür
CAE-PVD	Cathodic Arc Evaporation Physical Vapor Deposition
CVD	Chemical vapor deposition
DC	Direct Current

Kısaltmalar**Açıklamalar****DCMS**

Direct Current Magnetron Sputtering

DIN

Deutsches Institut für Normung

 E_{cor}

Korozyon dayanımı

EDS

Electron Diffraction Spectroscopy

EIS

Electrochemical impedance spectroscopy

E-logi

Logaritmik korozyon dayanımı

 E_w

Molar kütle (eşdeğer ağırlık)

FCVA

Filtreli Katodik Vakum Ark biriktirme

FBB

Fiziksel Buhar Biriktirme

FE-SEM

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

HIPIMS

High Power Impact Magnetron Sputtering

HSS

High Speed Steell

HV

Hardness vickers

 I_{cor}

Korozyon Akım Şiddeti

KBB

Kimyasal Buhar Biriktirme

MEVVA

Metal Buharlaşma Vakum Ark dubleks tekniği

OCP

Açık Devre Potansiyeli

PDP

Potansiyodinamik Polarizasyon

PVD

Fiziksel Buhar Biriktirme

RCF

Rolling Contact Fatigue

RF

Radyo Frekansı

SCCM

Standart Cubic Centimeter Per Minute

SE

Secunder Electron

SEM

Scanning Electron Microscopy

TiAlCN

Titanyum Alüminyum Karbonitrür

TiC

Titanyum Karbür

TiCN

Titanyum Karbonitrür

TiN

Titanyum Nitrür

TS

Türk Standartları

XRD

X-ray Diffraction

ZrN

Zirkonyum Nitrür

1. GİRİŞ

Yüzey kaplama yöntemlerinden PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) , CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme) , Plazma, difüzyon esaslı kaplama teknikleri malzemelerin aşınma ve korozyon dayanımlarının, sertliklerinin ve yüzey kalitelerinin artırılması için ince sert kaplamaların üretilbildiği bazı tekniklerdir. Bu yöntemlerle geliştirilmeye çalışılan tribolojik ve mekanik özellikler sayesinde parçaların kullanım ömürlerinin 2–10 kat arttığı bilinen bir gerçektir [1].

Otomobil endüstrisi 1920'lerin sonlarında aşınma ve korozyonu önlemek için koruyucu kaplamaların geliştirilmesine başladı ve elektro kaplamayı bileşen yüzey kalitelerini iyileştirme tekniklerini ilk tanıtan oldu. PVD, CrN, TiN, TiC, TiCN ve TiAlCN gibi sert kaplamaların geliştirilmesinde önemli bir kaplama tekniğidir. Uçak sanayiinde, kum erozyonu, korozyon ve oksidasyon nedeniyle gaz türbini motor bileşenlerini korumak için kaplamalar geliştirilmiştir [2].

Günümüzdeki en son yaklaşım kaplamaların tane boyutunun çok düşük seviyelere indirildiği nano kaplama teknolojisidir. Seramik kaplamaların %50'den fazla kısmı buhar fazından üretilen sert kaplamalardır. Seramik kaplamaların geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Geçiş metallerinin nitürleri (TiN, CrN, ZrN) yaygın kullanılan ince film kaplamalardır. Sert seramik kaplamalarda bugün için en yaygın kullanılan kaplama olan TiN adhezif aşınmayı azaltma açısından etkilidir [3]. Düşük ısıl geçirgenliği, yüksek ısıl dayanıklılık, korozyon ve aşınma mukavemeti, yüksek ergime sıcaklığı, olağanüstü sertlik, yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık gibi birçok mükemmel özelliğe sahip olması sebebiyle TiN önemli bir malzemedir [1, 4].

Günümüzde TiN kaplamalar kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli kaplama teknikleriyle uygulanır. Bu örnekler, termal plazma reaktörü, reaktif RF (radyo frekansı) saçtırma, reaktif magnetron saçtırma, reaktif DC magnetron saçtırma, elektron demeti destekli ark iyon ekimi yöntemi ve reaktif plazma sprey gibi teknikler ile zenginleştirilebilir [5].

TiN kaplamanın magnetron sıçratma ile biriktirilmesi, vakum ortamında üretimi nedeniyle düşük seviyelerde kirlilikler, çökelme hızının kolay kontrolü, basit ve kalınlığın iyi derecede düzgün dağıldığı filmlerin oluşumuna olanak sağlayarak diğer yöntemlere göre özel

avantajlara sahiptir [6, 7]. Radyo frekans (RF) sıçratmanın geliştirilmesi ile yalıtkan malzemeler direkt olarak kaplanmış ve manyetik alanda sıçratmanın geliştirilmesi ile de taban malzemeye zarar vermeden daha yüksek kaplama oranları elde edilmiştir [1]. Magnetron püskürtme, düşük sıcaklık ve yüksek hızlı biriktirme özelliklerine sahip bir yeşil teknolojidir [8]. Bu nedenle, literatürde de daha önce bildirilen AISI 52100 yatak çeliği üzerinde düşük sıcaklıkta TiN kaplama ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır [9].

Korozyon, metalik malzemelerin bulundukları ortamla tepkimeye girmeleri sonucunda oluşur. Korozyon aşınmasında ise tribokimyasal reaksiyon ile birbirleriyle temas halinde bulunan yüzeyler kayma hareketi sırasında bulundukları ortamla reaksiyona girerek aşınırlar ve yüzeyde bir reaksiyon tabakası oluşur. Bu tabaka yüzeye güçlü bir şekilde bağlanırsa yüzey üzerinde ince sert bir tabaka oluşturur. Değişken yükler altında bu sert tabaka parçalanır ve sert partiküller kırılarak aşınma parçacıklarını meydana getirirler. Oluşan reaksiyon ürünleri abrazif aşınmaya sebep olur. Bu tip aşınmayı önlemek için malzeme yüzeyine ısıtma işlemi uygulanabilir veya oksidasyonu önleyen özel yağlar kullanılabilir [10, 3].

Tribolojik uygulamalar için kaplamalar geliştirirken, sertlik, elastikiyet, tokluk ve sürtünme gibi mekanik özellikler başlıca endişelerdir. Ancak korozyon odaklı uygulamalarda kimyasal kararlılık, yüzey morfolojisi, bileşim homojenliği, difüzyon hızı ve mikro yapı kusurları gibi faktörlere yer verilir [2]. Gözenekli bir yapıdaki yüzey alanı malzemede kirlenmeyi, oksitlenmeyi ve deforme olmayı kolaylaştırır. Gözeneklilik ölçümü, elektrokimyasal yöntemlerle değerlendirilebilen kusur yoğunluklarının iyi bir değerlendirmesidir [2].

Isıl işlemler çeliklere soğuk ve sıcak şekillendirme gerginliklerini gidermek, talaş çıkarmada işçilikleri kolaylaştırmak, sertlik ve dayanım kazandırmak, darbelere karşı direnci yükseltmek, elektrik ve manyetik özellikleri geliştirmek, korozyon özelliklerini ve kristal yapıyı değiştirmek, ısı ve korozyon direncini yükseltmek, kimyasal bileşimi değiştirerek özellik kazandırmak, zamanla sertleşmeyi sağlamak, metal ve alaşımlarının gazlarını uzaklaştırmak gibi maksatlarla uygulanmaktadır [10, 11].

Titanyum nitrür kaplamalar üzerinde biriktirme sonrası tavlamanın etkisi üzerine çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen, PDP (Potansiyodinamik Polarizasyon) tekniği kullanılarak

düşük sıcaklıklarda tavlama işleminin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisini araştıran çalışmalar daha az sayıdadır. Bu amaçla TiN kaplama RF Magnetron sıçratma tekniği kullanılarak AISI 52100 yatak çeliği üzerine kaplanmış ve elektrokimyasal davranış PDP elektrokimyasal testler kullanılarak değerlendirilmiştir. Isıl işlem görmüş TiN kaplamalar daha nadir çalışılmasıyla birlikte ısıl işlem görmüş TiN ince filmlerle ilgili çalışmalar daha çok yapı, sertlik, yüzey pürüzlülüğü ve yapışma mukavemeti ile ilgili olmakla birlikte korozyon direnci üzerine yapılan araştırmalar daha az rapor edildiği bilinmektedir [12].

Tavlama işlemi, iç gerilmelerin ayarlanması, tanelerin yeniden kristalleşmesi veya termal olarak oluşturulmuş oksitlerle kusur iyileşmesi nedeniyle TiN kaplamaların yüzey sertliğini arttırdığı bilinmektedir. Fiziksel Buhar Biriktirme işlem sıcaklığı, kimyasal buhar biriktirme ile karşılaştırıldığında nispeten düşüktür. Bununla birlikte, tipik magnetron püskürtme tekniği ile biriktirilen TiN kaplama, yeterli sertliği elde etmek için yaklaşık 400 °C'lık bir tavlama sonrası veya biriktirme işlemi sıcaklığı gerektirmektedir [13].

Biriktirme sonrası termal işlem olarak tavlama işlemi, mikro yapıyı optimize etmek ve daha sonra biriken filmlerdeki artık gerilmeleri ve kusurları azaltarak sert kaplamaların fiziksel özelliklerini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Dengesiz magnetron püskürtmeli TiN ince filmler çeşitli biriktirme koşulları için araştırılmış ve nanokristal TiN filmlerde tane boyutu ve kristalografik oryantasyon üzerinde tavlamanın büyük bir etkisi olduğunu bulmuşlardır [14].

AISI 52100 yatak çeliği, sürtünmesiz yataklar, krank mili ve eksantrik milleri gibi farklı dönen elemanlarda birçok uygulamaya sahiptir. Araştırmacılar, tribolojik ve mekanik performansın değerlendirilmesi için yatak çeliği üzerine borür ve nitrür kaplamaların depolandığını bildirmiştir. Rulmanların hemen hemen her mekanik sistemde yaygın olarak kullanılması nedeniyle hem araştırma topluluğu hem de endüstride yapılan tasarımlarda, endüstriyel tribolojik sistemlerin performansını artırmak için tasarım, malzeme seçimi ve yüzey modifikasyonlarında zorluklarla karşı karşıyadır [9].

Tez çalışmamız kapsamında 100Cr6 rulman çeliği üzerine TiN kaplamalar oda sıcaklığında ve nano boyutta üretilmiş ve farklı sıcaklıklarda tavlannmıştır. Rulman çeliklerinin yüksek sıcaklık ve ağır yükler altında çalışmaları nedeniyle TiN kaplamaların yüksek sertlik değeri,

yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, endüstride sıklıkla kaplama malzemesi olarak kullanılması nedeniyle TiN kaplama tercih edilmiştir.

Rulman imalatında kullanılan AISI 52100 (100Cr6) çelik numuneler PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) tekniklerinden RF Magnetron sıçratma tekniği kullanılarak oda sıcaklığında 200 nm ve 250 nm kalınlığında üretilmiştir. TiN kaplamalar difüzyon fırınında vakum ısıtış ilemiyle farklı sıcaklıklarda tavlannmıştır. Farklı kalınlıklarda nano boyutta TiN kaplanmış ve tavlannmış numunelerin karakterizasyon çalışmalarında, AFM ile yüzey pürüzlülük ölçümleri, XRD analizi ile kaplamaların mikro yapıları tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri alınmıştır. SEM-EDS sistemi ile kaplamaların elementel bileşimi incelenmiştir. Kesit görüntülerden kaplamaların kalınlık değeri tespit edilmiş olup kaplanan ve tavlannan numunelere elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. Çelik yüzeyler üzerine kaplanan TiN kaplamaları tavlamanın elektrokimyasal korozyon direnci üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çelik yüzeylere uygulanan TiN kaplamaların mikroyapı özelliklerinin iyileştirilmesi ve korozyon direncinin artırılması, korozyon hızının düşürülmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın amacı rulman çeliklerinin tavlama, yüzey pürüzlülüğü, mikroyapı gibi korozyon direncine etki eden mekanizmalarını ayrıntılı biçimde inceleyerek, bu mekanizmaların malzemelerin çalışma ömürlerine etkilerini belirlemek ve ayrıca rulmanlı yatakların çalışma ömürlerini artırma amacıyla yüzey özellikleri iyileştirilmiş malzemeler üretmektir.

Bu tez çalışmasında kullanılan numuneler; Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan, RF Magnetron co-sputtering (eş merkezli) sistemi ile üretilmiştir. Numunelerin XRD, AFM analizleri ve hesaplamaları, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde, SEM incelemeleri Adana Çukurova Üniversitesi ve Ankara Yıldırım Bayazıt Üniversitesi Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Elektrokimyasal korozyon testleri ise Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

2. RULMAN ÇELİKLERİ GENEL BİLGİLER

Rulmanlar, çok yüksek basınç, çekme, titreşim ve aşınmaya maruz kalmaktadır. Bu sebeple, rulmanlar için kullanılan çelikler sertleştirme işlemlerine tabi tutularak, dayanıklılık kabiliyeti arttırılmaktadır. 100Cr6(AISI 52100) ve 100CrMn6 kaliteleri yaygın kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan rulman çeliği olan 100Cr6 (AISI 52100) % bir karbon ve %1,5 oranında krom elementi içermektedir. Katkı elemanları çeliğe birtakım özellikler kazandırmaktadır. 100Cr6 rulman çeliği üretiminde kullanılan karbon, ısıtılma sırasında çeliğin daha sert (martenzit) bir yapıya kavuşmasını sağlamak, krom ise aşınma direncini arttırmak için kullanılmaktadır.

Rulmanlar genellikle kanallara sahip iki bilezik veya disk, makaralar veya bilyalar şeklinde döner elemanlar, döner elemanları ayrı tutan ve yönlendiren bir kafes gibi bileşenlerden meydana gelmektedir. Yüksek karbonlu krom çelik AISI 52100 rulmanların yuvarlanan eleman imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerekli aşınma direncini ve yuvarlanma temas ömrü elde etmek için yorulma ömrü, malzeme tümünden sertleştirilir. Isıl işlem, malzemenin 800 °C ila 900 °C östenitleme sıcaklığına kadar ısıtılmasını, homojen ıslatma, suda, tuz banyosu veya sentetik yağda su verme ve 200 °C civarında temperlemeyi içermektedir. Süreç sert bir faz olan büyük miktarda martenzit içeren bir mikro yapı ile sonuçlanır [15].

Alaşımlı çelik 100Cr6 (AISI 52100) kalite rulman çeliği esas olarak uçak rulmanlarının ve diğer yüksek gerilimli parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Tipik uygulama alanı rulman üretimi, vidalı mil, master, bıçak vb. yapılarıdır. 100Cr6 (AISI 52100) malzemesi kollu kılavuzlarda, freze çakılarında, hassas enstrüman parçalarında, burçlarda, yataklarda, rulman bileziği ve bilyelerde, damgalama araçlarında, dişli takımlarda, kalıplarda, ölçü aletlerinde, millerde, pimlerde, bileziklerinde, vidalarda, tezgah motor ve pompa ekipmanlarında, makaralarda, silindir gömleklerinde ve hidrolik ekipman parçalarında geniş kullanım alanına sahip çelik türüdür [9]. ASTM A295 sürtünme önleyici rulmanların imalatında kullanılan 52100 yüksek karbonlu rulman çeliği kapsayan spesifikasyona göre çeliğin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri ve avantajları:

- Üstün sertlik, oda sıcaklığında Rockwell sertlik ölçeğinde 60-67 (HRC)
- Yoğunluk 7,81 g / cm³, elastik modülü; 190-210 GPa, poisson oranı; 0,27-0,30

- 120 ° C'ye kadar sıcaklıklarda sürekli çalışabilme
- Yüksek karbonlu krom alaşımlı çelik
- Hassas bilyalı rulmanlar ve makaralı rulman üretiminde kullanım
- 52100 taşıyıcı çelik, yüksek karbonlu sürtünme önleyici rulman çeliği olduğu bilinmektedir [16].

2.1. Rulman Çeliklerinde Hasar Türleri

Günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin bir sonucu olarak ağırlaşan çalışma şartlarında kullanılan makine ve malzemeleri; özellikle aşınma, korozyon, erozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım konularındaki talepleri tam olarak karşılayamamaktadır. Aşınma, temas eden yüzeylerde tribolojik etkileşimler sonucunda meydana gelen, istenmeyen malzeme kaybı olarak tanımlanır. Aşınma hızı yüzeydeki kaplamaların ayrılması veya parçalanması, aşındırıcı gazlar veya sıvılar, aşındırıcı partiküller ve yüksek sıcaklık, nem ve korozyon etkileri gibi çevresel faktörlerle karşı karşıya kalmasıyla artmaktadır [1].

2.1.1. Konumuna, yük ve temas noktalarına göre hasarlar

Bir rulmanın tekrar kullanılıp kullanılmayacağını değerlendirirken; döner yüzeyler (yuvarlanma yolu, bilya, makara) , kayar yüzeyler (makara ucu, omuz, flanş, kafes) , aksam (bilezik, bilya, makara, kafes) veya tüm rulman üzerindeki dış yüzeyler üzerinde oluşan anormallikler ve hasarlar dikkate alınmalıdır [17].

Yorulma, dişli çarklar, rulmanlı yataklar, kam mekanizmaları gibi birbirleriyle sürekli temas halindeki yüzeylerde sıkça görülen bir aşınma türüdür. Bu tür makine elemanlarında temas alanları küçük olduğundan temas yüzeylerinde Hertz basınçları meydana gelmektedir [18].

Rulmanlar dönerken, iç bilezikle dış bileziğin yuvarlanma yolları döner elemanlarla temas eder. Bunun sonucunda hem döner elemanlarda hem de yuvarlanma yollarında aşınma hattı oluşur. Yük koşullarını belirttikleri için, çalışma izleri aslında faydalıdır ve rulman söküldüğünde dikkatli bir şekilde gözlemlenmelidir. Çalışma izleri iyi incelenirse, rulmanın radyal yük mü, aksenal yük mü, yoksa moment yükü mü taşıdığı tayin edilebilirken, aynı zamanda rulmanın dairesellik durumu da belirlenebilir [17].

Elektriksel korozyon, bir rulmandan elektrik akımı geçtiğinde, yuvarlanma yolu ve döner elemanlar arasındaki temas noktalarında ince yağ filminden arklar ve yanıklar oluşur. Temas noktaları eriyerek çıplak gözle görülebilen yer yer "yivler" veya oluk görünümlü kıvrımlar oluşturur. Bu oluklar büyütüldüğünde, ark sonucu oluşan erimeyi gösteren krater türü bozulmalar meydana geldiği anlaşılır. Alınacak önlemler olarak da elektrik akımının rulmanlar üzerinden geçmesini önleyecek elektrik devreleri tasarlanabilir, rulmanlar izole edilebilir [17].

2.2. Rulman Çeliklerinde Aşınma Türleri

Bilyalar ve kanallar arasında noktasal temas nedeniyle oluşan tipik çalışma izleri mevcuttur. Makaralı rulmanlarda çizgisel temas mevcuttur. Bu temas türü, makaralı rulmanların aynı ebattaki bilyalı rulmanlardan daha yüksek yük seviyesine sahip olduğu anlamına gelir, ancak temas hattında artan sürtünme nedeniyle hız kapasitesi bilyalı rulmandan daha düşüktür. Birbirine temas ederek ve zorlu koşullar altında çalışan makine elemanları arasına sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen veya tamamen önlemek, sıcaklığın yükselmesine engel olmak amacıyla yağlama yapılmaktadır [18].

Rulmanlar, önlenemez hatalar nedeniyle çoğunlukla vaktinden önce arızalanırlar. Vaktinden önce arızalanmanın nedenleri arasında yanlış montaj, malzeme hataları, aşınma, yuvarlanma yorulması ve aşırı zorlanma, kötü yağlama, yabancı madde girişi ya da anormal ısı oluşumu yer almaktadır [19]. DIN 50320 standardında ifade edildiği üzere aşınma mekanizmaları dörde ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Abrasif aşınma; yırtılma veya çizilme anlamlarına gelen, partiküller veya akışkanla meydana gelen bir aşınma türüdür. Biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin karşı malzemenin yüzeyinden parça kaldırarak aşındırmasıyla meydana gelmektedir.
2. Adhezif aşınma; yapışma aşınması olarak da bilinen adhezif aşınma, bir metal yüzeyinin bir başka metal yüzeyinde yuvarlanması veya kaymasıyla meydana gelen aşınma sırasında, birbirlerine yapışan (kaynaklanmış) yüzeydeki pürüzlerin kırılmasıyla oluşmaktadır.
3. Yorulma aşınması
4. Korozi aşınma

2.2.1. Yorulma aşınması

Yorulma aşınması, değişen tekrarlı yükler altında meydana gelen birbirleriyle temas halinde bulunan yüzeylerde basma ve çekme gerilmelerinin etkisiyle oluşan bir aşınma türüdür. Yorulmalı aşınmada ortamla temas halinde bulunan yüzeyler arasındaki dinamik işleyiş sonucunda yapıda mikro çatlakların oluşması ve aşınmaları olayıdır. Malzeme yüzeyinde oluşan çatlaklar, yüzeyden parçacıkların ayrılması, çukur ve oyukların oluşumuna sebep olmaktadır. Özellikle tekrarlı yükler altında çalışan rulmanlar, dişli çarklar gibi makine elemanlarının temas yüzeyinde küçük çukurcuklar şeklinde görülmektedir [1].

2.2.2. Korozyon aşınması

Korozyon aşınması, genel anlamda metallerde hem korozyon hem de aşınmanın birlikte oluşması olarak da bilinen ve birbiri ile temas eden yüzeylerin kayma sırasında ortamla kimyasal reaksiyona girmeleri şeklinde tanımlanan aşınmaları olayıdır [20, 3]. Korozyon aşınması, çalışma ortamının kimyasal veya elektrokimyasal etkileriyle, parça ve elemanlarının yüzeylerinde, oksitlenme, çukurlaşma, çatlama veya pullanma şeklinde meydana gelmektedir [19]. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı değildir ve normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilmektedir. Makine parçaları korozyon nedeniyle beklenenden daha kısa sürede kullanım dışı kalmakta ve bu yüzden büyük ekonomik kayıplar ortaya çıkmaktadır [21].

Kuru korozyon metallerin yüksek sıcaklıklarda ortamda bulunan oksijen, halojenler ve kükürt dioksitle reaksiyona girerek oksitlenmesiyle oluşmaktadır. Elektrokimyasal korozyon ise metal/çözelti ara yüzünde atmosfer, toprak vb. sulu ortamlarda oluşmaktadır. Fakat her iki korozyon türünde de mekanizma elektrokimyasaldır [22, 23].

Rulman pası ve korozyonu bileziklerin ve döner elemanların yüzeyindeki çukurcuklardır. Muhtemel korozyon ve pas oluşum nedenleri; sabit durumdayken yüksek sıcaklık ve nem, nemin yoğunlaşmasıyla oluşan su damlacıkları, koroziv gaz veya su girişi, uygun olmayan yağ kullanımı olarak sayılabilir [17].

2.3. Korozyon Hızını Belirlemede Kullanılan Elektrokimyasal Deney Yöntemleri

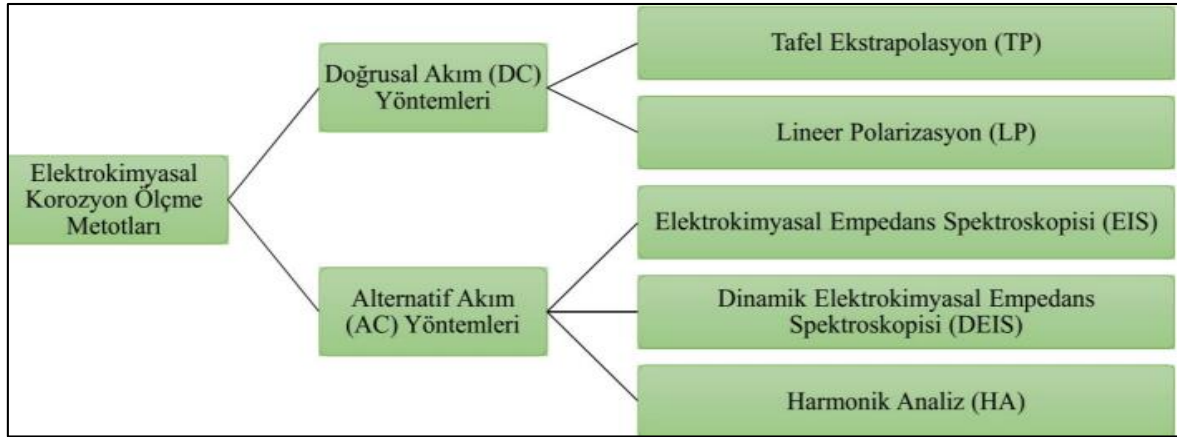
Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkündür. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Metalin birim zamanda çözünme miktarı olarak tanımlanan korozyon hızının belirlenmesi, metal ve alaşımlarının korozyona karşı dayanımlarının belirlenebilmesi için önemlidir. Korozyon deneylerinin değerlendirilmesinde, değişik yöntemler mevcuttur. Kimyasal olaylarda korozyon hızı; kütle kaybı yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise Tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi ve alternatif akım empedans ölçme ile ölçülmektedir [24].

Elektrokimyasal tekniklerden Potansiyodinamik polarizasyon tekniği korozyon direncini tespit etmek için kullanılmış ve korozyon mekanizmasının değerlendirilmesinde uzun süredir kullanılmaktadır. Potansiyostatik ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi teknikler de aşınma ve korozyon arasındaki etkileşimleri değerlendirmek için tribokorozyon çalışmalarında da kullanılmaya başlanmıştır [23]. Elektrokimya, bir elektrik iletken olan elektrot ile bir iyon iletken olan elektrolit arasındaki arayüzde elektron e^- (elektron) aktarımını içeren kimyasal reaksiyonların incelenmesidir. Elektrokimya, bir arayüz bilimi olarak değerlendirilmektedir. Metal bir yüzeyde bir elektrokimyasal reaksiyon meydana gelirse, bu metal bozulmasına veya kaybına yol açarak onları kullanılmaz hale getirmektedir [22].

Elektrokimyasal korozyon testlerinde üç elektrottan biri korozyon davranışı incelenecek olan metal elektrot, referans elektrot olarak genellikle gümüş klorür, platinden hazırlanmış sayaç elektrot ve elektron alışverişini gerçekleştiren bir de elektrolit kullanılmaktadır [25, 26]. Korozyonun gerçekleşmesi için; iyonların hareket edebileceği elektrolit ortamı, oksidasyon ile metalin elektronlarını serbest bırakmaya başlaması ve malzeme yüzeyinde reaksiyonun gerçekleşmesi için itici bir güç gerekmektedir. Anotta üretilen elektronlar katot yüzeyine hareket ederek metal/elektrolit ara yüzeyinde indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Korozi ortamda gerçekleşen anodik reaksiyonda metalin çözünmesi olurken, katodik reaksiyonda elektron tüketimi gerçekleşmekte ve bu reaksiyonlar sırasında üretilen ve tüketilen elektronların sayısı birbirine eşittir [27].

Korozyona uğrayan yüzeyin çözünerek kimyasal yükseltgenmesiyle birlikte anot elektrodunun potansiyeli pozitif yönde değişmektedir. İndirgenmenin olduğu katot

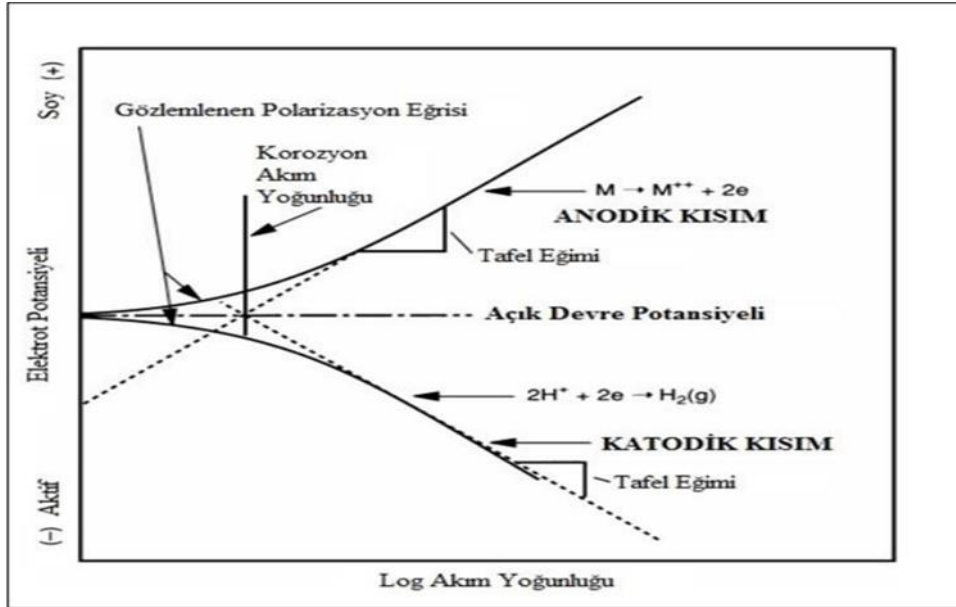
elektrodunun potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre sonra bu elektrotların potansiyeli bir korozyon potansiyel değerine erişmektedir [26, 28]. Genel olarak korozyon hızı, birim yüzey alanından birim zamanda kopan metal kütlesi şeklinde tanımlansa da elektrokimyasal olarak korozyon hızı birim metal yüzeyinden, birim zamanda geçen akım miktarı olarak ifade edilebilir. Korozyon hızı anodun çözünme hızıyla doğru orantılıyken anodun çözünme hızı hücreden geçen akım ile doğru orantılıdır [23].



