

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÇELİK ÜZERİNDE TİTANYUM KARBÜR KATMANLARININ KATODİK
ARK FBB TEMELLİ YAYINDIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Erkan KAÇAR

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÇELİK ÜZERİNDE TİTANYUM KARBÜR KATMANLARININ KATODİK
ARK FBB TEMELLİ YAYINDIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Erkan KAÇAR
(521142007)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kamil ÜRGEN

TEMMUZ 2022

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**PRODUCTION OF TITANIUM CARBIDES ON STEEL VIA DIFFUSION
BASED CATHODIC ARC PVD METHOD**



Ph.D. THESIS

**Erkan KAÇAR
(521142007)**

Department of Materials Science and Engineering

Materials Science and Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Mustafa Kamil ÜRGEN

JULY 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 521142007 numaralı Doktora Öğrencisi Erkan KAÇAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÇELİK ÜZERİNDE TİTANYUM KARBÜR KATMANLARININ KATODİK ARK FBB TEMELLİ YAYINDIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa Kamil ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Ergün KELEŞOĞLU
Türk-Alman Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 18 Haziran 2022
Savunma Tarihi : 22 Temmuz 2022



ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca bana her türlü desteği veren, araştırma yapmayı öğreten ve sevdiren, çalışkanlığına ve bilimsel merakına hayran olduğum danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e tezime ve hayatıma olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneylerde karşılaştığım her zorlukta, hem akademik hem teknik desteğini esirgemeyen, Sayın Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI başta olmak üzere, çalışmalarına verdikleri destekler ve katkılarından dolayı, Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK'a, Doç. Dr. Güldem KARTAL'a, Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca konulara farklı açılardan bakmamı sağlayan Dr. Çağatay YELKARASI'na, özellikle İstanbul dışında olduğum zamanlarda tereddütsüz yardım isteyebildiğim ve istediğim şeyleri büyük bir özveri ile yapan Burcu EROĞLU'na, tezin her aşamasında, hep yanımda olan, destelerini hiç esirgemeyen Burçak AVCI ve Göksel HIZLI'ya, gönülden destekleri için ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına yaptıkları katkılardan dolayı Dr. Semih ÖNCEL, Dr. Selim ERTÜRK, Dr. Selçuk YEŞİLTEPE, Faruk KAYA, Dr. Emin KONDAKÇI, Burak EVREN, Dr. Faiz MUHAFFEL, Hüseyin SEZER, Gökçe EVREN, Sevgin TÜRKELİ, Seyhan ATİK, Bilgehan ŞEŞEN, Beste PAYAM ve Ertürk KÖYMEN'e teşekkür ederim.

Bana güzel bir çalışma ortamı sağlayan laboratuvar arkadaşlarım Dr. Golnaz AZAR, Dr. Nagihan SEZGİN, Dr. Dilek DEMİROĞLU, Dr. Sinem ERASLAN, Seda ARPACI, Eren SEÇKİN, Serdar ÖZBAY ve Cihan ERDEM'e doğrudan ve dolaylı katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatta attığım her adımda desteklerini hissettiğim sevgili anne ve babama, çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri sabır ve anlayış için sevgili eşim Selda KAÇAR ve kızım Meryem Bengisu KAÇAR'a teşekkür ederim.

Temmuz 2022

Erkan KAÇAR
(Fizikçi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. DEMİR-TİTANYUM-KARBON SİSTEMİ	5
2.1 Titanyum	5
2.2 Titanyum- Karbon İkili Sistemi	8
2.3 Demir-Titanyum- Karbon Üçlü Sistemi	9
3. ÇELİK YÜZEYİNDE TiC BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ	11
3.1 TiC Biriktirme Yöntemleri	11
3.1.1 KBB ile titanyum karbür kaplama yöntemleri	11
3.1.2 FBB ile titanyum karbür kaplama yöntemleri	11
3.1.3 Lazerle yüzey alaşımlama	13
3.2 Çelik İçerisinden Karbon Difüzyonu ile TiC Üretim Yöntemleri	13
3.2.1 TRD yöntemi ile TiC üretimi	14
3.2.2 KBB yönteminde difüzyon esaslı TiC üretimi	16
3.2.3 FBB yönteminde difüzyon esaslı TiC üretimi	16
4. KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ	19
4.1 Katodik Ark FBB Yönteminde Hızlandırma Voltajının Kullanımı	20
4.2 Katodik Ark FBB'de Elektronların Kullanımı	21
4.3 Ka-EMİP Yöntemi	21
4.4 Katodik Ark FBB'de Makro Parçacıklar	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1 Deneylerin Yapılışı	29
5.2 Ön Çalışmalar	31
5.2.1 Düşük alaşımlı çelik üzerine yapılan kaplamalar	31
5.2.2 Karbon içeriğinin TiC oluşumuna etkisi	34
5.2.3 Katot akımının TiC oluşumuna etkisi	34
5.3 Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilmeyen Numuneler	36
5.3.1 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune	36
5.3.2 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune	39
5.3.3 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune	40
5.4 Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilen Numuneler	43
5.4.1 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune	43
5.4.2 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune	46