Şekil 2.1. Korozyonun ölçülmesinde tercih edilen elektrokimyasal metotlar [22]

2.3.1. Potansiyodinamik polarizasyon testleri

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi korozyona uğrayan bir metalin logaritmik polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım korozyon akımının yaklaşık olarak on katını aştığında oluşan kırılma noktasından sonra lineer bölge oluşmaya başlamaktadır. Metal elektrotun anodik reaksiyonunun yanında eş zamanlı olarak gerçekleşen katodik reaksiyonun her ikisinin de dengelenmesiyle korozyon potansiyeli oluşmaktadır. Sistem için belirlenen korozyon potansiyeline karşılık gelen değer korozyon akım yoğunluğu değeri olarak tespit edilmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olmaya başladığı bu bölgelere Tafel bölgesini ifade etmektedir. Bu doğrunun eğimi ise korozyon hızının tayin edilmesinde önemli bir parametre olan Tafel eğimini vermektedir [29, 28].



Şekil 2.2. Kuramsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı (ASTM, 2014) [23]

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşmaktadır [29]. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı denir. Korozyon akımının elektrotun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) metalin korozyon hızıyla doğru orantılıdır [24].

Korozyonu önlemenin çeşitli yöntemleri vardır. Malzeme ömrünü ve kalitesini artırmak, çalışma ortamının olumsuz şartlarının etkilerini azaltmak, bazı özelliklerini iyileştirmek amacıyla metalik ve metalik olmayan kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Nano kaplamalar son yıllarda kullanılan etkili bir koruma yöntemidir.

2.4. Rulman Çeliklerinde Kaplama Uygulamaları

Geleceğin ulaşım sistemleri için tasarlanan gelişmiş rulman bileşenleri (örneğin, bilyalı ve makaralı rulmanlar, dişliler, palanga düzeneği, kamlar ve iticiler) ve gelişmiş uçak motorlarının ciddi tribolojik koşullar altında çalışması gerekir. Yüksek çalışma sıcaklıkları, aşırı temas basınçları, zorlu yağlama ve çevresel şartlarda etkin yağlama metotları, yüksek performanslı rulman malzemeleri, daha iyi tribolojik tasarımların gerektirdiği korunma yöntemlerinden bazılarıdır. Ayrıca şiddetli deformasyon, korozyon, aşınma ve sürtünme nedeniyle rulman bozulması da mümkündür [30].

Yüzey kaplaması, etkileşen iki gövde arasındaki aşınmayı ve sürtünmeyi azaltarak, korozyon direncini artırarak mekanik bileşenlerin performansını ve dayanıklılığını arttırmak, çalışma ortamının olumsuz şartlarının etkilerini azaltmak, bazı özelliklerini iyileştirmek amacıyla metalik ve metalik olmayan kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Nano kaplamalar son yıllarda kullanılan etkili bir koruma yöntemidir. Özellikle titanyum nitrür (TiN) , mükemmel tribomekanik özelliklerinden dolayı makine elemanlarında, kesici aletlerde ve tıbbi implantlarda geniş uygulama alanına sahip tek bir metal nitrür sert seramik kaplamadır [9]. Araştırmacılar, tribolojik ve mekanik performansın değerlendirilmesi için yatak çeliği üzerine borür ve nitrür kaplamaların çökeldiğini bildirmiştir [9]. Kaplama işleminin endüstriyel uygulama alanları; optik amaçlı kaplamalar, elektrik-elektronik sanayinde kullanılan kaplamalar, tribolojik (aşınmaya karşı) dayanıklı kaplamalar, korozyondan korunma amacıyla yapılan kaplamalar, dekoratif amaçlı gerçekleştirilen kaplamalardır.

Endüstride bazı özel uygulamalar için imal edilen rulmanların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan seramik ve polimer benzeri özellikleri bir araya getiren ES kaplamalar, makara ve yuvarlanma yolu ara yüzeyinde mikro kaynama etkilerini ve adhezif aşınmayı önleyerek metal-metal temasını önemli ölçüde azaltır. Kaplamalarla elde edilen yüzeyler (ES200 ve ES300 serisi) bir ile üç µm kalınlığında, çok sert ve düşük sürtünmeli bir yüzey sağlayan nano-kompozit, metal karbür, ince film matris içermektedir. Kaplamalar; fiziksel buhar biriktirme işlemiyle taban malzemenin sertliğini etkilemeyecek sıcaklıklarda (160°C'nin altında) ve çeliğe kıyasla iki kata kadar daha sert ancak daha elastik bir yüzey elde edilmesi için kullanılmaktadır [31].

Endüstride rulmanların korozyon direncini artırmak amacıyla, galvanik koruma olarak sınıflandırılan, yuvarlanma yollarını ve diğer çalışma yüzeylerini koruyan tescilli çinko alaşımı elektrolitik kaplamasıyla su girişine bağlı rulman hasarına ve su bazlı korozyona karşı mücadele etmede kullanılmaktadır [31]. Krom kaplamalar, çelikleri ve çeşitli alaşımları kimyasal madde etkisine ve aşınma direncini artırmak ve dış etkenlerden korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroliz krom kaplamalar karbon çelikleri üzerinde korozyon direncinin geliştirilmesini sınırlar. Araştırmacılar bunu, üretim sürecinden kaynaklanan gözenekler veya mikro çatlaklar gibi mikro yapısal kusurlar için savunmuşlardır [32].

Filtreli Katodik Vakum Ark biriktirme-metal buharlaşma Vakum Ark dubleks tekniği (MEVVA-FCVA) kullanılarak havacılık ve uzay yatak çelikleri üzerine kaplanmış 50-200 nm aralığında nanokristal α -Cr'den krom kaplamanın korozyon koruması araştırılan bir çalışmada krom filmlerin farklı havacılık rulman çelikleri üzerindeki koruyucu etkinliği %98'in üzerinde olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal deney sonuçları, krom kaplamanın, %3,5 NaCl çözeltisinde deneysel yatak çeliklerinin korozyon direncini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Daha yüksek krom içeriğine sahip çelik üzerindeki krom kaplamanın, daha iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür [32].

Mikron altı kaplama kalınlıklarına sahip TiN kaplamaların hem hafif hem de ağır yükleme koşulları altında temel çelik alt tabakaların (rulman çeliğinin) yuvarlanma teması yorulma ömründe (RCF) belirgin iyileşmeler sağladığını göstermiştir. Kalın kaplamalar, yüksek yükler altında test edildiğinde katmanlara ayrılma ve ufalanma eğilimi gösterdiği ve rulman çeliklerinin yorulma ömrünü kısaltmıştır. Bununla birlikte, kalın kaplamaların düşük yük koşullarında yorulma ömürlerini arttırmada da etkili olduğu bulunmuştur [33]. Araştırmacılar, tribolojik ve mekanik performansın değerlendirilmesi için yatak çeliği üzerine borür ve nitrür kaplamaların biriktirildiğini de bildirmiştir [9].

2.5. Rulman Çeliklerine Uygulanan Yüzey Sertleştirme İşlemleri

Malzemelerin aşınma ve korozyon dayanımını artırmak için malzeme yüzeyini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yüzey sertleştirme ve kaplama yöntemleri malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesini, kaplama öncesi yüzeyin kaplamaya daha uygun hale getirilmesini, yapılan kaplamanın daha iyi yapışmasıyla malzeme ömrünün artırılmasını sağlamaktadır. Malzeme yüzeylerinin aşınma ve korozyon dayanımını artırmaya yönelik değişikliklerin yapıldığı en önemli yöntemlerden birisi de ısıtılma işlemidir [23]. Türbin kanadı, dişliler, miller, rulmanlar ve kam milleri gibi metal parçaların yüzeylerini sertleştirmek amacıyla fırında sertleştirme (elektrik veya gaz) , termokimyasal metotlar, elektriksel indüksiyon, alevle sertleştirme gibi yöntemler kullanılmaktadır [34].

Darbeli ve vuruntulu çalışma koşullarında çalışan çelikler için çekirdeğine kadar sertleşmemesi istenmektedir. Isıl işlemler; çeliklerin şekillendirilmesinde oluşan gerginlikleri gidermek, talaşlı imalat kabiliyetini kolaylaştırmak, dayanım kazandırarak darbelere direncini artırmak, kristal yapıyı iyileştirerek ısı ve korozyon direncini

yükseltmek, gibi amaçlarla uygulanmaktadır. Burç imalatında kullanılan 100Cr6 (52100) elik yüzeyinin indüksiyonla sertleştirildiği ve sertleştirilen yüzeylerin aşınma davranışının incelendiği bir çalışmada ısıl işlemin yüzeyde ince bir katmanın sertleştirilmesi ile çeliğin çalışma koşulları iyileştirilmiş ve aşınma dayanımı artmıştır [10].



3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Malzemelerin yüzeylerinde başlayarak artan aşınma ve korozyonu günümüz sanayiinde oldukça yüksek ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Malzemeye uygulanan yüzey işlemleri aşınma ve korozyonun olumsuz etkilerinin azaltılmasında ve daha uzun ömürlü yüzey özellikleri elde edilmesini sağlamaktadır [35]. Bir malzeme yüzeyine başka bir malzemenin çöktürülmesi esasına dayanan yüzey kaplama teknikleri kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre gaz, sıvı, ergimiş ya da yarı ergimiş fazlardan oluşmak üzere genel olarak gruplandırılabilir [36].

- Gaz halinde yapılan kaplamalar; kimyasal buhar biriktirme yöntemi, fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve plazma destekli diğer kaplamalar (PVD, CVD)
- Çözeltiden gerçekleştirilen kaplamalar; elektrokimyasal kaplama, kimyasal redüksiyon işlemleri, akımsız kaplamalar; soljel metodu
- Sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar; lazer, kaynak, termal sprey yöntemleri

Gaz fazında gerçekleştirilen yüzey kaplama tekniklerinden Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB-PVD) ve Kimyasal Buhar Biriktirmede (KBB-CVD) içerisinde kaplama malzemesini taşıyan buharın kinetik enerjisinden yararlanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu teknikler, kaplama malzemesinin yüzeye biriktirilmeden önce bir gaz ya da buhar fazından geçtiği işlemlerdir [23]. CVD kaplama türlerinde kaplama malzemesi kaynağı olarak gaz reaktifleri kullanılmaktayken PVD kaplama türlerinden en az bir tanesinde kaplama bölmesi içindeki katı haldeki hedef malzemeden buharlaştırılmakta veya başka şekilde atomize edilmektedir [37].

Kaplama işlemlerinde kaplamaların kullanım alanlarını belirleyen en önemli iki parametre, elde edilen kaplamanın kalınlığı ve biriktirme sıcaklığıdır. CVD işlemlerinin yüksek sıcaklığını düşürmek için yapılan araştırmalar sonucunda katı malzemelerin kaplanması, PVD tekniğiyle maliyetin azaltılarak daha düşük sıcaklıkta yapılabilmesi önemli gelişmelerdendir [37]. FBB kaplamalar vakum teknolojisinin gelişmesiyle endüstriyel olarak yüksek hız takım çeliklerine (HSS) metal, seramik, plastik ve kâğıt gibi vakum altındaki çalışma sıcaklıklarında kararlı olan neredeyse her malzemenin taban malzemeye kolaylıkla kaplanabildiği görülmüştür [23].

PVD yöntemiyle oluşturulan kaplamaların düşük sıcaklıkta biriktirilmesi ve taban malzemenin mekanik özelliklerinin korunuyor olması bu tekniğin en önemli avantajlarından [37].

Kaplama, ısı ile işlemle oluşturulan, makine endüstrisinde kullanılan çoğu çelik taban malzeme türü için gerekli olan düşük sıcaklıkta bırakılsa bile yapışması mükemmel olmalıdır. Böyle düşük bir işlem sıcaklığı gereksinimi, tipik olarak 180°C' de temperlenen yatak çelikleri (DIN 100Cr6) için özellikle önemlidir [38].

Üzerinde yoğun olarak çalışılan buhar fazı kaplamaları proses esnasında çevreye zararlı atık vermemekle birlikte deneysel sonuçların en iyi alındığı kaplama yöntemleridir. Ayrıca saf kaplama malzemelerinin kullanılmasıyla yüksek saflıkta kaplamaların elde edilmesine olanak sağlamaktadır [39]. Vakum atmosferinde plazma ortamı oluşturularak gerçekleştirilen ince film kaplama teknikleri üretim parametrelerinin kolay kontrol edilebilirliği ve kaplama tabakasının vakum altında oluşturulmasıyla nispeten kirliliklerin az olması gibi nedenlerle teknolojik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [4].

Kimya, tıp, tekstil, savunma, makine, havacılık ve uzay, mikro elektronik endüstri sanayinde kullanılan malzemeler çalıştıkları yere göre aşınma ve korozyona maruz kalmaktadırlar. Buhar fazı yöntemleri ile mekanik, tribolojik, sıcaklık dayanımı gibi özellikleri iyileştirilmiş, korozyon karşı direnç gerektiren uygulamalarda yüzey kaplamaları kontrollü olarak kolaylıkla elde edilmektedir [36]. Bu çalışma kapsamında ağırlıklı olarak FBB proseslerinden RF Magnetron Sıçratma tekniği anlatılacaktır.

3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri

Fiziksel Buhar Biriktirme tekniği, vakum altında bulundurulmuş malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) biriktirilmesi esasına dayanır. Fiziksel Buhar Biriktirmede kullanılan katı veya sıvı kaplama malzemesi kaynağından atom ya da molekül halinde buharlaştırılarak atomik düzeyde kaplanacak olan malzeme yüzeyine biriktirilmesi işlemidir. Kaplanacak malzeme yüzeyinden çeşitli güç kaynakları kullanılarak koparılan atom ya da moleküller yüksek vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında buhar aracıyla kaplanacak malzemenin üzerine biriktirilmektedir. [36].

Buharlaştırma yönteminde kaplama malzemeleri rezistans, radyasyon, akım, elektron ışını/demeti, lazer ışını gibi yöntemlerle ısıtılarak buhar fazına geçirilmektedir [23]. Buhar partiküllerinin kinetik enerjisinin morfoloji, yapışma ve kaplamaların mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir.

Çizelge 3.1. PVD metodunun temel uygulama alanları [39]

Uygulama Sahası	Örnek Uygulamalar
1. Tribolojik uygulamalar	Kesici takımlar, kalıplar, kayma veya dönme hareketi yapan ve yüksek aşınma direncinin gerekli olduğu makina parçaları.
2. Elektriksel uygulamalar	Yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süper iletkenler, güneş pilleri.
3. Optik uygulamalar	Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları.
4. Kimyasal uygulamalar	Gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları, korozyona karşı dirençli olması istenen parçalar.
5. Dekoratif uygulamalar	Takılar, gözlük çerçeveleri, saatler, oyuncaklar.

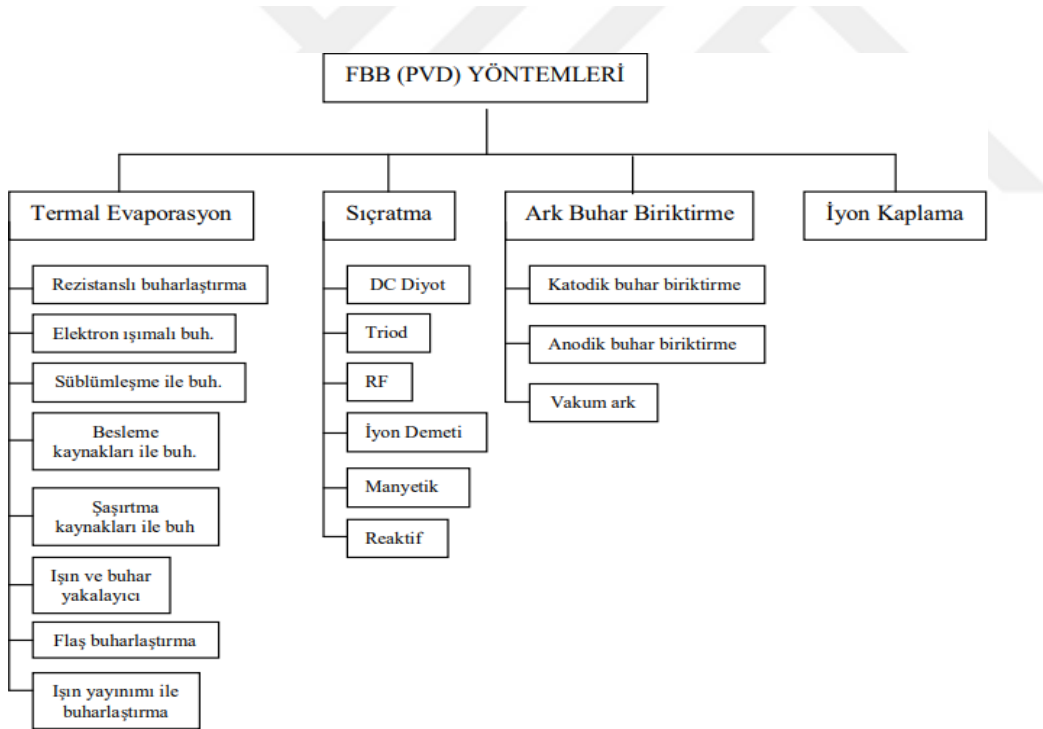
Partikül enerjileri genellikle eV (elektronvolt) birimi cinsinden ifade edilir. Bir eV, bir elektron birim yüküne sahip bir partikülün bir volt potansiyel farkına sahip bir yerden geçerken topladığı birim enerjidir [40].

PVD başlangıçta temel metalik kaplamaların biriktirilmesinde kullanılmasına rağmen, sıçratma biriktirme tekniğiyle genellikle seramik gibi yarı iletken malzeme ve alaşımlardan oluşan ince film kaplamalar oluşturabilmektedir. PVD yöntemleri ile elementel metallerle, azot veya metan gibi reaktif gazlardan biri ve bir metal kaynağının birlikte kullanılmasıyla oluşturulan yapılarla, alaşımlarla, bileşikler ve polimerik malzemelerle tek tabakalı, çoklu tabakalı ve kalın özelliklerde kaplamalar üretilebilmektedir [36, 41]. PVD metodlarının genel kullanım alanları Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Kaplama işleminin başarısı, kaplama öncesi yapılan zımparalama ve parlatma gibi yüzey işlemleriyle elde edilen pürüzsüz kaplama yüzeyiyle doğru orantılıdır. Daha pürüzsüz yüzeyler kaplamanın altlık malzemeye Daha güçlü yapışmasını sağlamaktadır [23, 39]. Kaplamanın vakum odasında biriktirilmesinden önce yüzey temizliği ve ön işlemin, kaplamanın yapışmasını ve dolayısıyla uygulama ömrünün arttırılmasında sürecin önemli bir parçası olduğunu göstermektedir [38]. Ayrıca malzeme yüzeyine uygulanan TiN işlemi

sonrasında eğer yüzey parlatılırsa korozyon direnci daha fazla arttırılır. Ancak bu parlatma esnasında yüzeyde oluşturulan tabakanın kaldırılmamasına dikkat edilmelidir. Eğer yüzeyde oluşturulan kaplama tabakası kaldırılırsa malzemenin korozyon direnci düşeceği bilinmektedir [42].

FBB yöntemlerinden neredeyse hepsinde taban malzeme yüzeyine biriktirilecek atomların elde edilmesi gerekmektedir. Kplama malzemesinin atomik olarak üretim işlemi ısı olarak kaplanacak malzemenin buharlaştırılması ya da katı haldeki malzemenin ağır atomlarla bombardıman edilerek sıçratılmasıyla yapılmaktadır [43]. Kplanacak malzemeler bu yollarla kinetik enerjinin transferi veya termal enerji girişi ile kaynaktan veya hedeften çıkarılarak taban malzemeye iletilirler [41]. Fiziksel buhar biriktirme gaz fazın elde edilış prensibine göre belli başlı üç tekniğı kapsamaktadır; buharlaştırma, sıçratma, iyon kaplamadır [35]. Şekil 3.1’de başlıca fiziksel buhar biriktirme prosesleri kısaca özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Başlıca fiziksel buhar biriktirme prosesleri [36]

3.1.1. Buharlaştırma yöntemi

Buharlaştırma; kplama malzemesi kaynağının termal buharlaştırılmasını içermektedir [41]. Buharlaştırma yöntemi ile yapılan PVD kplamalar için gerekli olan buhar fazı rezistanslı,

endüktif, elektron bombardımanlı ve katodik ark buharlaştırma yöntemleriyle elde edilir [35].

PVD yöntemleri içerisinde en eski ve kolay olan buharlaştırma yönteminde, vakum altında ısıtılarak veya elektron demeti ile kaplama malzemesi ısıtılmaktadır. Ergitilen ve enerjisi oldukça düşük olan (0,2-0,6 eV) buhar fazındaki kaplama malzemesi atomları taban malzeme üzerine çöktirmektedir. Elde edilen kaplamaların bu nedenle taban malzemeye yapışması zayıftır ve yoğunluğu düşüktür [44].

3.1.2. İyon kaplama yöntemi

İyon kaplama yönteminin diğer yöntemlerden en belirgin farkı kaplama malzemesi atomlarının iyon biçiminde, taban malzeme yüzeyine enerjik parçacık bombardımanının periyodik olarak çarpmasıyla oluşan bir prosestir. Kaplanacak malzemeye uygulanan potansiyel (BIAS voltajı) sayesinde kaplanacak malzeme atomlarının hızlandırılır ve ısıtılan taban malzemeyle kaplamanın yüzeye yapışması artmaktadır. İyon kaplama yöntemi kaplama bileşiminin kontrol edilebildiği ve iyon bombardımanı için bir plazma veya iyon tabancasından iyonların çıkarıldığı vakum ortamında uygulanabilen bir kaplama tekniğidir. PVD tekniklerinden iyon kaplama yönteminde en yüksek enerjili kaplama malzemesi iyonlarının kullanılması nedeniyle (70-80 eV) en hızlı ve en yoğun kaplama tabakalarının üretilebildiği yöntemdir [44, 45].

Biriktirme hızının sıçratma hızından fazla olmasıyla oluşabilen kaplamalarda kaplama işleminden yüzey kirliliklerini ve engelleyici tabakaları gidermek amacıyla sıçratma temizlemesi işlemi yapılmaktadır. Taban malzemesi yüzeyinin bir süre inert gaz iyonlarıyla bombardımana maruz bırakılarak iyon bombardımanından hemen sonra kaplama malzemesinin biriktirilmesine başlanır [39].

3.1.3. Sıçratma yöntemi

Kaplama teknolojileri arasında en temiz teknoloji olmakla beraber püskürtme eşi görülmeyen avantajlar kombinasyonu sağlamaktadır. Her şeyden önce püskürtme en ince ve en eşit kaplama olanağını sağlayarak ekonomik olarak etkili olan bir üretim yöntemidir. Düşük sıcaklıkta kuru bir uygulamadır, film ile alt katman arasında bozulamaz bir bağ oluşturur ve moleküler seviyede birbirine bağlar. Diğer kaplamalarla kıyaslandığında müthiş

birçok yönlülük sunar, soğuk ve sıcak transfer olduğundan metaller, seramikler ve ısıya hassas olan plastik malzemeler dahil her türlü alt katman üzerine iletken olan veya iletken olmayan malzemelerin kaplanması için kullanılabilir.

Sıçratma, katı haldeki kaplama malzemesinin yüzeyinden çıkartılan atomların 10-40 eV arasında değişen yüksek enerjileriyle taban malzeme yüzeyine fırlatılarak bombardıman edilmesiyle kaplama tabakasının oluşturulduğu bir tekniktir. Kaplama bileşiminin yüksek bir hassasiyetle kontrol edilebildiği sıçratma tekniğine göre parçacıkların momentum değişimi manyetik alanda sıçratma tekniğinde 100 eV'a kadar çıkabilmektedir. Kaplama malzemesinin kimyasal veya termal işlemlerden ziyade (momentum değişimi ile buhar fazına geçmesi nedeniyle daha geniş kaplama malzemelerinin kaplanabilmesine imkân sunmaktadır [39].

Buharlaştırma yönteminde sıçratma yöntemine göre daha düşük bir vakum altında gerçekleşmesine rağmen çekirdek oluşumu hemen hemen aynı olduğu bilinmektedir. Sıçratma işleminde kaplanacak malzeme atomlarının parça yüzeyine ulaştıklarındaki ortalama kinetik enerjileri buharlaştırma yöntemine göre oldukça fazladır [25].

Belli bir enerjiye sahip parçacıklar katı yüzeyine çarptıklarında çarpan parçacıkların enerjileri ile parçacıklardan hedef malzemeye momentum aktarımı gerçekleşir. Çarpan parçacıkların enerjileri nedeniyle hedef malzeme yüzeyinde bağlar kopmaktadır ve atomsal düzeyde kaymalar oluşur. Sıçratma olarak tanımlanan bu olay, hedef malzeme yüzeyinden kopan atomların gaz fazında çarpışmalarının mümkün olduğunca az olacağı vakum ortamında gerçekleştirilebilir [8].

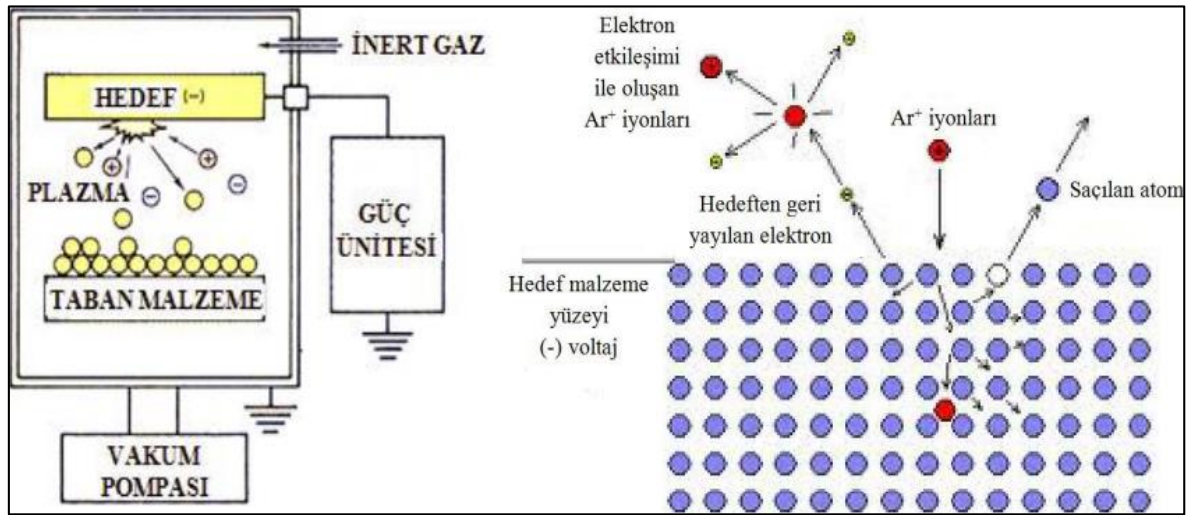
Vakum odasının basıncını düşürülmesiyle kaplanacak ortamı havadaki diğer gaz ve kirlere temizlemek ve parçacıkların daha yüksek enerjili çarpışmalar yaparak hedef malzemeden daha çok atomun sıçratılması gerçekleştirilmektedir [4].

Temel sıçratma işleminde, bir kaplanacak malzeme plakasından enerjik iyonlar üretilmesi işleminde hedefin önündeki bir plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonları tarafından bombardımana tutulur [4].

Bombardıman işlemi, hedef atomlarının sıçratılması ile kaplama plakasından çıkarılmasına ve ince bir tabaka şeklinde taban malzeme yüzeyine birikmesini sağlamaktadır. Sıçratma

işleminde ortamdaki diğer malzemelerle reaksiyona girmeyen inert gaz iyonlarından argon gazı iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama odasındaki plazmanın korunmasında iyon bombardımanının sonucunda hedef yüzeyin daha alt katmanındaki elektronların yayılımı gerçekleşmektedir [39, 41, 7].

Sıçratılmış atomların akışının kesilmesi amacıyla taban malzeme kaplama malzemesinin önüne yerleştirilmektedir. Sıçratılan parçacıkların momentum değişimi, yüzeyin sadece bir nm altında olduğu bilinmektedir [39]. Sıçratma sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2’te verilmiştir.



Şekil 3.2. Sıçratma prosesi şematik görüntüleri [36]

Kaplama işlemi soy gaz ortamında gerçekleştirilen sıçratma tekniğinin basıncı diğer yöntemlere göre daha yüksektir [4]. Sıçratma ile bileşikler dahil her türlü malzeme buharlaştırılabilir. Bu açıdan sıçratma yönteminin kullanım alanı geniştir. Bu yöntemin diğer bir avantajı da kaplama yüzeyini bozan droplet (sıvı kütlelerinin) oluşma olasılığının daha az olmasıdır [35]. Yöntemin temel avantajı alaşımların, bileşimlerini muhafaza ederek, buharlaştırılıp kaplanabilmesidir [46].

Sıçratma ile biriktirilmiş kaplamalar, genellikle kolonsal morfolojide oluşacaklardır. Biriktirme sırasında, eğer yüksek latis (lattice, kafes) deformasyon enerjisine sahip noktalar kaplama boyunca yaratılırsa, eş eksenli tanelere yeniden kristalleşme beklenebilir [40].

Bir kaplama/alt tabaka sisteminde, kaplama ile altlık arasındaki termal genleşme farkı gerilme oluşturur. Ar'ın PVD püskürtmeli filmlere dahil edilmesi, baskı gerilmeleri

oluşturur oysa PVD filmlerinde tetrahedral konumlardaki N'nin kafes içine geçiş olarak dahil edilmesi kafes genişlemesine neden olur. Düşük sıcaklık, yüksek hızlar, yüksek biaslar gibi dengesiz büyüme koşulları nitrojeni kafes pozisyonlarını işgal etmeye zorlayabilir, sonuç olarak kafes gerilimi artmaktadır.

Yüksek yoğunlukta tane sınırları ve dislokasyonlar gibi kusurlar, kaplamalarda iç gerilmeler oluşturur ve bu da kafeste genişlemelere neden olur [2]. Plazma destekli fiziksel buhar biriktirme teknikleri düşük sıcaklıkta biriktirme interdifüzyonları azaltan ortamlar yaratır. Kontrollü düşük enerjili iyon bombardımanı tane boyutunu ve mekanik stresi ve çökeltilerdeki sütunlu yapıları önlemeyi ayarlamayı mümkün kılmaktadır [2].

Sıçratma yöntemindeki elektrik tüketiminin buharlaştırmaya kıyasla daha yüksek maliyetli olması ve sınırlı kaplama kalınlığı yöntemin dezavantajları arasındadır. Fakat sıçratma yönteminde buharlaştırma yöntemiyle üretilen kaplamalara göre daha homojen kaplama kalınlıkları oluşturulmaktadır [23].

Sıçratma tipleri biriktirilecek atomların üretilmesi ve biriktirme mekanizmasının film oluşturma şekline göre farklılık gösterebilmektedir [43]. Kullanılan güç kaynağının cinsine göre sıçratma tipleri radyo frekansı (RF) ve doğru akım (DC) saçırma teknikleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Kaplanacak malzeme ve taban malzeme arasına uygulanan voltaj bir radyo frekans güç kaynağından elde edildiğinde RF sıçratma, elektrotlar arasına uygulanan voltaj bir doğru akım üreten güç kaynağı olduğunda DC sıçratma adını almaktadır. Ayrıca taban ve kaplanacak malzeme arasındaki pozitif iyon sayısını arttırmak amacıyla kaplama plakasının arka kısmına mıknatıs yerleştirilerek yapılan sıçratma işlemi magnetron sıçratma olarak adlandırılmaktadır [4]. Saçırma işlemi kullanılarak diyot, triyot, manyetik alanda sıçratma ve iyon demeti ile sıçratma şeklinde sınıflandırılmaktadır [4]. Yapılan deneysel çalışmalarda RF (radyo frekansı) magnetron sıçratma yöntemi kullanıldığı için bu konu daha detaylı incelenecektir.

Magnetron sıçratma (sputtering) yöntemi

Bugüne kadar birçok kaplama malzemesinin başarılı bir şekilde sıçratılarak kullanılmıştır. Sıçratma uzun yıllardır bilinen bir kaplama tekniğidir.

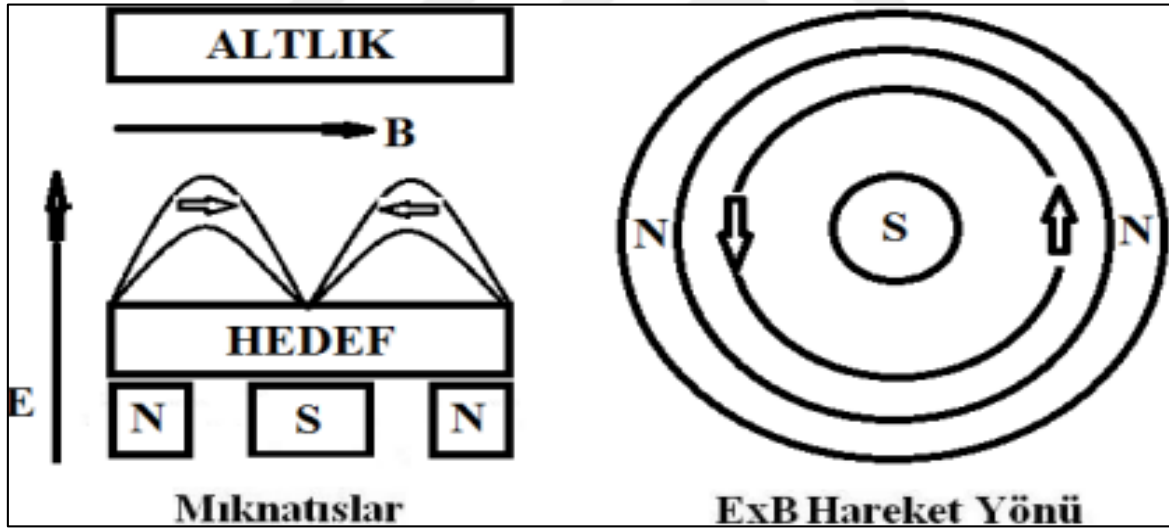
Sıçratma yöntemini sınırlayan faktörler arasında düşük biriktirme oranları, plazmanın düşük iyonizasyon verimi ve taban malzemesinde görülen yüksek seviyedeki ısınma gibi durumlar mevcuttur. Yöntemin dezavantajlarını minimize etmek için manyetik alanda sıçratma ve dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma (unbalanced magnetron sputtering) yöntemleri geliştirilmiştir [39]. Magnetron sıçratma ile yaygın olarak üretilen TiN kaplamalar homojen, çeşitli morfoloji ve kristalografik yapılarda, düşük kirlilik oranlarında ve biriktirme hızının kolaylıkla kontrol edilebilmesi gibi diğer yöntemlere göre özel avantajlara sahip olarak büyütülebilmektedir [7].

Birçok durumda, manyetik alanda sıçratma ile büyütülmüş filmler, diğer fiziksel buhar kaplama (PVD) işlemleri tarafından büyütülen filmlerden daha iyi performans gösterir ve diğer yüzey kaplama teknikleri ile üretilen daha kalın filmler ile aynı işlevselliği sunabilir. Manyetik alanda sıçratma; sert, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, düşük sürtünmeli kaplamalar, korozyona dayanıklı kaplamalar, dekoratif kaplamalar ve spesifik optik veya elektriksel özelliklere sahip kaplamalar dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında önemli bir etkiye sahiptir [41]. Sıçratma (sputtering) teknolojisinin son yıllardaki gelişmelerinin çoğu, manyetik alanda yapılmıştır. Bunu nedeni, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamaların, mikro elektronik, optik, türbin kanatları, manyetik ve optik diskler, kesici takımlar ve solar kontrol endüstrisi gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılabilmesidir [1].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde manyetik alanda kullanılan mıknatıs anlamına gelen magnetronlar kaplama plakası yüzeyine paralel şekilde konumlandırarak ikincil elektron hareketini kaplama plakasının çevresinde sınırlandırabilmektedirler. Magnetronların bir kutup kaplanacak malzemenin merkezinde ve diğer kutup kaplama plakasının dış kenarı etrafında manyetik alan halkası oluşturulacak şekilde düzenlenerek birbirine dik konumda elektrik ve manyetik alanların kaplama malzeme üzerinde oluşmasını sağlamaktadır [41]. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere plazmadaki elektron hareketi elektrik alana (E) ve manyetik alana (B) dik yönde gerçekleşen kapalı halka oluşturmaktadır. Manyetik alan çizgileri boyunca kaplama malzeme plakasının yüzeyinde aşınma oluşmaktadır. Elektronların mıknatıs ile yönlendirilmesiyle çarpışmaların kaplama plakası yüzeyine yakın yerlerde olması sağlanmış ve hedef malzeme atomları daha verimli şekilde kullanılmış olmaktadır [1].

Magnetronun iyonizasyon verimliliğinin artması elektronların hapsedilmesiyle iyonlaştırıcı bir elektron-atom çarpışmasının artmasıyla kaplama plakası üzerinde yoğun bir plazma oluşumu sonucunda elde edilmektedir. Bu durum kaplama plakasının iyon bombardımanının artmasına neden olmaktadır. Hedef malzemeden daha çok atomun sıçratılması ile taban malzeme üzerinde daha yüksek çökeltme oranları elde edilmektedir [41].

Manyetik sıçratmada oluşturulan elektronlar bir manyetik alan yardımı ile katot yüzeyine doğru yönlendirilerek elektron atom çarpışmasının yüzeye daha yakın yerlerde meydana gelmesi sonucu oluşan iyonizasyonun çalışma etkinliğini artırması sağlanır. Düşük biriktirme basıncı (10^{-5} - 10^{-3}) ve yüksek biriktirme hızları ($0,2$ - $2 \mu\text{mdak}^{-1}$) sağlanır [46]. Bir magnetron ilk olarak katot (elektron kaynağı, target, kaplama plakası) , ikinci olarak anot (elektron kolektörü, kaplanacak malzeme) , üçüncü olarak ise kombine bir elektrik ve manyetik alandan ($B \perp E$) meydana gelmektedir [39]. Şekil 3.3'te Dairesel düzenli manyetik alanda sıçratma tekniği ve hareket yönü şematik olarak gösterilmiştir.

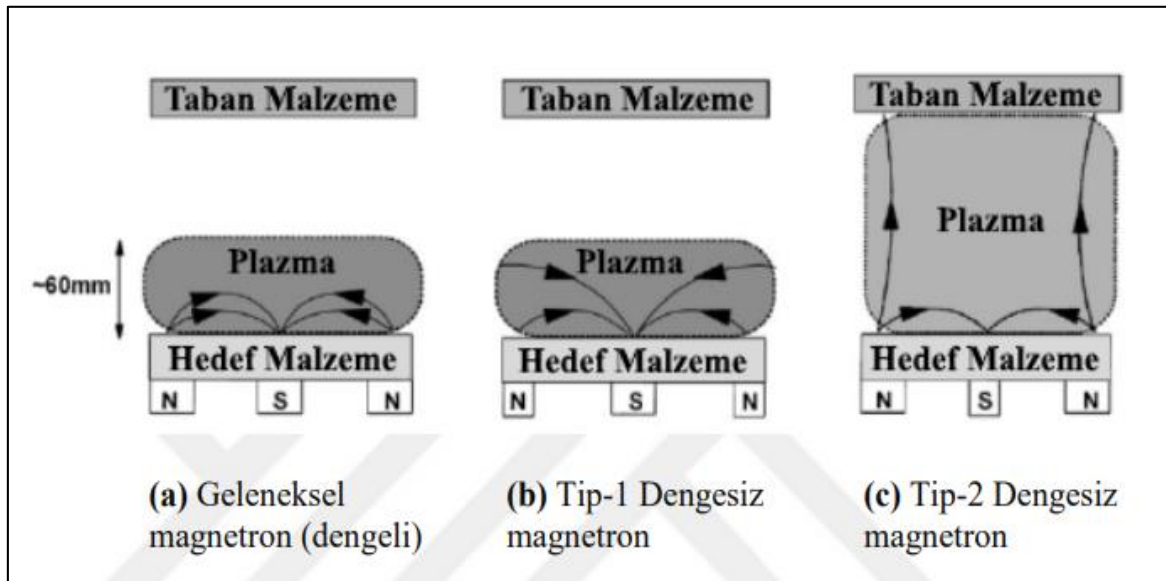


Şekil 3.3. Dairesel düzenli manyetik alanda sıçratma tekniği ve hareket yönü [36]

Magnetron sıçratma işleminde, kaplama plakasına yaklaşan elektron hareketini kısıtlamak amacıyla kaplama plakası yüzeyine paralel uygulanan magnetik alan elektron tuzakları oluşturulmaktadır. Magnetik alan kuvveti birkaç gauss civarında olması nedeniyle magnetik alan plazma elektronlarını etkilerken iyonları etkilemekte yetersizdir. Magnetik alan çizgisinde yakalanan elektronlar çoğunlukla argon gibi inert gaz atomlarıyla çarpışarak magnetik alandan kaplanacak taban malzemeye doğru ilerlemektedirler. Yüksek verimli iyonlaşma mekanizması nedeniyle düşük voltaj ve yüksek akım yoğunluğunda

çalıştırılabilmektedirler. Sonuçta hedef malzemeden yüksek malzeme koparma hızı elde edilmektedir [18].

Dengeli magnetron olarak adlandırılan düzlem magnetronlarda kaplama plakası yüzeyindeki manyetik akı mknatısın merkezindeki kutup tarafından kesilmektedir. Dengesiz magnetron sisteme ek bir manyetik alan uygulandığında dengenin bozulmasıyla üretilmiştir. Dengeli magnetron sistemlerinde yüksek enerjili elektronlar kaplama plakasına yüzeyine yakın bölgelerdeki birincil manyetik tuzaktan kaçabilmektedirler. Kaçan bu elektronlar anot yüzeyinde toplanırlar. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi dengesiz magnetron sistemlerinde sıçratma gazının iyonlaşmasının artması kaplama plakası yüzeyinde oluşan fazla manyetik alan çizgileriyle gerçekleşmektedir. Bu sayede kaplama plakasından kopan yüksek enerjili elektronlar hapsolunca bu bölgede daha çok çarpışabilirler. Böylece ikincil bir plazma taban yüzeyine yakın bir bölgede oluşmaktadır. Dengesiz magnetron sisteminde İyonize olan parçacık akışının daha fazla olması nedeniyle taban malzemeye ulaşan parçacık sayısı da daha fazladır [43].



Şekil 3.4. Magnetronlarda gözlemlenen plazma kapanmasının sistematik görünüşü [7]

Kullanılan güç kaynağının seçimi kaplanacak malzemenin cinsi ile değişmekle beraber yalıtkan yüzeylerde genellikle radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi kullanılırken DC yöntemde taban malzeme ile kaplama plakası arasına doğru akım uygulanarak metalik yüzeylerin bombardıman edilmesinde kullanılmaktadır [6]. Diğer yöntemlerle sıçratma uygulanamayan yalıtkan malzemelerin kaplanması mümkün olmaktadır. Bu yöntemde

uygulanan akım doğru akım ve radyo frekansdır (DC RF) . Bu sayede yalıtkan olan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturulur ve Ar^+ iyonlarının yüzeye çarpması sağlanır [47]. Elektronların titreşimi ile ulaşılan yüksek iyonizasyon derecesi ve plazmadan daha az elektron kaybı sayesinde, plazma destekli diğer kaplamalara göre daha yüksek vakumlarda çalışılabilir. Gerekli düzenlemelerin yapılması ile RF sıçratmasından miknatıs kullanılabilir [47].

Yalıtkan malzemeler üzerine Manyetik alan elde etmek potansiyel uygulanmadığından bu malzemelerde DC sıçratma işlemi işlemleri işe yaramamaktadır. Yalıtkan kaplamaların sıçratma tekniğiyle uygulanabilmesi ancak kaplanacak malzeme yüzeyine çok yüksek frekanslarda gerilim uygulanmasıyla malzeme yüzeyinden elektron koparabilmek için bir kapasite oluşturulabilmektedir. Kaplanacak malzeme yüzeyinden kopan elektronlarla inert gazların iyonize olmuş hali kaplama malzemesi üzerine çarpması bu sayede sağlanabilmektedir. Çift yönlü darbeli güç kaynakları kullanılarak da radyo frekansı haricinde yalıtkan özellikteki malzemelerin kaplanabilmesi sağlanmaktadır [48].

3.2. TiN İnce Filmlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

İnce filmlerin kalınlıkları genellikle bir μm 'dan daha küçük olan malzeme türüdür. Oluşan ince tabaka yeni malzemelerin ve araçların mekanik, elektriksel ve optik gibi özelliklerinin önemli derecede artırılmasını sağlamaktadır [49].

İnce ve kalın kaplamalar hemen hemen benzer şekillerde üretilseler de aralarındaki temel fark, ince kaplama teknolojisinde taban malzeme yüzeyine kaplanacak malzemenin atom ya da moleküllerin taşınmasını esas alırken, kalın kaplama yöntemlerinde kaplama malzemesi daha büyük partiküller halinde taban malzeme yüzeyine taşınmaktadır. Kalın kaplama oluşturma genellikle döndürerek kaplama, biriktirme, boyama ve plazma sprey gibi yöntemlerle gerçekleştirilse de kullanılan yöntemler, kaplamanın kalınlığı ile doğrudan ilişkilendirilmemelidir. Kalın kaplama yöntemleri ince kaplama yöntemlerine göre daha az maliyetlidir [43].

PVD kaplama yöntemleri arasında, TiN filmlerin püskürtme ile üretilmesi, düşük seviyede safsızlık ve biriktirme hızı ile kaplama tabakasının kalınlığının daha kolay kontrolü gibi önemli avantajlara sahiptir. Bu yöntem aynı zamanda, morfoloji ve kristal yapı gibi farklı

özelliklerde ince filmlerin üretilmesini de sağlar. TiN filmlerin mikro yapısının biriktirme parametrelerine çok duyarlı olduğu ve bu nedenle TiN katmanlarının kontrollü büyümesi, bileşimi ve kristalografik yöneliminin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceği bulunmuştur [14].

Literatürde, TiN, TiAlN, TiCN, CrN geliştirilen kaplama türlerini yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek kimyasal kararlılık ve tokluk, düşük çözünürlük, yüksek yük taşıma kapasitesi, düşük kesme kuvvetleri gibi özellikleri sağlayan yüzey kaplama malzemeleri olarak verilmektedir. Gelişen yüzey kaplama teknolojileriyle yüksek erime noktasına (2930°C) ve düşük yoğunluk ($5,22 \text{ g/cm}^3$) değerine sahip TiN'ün kaplanabilmesine imkân sunulmaktadır [1, 7].

Son 10 yıldır TiN kaplamaların tribolojisi üzerinde detaylı ve sistematik analizler yapılabilmiş, ilk kez CVD metodu ile üretilmiş ve günümüzde ise PVD metodu ile üretimi hız kazanmıştır [25]. PVD, CVD ve iyon demeti destekli kaplama gibi yöntemler TiN kaplamaların üretimine olanak sağlamaktadır [7].

Rulmanlı yataklarda meydana gelen yetersiz veya uygun olamayan yağlama sonucunda metal-metal sürtünmesi meydana gelmektedir. Söz konusu sürtünme nedeniyle rulman elemanlarının bazı yüzey bölgeleri yüksek sıcaklıklara kadar ısınabilir. Isınma ve soğuma sonucunda meydana gelen yapısal değişimler, rulman elemanları arasındaki sertlik dengesinin bozulmasına neden olurlar. Bunun sonucunda da yüzeyi sertleşen eleman, birlikte çalıştığı yüzeyi yumuşamış elemanı keserek aşındırabilir. Ayrıca ortamda bulunan veya çalışma sırasında oksitlenme ya da korozyon etkisiyle oluşan sert parçacıklar da elemanların yüzeylerinin aşınmalarını hızlandırırlar [19].

AISI 52100 yatak çeliği, sürtünmesiz yataklar, krank mili ve eksantrik milleri gibi farklı dönen elemanlarda birçok uygulamaya sahiptir [9]. Yatak çeliklerinde temas genelde yüzeyde olduğundan ve yorulma ve aşınma hasarları yüzeyde başladığından dolayı yatak çeliklerinin yüzey özelliklerinin bu hasar oluşumlarını engelleyici nitelikte olması önem arz etmektedir [50]. Özellikle sert TiN ve TiC kaplamalar ve son zamanlarda elmas benzeri karbon filmler hem yuvarlanma hem de kayar temas uygulamaları için yatak sistemleri üreten üreticilerin büyük ilgisini çekmiştir [30].

Aşırı koşullar altında çalışan bilyalı rulmanların hazırlanması ve test edilmesi hakkında hazırlanan bir raporda, halkalar ve toplar kimyasal buhar biriktirme işlemi kullanılarak TiC, TiN veya Ti (C, N) gibi sert malzemeler ile kaplanmıştır. Rulman elemanları, nükleer reaktörler için bilyalı rulmanlarda, yani 300°C'de helyum atmosferinde ve 10-9 torr vakumda uzay uygulamalarında başarı ile kullanılmıştır [51]. Alt tabaka malzemeleri olarak çeşitli tiplerde sinterlenmiş karbürler % 1 karbon ve %1,5 krom içeren bilyalı rulman çeliği DIN 100Cr6, %1 karbon ve %17 krom içeren makaralı rulmanlar için kullanılan ve korozyona dayanıklı sertleştirilebilir AISI 440C çelik kullanılmıştır.

TiN kaplamalar üstün kimyasal kararlılığı nedeniyle havacılık ve uzay mühendisliği ve kimya endüstrisinde, imalat endüstrisinde oksidasyon mukavemeti, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik gibi taleplerin, tıp ve ilaç sektöründe biyolojik uyumluluğu nedeniyle protezlerde ve implantlarda ve kimyasal kararlılığıyla hemen hemen her alanda sıklıkla TiN kaplamalar kullanılmaktadır. Talaşlı imalatla genellikle kimyasal kararlılığının yüksek olması nedeniyle kimyasal reaksiyona girmez ve iş parçasına yapışmıyor olmasıyla parçanın çalışma yüzeyi daha aktif kalmaktadır. TiN kaplamalar yüksek sertliği ve düşük ısıl geçirgenliği sayesinde iş parçasının ısınarak yumuşamasını engellemektedir [1, 12].

Çeliklerin aşınma ve korozyon dirençlerini arttırmak amacıyla sıkça başvurulanan TiN, seramik kaplamalardan en yaygın olarak kullanılanıdır. Sağladığı bu özelliklerden ötürü özellikle kesici takım uçlarının ve basınçlı döküm kalıplarının kaplanması kullanım alanı bulmuştur. PVD yöntemiyle TiN kaplanmış takımların iyi korozyon direnci nedeniyle, frezeleme performansının iyi olduğu bilinmektedir [37].

PVD yöntemi ile üretilmiş kaplamalarda fiziksel ve kimyasal olarak sertlik, aşınma direnci, korozyon direnci vb. özellikler kaplama mikroyapısına güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Taban malzeme sıcaklığı, kaplama basıncı, taban malzeme bias voltajı ve taban malzeme iyon-atom oranı gibi parametrelerle de kaplama mikroyapısı önemli ölçüde değişmektedir [7]. Kaplama işlemi sırasında oluşan mikro kusurlar (kaplamadaki gözenekler ve çatlaklar), kaplamanın korozyon direnci ve ömrü üzerinde doğrudan etkiye sahiptir [12]. Altlık yüzey pürüzlülüğünün yanı sıra kaplamaların kalınlığı da TiN kaplamaların tribo-mekanik performansını etkileyebilecek ek önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir [9]. Kaplanmış olan numune yüzeylerinde daha az hasar söz konusudur [52].

PVD yöntemlerinden biri olan magnetron sıçratma yöntemiyle TiN kaplamaların farklı kalınlıklarda ve farklı geometrili parçalara uygulanması daha önce pek çok araştırmacı tarafından araştırılmıştır [7]. Fiziksel Buhar Biriktirme metotlarından manyetik alanda sıçratma kaplama tekniği ile TiN, TiAlN, TiCN kaplanmış ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının aşınma ve korozyon davranışı incelenmiştir. Deney numunelerinde hem korozyon hızı hem de korozyon potansiyelleri bakımından yapılan kıyaslamada korozyon direnci en iyi olan malzeme TiN malzemesidir. Yapılan korozyon testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri ve tafel analizlerine göre korozyon direnci bakımından sıralama büyükten küçüğe doğru TiN, TiAlN, TiCN, Ti6Al4V şeklindedir. Genel olarak kaplamalı numunelerin korozyon direnci kaplamasız Ti6Al4V alaşımına göre daha yüksek çıktığı görülmüştür [25].

Katodik ark PVD yöntemiyle ince seramik esaslı TiN ve CrN kaplamaların alümina plakalara kaplanarak oksitlenme davranışının incelendiği bir çalışmada TiN kaplamalar 450°C sıcaklıkta 30 dakikada çoğunlukla nitrür yapısında olduğu ve çok düşük miktarda oksit pikleri olduğu görülmüştür. Deneylerin atmosferik şartlarda yürütüldüğü ve soğutma işleminin de kompresörden temin edilen hava ile yapılmıştır. TiN kaplamaların oksitlenme deneyleri sırasıyla 450°C, 500°C, 550°C sıcaklıklarında ve 30, 45, 60 dakika zaman değerlerinde yatay tüp fırında gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin oksitlenmesinden sonra XRD analizleri yapılmıştır. Ti-N esaslı kaplamalar 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında TiN yapısı sırasıyla Ti₂N, Ti₂O, Ti₂O₃ ve TiO₂ bileşiklerine değişmektedir. Belirli sıcaklıkta sürenin artması da bu değişikliği meydana getirmektedir. TiN esaslı kaplamalar 550°C'de çoğunlukla oksitlenmektedir [35].

Q235 çelik yüzeyindeki kaplamayı hazırlamak için plazma püskürtme teknolojisi ile kaplama malzemesi olarak Al₂O₃-3%TiO₂ tozları kullanılmıştır. Bir çalışmada vakum ısıtma işleminin yüzey sertliğini ve korozyon direncini artırdığı görülmüştür. Vakumlu ısıtma işlemi, alt tabaka ile kaplama arasındaki arayüzü güçlendirebilir ve arayüz daha yakından bağlanır. Vakumlu ısıtma işleminin kaplama performansı üzerindeki etkisi, esas olarak Al₂O₃ ve TiO₂'nin kaplamada karşılıklı birleşmesinden ve kaplamadaki fazın parçalanmasıdır. Isıl işlem görmemiş kaplama ile karşılaştırıldığında, vakumla ısıtma işlemi görmüş kaplamada sıvılaştırılmamış partikül, yüzey gözenekleri ve çatlak sayısı biraz daha düşük olduğu görülmüştür [53].

Zhang, Q235 yüzeyinde 200–600 °C 'de 2 saat ısıtılma işleminin TiN_x/TiO₂ kaplamaların korozyon direnci üzerindeki etkisini incelenmiştir. Diğer ısıtma sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında, kısa süreli ısıtılma işlemi 300 °C 'de korozyon direncini iyileştirmede en önemli etkiye sahip olduğu raporlanmıştır [53].

AISI 52100 yatak çeliği üzerinde düşük sıcaklıklı (150°C'den düşük) PVD TiN kaplamaları gösteren neredeyse hiçbir literatür bulunmadığı belirtilen bir çalışmada, TiN kaplamaların AISI 52100 yatak çeliği üzerine mekanik özelliklerine zarar vermeden uygulanabilme olasılığını araştırmak için, 130°C biriktirme sıcaklığında düşük sıcaklıklı katodik ark PVD sistemi ile TiN kaplamalar uygulanarak (TiN) kaplamaların tribolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. AISI 52100 çeliği genellikle 150°C–260°C sıcaklık aralığında tavllanır, bu da mekanik özelliklerinden ödün verdiği açıklanmıştır. Alt tabaka yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığının düşük sıcaklıklı TiN kaplı AISI 52100 yatak çeliğinin tribo-mekanik performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir [9].

Kaplama kalınlığının artmasıyla TiN kaplamanın yapışmasının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca TiN kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığı arttıkça arttığı gözlemlenebilir. Artan kaplama kalınlığı ile yüzey pürüzlülüğünün benzer bir eğilimi daha önce literatürde rapor edilmiştir [9]. Reaktif magnetron püskürtme ile üretilmiş Ni_{1-x}Ti_xN ince filmlerin yapısı ve özellikleri ile ilgili gösterilen AFM görüntülerinde tane yönelimlerinden, sıçratma yöntemlerinde genel olarak tespit edilen büyümenin taban malzeme yüzeyine dikey olarak meydana geldiği açıklanmıştır [54].

Tavllanmış TiCN/TiN/Ti filmin mikro yapısı, element dağılımı, korozyon davranışı ve aşınma direnci, magnezyum alaşımının biyolojik bozunması gibi magnezyum alaşımlarının uygulanmasıyla ilgili olarak sistematik olarak araştırılan bir çalışmada magnezyum alaşımlarından AZ31 üzerine TiCN/TiN/Ti çok katmanlı kaplamalar, bir titanyum hedefi püskürtmek için DC ve RF' nin dengesiz magnetron püskürtmesinin uygulanmasıyla biriktirmeden sonra çok katmanlı filmler üzerinde sırasıyla 250 °C, 300 °C ve 350 °C'de 60 dakika süreyle vakumlu tavlama yapılmıştır. Vakumlu tavlama, tane büyümesini ve yapının düzelmesini sağlar ve kusurların ve ara boşlukların hacmini azaltır, bu da tavllanmış filmlerin artık geriliminde etkili bir azalmaya ve kaplamaların daha kompakt yapıda olmasına yol açtığı rapor edilmiştir. Polarizasyon eğrileri ve EIS, tavllanmış filmin korozyon direncinin iyileştirildiğini göstermiştir. Vakum tavlama, filmlerde artık gerilimi azaltmak ve korozyon

direncini artırmak için etkili bir teknoloji olup, çalışmada bu TiCN/TiN/Ti kaplama için en iyi tavlama sıcaklığı 300 °C olarak bulunmuştur [8].

TiN' nin ark buharlaşması en düşük üretim maliyetine sahip en basit sistem olmasına rağmen, filmdeki çok sayıda gömülü mikro damlacıklar korozyon direncini zayıflatmakta ve püskürtmeli kaplamaya kıyasla daha pürüzlü bir yüzey vermektedir. Bu da işleme aletlerinin ve şekillendirilmiş kalıpların hassasiyetini azaltmaktadır [13].