5.5 Sıcaklık ve Süreye Bağlı TiC Büyüme Kinetiğinin İncelenmesi	50
5.5.1 1000 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler	51
5.5.2 1100 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler	53
5.5.3 1200 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler	55
5.5.4 TiC tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	58
5.6 Yüzeyde Gözlenen Demir Zenginleşmesinin Nedenlerinin Araştırılması	61
5.7 TiC Katmanının Sertlik ve Kaviteasyon Erozyon Dayanımları	74
5.7.1 Yüzey ve kesit sertlikleri	74
5.7.2 Kaviteasyon erozyonu dayanımı	75
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	85
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	93



KISALTMALAR

AA	: Alternatif Akım
Ağ.%	: Ağırlıkça Yüzde Bileşim
At.%	: Atomik Yüzde Bileşim
DA	: Doğru Akım
EDS	: Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
FIB	: Odaklanmış İyon Demeti
GDOES	: Şerare Deşarjı Optik Emisyon Spektroskopisi
HMK	: Hacim Merkezli Kübik Yapı
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket Yapı
Ka-EMİP	: Katodik Ark Elektron-Metal İyon Prosesi
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TRD	: Termo-Reaktif Difüzyon Prosesi
XRD	: X-Işını Kristalografisi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı



SEMBOLLER

°C : Derece Santigrat

Pa : Pascal

V : Volt

t : Zaman

N : Newton

Hz : Hertz





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ti-Fe sisteminde oluşan fazlar ve kristal yapıları.	8
Çizelge 5.1 : Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve hangi amaçla yapıldıkları.....	28
Çizelge 5.2 : Tez kapsamında yapılan deneylerde kullanılan çeliklerin kompozisyon ve kalınlıkları.....	29
Çizelge 5.3 : Farklı proses sıcaklıkları için gerekli olan gerilim ve akım değerleri..	30
Çizelge 5.4 : Karbon içeriğine bağlı olarak TiC tabaka kalınlıklarının değişimi.....	34
Çizelge 5.5 : Katot akımına bağlı olarak kaplama hızının ve TiC tabaka kalınlığının değişimi.	35



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Demir-titanyum ikili faz diyagramı (MSI Eureka).....	7
Şekil 2.2 : Titanyum-karbon ikili faz diyagramı (MSI Eureka)	8
Şekil 2.3 : Titanyum karbür kristalinin şematik gösterimi.	9
Şekil 2.4 : Ti-C-Fe sisteminin oda sıcaklığındaki ve 1200 °C'deki izotermal kesiti (MSI Eureka).....	10
Şekil 4.1 : Katodik ark FBB yönteminde kullanılan buharlaştırıcının şematik gösterimi.	20
Şekil 4.2 : Ka-EMİP sisteminin şematik gösterimi.	22
Şekil 4.3 : Numune sıcaklığının alternatif akım hızlandırma gerilimi ile zamana bağlı değişimi.	22
Şekil 4.4 : 90 derecelik makro parçacık filtresi	24
Şekil 5.1 : Düşük alaşımlı çelik yüzeyinde 1100 °C, 80 A, 30 dakika işlem neticesinde oluşan numunenin geri saçılan elektron görüntüsü. a. Kesit; b. Yüzey.	32
Şekil 5.2 : 1200 °C sıcaklıkta 80 Amper katot akımı ile işlem görmüş numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.....	33
Şekil 5.3 : 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin XRD deseni.	33
Şekil 5.4 : Üzerinde titanyum biriktirilen(a) ve biriktirilmeyen(b) numune kesitlerinin şematik gösterimi.	35
Şekil 5.5 : 60 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni.	36
Şekil 5.6 : 60 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES deseni ve yüzeyde demir yoğunlaşması.	37
Şekil 5.7 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron detektörü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.	37
Şekil 5.8 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeyinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.	38
Şekil 5.9 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin kırık kesit görüntüsü.....	38
Şekil 5.10 : 70 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni ve GDOES analizi.	39
Şekil 5.11 : 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.	40
Şekil 5.12 : 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.	40