Biriktirme sonrası tavlama işleminin katodik ark buharlaşma fiziksel buhar biriktirme (CAE-PVD) kullanılarak 200 derece sıcaklık altında AISI 304 paslanmaz çelik alt tabaka üzerinde biriktirilen TiN kaplamanın elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisine yönelik bir çalışmada kaplanan numuneler bir hava fırınına yerleştirildi ve sıcaklık 400°C'ye ulaşana kadar 10°C/dk artırımlı olarak bir saat tavlama işlemi yapılmıştır, ardından fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. TiN'nin (111) tercih edilen yönü XRD desenleriyle doğrulandı ve tavlama işleminden sonra kaplamanın kristallliği arttırdığı gözlemlenmiştir. Araştırma bulgularına göre TiN kaplamanın korozyon performansı, biriktirme sonrası tavlama yapılarak iyileştirilebildiğini göstermektedir [55].

Tavlama işlemi Ringer's çözeltisindeki TiN kaplamanın elektrokimyasal performansını iyileştirir ve kaplama bütünlüğünden ödün vermeden mikro gerilimi azaltılabilir. Elektrokimyasal testler tavllanmış numunelerin kaplama öncesinden %9'luk bir artışla daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu ve daha fazla koruyucu özelliğe sahip olduğunu esas olarak gözeneklilikteki azalmadan, aktif anodik alanı azaltan tane boyutundaki artıştan kaynaklandığını göstermektedir [55]. Malzeme yüzeylerinin kaplanmasıyla korozyon direncini iyileştirmesiyle ilgili yapılan bir çalışmada Potansiyodinamik test sonucunda TiC ve TiN ile kaplanan numunelerin çıplak M-50 çeliğine göre korozyona karşı daha yüksek direnç gösterdiğini açıklamaktadır [56].

TiN ince filmler üzerinde yapı, absorpsiyon katsayısı ve elektriksel özdirenç çalışmaları sunulan bir çalışmada film 240 nm kalınlığında Si (100) taban malzeme üzerinde DC reaktif püskürtme ile ortalama ~8 nm/dak birikme hızında büyütüldü. Biriktirmeden sonra numuneler azot ortamında vakum fırınında ve sırasıyla 600 °C'de bir saat ve 700 °C'de 2 saat tavlama yapılmıştır. Tavlama sıcaklığı için 600 ve 700 °C'de filmdeki kafes sabitinde ve mikro gerilimde bir azalma ve tane boyutunda bir artış kaydedildi [14]. 600 ve 700 °C'de

tavlama sonra kristalografik kübik yapı korunur, TiN'e ait 111 ve 200 pik daha büyük açılara kaydırılır, bu da yüksek sıcaklığın kafes parametresini azalttığı anlamına gelir. Ayrıca zirvelerin yoğunluğundan 111 hattının 200 hattından daha yoğun olduğu görülmektedir. Piklerin kaymasının yanı sıra, gerilmelerin azalması ve tavlama sırasındaki kusurların azalmasının bir sonucu olarak pik genişliğinde azalma gözlemlenmiştir. 600 °C'de tavlanan TiN film için tane boyutunun 19 nm olduğu, Tavlama sırasında meydana gelen alt tanelerin büyümesi ve tane sınırı yer değiştirmesi sonucu olarak 700 °C'de tavlanan filmde ise 22 nm'ye yükseldiği tespit edilmiştir [14].

Yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme (HiPIMS) tekniği, yüksek güç yoğunluklu darbelerle magnetron püskürtme kavramına dayanmaktadır. Yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme (HiPIMS) kullanılarak kaplanmış TiN kaplamanın mekanik özellikleri ve aşınma davranışı üzerindeki termal oksidasyon etkilerine odaklanılan bir araştırmada, AISI M35 yüksek hız çeliği (HSS) numunelerinin tümü HRC 65.8'e göre su vermeyle sertleştirilmiştir. TiN katmanları HiPIMS ve doğru akım magnetron püskürtme (DCMS) kullanılarak AISI M35 yüksek hız çeliği (HSS) altlık üzerine biriktirilmiştir. HiPIMS-TiN'in farklı test sıcaklıklarında sırasıyla 150, 300, 450 ve 600 °C'de tavlansak aşınma davranışlarının karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir [13].

Geleneksel magnetron püskürtme ile karşılaştırıldığında, HiPIMS tarafından biriktirilen filmler aynı pürüzsüz yüzeyi sergiler ancak daha yüksek mekanik performansa ve kimyasal korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Kolon sınırları ve gözenekler gibi daha az kusurlu daha yoğun film yapısı, aşındırıcı maddelerin difüzyonunu baskılayabilir ve HiPIMS-TiN kaplamanın daha iyi korozyon ve oksidasyon direnci ile sonuçlanabilir. HiPIMS kullanılarak biriktirilen TiN kaplamaların DCMS kullananlara göre daha güçlü sertlik, daha yüksek yapışma mukavemeti ve daha yüksek sıcaklık toleransı sergilediğine dair kanıt sağlar. HiPIMS-TiN yüzeyi 450 °C'nin üzerinde kaçınılmaz olarak oksitlenmesine rağmen, 450 °C'de oksitlenmiş yüzey tabakasının altındaki TiN kaplamanın mekanik özelliklerini korumaktadır. Sıcaklık 600 °C'ye yükseltildiğinde, TiN tabakası tamamen oksitlenir ve kolayca çatlamıştır [13]. Sert kaplama birikimlerinde kaplama kusurları kaçınılmazdır. Biriktirme sonrası işlemler kusuru kesintiye uğratmak ve aşındırıcı ortam için erişim yolunu engellemek amacıyla yürütülmektedir [2].

3.3. TiN İnce Film Kaplamalara Tavlamanın Etkisi

Taban malzemesi sertliği; kaplama yapışması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Eğer taban malzemesi yumuşaksa, sıçratılan atomlar yüzeyden daha ilerilere nüfuz edebilir ve aşırı derecede yapışmış bir kaplama elde edilmesini sağlarlar. Eğer taban malzeme çok sertse, kaplamanın ısıtılma işlemi döngüsüne dayanabilmesi şartıyla, taban malzemesinin tavlama şartta kaplanması ve daha sonra da ısıtılma işlemi görmesi halinde kaplama yapışması artırılabilir. Ayrıca sonradan yapılan bir ısıtılma işlemi de normalde daha güçlü bir bağ sağlayan ara yüzeydeki difüzyonu geliştirebilir. Son olarak, bir kayma teması sırasında, eğer kaplamalar kalınsa aşınma ömürleri yükseltilebilir. Fakat eğer sıçratma ile birleştirilmiş kaplamalar çok kalınsa (birkaç mikrometreden fazla) parçalanırlar [40].

Isıl işlemin doku, tane boyutu ve kristallik üzerindeki etkisini Huang ve diğerleri tarafından nanokristalin TiN filmlerinde tane boyutu ve kristalografik oryantasyon üzerinde tavlamanın büyük bir etkisi olduğunu buldular. Bu, yapısal evrimin, filmlerde atom yeniden düzenleme difüzyonunu kolaylaştıran termal enerji tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır [14].

Çalışmalar, seramik kaplamaların performansının ısıtılma işlemi önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermiştir. Isıl işlem ayrıca kaplamaların korozyon direncini ve mekanik özellikleri doğrudan etkileyen tane büyümesine neden olabilir. Isıl işlemi sırasında, oksidasyonun neden olduğu yüzeydeki gözenek ve çatlak sayısındaki azalma olduğu görülmüştür [57]. Zhao'nun araştırması, 800 °C ısıtılma işlemi TiN kaplamaların korozyon direncini önemli ölçüde iyileştirdiğine dikkat çekmiştir [53].

3.3.1. Mikroyapıya etkisi

Kaplamalardaki kusurlar, oluşum mekanizmasına göre kafes kusurları ve büyüme kusurları olarak sınıflandırılabilir. Kafes kusurları, kafes konumlarındaki eksik atomlardan veya kümelerden kaynaklanan boşluklar ve kafes dislokasyonlarıdır. Tipik bir kafes kusuru olarak, boşluklar, serbest bir yüzeye bağlanmayan kapalı iç gözeneklerdir. Boşlukların toplanması, tane ve kolon sınırları boyunca mikro boşluklara neden olur ve biriktirme boyunca ilerler. Ara yüzey boşluklarında oluşan süreksiz arayüzler; hızlı difüzyon, tane sınırlarında kılcal boşluklara neden olur; tavlama sırasında taneler ve tane sınırı arasındaki

üçlü noktalarda da boşluklar oluşur. Ayrıca, arayüzey boşlukları, kaplama ve altlık arasındaki temas direncinin artmasına ve arayüz boyunca termal iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır [2].

AFM analiz ile Kristal yüzeylerinin pürüzlülüğü kolaylıkla tespit edilmektedir. Ayrıca yüzey üzerinde oluşmuş moleküler yapının varlığı, kaplanmış tanelerin büyüklükleri, şekli ve birbiri ile etkileşimleri hakkında AFM görüntüleriyle saptanabilmektedir [58]. Yüzey kaplama yüzey pürüzlerinin temas ettiği bölgelerde aşınma ve korozyon oluşumunun daha kolay olmasından dolayı, malzemelerin dirençlerini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Olumsuz koşullarla ilk temas bölgesinin malzeme yüzeyindeki pürüzlerde adhezyon kuvvetlerinin artmasında rolü oldukça fazladır [20]. Kullanılan kaplamalarda tabana ulaşan gözenekler yoğun olarak bulunmakta ve bu da malzemenin korozyon direncini azaltmaktadır [59]. Kimyasal korozyon saldırısı sonucunda kaplamanın pul pul dökülmesinden kaynaklanabilecek korozyon çukuru oluşumu açıkça görülebilmektedir [60].

Tavlamadan sonra korozyon direncinin iyileştirilmesi şu şekilde tarif edilebilir: tavlamadan önce, TiCN filmleri NaCl çözeltisine tabi tutulduğunda, klorür iyonları filme bazı küçük kusurlardan ve sütunlu kristal yapıdan nüfuz ettiğinde, maruz kalan alan anodik çözünme yaşayacak, aşındırıcı bileşikler genellikle film ve taban malzeme arasındaki arayüz boyunca yanal olarak uzayacak olan oluşturulur. Tavlamadan sonra, atomların yeniden düzenlenmesi ve kusurların ve ara boşlukların azalması nedeniyle filmler daha yoğun hale gelir. Küçük kusurlara ve ince sütunlu kristal yapıya sahip tavlama kaplamaları, klorür iyonlarının filmlere ve AZ31'e difüzyonunu/sızmasını etkili bir şekilde önleyebilir, bu da biriktirilmiş film ve alt tabakanın korozyon direncini artırır [8].

Literatürde, vakumlu ısıtılmanın Al_2O_3 -3wt. %TiO₂ kaplama morfolojisinde, element difüzyon davranışı, kaplama sertliği ve korozyon direnci üzerindeki etkisini ele alınmıştır. Vakumla ısıtılma işlemi görmüş kaplamanın ısıtılma işlemi görmüş kaplama yüzeyinde gözenekler, çatlaklar ve sıvılaştırılmamış parçacıklar gözlemlendi ve bir taramalı elektron mikroskobu kullanılarak püskürtülmüş kaplama ile karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçları atmosferik ısıtılma işlemiyle karşılaştırıldığında, vakumlu ısıtılmanın kaplama yüzeyinde çatlaklar ve sıvılaştırılmamış parçacıklar, gözenekler üzerinde daha az etkisi olduğunu göstermiştir. Ancak Vakum ısıtılma işlemi ile yeni oksit oluşumu olmadığında, kaplamanın enine kesitindeki gözenekler ve çatlaklar önemli ölçüde iyileştirildi. Kaplamanın yüzey sertliği ve korozyon

direnci, belirgin şekilde iyileştirildi [53]. Vakum tavlama, filmlerin yapısı ve özellikleri hakkında aşağıdakileri verir: Tavlama sıcaklığının artmasıyla tane büyür ve pürüzlülük artar, yapı polikristalden tek kristale değişir ve her elemanın dağılımı daha düzgün hale gelmektedir [8].

TiN kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışı üzerine ısıtılma işlemin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada TiN kaplamalar, reaktif plazma püskürtme ile hazırlanmış ve kalınlıkları yaklaşık 300 μm ölçülmüştür. TiN kaplamaların ısıtılma işlemi atmosferde elektrik rezistans fırınında gerçekleştirilmiştir. Numuneler fırında, 6 saat boyunca 800 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak, ardından ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Kaplamaların gözenekliliğinin ısıtılma işleminden sonra azalmasının nedeni, ısıtılma işlemi sırasında TiN'in O_2 ile reaksiyona girerek TiO_2 ve Ti_3O oluşturmaları ve daha yoğun mikroyapıya yol açan hacim genişlemesinin gerçekleşmesidir. Kaplamaların korozyon direnci bu nedenle arttırılmıştır [12].

3.3.2. Mekanik özelliklere etkisi

150 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ ve 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de Tavllanmış farklı tekniklerle kaplanmış TiN kaplamaların mekanik ve aşınma davranışlarının karşılaştırılmasının yapıldığı bir çalışmada doğru akımla magnetron püskürtme (DCMS) TiN kaplamanın mikrosertliği oda sıcaklığına göre kıyaslandığında 300 $^{\circ}\text{C}$ tavlama sonrasında 942'den 1277 HV'ye önemli ölçüde arttı. Bunun nedeni yeniden kristalleşme, daha fazla faz dönüşümü veya oksit oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [13].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ana malzeme olarak; 100Cr6 çelik malzeme (AISI 52100) kullanılmıştır. Makaralı ve bilyalı rulman imalatında yaygın olarak kullanılan 100Cr6 malzemelerde yüzeylerin maruz kaldığı aşınma ve korozyon gibi tahrip edici koşullara karşı çelik numunelere farklı nano kalınlıklarda TiN kaplanarak farklı sıcaklıklarda vakum ortamında tavlansmıştır. TiN kaplama ile tavlamanın elektrokimyasal korozyon direnci üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.1. Deneyisel Çalışmaların Uygulanması

Ana malzeme olarak hazırlanan numunelerin yüzeyleri temizleme işlemlerine müteakiben ve RF magnetron sıçratma (sputtering) metodu ile iki farklı 200 nm ve 250 nm olarak iki farklı kalınlıkta TiN kaplanmıştır. Numuneler vakumlu difüzyon fırınında, argon ortamında 200°C, 300°C, 400°C sıcaklıklarda ve bir saat tavlansmıştır. Kaplanan numunelerin X Işını Kırınım ölçer (XRD) ile mikroyapı analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey ve kesit morfoloji incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TiN nano kaplamaların yüzey kimyasal bileşimleri SEM-EDS analizi ile belirlenmiştir.

Kaplama kalınlıklarını ölçebilmek için numuneler hassas kesme cihazı Metkon Microcut 151 ile kesilip sıcak bakalit kalıba alınarak yüzey parlatma işlemleri yapılmış ve nano kaplama kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ölçülmüştür. Numunelere uygulanan TiN nano kaplama ve uygulanan tavlama işleminin korozyon direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi için elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. TiN kaplamaların korozyon direnci, korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle belirlenerek her numunenin korozyon testi sonunda tafel eğrileri çizilmiştir.

4.2. Numune Temini ve Hazırlama Aşamaları

Yüzey morfolojisinin homojen olması üretilen kaplamaların yeniden ve çok katlı olarak da biriktirilebilmesi için oldukça önem arz etmektedir. Dolayısı ile kaplama altı ana malzeme yüzeylerinin pürüzlerinin azaltılması amacı esasında homojen bir kaplama yüzeyi elde

edilmesi ve biriken atomların istenilen düzeyde büyüme ve çekirdeklenme şartlarının oluşturulması sebebiyledir [43]. Taban malzemesi (ana malzeme) olarak rulman imalatında yaygın olarak kullanılan rulman çeliği kullanılmıştır. AISI 52100(DIN 100Cr6) çeliği 3x5x35 mm dikdörtgen prizma şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan AISI 52100 (100Cr6) rulman çeliğinin kimyasal bileşimi (%) Çizelge 4. 1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. AISI 52100 (100Cr6) rulman çeliğinin kimyasal bileşimi

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Fe
%	0,973	0,27	0,33	0,016	0,001	1,41	0,02	0,025	Kalan

İnce film kaplamalar yapabilmek için AISI 52100 çelik taban malzemeler, 13 mm çapında 1000mm uzunluğundaki çubuk malzemedan kesilerek yukarıda belirtilen ölçülere CNC dik işleme tezgahında işlenerek belirtilen ölçülere getirilmiştir. Ayrıca taban malzemelerin numunelerin yüzeyleri taşlanmıştır.

Numunelerin kaplama öncesi yüzeyinin parlatılması işlemi Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı’nda yapılmıştır. OPAL 460 kalıp oluşturma cihazı yüksek sıcaklık ve basınçta bakalit tozları numunenin yüzeyini tutacak şekilde, gerekli zımpara işlemlerini yapabilmek için rijit bir kalıp oluşturma amacıyla kullanılmıştır.

ATM SAPHIR 520 otomatik metal polisaj cihazında siyah bakalit ile bir yüzeyi açıkta kalacak şekilde kalıplanan ve her sette iki numune içeren dört dikdörtgen prizma seti numune yüzeyleri 120-240-400-800-1200 meshlik SiC zımpara kağıdı ile ve elmas tozlu macun kullanılarak parlatılmıştır.

Taban malzemeler parlatılmanın ardından bakalit kalıplarından ayrıldıktan sonra ultrasonik temizleme banyosunda temizlenmiştir. Daha sonra nano kaplama işlemine geçilmiştir.

4.3. Sıçratma Metodu ile İnce Filmlerin Üretim Aşamaları

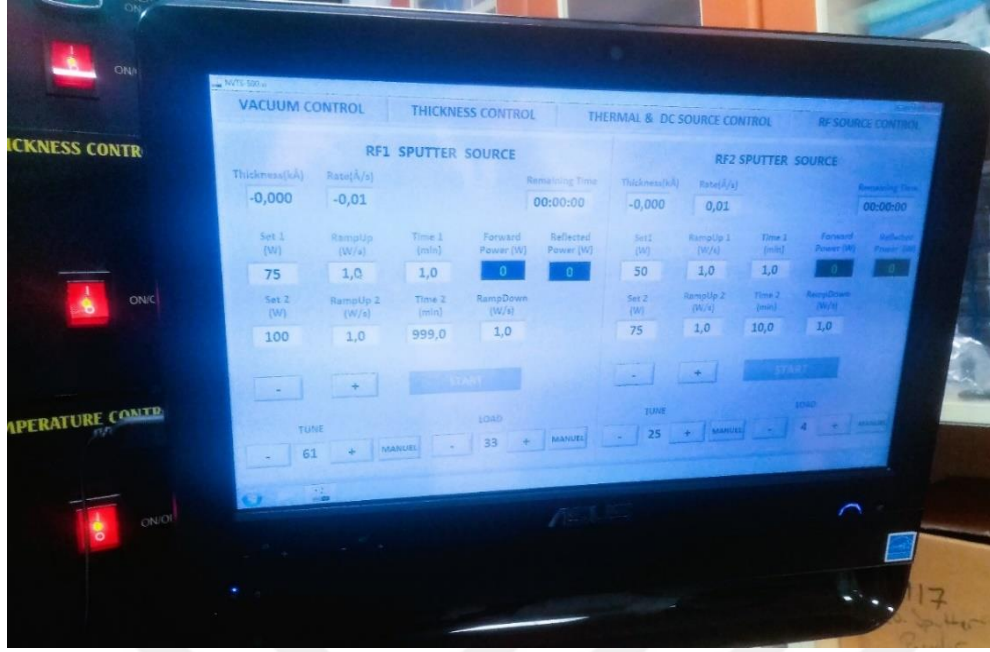
Çalışmalarımızda, eş-püskürtme sisteminde büyütülen TiN filmler Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı’nda bulunan, NANOVAK firmasının NVT5-500 PVD sputtering (co-sputter system) PVD sistemi kullanılarak numunelerimiz kaplanmıştır. Kaplama deney sisteminde kullanılan eş-püskürtme (co-

sputtering) PVD sistemi ayrıca kaplamayı alaşımlı bir şekilde yapabilme olanağı sunmaktadır.

Vakum odasında kaplama numunesinin (taban malzemenin) çevresinde bulunan dört adet sensör saniyedeki bir angstrom kaplama kalınlığını ölçmektedir. Kaplama cihazında iki tane RF güç kaynağı, bir tane DC güç kaynağı bulunmaktadır. RF güç kaynakları metal olmayan (Metal oksitler, MgO ve oksitli, nitrürlü kaplamalar için kullanılmaktadır.) hedef malzeme (target) yapılarının plazma hale getirilmesinde kullanılmaktadır. DC güç kaynağı Ag, Cu, Al gibi metal hedef malzemelerinin plazma hale getirilmesinde kullanılmaktadır.

RF magnetron sıçratma için Resim 4.1'deki RF kaplama sekmesinden sırasıyla; taban malzeme ön ısıtma, sıçratma yaparken ortam ısıtması, taban malzeme döndürme, RF sıçratma gücü, argon akış hızı, kaplama süresi gibi değerler yerlerine girilerek RF kaplama başlatılmıştır. Cihazın kontrol panelinden yapılan işlemler; kaplanacak hedef (target) tipi TiN olarak girilerek, TiN için yoğunluk $5,43 \text{ gr/cm}^3$ değeri tablodan alınarak belirlenmiştir. Z Ratio değeri (oransal değer) tablodan verilmeyen değerler için 1 alınmıştır. Kaplama anında iyonizasyonu sağlamak amacıyla reaktif ve çalışma gazı olarak yüksek saflıkta Ar gazı 4 sccm'de bir kütle akış kontrolörü aracılığıyla sağlanmıştır. TiN kaplama işlemi RF Magnetron-1 pozisyonunda % 100 argon ortamında ve 3 militorr argon basıncında yapılmıştır. Kaplama esnasında 100 watt hedef malzemeye güç uygulandı. Kaplama prosesi esnasında taban malzemelerin 5 d/dk hızla döndürülmesiyle daha homojen kaplamaların elde edilmesi amaçlanmıştır.

Oda sıcaklığında atmosfer basıncı 7×10^2 iken kaplama ortamında prosese başlamadan önce vakuma alınmış kaplama odasının basıncı 8×10^{-7} torr'a düşürüldü. Kontrollü olarak Ar gazının vakum odasına gönderilmesi, vakum odasının istenilen basınç değerine düşürülmesiyle yapılmıştır. Proses esnasında ortama 4 sccm (standart cubic centimeter per minute) gaz akış hızıyla argon gazı verilerek ortam basıncı 3 militorr'a çıkarıldı. Argon gazı, vakum ortamında plazmanın taban malzemenin yüzeyine kaplanabilmesi, ulaşabilmesi nedeniyle verilmektedir. Numuneler için dönüş hızı, 5 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Kaplama süresi dört setin tümü aynı biriktirme süresiyle 30 dakika biriktirilerek değiştirildi. TiN hedef materyali 3 mTorr (0,4 Pa) işlem basıncı ve 4 sccm argon gazı akışı altında 100 W RF gücü ile oda sıcaklığında (25 °C) çökertildi. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan eş püskürtme kaplama ünitesi Şekil 4.2'de verilmiştir.



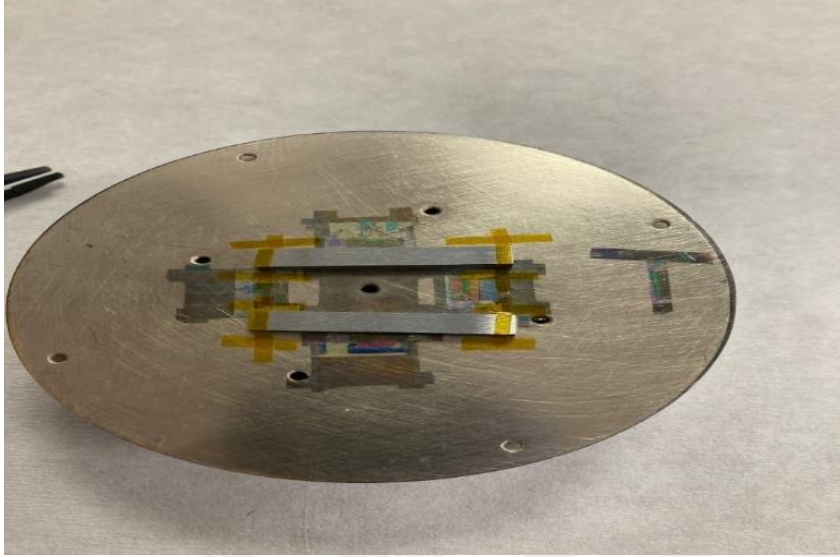
Resim 4.1. PVD eş-püskürtme cihazının ekranından seçilen kaplama parametreleri



Resim 4.2. NANOVAK PVD eş püskürtme kaplama ünitesi

Son olarak, numuneler nano biriktirme için PVD odasına yüklendi. Vakum odası kapısı kapatılarak, cihazın ara yüzü kullanılarak bir gece öncesinden, iç oda sırasıyla mekanik ve turbo pompaların da devreye girmesiyle vakum altına alınmaya başlanmış ve kaplama prosedürü başlatılmıştır. AISI 52100 çelik taban malzeme üzerine, TiN kaplanması için; RF sıçratma gücü 75 watt dan 100 watt'a bir W/s artırılarak uygulanmıştır, taban malzeme biriktirme sıcaklığı 25 °C oda sıcaklığında, kaplama süresi 30 dk kaplama parametreleri seçilerek, RF magnetron sıçratma işlemi uygulanmıştır. RF Magnetron sıçratma yapabilmek

için TiN sıçratma hedefi hedef kelepçesine, Resim 4.3 'de gösterildiği gibi AISI 52100 taban malzemeler taşıyıcı plakaya yerleştirilmiştir.



Resim 4.3. Kaplama öncesi hazırlanan 100Cr6 çelik taban malzeme örneği

4.4. Sıçratma Metodu ile Üretilen İnce Film Numunelerin Tavlama

Çalışmalarımızda, eş-püskürtme sisteminde büyütülen TiN kaplamalar Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan iki bölgeli difüzyon fırınında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi 10^{-5} mbar ortam vakum seviyesine indirebilecek kapasiteye sahip bir turbo moleküler pompa kullanılarak yapılmaktadır.

Tavlama süreçleri öncesinde vakumlu difüzyon fırınının temel basıncı, $2,5 \times 10^{-3}$ mbar'a getirilerek ve tavlama süresince de çalışma basıncı $5,4 \times 10^0$ mbar'da sabit tutulmuştur. Numunelerin tavlama, 200°C , 300°C , 400°C sıcaklıklarında ve bir saat süresinde yapılmıştır. Tavlama işleminde difüzyon fırınının ısıtma hızı 10°C/dk olarak ayarlanmıştır. Tavlama süreçleri argon ortamında yapılmıştır. Sıcaklık ve bekleme süresi literatürden seçilmiştir [34, 61]. Numuneler bir saat sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 100Cr6 taban malzeme üzerine biriktirilen numunelerin kodlamaları aşağıda gösterildiği şekilde yapılmıştır.

- CTS-1667 : 200 nm kalınlığındaki TiN numune
- CTS1667-200 : 200°C 'de bir saat vakum ortamında tavlanan 200 nm kalınlığındaki TiN

- CTS1667-300 : 300°C'de bir saat vakum ortamında tavlanan 200 nm kalınlığındaki TiN
- CTS1667-400 : 400°C'de bir saat vakum ortamında tavlanan 200 nm kalınlığındaki TiN
- CTS1677 : 250 nm kalınlığındaki TiN numune
- CTS-1677 200: 200°C'de bir saat vakum ortamında tavlanan 250 nm kalınlığındaki TiN
- CTS-1677 300: 300°C'de bir saat vakum ortamında tavlanan 250 nm kalınlığındaki TiN
- CTS-1677 400: 400°C'de bir saat vakum ortamında tavlanan 250 nm kalınlığındaki TiN

4.5. Nano TiN Kaplanan ve Tavlanan Numunelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarımızın karakterizasyon kısmında öncelikle numunelerin yüzeylerinden ve dikine kesitlerinden alınan görüntüler ve yüzeyin kimyasal bileşimi için SEM-EDS cihazı kullanılarak gerekli incelemeler yapılmıştır. Daha sonra XRD cihazıyla kaplamanın mikroyapısıyla ilgili veriler toplanmış ve AFM ile de kaplanan ve tavlanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri alınmıştır. Korozyon çalışmalarında potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle numunelerin Tafel eğrileri elde edilerek ham malzemenin ve diğer kaplanmış numunelerin korozyona uğrama hızları ve korozyon dayanımları tespit edilmiştir. %3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleşen Korozyon testi sonrası numunelerin yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmıştır.

4.5.1. SEM-EDS incelemeleri

TiN nano kaplı numuneler ve farklı sıcaklıklarda vakum ortamında tavlanan TiN kaplı numuneler SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı kullanılarak numunelerin yüzey ve kesitlerinden görüntüler elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmada incelenecek malzemenin vakum ortamında oluşturulan elektron demetinin yine vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltirilerek yüzeyi analiz etme imkânı sunan bir yöntemdir. Yöntem genel olarak elektron demetinin görüntü alınacak olan malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ikincil elektronlar (secondary electrons) veya geri yansımaya uğramış elektronlarla görüntü elde edilmesiyle (backscattering electrons) çalışmaktadır [36].

TiN kaplamaların yüzey morfolojileri ve yüzey kimyasal analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı SEM-EDS Laboratuvarında bulunan sırasıyla Resim 4.4'te gösterilen SEM cihazı ve Resim 4.5'te gösterilen FEI Quanta 650 Field Emission SEM-EDS

cihazı ile belirlenmiştir. Numunelerin yüzey nano kaplama görüntüleri geri saçılmış elektron (Back-scattered electron-BSE) modu kullanılarak yapılmıştır [2]. Numunelerin yüzey görüntüleri bu teknikle elde edilmiştir. EDS analizleri numune yüzeylerinden yapılarak kaplamalardaki Ti, Fe, Cr, N ve O oranları değerlendirilerek yapılmıştır. EDS analiz değerleri deneysel sonuçlar kısmında verilmiştir. Ayrıca, Resim 4.5'te gösterilen Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı'nda bulunan HITACHI SU5000 FE-SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak film kalınlıkları numunelerin kesit yüzeylerinden elde edilmiştir. Kesit topografisi, ikincil elektron (SE) modu altında SEM ile incelenmiştir.



Resim 4.4. EDS destekli SEM



Resim 4.5. Taramalı elektron mikroskobu

4.5.2. XRD incelemeleri

XRD metodu malzeme karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan güçlü ve tahribatsız bir yöntem olmakla beraber yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku) ve ortalama tanecik boyutu, kristallik, zorlanma ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler, periyodik atomik düzenlemeler hakkında bilgi sağlamaktadır.

TiN nano kaplamaların ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış kaplamaların kristal yapıları Şekil 4.6'da gösterilen Cu-K α radyasyon kaynaklı GNR APD 2000 PRO XRD cihazında 35-70° tarama açısı ile 2.0° dk⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir.

İnce filmlerin X-ışını kırınım desenleri için Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde laboratuvarlarında bulunan XRD cihazıyla oda sıcaklığında Cu-K α ışınları kullanılarak ölçümleri yapılmıştır. Ölçümleri elde etmek için kullanılan ışının dalga boyu 1,541874 Å'dur. Tarama açısı değerleri 0,02'lik adımlarla arttırılmıştır. Elde edilen XRD desenleri birbirleriyle ve literatür taraması sonucu elde edilen veriler ile karşılaştırılmış ve sonuçları kısmında anlatılacaktır. Resim 4.6'da kullanılan XRD cihazının görüntüsü bulunmaktadır.



Resim 4.6. XRD cihazı

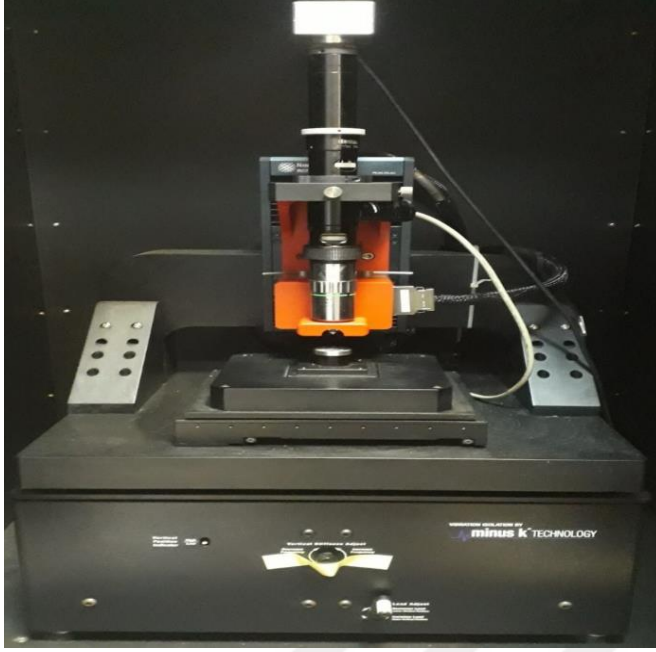
4.5.3. AFM ile yüzey pürüzlülüğü incelemeleri

Kaplamaların yüzey özellikleri ve analizinde temel analiz yöntemlerinden biri AFM cihazıdır. Yüzey morfolojisi, ortalama yüzey pürüzlülüğü gibi büyüklüklerin belirlenmesi, ince kaplamaların yüzeyinin bir uç yardımıyla taranması ve uç ile yüzey arasındaki etkileşimlerin yorumlanması ve görüntülenmesi tekniğine dayanan AFM (Atomic Force Microscopy) analizleri ile gerçekleştirilmektedir [43].

AFM cihazlarında uygulamaya bağlı kullanılan çeşitli görüntüleme modları statik (temaslı) ya da dinamik (temassız) olarak temelde iki şekilde bulunmaktadır. Bu tez çalışmamızda dinamik mod kullanılmıştır. Dinamik modda; tarama ucu manyetik ya da akustik yollarla titreştirilerek görüntü elde edilmektedir [58].

Bu tez çalışmasında yer verilen RF magnetron saçırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerinin ve tavlanan filmlerin yüzey AFM görüntüleri, Minus K Technology marka AFM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan AFM cihazı Resim 4.7’de verilmiştir. Yüzey görüntüleri $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ’lik alan taranarak görüntülenmiştir. TiN nano kaplamaların

ve farklı sıcaklıklarda tavlanan nano kaplamaların AFM ile elde edilen üç boyutlu yüzey görüntüleri deneysel sonuçlar bölümünde incelenecektir.



Resim 4.7. AFM yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı

4.5.4. Elektrokimyasal korozyon testleri

Korozyon, metallerin ve metal olmayan malzemelerin ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu sonucu malzeme özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesidir. Gerçekleştirilen bu tanıma göre, olayı sağlayan reaksiyonun türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki çeşit korozyon olayı meydana gelmektedir. Kimyasal korozyon metalin içinde bulunduğu ortamdaki diğer bir elementle doğrudan elektron alışverişinin gerçekleştiği bir reaksiyondur, metal ve alaşımların sulu ortamlar içindeki bozulmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak ifade edilmektedir [26].

Deney çalışmamızda kullanılan numunelerinin korozyon direncini tespit etmek için Potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak Tafel eğrileri çıkarılarak numuneler birbiriyle karşılaştırılmış ve hangi tavlama sıcaklığındaki kaplamanın korozyona daha dayanıklı olduğu ve korozyon hızları ölçülmüştür. Korozyon testleri Karadeniz Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan bilgisayar kontrollü Gamry Interface 1010E cihazıyla yapılmıştır.

Teste maruz kalan numune yüzeyi bir cm^2 olup çözeltiye daldırılan numunelere sırasıyla iki farklı elektrokimyasal test uygulanmıştır. İlk adımda bir saat potansiyelsiz ringer çözeltisi (%3,5 NaCl) içerisinde (açık devre potansiyeli) korozyon ölçümleri alınmadan bekletilmiş ve bir saat sonunda ölçümler alınmaya başlanılmıştır. Ardından potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle tafel eğrileri elde edilmiştir. Bu süre sonundaki potansiyel değerleri kaydedilmeye başlanmış, nihai korozyon (I_{corr}) olarak belirlenmiştir.

Numunelerin korozyon testleri tamamlandıktan sonra korozyona maruz kalan yüzeylerinden SEM görüntüleri SE (Seconder Electron) modunda alınmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon testleri

Potansiyodinamik polarizasyon tekniği belirli bir potansiyel aralığında bir metal– elektrolit sistemin belirli bir kısmının, kısa bir süre içindeki, genel korozyon profilini belirlemek amacıyla kullanılan bir metottur. Bu testler için üç elektrotlu bir sistemde korozyon davranışı incelenecek olan alaşımdan hazırlanmış elektrot (çalışma elektrodu) numune, karşı elektrot ise platin levha, doymuş Ag/AgCl referans elektrot olarak yerleştirilmiştir. Korozyon testinde ham malzeme, kaplama yapılmış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış TiN kaplamalı deney numunelerinin korozyon davranışı ağırlıkça %3,5 NaCl ringer çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücre içerisinde yapılmıştır. Bu çalışmada -1600 mV ile +1000 mV tarama gerilimleri aralığında bir mV/s tarama hızıyla uygulanan polarizasyon ölçümü gerçekleştirilmiş ve taramaya başlamadan önce örnek elektrotların sabit açık devre potansiyeli değerleri belirlenmiştir.



5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

Havacılık, uzay sanayi, makine elemanları, rulman ve yatak çeliği endüstrisinde yaygın olarak kullanılan (AISI 52100) 100Cr6 çeliğinin, mikroyapı ve korozyon dirençleri gibi birtakım özelliklerini geliştirmek için numunelere RF Magnetron Sıçratma yöntemiyle farklı nano kalınlıklarda TiN kaplanmış ve vakum fırınında bir saat tavlama işlemi uygulanmıştır. 100Cr6 çelik numuneleri TiN kaplamaların ve kaplamaları düşük sıcaklıklarda tavlamanın elektrokimyasal korozyon direnci üzerine etkisini detaylı bir şekilde tespit etmek için numunelerin AFM ile yüzey pürüzlülük değerleri, SEM-EDS ile yüzey kimyasal analizi, SEM cihazı ile yüzey ve kesit görüntüleri elde edilmiş ve XRD cihazıyla kaplamanın kristal yapıları belirlenerek mikroyapı incelenmiştir. Ayrıca numuneler korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon testleri sonrasında numunelerin yüzeyinden SEM cihazı ile görüntüler elde edilerek incelemeler yapılmıştır.

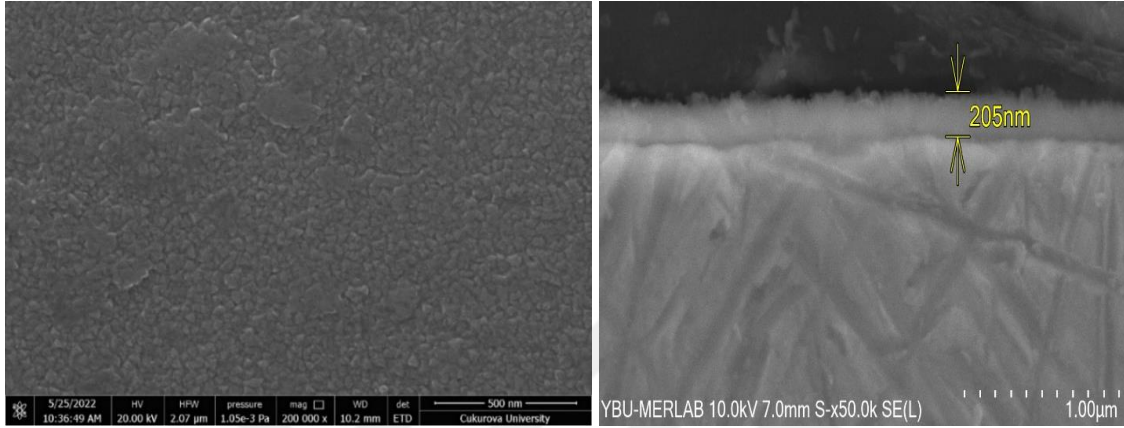
5.1. SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Kaplamaların yüzey topografyası, mikro yapısı ve kimyasal bileşimini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numunelerin kaplama kalınlık değerleri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri ve EDS (Energy Dispersive Spectrum) analizleri elementlerin atom ağırlıklarına bağlı olarak inceleme bölgesinde ne kadar olduklarını yüzde olarak belirtmektedir. Resim 5.1. ile Resim 5.8. arasında numunelerin 200 000 büyültmedeki SEM yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Biriktirilmiş ve tavllanmış TiN kaplamaların SEM cihazındaki kalınlık ölçümleri

Numune Kodu	Kaplama kalınlığı (nm)
CTS 1667 Tavlanmamış Numune	205 nm
CTS 1667-200 Numune	194 nm
CTS 1667-300 Numune	194 nm
CTS 1667-400 Numune	223,5 nm
CTS 1677 Tavlanmamış Numune	259 nm
CTS 1677-200 Numune	264 nm
CTS 1677-300 Numune	259 nm
CTS 1677-400 Numune	210 nm

Tavlama sıcaklığının artmasıyla, CTS 1667 200 nm kalınlıklı TiN kaplı 400°C'deki sıcaklıkta tavlanan numunede tane büyümesinin bir sonucu olarak kaplama kalınlığının arttığı düşünülmektedir. Yapılan literatür incelemelerinde bu yönde açıklamalar görülmüştür. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, kalınlık, pürüzlülük ve ortalama tane çaplarının tüm filmlerde arttığı tespit edilmiştir.

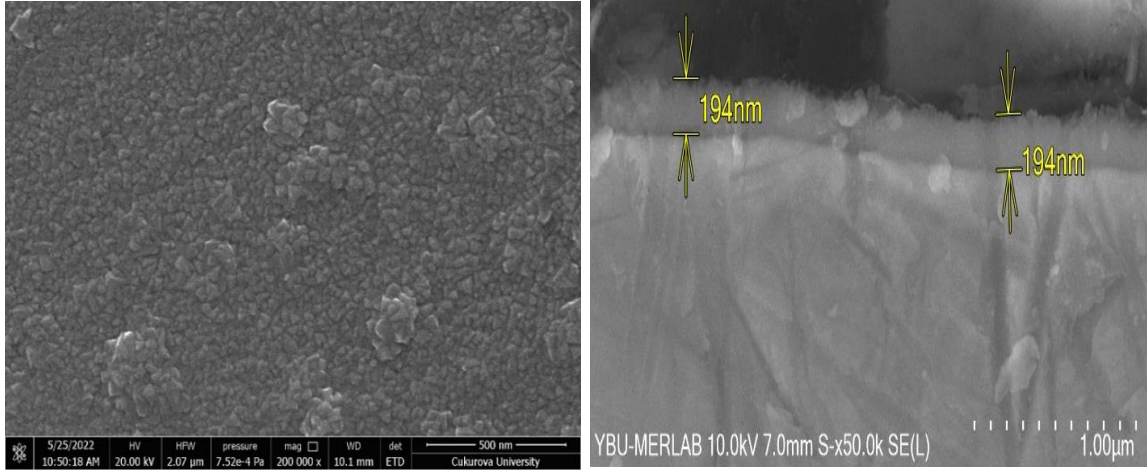


Resim 5.1. CTS 1667 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.1.'de TiN kaplanan numunenin kesit SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın çelik numune üzerinde kırık ve çatlak olmadan ve homojen şekilde olduğu gözlemlenmektedir. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 205 nm ölçülmüştür. Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.2.'de sırası ile verilmiştir. TiN kaplanan numunenin EDS analizi incelendiğinde kaplama bölgesinde Ti ve N elementlerinin yoğunlaştığı görülmüştür. Fe, Cr elementinin ise paslanmaz çeliklerin yapı bileşenlerinden dolayı bulunduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. CTS 1667 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	77,2	52,01
Ti	5,82	4,57
N	9,19	24,69
O	2,26	5,32
Cr	1,06	0,77



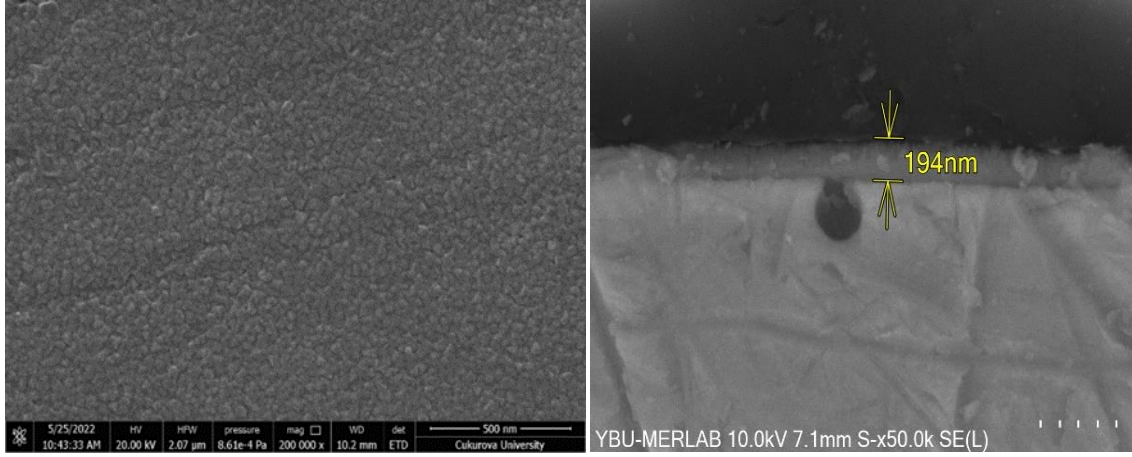
Resim 5.2. CTS 1667-200 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.2’de 200 °C’de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde kesintisiz olarak ve homojen şekilde olduğu gözlemlenmektedir. TiN biriktirmeden dolayı olduğu düşünülen kaplamanın yüzeyinde bulunan beyaz damlacıklar ve çukurlar tespit edilmiştir.

PVD biriktirmede genellikle iğne delikleri ve gözeneklilik gibi kaplama kusurlarının meydana geldiği literatürden bilinmektedir. Resim 5.2’deki yüzey görüntüsündeki tepcikler, kaplama yüzeyindeki mikro-gözenek gibi kusurlar aşındırıcı ortamın iyonları daha kolay yüzeyde tutunabilir ve korozyon oluşumu hızlanabilmektedir. Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülü kullanılarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.3’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarımız sonucunda literatüre benzer sonuçlar bulunmuştur.

Çizelge 5.3. CTS 1667-200 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	76,33	51,32
Ti	5,9	4,62
N	8,92	23,92
O	2,92	6,85
Cr	1,1	0,8



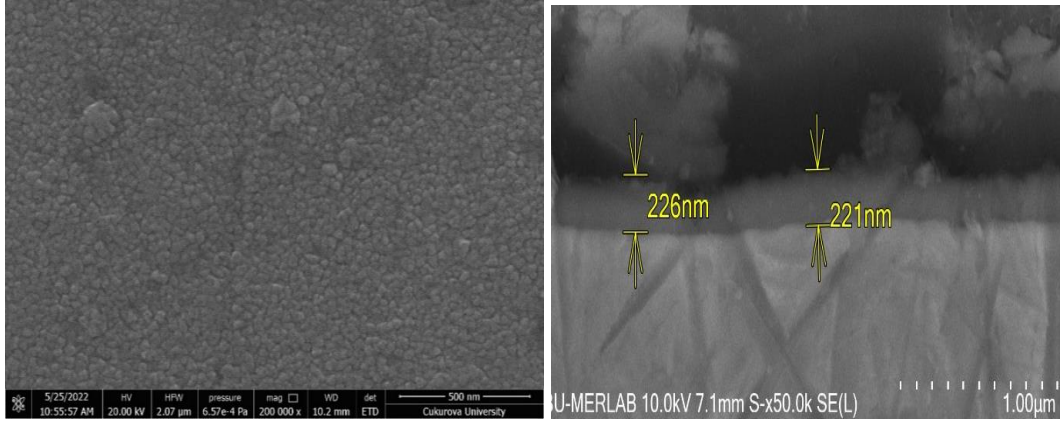
Resim 5.3. CTS 1667-300 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.3'te 300 °C'de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için tipik SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu, kaplamanın ana malzemeye difüze etmediği gözlemlenmektedir. Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.4'de verilmiştir.

300 °C tavlama sıcaklığına sahip kaplama, en iyi yoğunluğu ve homojenliği nedeniyle herhangi bir korozyon çatlağı olmadan daha iyi korumaya sahiptir. Resim 5.3'te, tavlamadan sonra, iç katman ara yüzleri arasındaki kusurlar, boşluklar büyük ölçüde azalmıştır. Kaplamanın taneler arası boşluğunun belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. 200 °C ve 400 °C ile karşılaştırıldığında, 300 °C 'de tavllanmış filmde Ti değeri en yüksek ve O en düşüktür, bu da 300 °C 'de tavllanmış filmin oluştuğunu gösterir. Nispeten az miktarda korozyon ürünü ve daha iyi korumaya sahip olduğu düşünülebilir.

Çizelge 5.4. CTS 1667-300 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	76,72	52,1
Ti	5,87	4,64
N	8,88	24,05
O	2,39	5,68
Cr	1,11	0,81



Resim 5.4. CTS 1667-400 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

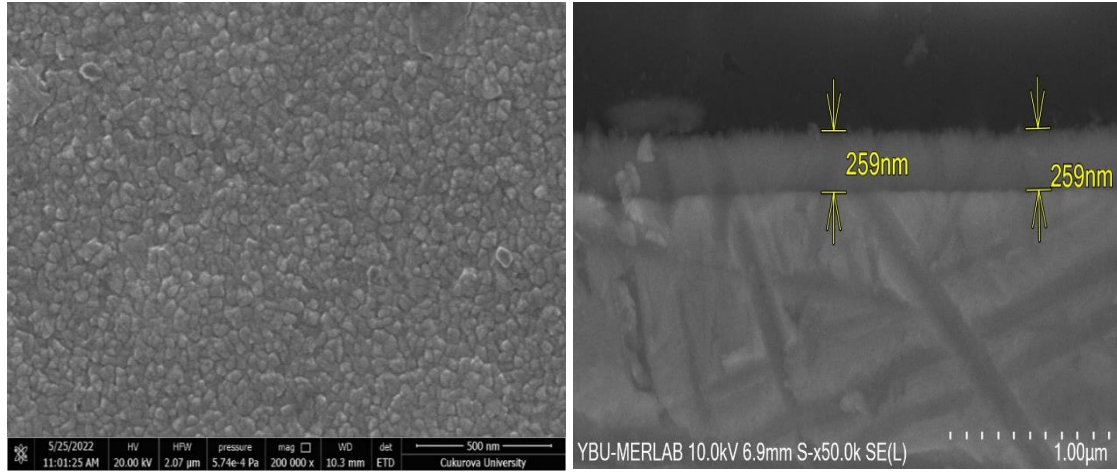
Resim 5.4'te 400 °C 'de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için tipik SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu, kaplama kalınlığının ise yer yer farklılıklar gösterdiği gözlemlenmektedir.

Resim 5.4'te, tavlamadan sonra, kaplamalar daha kompakt ve biçimlidir, tavlamadan sonra, iç katman ara yüzleri arasındaki kusurlar büyük ölçüde azalır ve kaplama tam olarak yüzeyin şeklini aldığı, yüzeye yapışmasının arttığı kesit görüntüsünden anlaşılmaktadır. Isıl işlemden sonra yüzey gözenekleri belirgin bir şekilde azalır, kaplama daha yoğun ve daha az pürüzlü hale gelmektedir.

Numunenin yüzeyinden SEM mikroskopunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.5'de sırası ile verilmiştir. Vakum tavlama tane yapısını, dağılımını iyileştirdiği yüzey SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi kimyasal bileşim içeriği üzerinde de çok az etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.5. CTS 1667-400 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	76,59	51,88
Ti	5,93	4,69
N	8,53	23,03
O	3,31	7,84
Cr	1,02	0,74



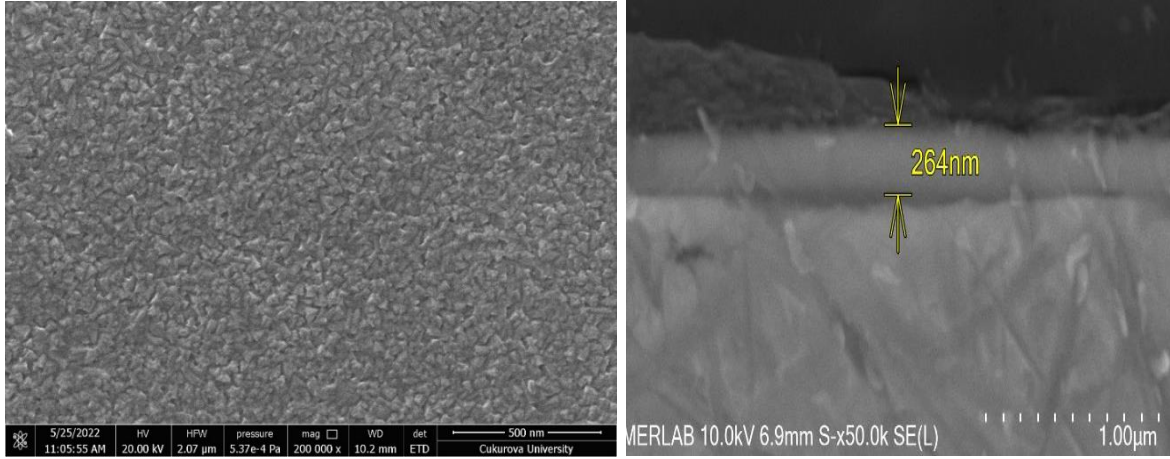
Resim 5.5. CTS 1677 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.5’te TiN kaplamalı numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu, kaplamanın ana malzemeye difüze etmediği gözlemlenmektedir. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 259 nm ölçülmüştür. Tavlama yapılmayan numunenin yüzey görüntüsünde taneler arasında belirgin boşlukların olduğu görülmektedir.

Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.6’da sırası ile verilmiştir.

Çizelge 5.6. CTS 1677 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	70,79	45,39
Ti	8,85	6,62
N	10,74	27,46
O	3,48	7,79
Cr	1,07	0,74

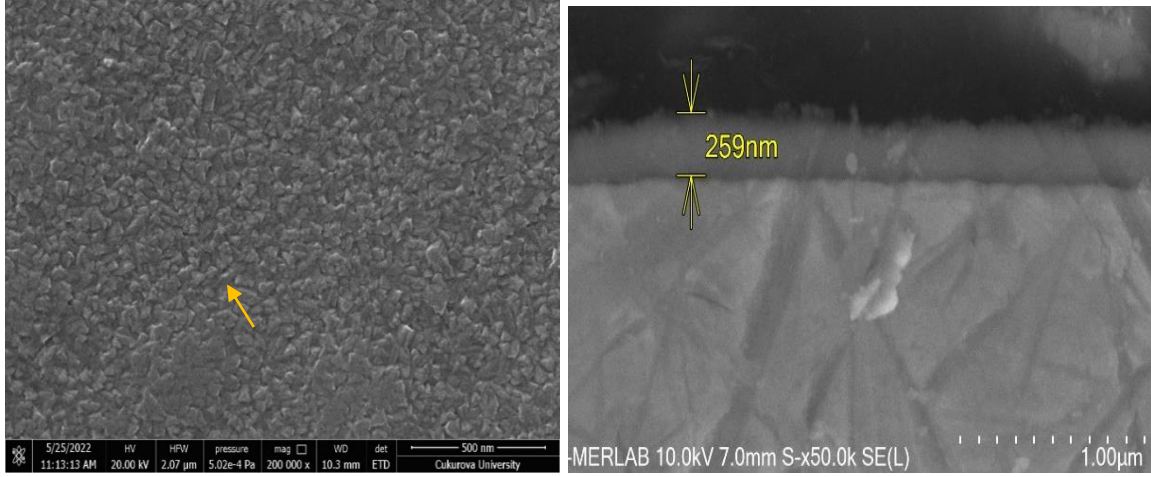


Resim 5.6. CTS 1677-200 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.6’de 200 °C 'de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu, kaplamanın ana malzemeye difüze etmediği gözlemlenmektedir. Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.7’de sırası ile verilmiştir. Vakum tavlamadan sonra da CTS 1677 numunesiyle neredeyse aynı kimyasal bileşim oranları elde edilmiştir. Tavlamadan sonra, yüzey SEM görüntüsünden, kusurların ve ara boşlukların azaldığı ve kaplamalar daha yoğun hale gelmiştir.

Çizelge 5.7. CTS 1677-200 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	70,88	45,33
Ti	8,87	6,62
N	11,08	28,26
O	2,56	5,72
Cr	1,1	0,75



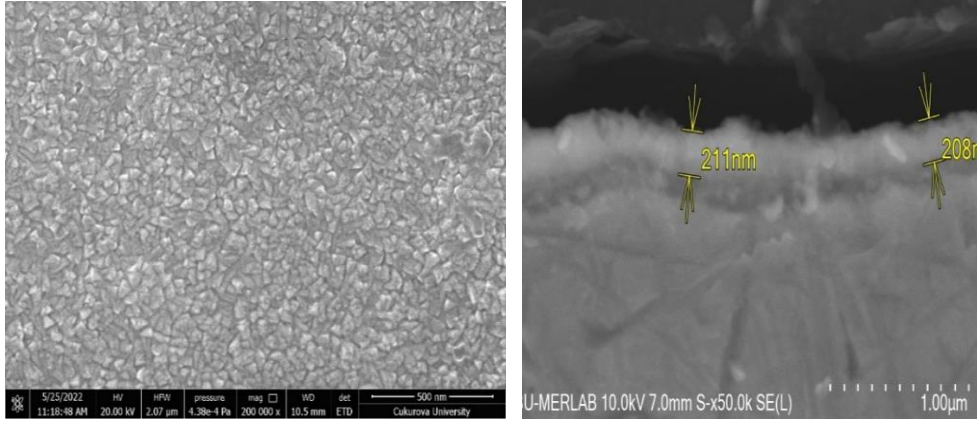
Resim 5.7. CTS 1677-300 numunesine ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.7’de 300 °C 'de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için tipik SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu gözlemlenmektedir. Kaplama kalınlığı 259 nm olarak ölçülmüştür. Resim 5.7’de mikro gözenekli bir yapı ve sütunlu kristalin olduğu görülmektedir. PVD kaplamaların, aşındırıcı ortamın alt tabakaya girmesine izin vererek kaplama/alt tabaka sisteminin korozyon davranışını bozan çatlaklar, iğne delikleri gibi gözenekler içerdiği literatürden bilinmektedir [62]. Yaptığımız çalışma da bu durum Resim 5.7’de oklarla ifade edildiği gibidir.

Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülünü kullanarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.8’de sırası ile verilmiştir. Daha önceki 250 nm kalınlıklı vakumda tavllanmış TiN kaplamaların numunelerin kimyasal bileşim içeriği ile karşılaştırıldığında kimyasal bileşim içeriğini çok fazla değiştirmedeği görülebilir. Şekil 5.7.’de, tavlamadan sonra, kesit SEM görüntüsü incelendiğinde kaplama ve taban malzeme yüzeyi arasındaki boşluklar ve kusurlar büyük ölçüde azalmıştır.

Çizelge 5.8. CTS 1677-300 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	71,08	45,72
Ti	8,86	6,64
N	10,94	28,07
O	2,75	6,17
Cr	1,09	0,75



Resim 5.8. CTS 1677-400 numunesi ait yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Resim 5.8’de 400 °C 'de bir saat boyunca vakum ortamında tavlamadan sonra TiN kaplamalı numune için tipik SEM görüntülerini göstermektedir. Numunenin kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın numune üzerinde sürekli ve homojen olduğu, fakat taban malzeme yüzeyinde parlatma esnasında olduğu düşünülen dalgalanmalar mevcuttur. Resim 5.8’de, tavlamadan sonra, iç katman ara yüzleri arasındaki kusurlar büyük ölçüde azalır ve kaplamaların belirgin bir ada büyüme modeli oluşturduğu, sütunlu kristalin kümelenerek birleştiği görülebilir.

Numunenin yüzeyinden SEM mikroskobunun EDS (Enerji Dağılımı Spektromesi) modülü kullanılarak alınan elementel analiz tablosu Çizelge 5.9’de sırası ile verilmiştir.

200 °C ve 300 °C ile karşılaştırıldığında, 400 °C 'de tavllanmış filmde Ti değeri en yüksek ve O en düşüktür, bu da 400 °C 'de tavllanmış filmde nispeten az miktarda korozyon ürünü ve en iyi korumaya sahip olduğunu düşünülmektedir. Küçük kusurlara ve ince sütunlu kristal yapıya sahip tavlama kaplamaları, klor iyonların filmlere ve taban malzeme difüzyonunu etkili bir şekilde önleyebilir, bu da biriktirilmiş film ve alt tabakanın korozyon direncini arttırdığı kanaatine varılmıştır.

Çizelge 5.9. CTS 1677-400 numunesine ait EDS sonucu

Element	% Ağırlık	Atomik %
Fe	71,05	45,65
Ti	8,92	6,68
N	11,21	28,72
O	2,29	5,14
Cr	1,14	0,78

5.2. XRD Analiz Sonuçları

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım spektrumlarını kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını, kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişlerini incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır [63]. Buna ek olarak Çizelge 5.10. dikkate alındığında tavlama sıcaklığının artmasıyla tane boyutunun arttığı, dislokasyon yoğunluğunun ve mikro geriliminin azaldığı görülmüştür.

Çizelge 5.10. Biriktirilmiş ve tavllanmış numunelerin kristal boyutu, mikro gerinim ve dislokasyon yoğunluğu değerleri

NUMUNE KODU	hkl	2TETA	FWHM (rady)	Tane boyutu	Dislokasyon yoğunluğu (10^{18} m^{-2})	Micro gerilim
CTS-1667	[111]	36,145	0,91223	9,567724126	0,010924026	0,012197731
CTS-1667 200	[111]	36,478	0,90224	9,682885105	0,010665726	0,011946326
CTS-1667 300	[111]	36,32225	0,8975	9,729674757	0,010563391	0,011938126
CTS-1667 400	[111]	36,354	0,87569	9,972909558	0,010054402	0,011637132
CTS-1677	[111]	36,47925	0,94779	9,217566826	0,011769755	0,012548981
CTS-1677 200	[111]	36,409	0,91707	9,524414347	0,0110236	0,012167328
CTS-1677 300	[111]	36,445	0,90587	9,643169134	0,010753762	0,01200602
CTS-1677 400	[111]	36,367	0,88452	9,87371969	0,010257426	0,011749977

Çizelge 5.10.'da belirtildiği gibi, kristal boyutu biriktirme sonrası tavlama işleminden sonra yükselmiştir. Tanelerin kristal boyutunun artması tavlama işlemi sırasında tane sınırı göçü ve alt tane büyümesinin bir sonucu olarak atomların kinetik enerjisindeki artış ve yeniden yapılandırmadan kaynaklanabilir. Tavlama işleminden sonra dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinim azalması kristallikteki artışa ve kusurların yok olmasına nedeniyle olabileceği literatürden bilinmektedir, yaptığımız çalışmada da bu durum tespit edilmiştir.

Scherrer denklemi (Eş. 5.1) biriktirilmiş ve tavllanmış numunelerin kristal boyutunu (D) hesaplamak için kullanılmıştır. Burada b, 0,9'a eşit olan Scherrer sabitidir, β her zirvenin yarı maksimumundaki tam genişlik (FWHM), λ , dalga boyu ($=0,154 \text{ nm}$) ve θ kırınım açısını temsil eder.

$$D = b\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (5.1)$$

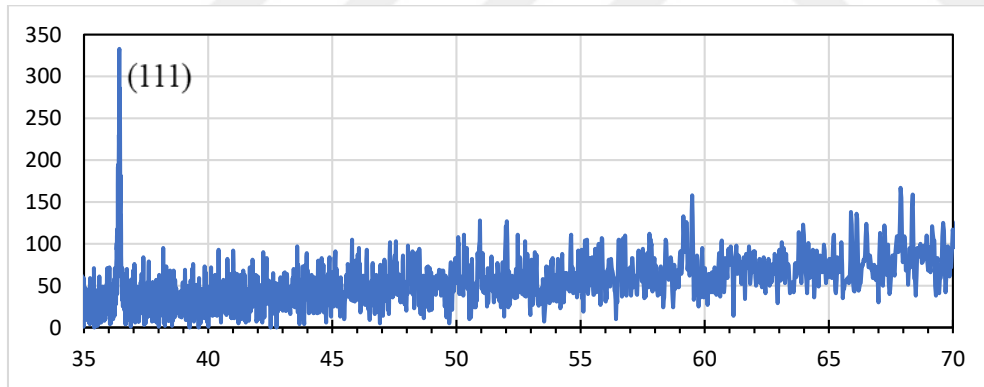
Mikro gerilim (ϵ), aşağıdaki formül (Eş. 5.2) kullanılarak hesaplandı. Dislokasyon yoğunluğu değerleri ve mikro gerilim Çizelge 5.10'da sunulmuştur.

$$\epsilon = \beta / (4 \tan \theta) \quad (5.2)$$

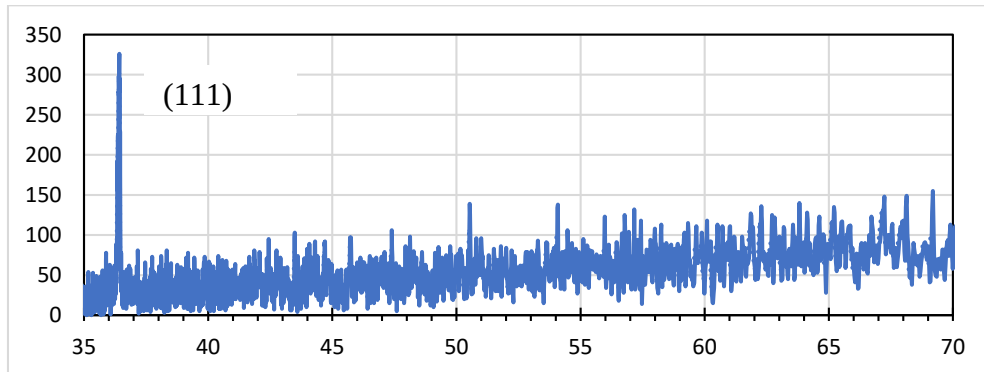
Williamson ve Smallman denklemi (Eş. 5.3), biriktirilmiş ve tavllanmış numunelerin dislokasyon yoğunluğunu (δ) belirlemek için kullanılmıştır. Dislokasyon yoğunluğu değerleri ve mikro gerilim Çizelge 5.10'da sunulmuştur.

$$\delta = 1/D^2 \quad (5.3)$$

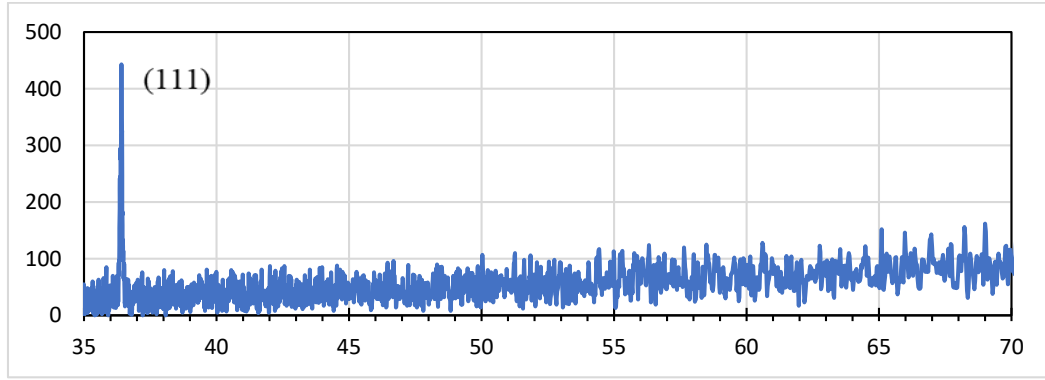
100Cr6 taban malzeme üzerine farklı iki kalınlıkta TiN biriktirilen CTS-1667 ve CTS-1677 kodlu numunelerin ve bu iki numunenin farklı sıcaklıklarda bir saat vakum ortamında tavlaması yapılmış TiN filmlerinin XRD desenleri, Şekil 5.1.-Şekil 5.8. arasında verilmiştir.



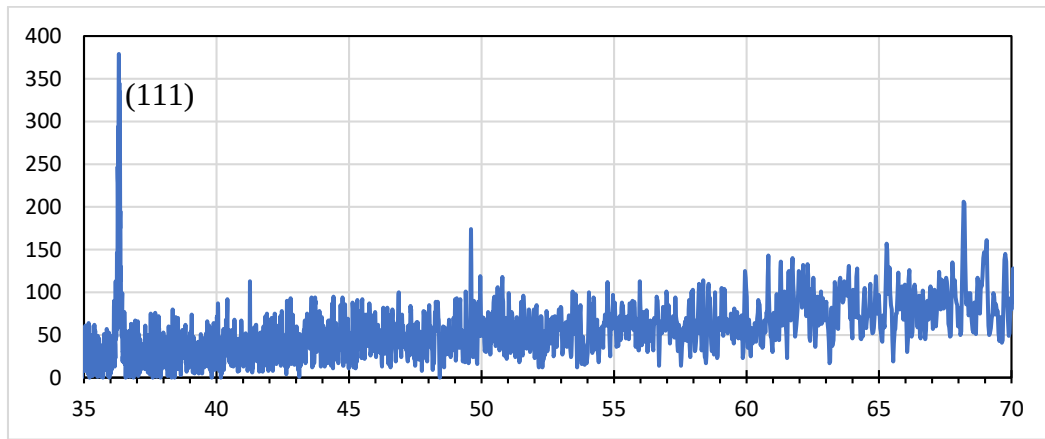
Şekil 5.1. CTS 1667 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



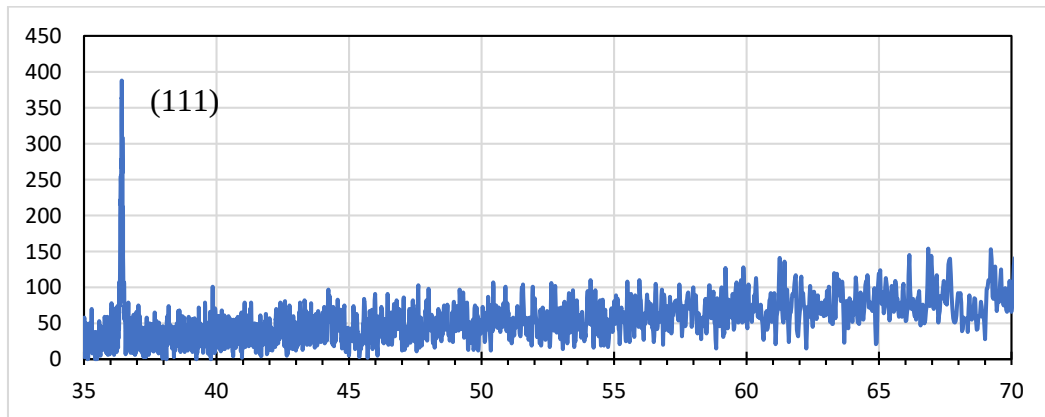
Şekil 5.2. CTS 1667-200 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



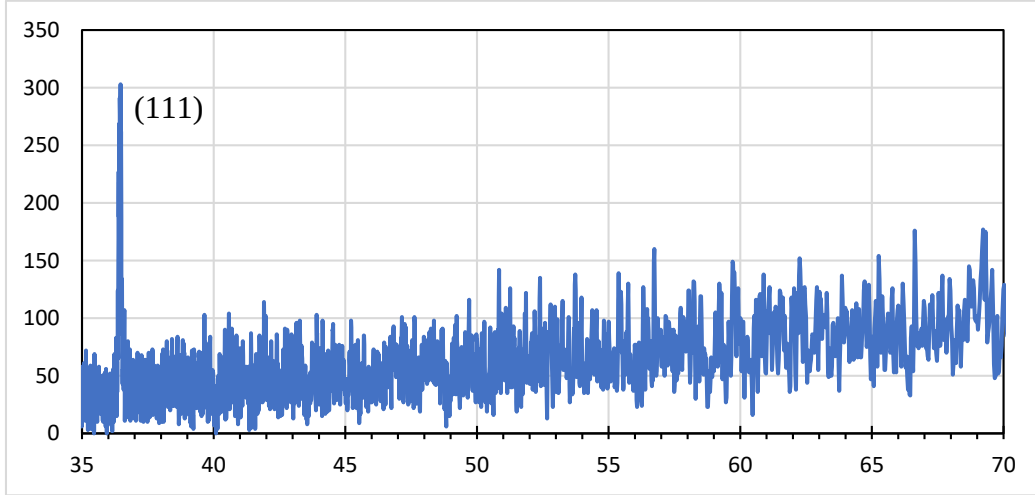
Şekil 5.3. CTS 1667-300 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



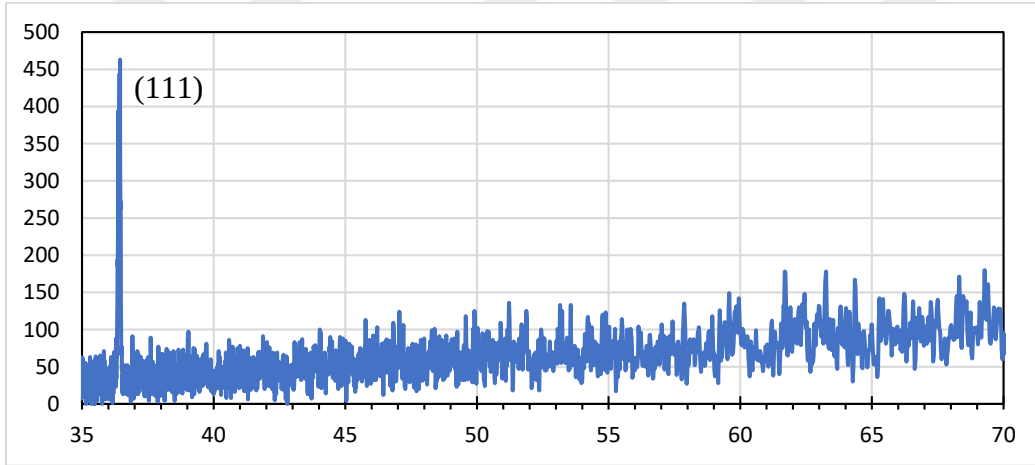
Şekil 5.4. CTS 1667-400 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



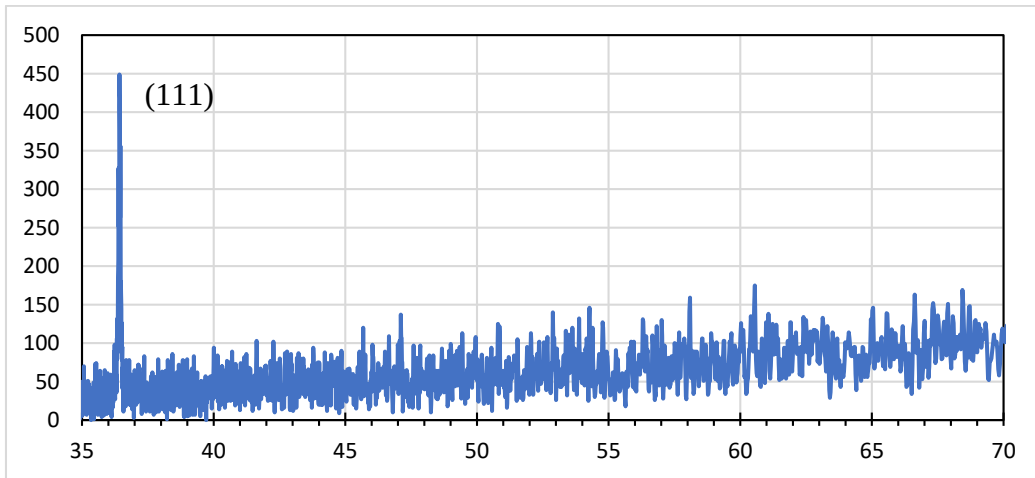
Şekil 5.5. CTS 1677 TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



Şekil 5.6. CTS 1677-200 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



Şekil 5.7. CTS 1677-300 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni



Şekil 5.8. CTS 1677-400 kodlu TiN kaplanmış numunenin XRD deseni

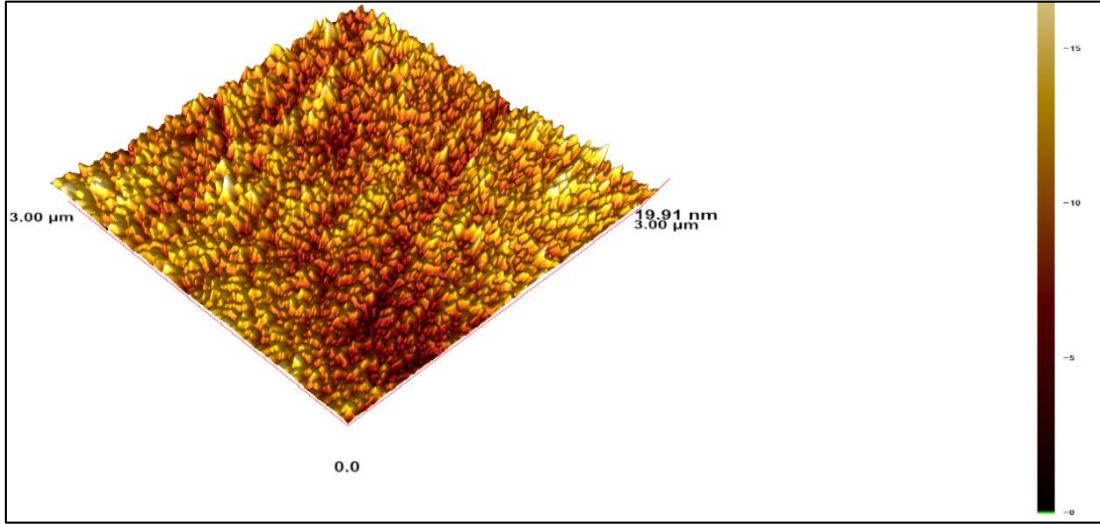
PVD teknikleri ile üretilen TiN kaplamalar genelde (111) tercihli yönlenmesi gösterdiği, en yüksek aşınma direncine sahip olduğu ve filmlerin sertliği üzerinde önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda XRD spektrumunda kübik fazda kristallenen TiN'e ait (111) yönelimindeki ana pik yaklaşık 36°'de gözlemlenmiştir. XRD deseninde ikincil faz olarak herhangi bir pik belirlenmemiştir.

5.3. Kaplama Yüzey Pürüzlülükleri ve AFM Ölçüm Sonuçları

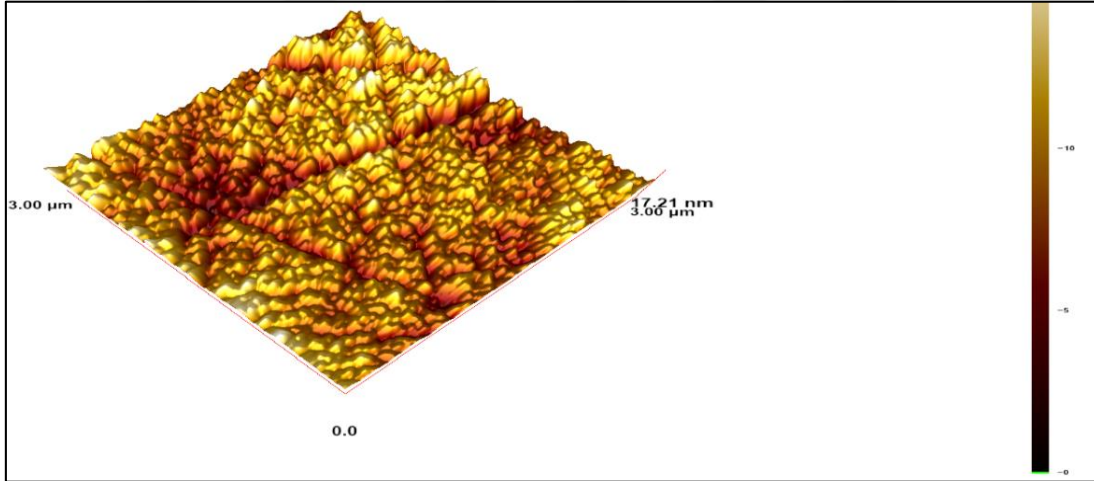
Çalışmalarımızda TiN nano kaplamaların 3 boyutlu yüzey görüntüleri Resim 5.9. ile Resim 5.16. arasında gösterilmiştir. Numunelerin AFM analizi ile tespit edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 5.11'de gösterilmiştir. TiN kaplı AISI 52100 yatak çeliği üzerindeki kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, 200 nm kalınlıktaki numune için 1,66 ve 250 nm kalınlığındaki numune için 5,42 nm değerinde ölçülmüştür. Bu değerler, her iki numune tipinde de altlık yüzey pürüzlülüklerinden önemli ölçüde etkilendiği de söylenebilir. Ayrıca TiN kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığı arttıkça arttığı gözlemlenebilir. Resim 5.9. aralarında vadiler şeklinde tepecik benzeri yapıyı ortaya çıkaran filmin 3 boyutlu yüzey görüntülerinde tane boyutları ve yönelimlerinden taban malzeme yüzeyine dik olarak oluştuğu söylenebilir.

Çizelge 5.11. Farklı kalınlıklarda biriktirilen ve tavlanan TiN kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

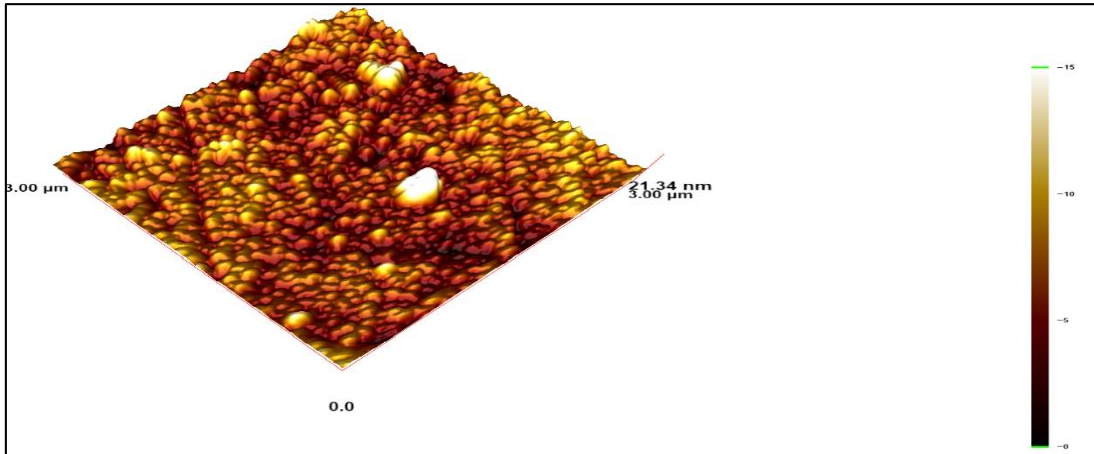
Numune Türü	Yüzey Pürüzlülüğü, Ra (nm)
CTS 1667 200 nm kalınlıkta TiN kaplı numune	1,66
CTS 1667- 200°C Tavlanmış Numune	1,60
CTS 1667- 300°C Tavlanmış Numune	1,49
CTS 1667- 400°C Tavlanmış Numune	1,92
CTS 1677 250 nm kalınlıkta TiN kaplı numune	5,42
CTS 1677- 200°C Tavlanmış Numune	3,61
CTS 1677- 300°C Tavlanmış Numune	4,67
CTS 1677- 400°C Tavlanmış Numune	7,74



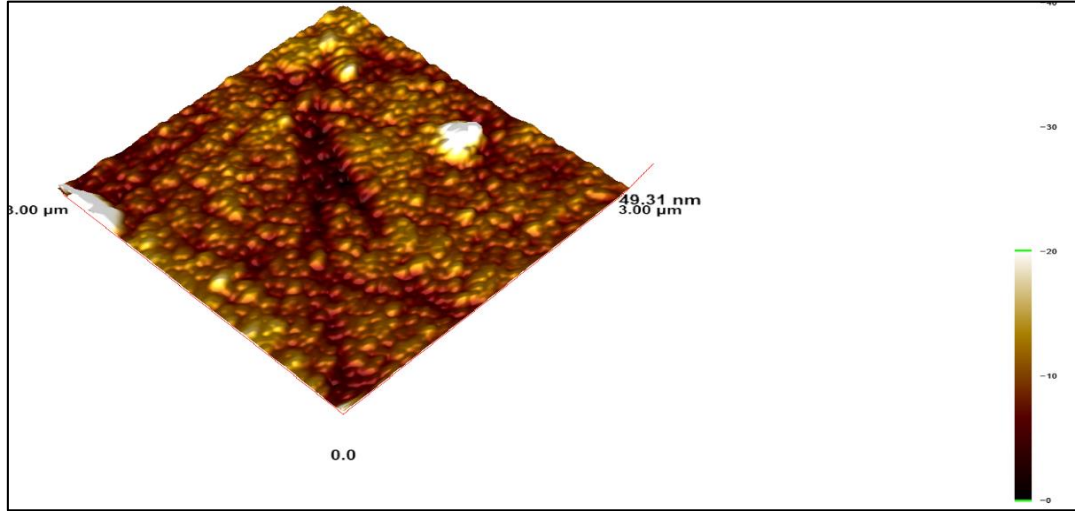
Resim 5.9. CTS 1667 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



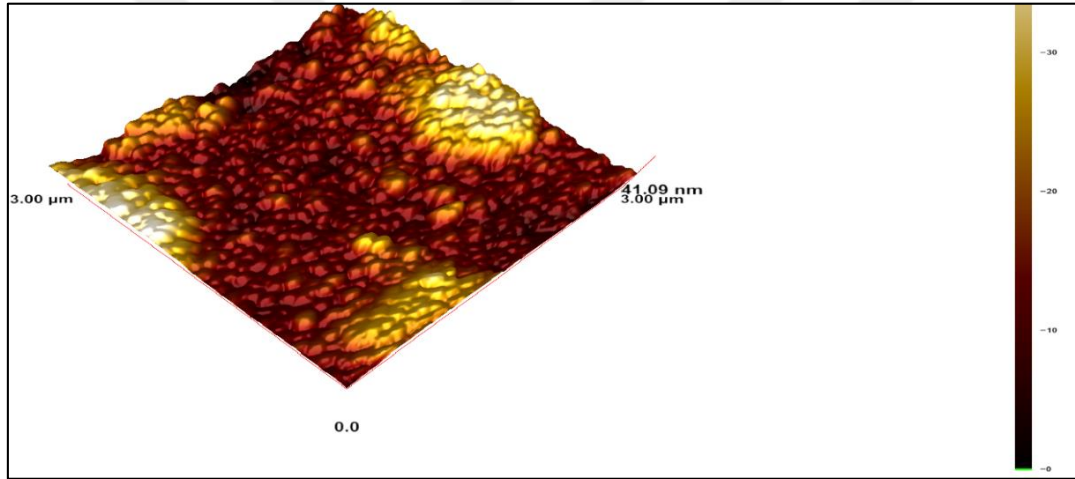
Resim 5.10. CTS 1667-200 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