Şekil 5.13 : 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.....	41
Şekil 5.14 : 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.....	41
Şekil 5.15 : 80 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni ve GDOES analizi.....	41
Şekil 5.16 : 60, 70 ve 80 Amper katot akımları ile üretilen numunelerin yüzeylerine ait 1° giriş açılı ince film XRD deseni.	42
Şekil 5.17 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C'de 30 dakika işlem gören numunenin XRD deseni.	43
Şekil 5.18 : 90 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES analizi.	44
Şekil 5.19 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.....	45
Şekil 5.20 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeylerinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.	45
Şekil 5.21 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	46
Şekil 5.22 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C'de 30 dakika işlem gören numunenin XRD deseni.	47
Şekil 5.23 : 110 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES analizi ve bu analize göre en üst katmanda demir dağılımı.....	47
Şekil 5.24 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü b. Geri saçılan elektron görüntüsü.....	47
Şekil 5.25 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeyden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.....	48
Şekil 5.26 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	49
Şekil 5.27 : 1200 °C işlem sıcaklığında kaplama hızına (katot akımına) bağlı olarak TiC tabakasının ve titanyum-demir tabakasının kalınlık değişimi.....	49
Şekil 5.28 : 1000 °C sıcaklıkta farklı işlem sürelerinde üretilen numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	51
Şekil 5.29 : 1000 °C sıcaklıkta 20 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.	51
Şekil 5.30 : 1000 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelere ait XRD deseni.	52
Şekil 5.31 : 1000 °C 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi.	53
Şekil 5.32 : 1100 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	53
Şekil 5.33 : 1100 °C 'de 20 dakika işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.	54
Şekil 5.34 : 1100 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelere ait XRD deseni.	54

Şekil 5.35 :	1100 C sıcaklıkta 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi...	55
Şekil 5.36 :	1200 °C sıcaklıkta farklı işlem sürelerinde üretilen numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	55
Şekil 5.37 :	1200 °C 'de 20 dakika işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.	56
Şekil 5.38 :	1200 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelere ait XRD deseni.	57
Şekil 5.39 :	1200 °C sıcaklıkta 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi.	57
Şekil 5.40 :	Çalışma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak ölçülen TiC tabakası kalınlıkları.	58
Şekil 5.41 :	Üç farklı sıcaklıkta, süreye bağlı olarak TiC tabakasının kalınlığının karesinin değişimi.	59
Şekil 5.42 :	TiC büyümesine ait parabolik hız sabitinin Arrhenius grafiği.	60
Şekil 5.43 :	1000 °C sıcaklıkta üretilen numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. yüzey, b. Kesit.	63
Şekil 5.44 :	1100 °C sıcaklıkta üretilen numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. yüzey. b. kesit.	63
Şekil 5.45 :	60 Amper katot akımı ile 30 dakika 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü ve EDS analizi.	64
Şekil 5.46 :	1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda düşük katot akımları ile üretilen numunelerin XRD desenleri.	65
Şekil 5.47 :	Ti-Fe-C sisteminde oluşabilecek fazların karbon aktivitesine göre oluşum serbest enerjilerinin değişimi.	66
Şekil 5.48 :	Farklı sürelerde 1200 °C sıcaklıkta 90 Amper katot akımı ile işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS demir haritaları. a. 4 dk, b.7 dk. c.15 dk.	67
Şekil 5.49 :	15 dakika 1200 °C sıcaklıkta 90 Amper katot akımı ile işlem gören numunenin 45° açıyla alınmış geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. Yayındırma sonrası b. 10 dakika 1200 °C'de vakumda altında ısıtıl işlem sonrası.	68
Şekil 5.50 :	Demir titanyum ikili faz diyagramı ve 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda K-S faz kompozisyonları.	69
Şekil 5.51 :	Vakumda ısıtıl işlem gören numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait XRD deseni.	70
Şekil 5.52 :	Odaklamalı iyon tabancasında ikincil elektronlar kullanılarak 60° açı ile alınmış makro parçacık görüntüleri. a. Kenarlardan demirin yapıya girişi ile kenarlardan başlayan ergime. b. İçerisine demiri alarak tamamen ergiyen makro parçacık.	71
Şekil 5.53 :	Düşük sıcaklıkta titanyum kaplanıp daha sonra ısıtıl işlem yapılan numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	71
Şekil 5.54 :	Yüzeyde demirce zengin bölgelerin oluşumunun şematik gösterimi.	73
Şekil 5.55 :	Kesitten alınan sertlik ölçümünün şematik görünümü.	75
Şekil 5.56 :	Ultrasonik kavitasyon test düzeneği.	77
Şekil 5.57 :	1000 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Üretim sonrası, b. 30 dakika kavitasyon testi sonrası.	78
Şekil 5.58 :	1000 °C'de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.	78