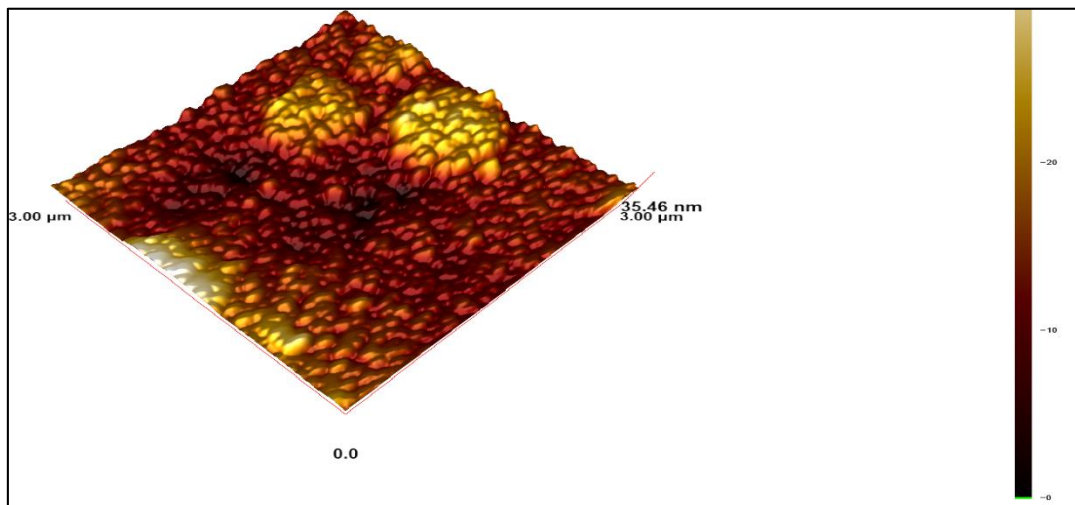
Resim 5.11. CTS 1667-300 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



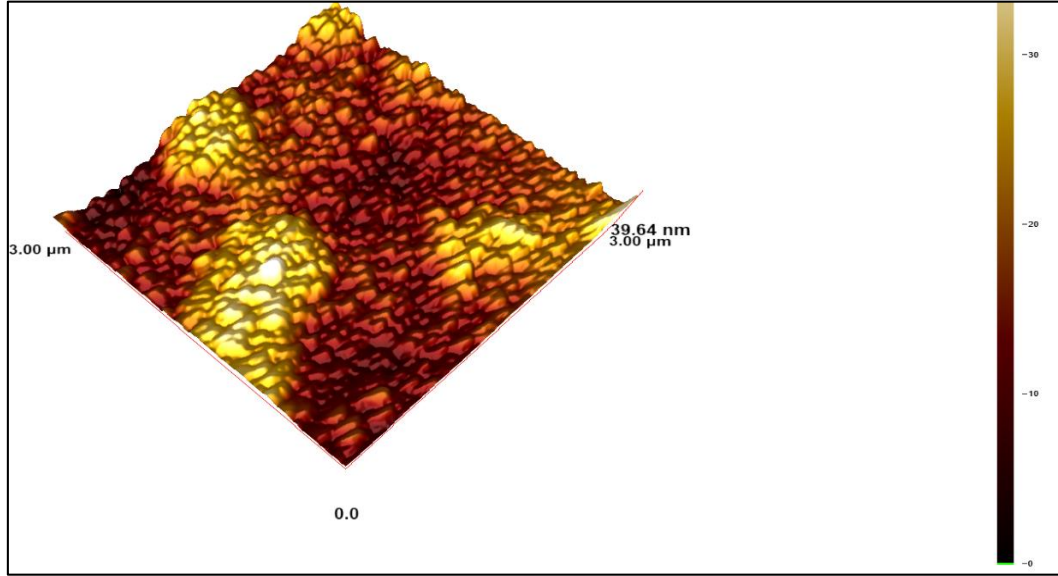
Resim 5.12. CTS 1667-400 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



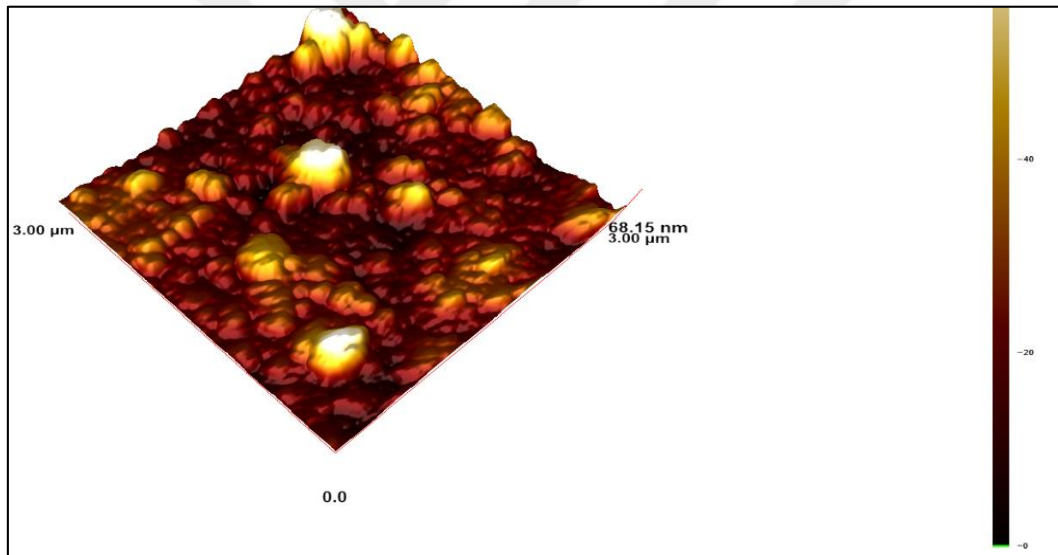
Resim 5.13. CTS 1677 numaralı TiN kaplı numuneye ait üç boyutlu yüzey yapıları



Resim 5.14. CTS 1677-200 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



Resim 5.15. CTS 1677-300 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları



Resim 5.16. CTS 1677-400 numaralı numuneye ait üç boyutlu AFM yüzey yapıları

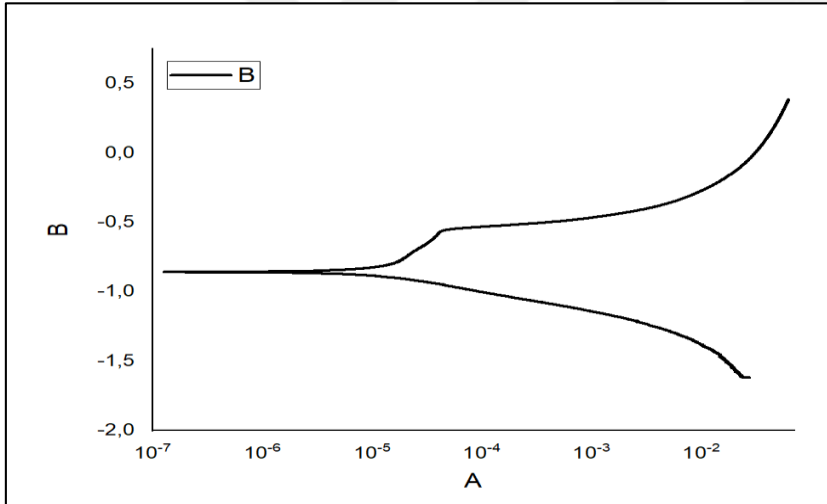
5.4. Elektrokimyasal Korozyon Test Sonuçları

Korozyon testini numunelerin iletkenliğinin sınanması anlamına gelen polarizasyon deneylerinde Tafel eğrileri çıkartılarak numuneler birbiriyle karşılaştırılmış ve hangi tavlama sıcaklığındaki kaplamanın korozyona daha dayanıklı olduğu ve korozyon hızı hesaplanmıştır. Korozyon potansiyelleri ve korozyon akım yoğunluğu polarizasyon eğrilerinden belirlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal değerler Çizelge 5.12’de listelenmiştir. Korozyon deneyleri bilgisayar kontrollü Gamry Interface 1010E cihazıyla yapılmıştır.

5.4.1. Tafel eğrileri

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir [64]. Korozyona uğrayan elektrodun potansiyeli pozitif yönde, katodik reaksiyonun potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre sonra bu iki elektrot potansiyeli bir korozyon potansiyel değerine (E) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (I_{cor}) denir [28]. Kaplamaların yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğu kaplamaların düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu gösterir [26].

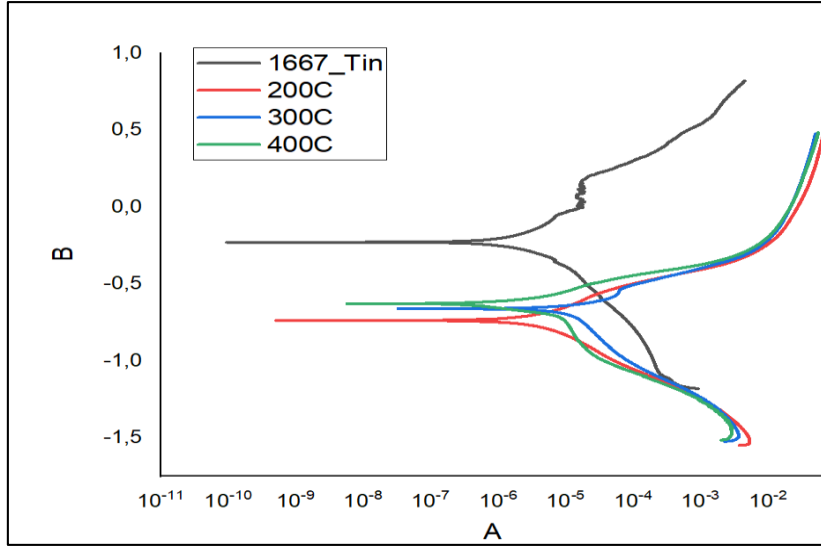
Bir saat boyunca ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde 100Cr6 işlem görmemiş taban malzemenin elektrolitik korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 5.9.'da verilmektedir.



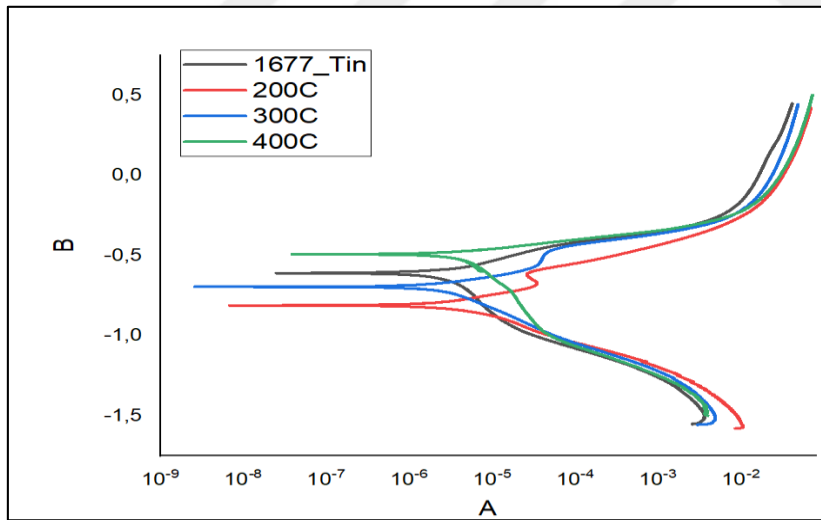
Şekil 5.9. 100Cr6 taban malzemenin polarizasyon eğrisi, potansiyel / log (akım/A)

Potansiyodinamik eğriler açık devre potansiyeline (OCP) göre başlangıç potansiyel değeri -1600 mV ve bitiş potansiyel değeri +1000 mV olarak belirlenmiş ve 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş [22], tüm numuneler için akım değerleri kaydedilmiştir. Teste maruz kalan numune yüzeyi yaklaşık bir cm² olup, deney Ringer çözeltisinde yapılmıştır. Şekil 5.10. bir saat boyunca ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testleri gerçekleştirilen oda sıcaklığında üretilen 200 nm kalınlıklı TiN kaplamalarının, Şekil 5.11. ise yine oda sıcaklığında üretilen 250 nm kalınlıklı TiN kaplamaların ve her iki numunenin

farklı sıcaklıklarda vakum ortamında tavlanan TiN kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir.



Şekil 5.10. CTS 1667 200 nm kalınlıklı TiN Kaplanmış numunenin ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış aynı kalınlıktaki TiN kaplanmış numunelerin polarizasyon eğrileri, potansiyel (B) / log (akım/A)



Şekil 5.11. CTS 1667 250 nm kalınlıklı TiN kaplanmış numunenin ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış aynı kalınlıktaki TiN kaplanmış numunelerin polarizasyon eğrileri, potansiyel(B) / log (akım/A)

Kaplanmamış ve TiN kaplanmış (CTS 1667) numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{cor}) karşılaştırıldığında, kaplanmamış durumdaki çelik malzemesinin korozyon potansiyeli yaklaşık -855,5 mV iken, bu değer 200 nm TiN kalınlıklı kaplamada -227,4 mV değerindedir. CTS 1677 kodlu 250 nm kalınlıklı TiN kaplı çelik numunenin korozyon potansiyeli -608,4 mV olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak TiN kaplamanın çelik taban

malzemenin korozyon direncini artırdığı ve daha düşük kalınlıklı (200 nm) TiN kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olmasının nedenin çeliğin yüzeyinde oluşmuş oksit tabakasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Ham malzeme ve CTS 1667, CTS 1677 kodlu numuneler için tavlama sıcaklığının artmasıyla korozyon direncinin arttığı görülmüştür. Şekil 5.9., Şekil 5.10. ve Şekil 5.11.'den de görüleceği üzere yüzeye uygulanan işlemlerin taban malzemenin korozyon direncini artırması, korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaymasıyla görülebilir.

Şekil 5.10'da CTS 1667 nolu numune için pasivasyon tabakası çok kısa sürede oluşmuş ancak sonra oluşan bu tabaka kırılmış ve tekrar oluşmaya meylettiğini söyleyebiliriz. Şekil 5.10'da 300°C'de tavlanan numunede, Şekil 5.11'de 200°C ve 300°C'de tavlanan numunelerde de oksit tabakası oluşumu malzemenin korozyon direncini artırmıştır. Korozyona uğrayan numunede çeşitli tepkimelerden kaynaklı oksit tabakaları oluşmakta ve malzemenin korozyon direnci artmaktadır [25]. Yaptığımız çalışmada bu durum literatür çalışmalarına uygun bir şekilde korozyon direncini arttığı görülmüştür. Daha sonra anodik bölgedeki bu dalgalanma sonrası anodik eğrideki kırılmalar oksitlerin oluşup kırıldığı çıkarımı yapılabilir çünkü anodik reaksiyon devam etmektedir. Şekil 5.10. ve Şekil 5.11'deki tavllanmış kaplamaların Tafel anodik eğrilerinin belli bir E_{cor} potansiyeline kadar düz gitmesi oksit tabakasının oluştuğu ve bu yüzden de korozyona karşı direnç kazanıldığı düşünülmektedir.

Ek olarak, I_{cor} genellikle bir korozyon reaksiyonunun kinetiğini değerlendirmek için önemli parametredir [65]. Korozyon akım yoğunluğu (I_{cor}) da korozyon çalışmalarında önemli bir parametre olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kaplama öncesi çelik taban malzemeden elde edilen korozyon akım yoğunluğu değeri yaklaşık $1,33 \times 10^{-5} \mu A/cm^2$ iken, TiN kaplamalar ve tavlama sıcaklığının artmasıyla korozyon akım yoğunlukları daha küçük değerlere düştüğü görülmüştür. CTS 1667 numuneleri içinde en düşük akım yoğunluğu 400°C'de tavlanan TiN kaplamada $1,81 \times 10^{-6} \mu A/cm^2$ olarak elde edilmiştir. CTS 1677 kodlu numunelerin içinde en düşük akım yoğunluğu değeri $2,08 \times 10^{-6} \mu A/cm^2$ olarak 200°C tavlama sıcaklığında elde edilmiştir.

Tafel eğrisinden hesaplanan korozyon akımı (I_{cor}) ve korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve korozyon hızı (CR) değerleri Çizelge 5.12'de tüm numuneler için listelenmiştir. Çizelgede E_{cor} ; korozyon potansiyelini, I_{cor} ; korozyon akımı, R_{cor} korozyon hızı değerlerini ifade

etmektedir. Numunelerin korozyon özelliklerini korozyon dayanımı (E_{cor}) ve (I_{cor}) korozyona uğrayan metalin bir cm^2 yüzey alanından geçen korozyon akım şiddeti ile değerlendirecek olursak en kötü korozyon özellikleri ham malzemeye aittir. Ayrıca CTS 1667 (200 nm TiN) kodlu numunede korozyon özellikleri en iyi sonucu $400^\circ C$ 'de tavlanan numune iken CTS1677 (250 nm TiN) kodlu numunede ise $200^\circ C$ 'de tavlanan numunede diğerlerine göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 5.12. Polarizasyon deneyi sonucunda oluşan akım, gerilim ve korozyon hızı değerleri

Numune No	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_{corr} Korozyon Hızı(mm/yıl)
Ham malzeme	-855,5	$1,33 \times 10^{-5}$	0,153
CTS1667 TiN (200nm)	-227,4	$5,02 \times 10^{-6}$	0,058
CTS1667 TiN- $200^\circ C$	-735,4	$2,23 \times 10^{-6}$	0,025
CTS1667 TiN- $300^\circ C$	-659,9	$7,29 \times 10^{-6}$	0,084
CTS1667 TiN- $400^\circ C$	-626,3	$1,81 \times 10^{-6}$	0,020
CTS1677 TiN (250nm)	-608,4	$2,33 \times 10^{-6}$	0,027
CTS1677 TiN- $200^\circ C$	-810,1	$2,08 \times 10^{-6}$	0,024
CTS1677 TiN- $300^\circ C$	-693,3	$3,26 \times 10^{-6}$	0,037
CTS1677 TiN- $400^\circ C$	-490,6	$6,22 \times 10^{-6}$	0,071

Korozyon hızı, polarizasyon sırasında ölçülen korozyon akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Korozyon hızı hesaplanmasında kullanılan Eş. 5.4 referans olarak belirtilen kaynaktaki denklemin düzenlenmesiyle elde edilerek kullanılmıştır [27].

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \times i_{cor} \times Ew \times \rho^{-1} \quad (5.4)$$

Yukarıda gösterilen denklemde CR, korozyon hızını (mm/yıl), i_{cor} korozyon akım yoğunluğunu ($\mu A/cm^2$), Ew değeri eşdeğer ağırlık yani molar kütleyi göstermekle birlikte hesaplamalarda 27,6 olarak alınmıştır. Denklemde bulunan ρ (yoğunluk) değeri ise çeliğin yoğunluk değeri olarak alınmıştır, hesaplamalar için yaklaşık 7,81 olarak alınmıştır. Eşitlik 4.'e göre yapılan korozyon hızı hesapları sonunda, en hızlı korozyona uğrayan ham malzeme olmakla birlikte tüm numuneler içinde en düşük korozyon hızı 0,020 (mm/yıl) ile 200 nm kalınlıklı $400^\circ C$ 'de (CTS 1667-400) tavllanmış numunede elde edilmiştir. Ardından en

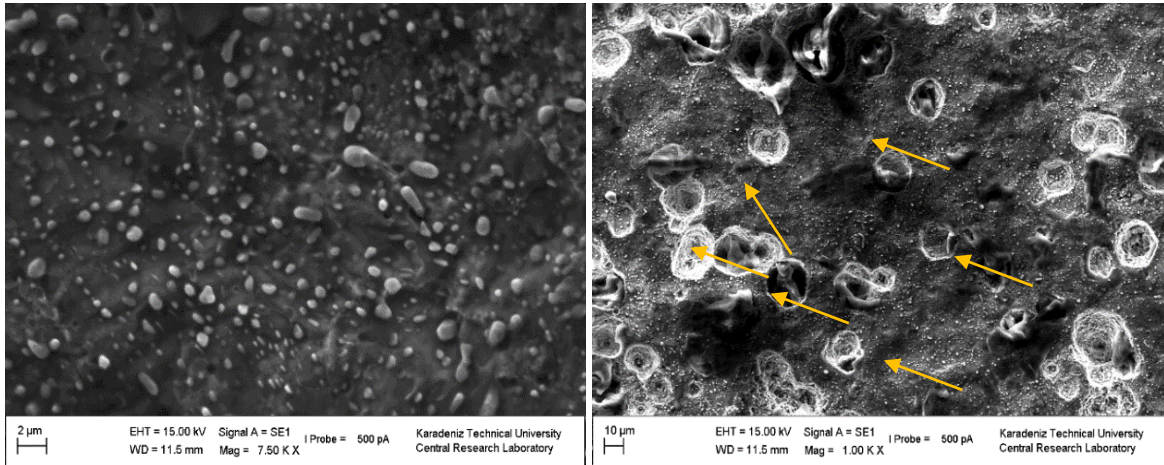
düşük korozyon hızı (CTS1677 TiN-200) 200°C’de tavllanmış 250 nm kalınlıkta TiN kaplanmış numunede 0,024 (mm/yıl) değeri elde edilmiştir.

5.4.2. Elektrokimyasal korozyon testleri sonrası mikroyapısal inceleme

Elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmış ve metalografik incelemeleri ZEISS EVO LS 10 Model SEM cihazında yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan titanyum nitrür (TiN) tabakası ile korozyona karşı yüksek direnç sağlanır. Bu tabakalar seramik karakterli oldukları için asitlere, bazlara ve tuzlara karşı yüksek korozyon direncine sahiptirler. Elektrokimyasal korozyon testleri sonrası 100Cr6 yatak çeliğinin ve farklı sıcaklıklarda tavlanan kaplamaların yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla SEM incelemeleri yapılmıştır.

a)100Cr6 ham malzeme

Resim 5.17’de kaplamasız 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir.

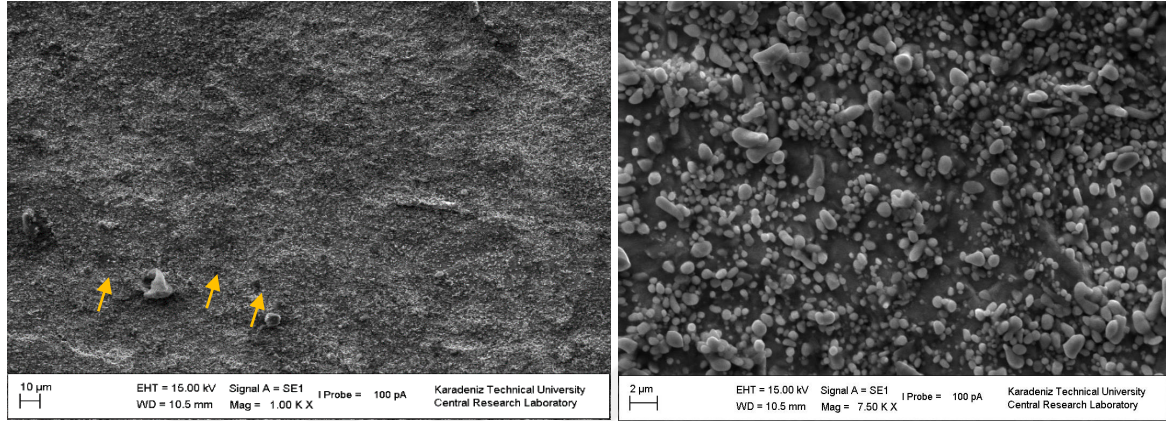


Resim 5.17. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası taban malzemenin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

Paslanmaz çelik alt tabakada kaplanmış ve tavllanmış numunelere göre daha fazla sayıda kusur ve korozyon zararı gözlemlenmiştir ve bunlar Resim 5.17’de kaplamasız çeliğin yüzey görüntüleri verilmektedir. Fotoğraflardan da gözlemlendiği gibi derin çukurcuk biçiminde korozyona çukurcukların olduğu yüzey yapısı tespit edilmiştir. Çıplak 100Cr6 çeliği, artan korozyon akımı yoğunluğu ile daha az korozyon potansiyeli ile polarizasyon testleriyle de

uyumlu sonuçtadır. Çukurcuk korozyonu oluşumu artan gözeneklilik nedeniyle olabilecek zayıf korozyon direnci davranışını yansıtmaktadır.

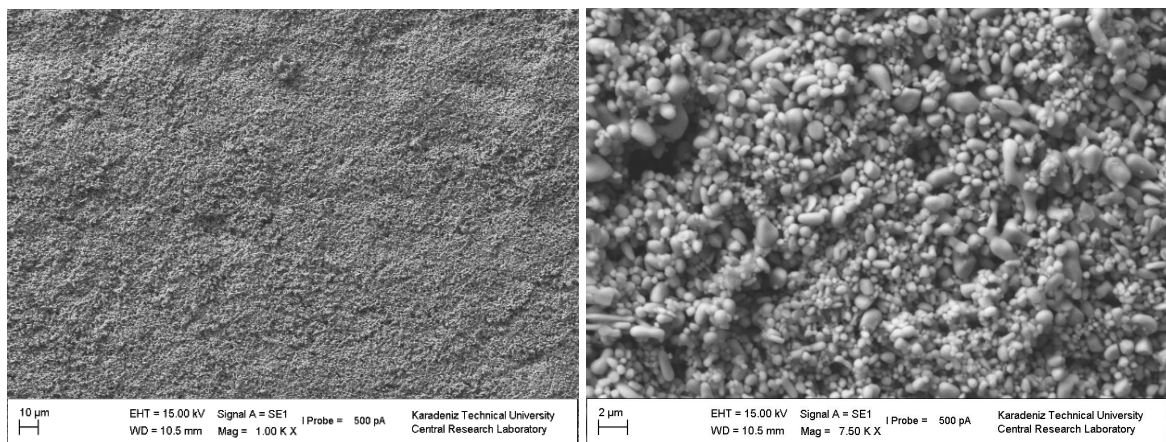
b) CTS 1667 200 nm kalınlıklı TiN numunesi



Resim 5.18. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 200 nm kalınlıklı TiN kaplamanın 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

TiN kaplama için Resim 5.18. yüzeyin birkaç iğne deliği morfolojisindeki küçük çukurcukların olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, püskürtmeli TiN kaplamaların sütunlu mikro yapısının olabileceği düşünülmektedir. Kaplanmış olan numune yüzeyinde daha az hasar söz konusu iken, kaplanmayan paslanmaz çelik yüzeyinde önemli oranda derin çukurların meydana geldiği görülmüştür.

c) CTS 1667-200 200 nm kalınlıklı 200°C’de tavlanmış TiN numunesi

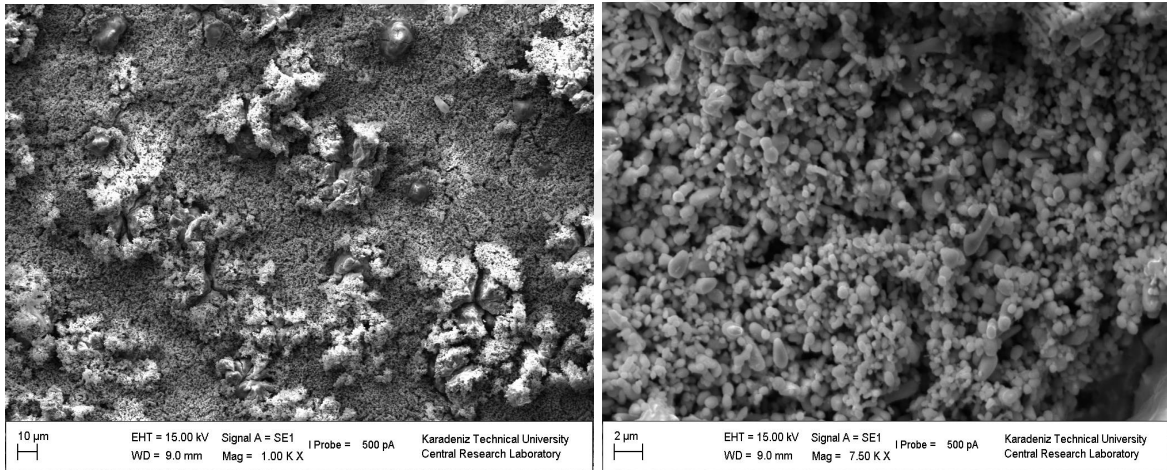


Resim 5.19. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-200 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

Resim 5.19’da 200 °C’de tavllanmış 200 nm kalınlıklı TiN kaplı 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir. Kaplama serbest korozyon koşullarına göre daha geçirimsiz gibi görünse de kaplama bozuklukları üzerinde oluşan tuz birikintileri çukur korozyonunda görülen ultrasonik banyoda temizlenmesine rağmen açıkça görülmektedir.

d)CTS 1667-300 200 nm kalınlıklı 300°C’de Tavllanmış TiN numunesi

Resim 5.20’de 300 °C’de tavllanmış 200 nm kalınlıklı TiN kaplı 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir. Elektrokimyasal deneyden sonra, biriktirilen film ve tavllanmış filmlerin yüzeyinde bazı çatlaklar, çukurlar ve gözenekler görülmüştür. Yüksek korozyon akım yoğunluğu elde edilen numunede derin çatlaklar olduğu görülmektedir.

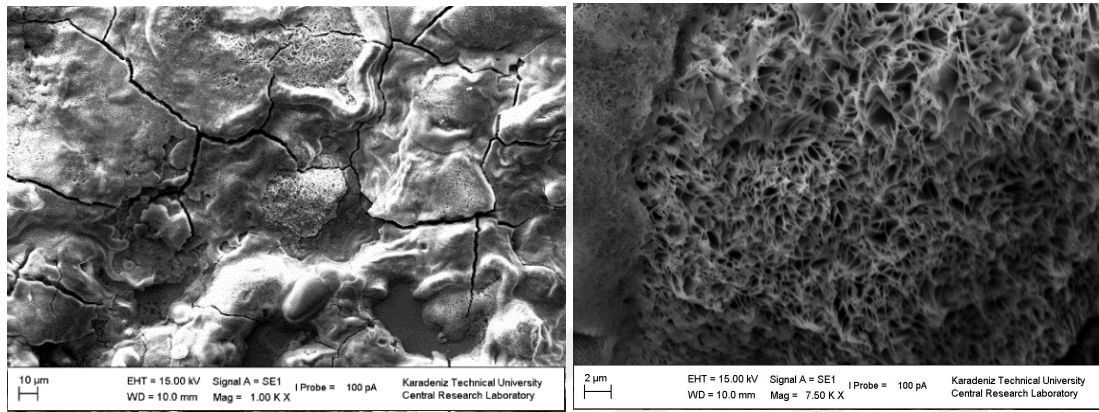


Resim 5.20. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-300 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

I_{cor} , taban malzemenin elektrokimyasal reaksiyonlarının gerçekleştiği kaplamalardaki kusurları göstermektedir. PVD biriktirmede genellikle iğne delikleri ve gözeneklilik gibi kaplama kusurlarının meydana geldiği literatürde mevcuttur. Bu kusurlar, kaplama malzemesini zayıflatarak alt tabaka ile korozif ortam arasındaki yapışma başarısızlığı nedeniyle kolay kaplama kırılmalarına neden olmaktadır.

e) CTS 1667-400 200 nm kalınlıklı 400°C’de tavlanmış TiN numunesi

Resim 5.21’de 400 °C’de tavlanmış 200 nm kalınlıklı TiN kaplı 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası elde edilen SEM görüntülerinde birtakım çatlaklar ve büyük kraterler görülmektedir. Üzerinde kaplama olmayan 100Cr6 çelik yüzeyinde korozyona dayalı derin çukurlar oluşurken, kaplandıktan sonra sadece yüzeysel çatlaklar meydana geldiği görülmüştür.

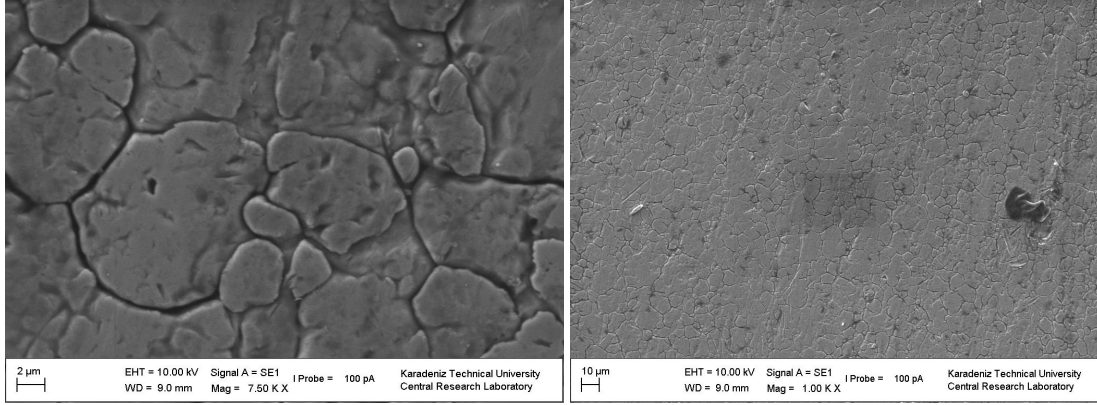


Resim 5.21. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1667-400 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

TiN kaplamaların korozyon özelliklerini kaplama koşulları ve kaplama kalitesi ile yüzeydeki oksit filminin polarizasyon sırasında kararsızlaşması belirler. Kaplama bozukluğu olan yerlerin yüzey yapısının bozuk olduğu kısımlarda etkin olmayan kaplama yapısı sebebiyle korozyonun krater oluşturduğu düşünülmektedir.

f) CTS 1677 250 nm kalınlıklı TiN numunesi

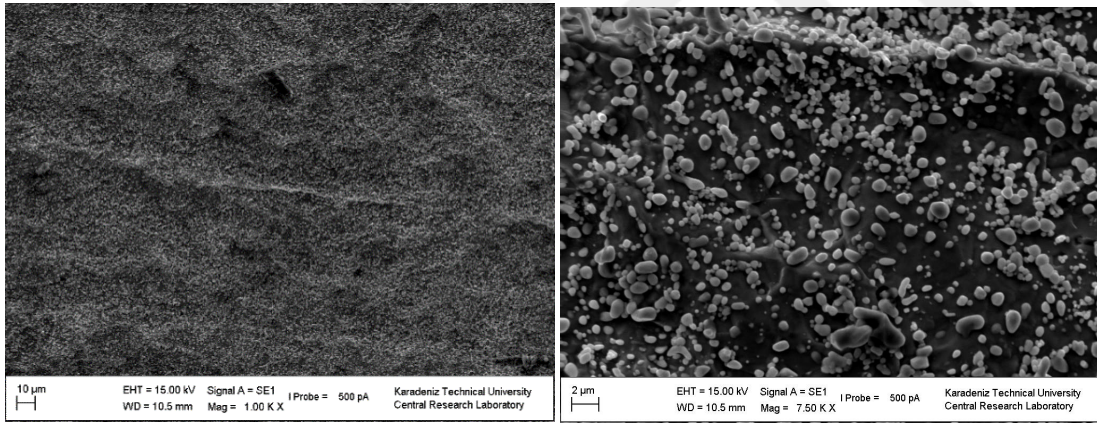
Aşağıdaki Resim 5.22’de 250 nm kalınlıklı TiN kaplı 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir. TiN kaplama için, yüzeyin birkaç iğne deliği şeklinde çukurcukların olduğu açıkça gösterilmiştir.



Resim 5.22. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 250 nm kalınlıklı TiN kaplamanın 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

g)CTS 1677-200 250 nm kalınlıklı 200°C’de tavllanmış TiN numunesi

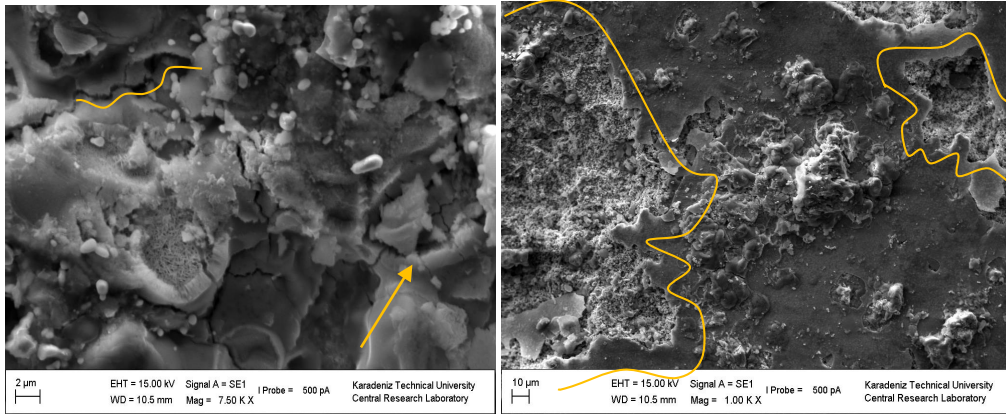
Resim 5.23’de 200 °C’de tavllanmış 250 nm kalınlıklı TiN kaplı 100Cr6 numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir.



Resim 5.23. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1677-200 Numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

Kaplama yüzeyine eşit olarak dağılan TiN tabakası Cl⁻ iyonun aşındırıcı ortamdan kaplamaya geçişini önleyen bir katman oluşturarak kaplamanın korozyon direncini arttırmaktadır. Aşındırıcı ortamdan kaplama yüzeyindeki mikro-gözenek gibi kusurlara tutunan iyonlar daha hızlı korozyona neden olur. Elektrokimyasal test sonuçlarıyla uyumlu olarak, 200 °C tavlama sıcaklığına sahip kaplama, en iyi yoğunluğu ve homojenliği nedeniyle herhangi bir korozyon çatlağı olmaksızın daha iyi korumaya sahiptir.

h)CTS 1677-300 250 nm kalınlıklı 300°C’de tavlanmış TiN numunesi



Resim 5.24. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası CTS 1677-300 numunesinin 1.00kX ve 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

Resim 5.24’de 300 °C’de tavlanmış 250 nm kalınlıklı TiN kaplı numunesinin NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon testinden sonra farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri verilmiştir. Yapılan SEM incelemeleri sonucunda değişik boyut ve morfolojilerde derin kraterler ve çatlakların meydana geldiği ve kaplamada etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir. Korozi ortamın etkileri sonucunda kaplamanın büyük parçalar halinde dökülmesinden kaynaklanabilecek korozyon çukuru açıkça görülmektedir.

Kaplama boşluklarında polarizasyon derecesine göre anodik akım artarak TiN yüzeyini oksitlenmeye zorladığı; oksitlenen yüzeyde katodik aşırı gerilimin arttığında ise katot reaksiyonları TiN yüzeyinde yavaşlarken lokal çukurlar içinde arttığı SEM görüntüsündeki çukur içinde biriken korozyon ürünlerinden görülmektedir. Bunun en tehlikeli lokalize korozyon şekli olduğu bilinmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

100Cr6 çelik numuneler üzerine RF Magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen TiN kaplamaları oksijensiz bir ortamda biriktirme sonrası tavlamanın TiN'ün mikroyapı ve elektrokimyasal korozyon direnci özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan mikroyapı incelemeleri, yüzey pürüzlülük ölçümleri, korozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

6.1. Sonuçlar

1. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, TiN kaplamalar AISI 52100(100Cr6) çelik malzeme üzerine %100 argon ortamında RF magnetron püskürtme yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında ve nano kalınlıkta oluşturulabilmektedir.
2. XRD incelemeleri sonucunda, nano boyuttaki TiN kaplamaların ve tavllanmış kaplamaların (111) tercihli oryantasyonuna sahip kübik bir yapıya sahip olduğunu ve tavlama sıcaklığının artmasıyla kristallik boyutunun arttığı görülmüştür.
3. TiN kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla tane büyümesinin bir sonucu olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığının artmasıyla dislokasyon yoğunluğunun ve mikro geriliminin azaldığı görülmüştür.
4. TiN kaplanan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin yüzey SEM-EDS analizinde kaplama yapısını oluşturan Ti, O ve N elementleri ve Fe, Cr elementleri ise 100Cr6'nın kimyasal yapısında bulunması sebebiyle gözlemlendiği düşünülmektedir. Numunelerin yüzey elementel analizinde fazların tüm numunelerde oldukça benzer olduğu görülmüştür.
5. Numunelerin kesitinden alınan SEM görüntüleri neticesinde CTS 1667 kodlu numunelerin ortalama kaplama kalınlığının yaklaşık 204 nm olduğu, CTS 1677 kodlu numunelerin ortalama kaplama kalınlığının yaklaşık 247 nm olduğu görülmüştür. Kalınlıkları verilen farklı sıcaklıklarda tavllanmış kaplama gruplarının AFM yüzey pürüzlülük değerlerinin farklı olmasının bir nedeni de filmi oluşturan bölgelerin heterojenliğini gösteren yüzey morfolojisi ile açıklanabilir. TiN kaplamaların 3 boyutlu

yüzey görüntüleri incelendiğinde taban malzeme yüzeyine dik heterojen dağılımlı vadiler bulunan tepelik benzeri yapıların oluşumu görülebilir.

6. %3,5 NaCl solüsyonunda TiN kaplamaların ve 100Cr6 kaplanmamış çelik numunelerde korozyon deneyleri sonucunda tüm kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışları birbirine çok yakındır. Ham malzeme ve CTS 1667, CTS 1677 kodlu numuneler için tavlama sıcaklığının artmasıyla korozyon direncinin arttığı korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaymasıyla görülmüştür. Testler sonucunda korozyon dayanımı en iyi olan numune 200 nm kalınlıklı TiN kaplı numunede -227,4 mV değerinde daha sonra korozyon dayanımı en fazla olan numune -490,6 değeriyle CTS 1677 kodu 250 nm kalınlıklı 400 °C’de tavlanan numunede elde edilmiştir.
7. Sonuç olarak TiN kaplamanın çelik taban malzemenin korozyon direncini artırdığı ve daha düşük kalınlıklı (200 nm) TiN kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olmasının nedenin çeliğin yüzeyinde oluşmuş oksit tabakasından dolayı olduğu düşünülmektedir.
8. Korozyona uğrayan numunede tavlama kaynağı olduğu düşünülen oksit tabakaları oluşmakta ve malzemenin korozyon direnci artmaktadır. Tavlanmış kaplamaların Tafel anodik eğrileri yaklaşık -520 mV potansiyel değerine kadar düz gitmesi oksit tabakasının oluştuğunu ve bu yüzden de korozyona karşı direnç kazandığını ifade edebiliriz.
9. Numunelerin korozyon özellikleri, korozyon dayanımı (E_{cor}) ve (I_{cor}) korozyon akım şiddeti sonuçları ile değerlendirildiğinde daha doğru bir çıkarım elde edilmektedir. Buna göre numunelerimizde en kötü korozyon özellikleri ham malzemede görülmüştür. Tavlanmış TiN kaplamalarda CTS 1667 (200 nm TiN) kodlu numunede korozyon özellikleri en iyi olan 400°C’de tavlanan numune iken CTS1677 (250 nm TiN) kodlu numunede ise 200°C’de tavlanan numunede diğerlerine göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.
10. Deneysel çalışmalar sonucunda yapılan korozyon hızı hesaplarında en hızlı korozyona uğrayan malzeme ham malzemedir. Tüm numuneler içinde sırasıyla en düşük korozyon hızı 0,020 (mm/yıl) ile 200 nm kalınlıklı 400 °C’de (CTS 1667-400) tavllanmış numunede daha sonra en düşük korozyon hızı (CTS1677 TiN-200) 200°C’de tavllanmış 250 nm kalınlık TiN kaplanmış numune 0,024 (mm/yıl) değerleri elde edilmiştir.

11. En yüksek korozyon akım yoğunluğu $1,33 \times 10^{-5}$ değeri ile ham malzemede elde edilmiş ardından en yüksek akım yoğunluğu $7,29 \times 10^{-6}$ değeriyle 200 nm kalınlıklı 300 °C’de tavlanan numunede elde edilmiştir. Eldeki veriler doğrultusunda bahsedilen numunelerin SEM görüntülerinden derin çatlaklar ve çukurlar olduğu görülmektedir. İcor, taban malzemenin elektrokimyasal reaksiyonlarının gerçekleştiği kaplamalardaki kusurları ve kaplamanın ne derecede zarar gördüğünü göstermektedir. Çelik yüzeye TiN kaplanması ve kaplamaların tavlama sıcaklığının artmasıyla korozyon akım yoğunlukları daha küçük değerlere düştüğü görülmüştür.
12. Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinden sonra elde edilen SEM görüntülerinde farklı hasar mekanizmaları tespit edilmiştir. Bu hasarların bir kısmı mikro çatlaklar ve anodik potansiyel akım altında malzeme ve kaplamalarda çukurcuk korozyonu gözlemlenmiştir. Mikro çatlakların Cl^- iyonu sızıntısı sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışması sonucunda TiN kaplanmış yatak çeliklerini farklı sıcaklıklarda tavlamanın ve kaplamaların ringer çözeltisi (%3,5 NaCl) ortamındaki elektrokimyasal korozyon davranışları konusunda oldukça kapsamlı ve faydalı sonuçlar elde edilmiştir. Bu kapsamda gelecekteki çalışmalara yön vermesi bakımından aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

1. TiN birçok kimyasal çözelti içerisinde pasif olan bir alaşımdır ve korozyon kaplama içerisindeki kırıklardan ya da bozukluklar dolayısıyla çözeltinin alt malzeme yüzeyine temas etmesiyle meydana gelmektedir. Bu sebeple TiN katmanları arasına başka bir katman kaplama yapılması korozyona karşı aktif bir bariyer oluşturabilir. Bu sebeple mikroyapının iyileştirilmesi adına farklı FBB (PVD) kaplama yöntemleriyle korozyona dayanıklı kaplamalar üretilebilir.
2. Farklı bir kaplama metoduyla TiN kaplamalar alaşımlandırılarak üretilebilir ve farklı bir alaışımın elektrokimyasal korozyon davranışına etkisi belirlenebilir.
3. Kaplamaların performanslarının daha da artırılması için çok katmanlı kaplama yapısının uygulanarak veya farklı bir ısıtım işlem şekli ve sıcaklıklarıyla çalışılması önerilmektedir.

4. Endüstriyel olarak kullanılan bazı yatak çeliklerinin mekanik ve korozyon özellikler incelenebilir. Mekanik zellikleri ve değişik aşınma mekanizmaları da incelenebilir.



KAYNAKLAR

1. Mandev, Y. Z. (2018). *Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) ile Büyütülmüş TiN, CrN ve DLC Filmlerde Artık Gerilme-Adezyon İlişkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 14-38.
2. Feng, C. (2011). *Tribological and Electrochemical Corrosion Behaviours of Titanium Nitride and Chromium Nitride Based PVD Coating Systems*. Doktora Tezi, Ottawa-Carleton Mekanik ve Uzay Mühendisliği Enstitüsü, Canada, 15-168.
3. Koloğlu, Z. B. (2003). *Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Ti-B-N Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-10.
4. Polater, M. (2016). *Radyo Frekansı Saçtırma Yöntemi ile Titanyum Nitrür (TiN) İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 14-18.
5. Nebi, M. (2013). *Reaktif RF Saçtırma Yöntemi ile TiN İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2-3.
6. Şener, E. (2019). *Tavlama Sıcaklığının ve Nikel Katkılamanın ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 19-20.
7. Bilgin, E.E. (2019). *Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Kaplanmış TiN Filmlerin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özellikleri Üzerinde Taban Malzeme Sıcaklığının Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 10-16.
8. Li, H., Rong, S., Sun, P., and Wang, Q. (2016). Microstructure, residual stress, corrosion and wear resistance of vacuum annealed TiCN/TiN/Ti films deposited on AZ31. *Metals*, 7(1), 5.
9. Uddin, G. M., Khan, A. A., Ghufra, M., Tahir, Z. U. R., Asim, M., Sagheer, M., Jawad, M., Ahmad, J., Irfan, M., and Waseem, B. (2018). Experimental study of tribological and mechanical properties of TiN coating on AISI 52100 bearing steel. *Advances in Mechanical Engineering*, 10(9), 1-10.
10. Duran, M. C. (2016). *.100Cr6 Çeliğinden Burç İmalatında İndüksiyonla Yüzey Sertleştirme Uygulaması ve Aşınma Davranışının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 8-20.
11. Kuzkaya, M. S. (2014). *Yüksek Karbonlu Bir Çeliğin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine İzotermal Tavlamanın Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 61.
12. Zhao, X., Yan, D., Li, S., and Lu, C. (2011). The effect of heat treatment on the electrochemical corrosion behavior of reactive plasma-sprayed TiN coatings. *Applied Surface Science*, 257(23), 10078-10083.

13. Kuo, C. C., Lin, Y. T., Chan, A. and Chang, J. T. (2019). Yüksek güçlü darbe magnetron püskürtme kullanılarak yatırılan titanyum nitrür kaplamanın yüksek sıcaklıkta aşınma davranışı. *Coatings*, 9(9), 555.
14. Popović, M., Novaković, M., and Bibić, N. (2015). Annealing effects on the properties of TiN thin films. *Processing and Application of Ceramics*, 9(2), 67-71.
15. Anoop, A. D., Sekhar, A. S., Kamaraj, M., and Gopinath, K. (2015). Modelling the mechanical behaviour of heat-treated AISI 52100 bearing steel with retained austenite. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 232(1), 44-57.
16. İnternet: Shaanxi Shew-E Çelik Boru Co., Ltd, profesyonel bir üretici ve Dikişsiz Çelik Borular ve Titanyum Alaşımları tedarikçisi, Web: <http://tr.shew-esteelpipe.com/special-steel/52100-bearing-steel.html>, Son Erişim Tarihi: 12.08.2022
17. İnternet: NSK Europe. NSK Rulman Tedarikçisi, Web: <https://www.nskeurope.com.tr/tr/bearings/services/troubleshooting/damage-by-type/seizure.html>, Son Erişim Tarihi: 17.04.2022.
18. Özet, M. (2008). *Bazı Metallerin RF Magnetron Sıçratma Yöntemiyle TiN Ve TiAlN İle Kaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 10-14.
19. Küçükömeroğlu, T. (1994). *Rulmanlı Yataklardaki Aşınma ve Yorulma Mekanizmalarının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 80-114.
20. Boynueyri, D. (2019). *PVD Yöntemi ile İnce Kaplanmış Kesici Takımların Mikro Ölçekli Aşınma Testi ile Aşınma Dayanımının Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 1-2.
21. Avcı, G. G. (2009). İşlevsel nano kaplamalar. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 48-49.
22. Çeliker, M. (2019). *CoNiCrAlY Bağ ve YSZ İçerikli Termal Bariyer Kaplamaların Elektrokimyasal Korozyon Davranışlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 51-66.
23. Alkan, S. (2019). *Nitrür Esaslı İnce Film Kaplamaların Deniz Suyu Ortamındaki Tribokorozyon Davranışlarının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 60-84.
24. İnternet: Bilecik Üniversitesi Korozyon Teorik Bilgi Deney Föyü, Web: <http://w3.bilecik.edu.tr/makine-en/wp-content/uploads/sites/119/2016/12/Korozyon-deney.pdf>, Son Erişim Tarihi: 12.08.2022.
25. Teber, M. (2015). *Yüzey Kaplama ile Ti6al4v Alaşımının Aşınma ve Korozyon Direncinin Artırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 97-101.

26. Ekinci, G. (2016). *(Ti, V) N Kaplamalarının AZ31 Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 27-68.
27. Doğan, F. (2020). *Kesikli Elektrolitik Kaplama Yöntemiyle Üretilen Ni-B-TiN Mmk'lerin Aşınma ve Korozyon Davranışları*. Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 76-136.
28. İnternet: Bartın Üniversitesi Metalurji Mühendisliği, Korozyon-Polarizasyon Eğrileri Ders Notu, Web: <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/korozyon-4.pptx>, Son Erişim Tarihi:03.12.2022
29. Uysal, M. (2006). *CrN, Tin Kaplanmış ve Kaplanmamış AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Korozyon Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Makina Eğitimi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 44-45.
30. Erdemir, A. (1992). *Rolling-Contact Fatigue and Wear Resistance of Hard Coatings on Bearing-Steel taban malzemesi*. 19. Uluslararası Metalurji Konferansında sunulmak üzere davetli bildiri, San Diego, CA, 26.
31. İnternet: Timken Mühendislik El Kitabı. Metal Endüstrisi Baskısı, Web: <https://www.timken.com/resources/e10668-tr-timken-muhendislik-el-kitabi-metal-endustrisi-baskisi/>, Son Erişim Tarihi: 17.04.2022.
32. Wang, F. Zhang, F. Zheng, L., and Zhang, H. (2017). Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel. *Elsevier, Applied Surface Science*, 423, 695-703.
33. Erdemir, A., and Hochman, R. F. (1988). Surface metallurgical and tribological characteristics of TiN-coated bearing steels. *Surface and Coatings Technology*, 36(3-4), 755-763.
34. İnternet: Zeytin, S. Akdoğan Eker, A. (2019). Sakarya Üniversitesi, Yüzey sertleştirme teknikleri 12. hafta ve ısıt işlemler dersi notları, Web: <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/isil-islemler-12.-hafta.pdf>. Son Erişim Tarihi: 17.04.2022.
35. Aydıngülü, M. (1998). *Ti-N ve Cr-N Esaslı PVD Kaplamaların Oksidasyon Davranışları*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-56.
36. Çayan, M. (2013). *Tungsten Karbonitrür (WCN) İnce Filmlerin Reaktif Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 15-60.
37. Al-Rubaye, A. Q. J. (2021). *Titanyum Alaşımlarının Yüzeyinin Buhar Çöktürme Yöntemi (PVD) ile Kaplanması ve Kaplamaların Metalurjik, Mekanik, Aşınma, Korozyon ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu, 12-48.
38. Drábik, M., Ballo, V., Truchlý, M., Frkáň, J., Roch, T., Kvetková, L., Satrapinskyy, L., and Kúš, P. (2016). Influence of plasma pretreatment on the performance of industrial

tungsten carbide coatings deposited at low temperature on 100Cr6 bearing steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 293, 2-9.

39. Savaş, S. (2010). *Manyetik Alanda Sıçratma Metodu ile Üretilen TiAlN Kaplamaların Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 14-18.
40. Akkaş, O. (1998). *TiN Kaplama Parametrelerinin, Aşınma Davranışı Üzerindeki Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 79-117.
41. Çavlan, S. (2020). *TiCN Kaplamaların Adezyon ve Tribolojik Özelliklerine Ta'NIN Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 10-11.
42. Ertürk, Ş. (2010). *Termo-Kimyasal Yöntemle Kaplanmış Farklı Kesici Takım Malzemelerinin Talaşlı İşlem Kabiliyetinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 46-47.
43. Danışman, M. (2011). *Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretilen Ni-Cr Alaşımlarının Gerinim Ölçerlerde Kullanımı ve Uygulaması*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 34-91.
44. Batı, M. (2003). *Farklı Seramik Kaplamaların Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-8.
45. Öztop, E. (2006). *Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplanan Polimer Malzemelerin Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 118.
46. Çınar, O. (1998). *TiAlN, TiN Tek ve Çok Katlı Kaplamaların Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-10.
47. Pişken, B. (2007). *Titanyum ve Alaşımlarının Termal Oksidasyon Özelliklerine Tin Kaplamanın Etkilerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 23-25.
48. İnçal, E. (2007). *PVD Yöntemi ile Kaplanan HSS Takım Çeliklerinin Karakterizasyonu ve Aşınma Dayanımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 28-29.
49. Onar, V. (2018). İnce filmler., M. ERSÖZ., A. İŞİTAN ve M. BALABAN. *Nanoteknoloji 1*. Birinci Baskı. Denizli. Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı ve Bilal Ofset Basım Yayın Matbaacılık, s. 235-238.
50. Taktak, Ş. Yalçın, Y. Aslantaş, K. (2008). *Darbeli Plazma Nitrürleme ve Borlama Prosesi ile Yatak Çeliklerinin Tribolojik Özelliklerinin Geliştirilmesi*; Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi 104M213. Afyonkarahisar, 24.
51. Hintermann, H. E., Boving, H., and Hänni, W. (1978). Wear-resistant coatings for bearing applications. *Wear*, 48(2), 225-236.

52. Mindivan, F., Mindivan, H. (2016). Nitrürleme ile martenzitik paslanmaz çelik kaplamaların yüzey özelliklerinin Geliştirilmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu*, Bilecik, 5-6.
53. Ma, Y. Liu, G. Wang, X. Zhang, X. Zhang, J. and Cheng, J. (2022) . Effect of vacuum heat treatment on the element diffusion behavior and corrosion resistance of Al₂O₃-3wt. %TiO₂ coating of Q235 steel. *Materials*. 15, 848.11.
54. Sahu, B. P., Ray, M., and Mitra, R. (2020, Sept). Structure and properties of Ni_{1-x}Ti_xN thin films processed by reactive magnetron co-sputtering. *Materials Characterization*, 110604.
55. Vengesa, Y., Fattah-alhosseini, A., Elmkhah, H., and Imantalab, O. (2021). Effects of the post-deposition annealing treatment on the electrochemical behavior of TiN coatings deposited by CAE-PVD method. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 18(4), 1-12.
56. Suresh, U., Kuppusami, P., Ramaseshan, R., and Dhanalakshmi, S. (2021). Structural, nanomechanical and electrochemical properties of TiC and TiN films prepared by pulsed DC magnetron sputtering technique. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1091-1098.
57. Liu, S. Zhu, Y. Lai, X. Zheng, X. Jia, R. and Yuan, X. (2019). Influence of different heat treatment temperatures on the microstructure, corrosion, and mechanical properties behavior of Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings. *Coatings*, 9(858), 1-12.
58. Gökçe, G. (2017). *XRD Ters Örgü Uzayı Kullanılarak, Williamson Hall Yöntemiyle İngan Led'lerin Elastik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 33-34.
59. Solak, N. (2002). *Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-13.
60. Ananthakumar, R., Subramanian, B., Kobayashi, A., and Jayachandran, M. (2012). Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings. *Ceramics International*, 38(1), 477-485.
61. Abd El-Fattah, H. A., Shazly, M. H., El Mahallawi, I. S., and Khalifa, W. A. (2019). Optical properties and microstructure of TiN_xO_y and TiN thin films before and after annealing at different conditions. *Coatings*, 9(1), 15-26.
62. Subramanian, B., Ananthakumar, R., and Jayachandran, M. (2011). Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(11), 3485-3492.
63. Sönmezoğlu, S. (2010). *Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 30-31.

64. Kayretli, D. (2013). *Düşük Alaşımlı Bir Çelikte Farklı Martenzit Hacim Oranlarının Korozyon Davranışına Etkisinin Farklı Yöntemlerle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 25-26.
65. Ait-Djafer, A. Z., Saoula, N., Aknouche, H., Guedouar, B., and Madaoui, N. (2015). Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 350, 6-9.





Gazili olmak ayrıcalıktır...