Şekil 5.59 : 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin kavitasyon testi öncesi ve 30 dakikalık test sonrası yüzey görüntüleri.	79
Şekil 5.60 : 1100 °C'de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.....	79
Şekil 5.61 : 1200 C sıcaklıkta üretilen numunenin işlem öncesi ve 30 dakikalık kavitasyon testi sonrası yüzey görüntüleri.	80
Şekil 5.62 : 1200 °C'de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.....	80
Şekil 5.63 : Üç farklı sıcaklıkta işlem gören numunelerde kavitasyon hasarının zamana bağlı değişimi.	82
Şekil 5.64 : 270 dk kavitasyon testi sonrası farklı sıcaklıklarda işlem gören numunelerin yüzey görüntüleri.	82
Şekil 5.65 : Farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin ikincil elektron görüntüleri a. 1100 ve b.1200 °C.....	84



ÇELİK ÜZERİNDE TİTANYUM KARBÜR KATMANLARININ KATODİK ARK FBB TEMELLİ YAYINDIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

ÖZET

Çelik yüzeylerine yaygın olarak uygulanan geçiş metali karbürü kaplamalar, çeliğin aşınma ve korozyon dayanımını artırmanın yanında yüksek sıcaklıklarda da kullanıma uygun refrakter karbürlerdir. Geçiş metali karbür katmanları çelik yüzeylerinde farklı yöntemler ile oluşturulabilmektedir. Bu refrakter karbürlerin üretiminde en yaygın kullanılan metot termoreaktif difüzyon (TRD) metodudur. TiC katmanların üretiminde ayrıca kimyasal buhar biriktirme metodu (KBB) veya fiziksel buhar biriktirme yöntemi (FBB) gibi yöntemler de kullanılmaktadırlar.

TRD yönteminin yaygın kullanımının sebebi ilk kurulum maliyetlerinin düşük olmasının yanında yayınma esaslı bir üretim yöntemi olması sebebiyle, kaplamanın çelik yüzeyine adezyonunun da yüksek olmasıdır. Yöntemde karbon kaynağı olarak altlık çeliğin karbonu kullanılır. Bu nedenle KBB ve FBB ile yapılan işlemlerle de çeliğin karbonunu kullanarak karbür katmanları oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. KBB yönteminde üretim sıcaklıkları yüksek olduğu için yayınma esaslı bu üretim yöntemi tek bir adımda yapılabilirken, FBB yöntemi ile yayınma esaslı üretim ise önce metal kaplanması sonrasında ise ısıl işlemle karbon difüzyonu şeklinde iki adımlı bir proses ile mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada amaçlanan ise; grubumuzda geliştirilen ve yüksek sıcaklıklarda katodik ark FBB yöntemi ile kaplama-yayındırma imkanı veren yeni bir yöntem olan katodik ark elektron metal iyon prosesi (Ka-EMİP) yöntemi ile yayınma esaslı geçiş metali karbürlerinin tek bir adımda üretiminin sağlanmasıdır.

Bu amacı gerçekleştirmek için katodik ark FBB cihazı ve AA hızlandırma voltajı ile 1000 ° C ve üzerindeki sıcaklıklarda titanyum kaplanması ve karbonun bu titanyum tabakasına yayındırılması ile TiC katmanların üretimi üzerinde çalışılmıştır.

Çalışma beş ana başlık altında toplanmıştır:

- I. Süreç sırasında Ti-Fe-C ve Ti-Fe arasında gelişen reaksiyonlar sonucu oluşabilecek fazların ve kullanılabilecek parametrelerin tespiti için yapılan ön çalışmalar.
- II. Titanyum akısının filmlerin büyümesi ve niteliği üzerindeki etkisinin araştırılması. III. TiC tabakasının büyüme kinetiğini ve aktivasyon enerjisinin saptanması.
- IV. TiC tabakasında ve bu tabakanın üzerinde demirin varlığının ve ilerleyişinin sistematik araştırılması.
- V. Üretilen numunelerin sertlik ve kavitasyon dayanımı testleri.

Yapılan ön çalışmaların amaçlarından birisi karbonun olmadığı durumda yüzeye gelen titanyumun çelik ile oluşturduğu fazların tespit edilmesidir. Bu amaçla düşük karbon içeriğine sahip çelik numunelerin yüzeyi 1100 ve 1200 ° C sıcaklıklarda titanyumlama

işlemine tabii tutulmuştur. Bu titanyum yayındırma deneyleri ile titanyum-demir alaşımlarını ve intermetaliklerinin oluşabildiği ve intermetalik oluşumunun yayınmayı yavaşlattığı tespit edilmiştir. Ön çalışmaların bir diğer amacı ise kullanılabilircek çelik kalitesinin tespit edilmesidir. Bu amaçla 0,55 ile 0,90 aralığında karbon içeren farklı numuneler işleme tabii tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda ise 0,55 ve üzeri karbon ihtiva eden çeliklerin üzerinde TiC tabakasının bu çalışmada kullanılan yöntem ile üretilebileceği görülmüştür.

Kullanılan yöntemde birbirinden bağımsız kontrol edilen üç farklı değişken bulunmaktadır bunlar; işlem sıcaklığı, işlem süresi ve yüzeye gelen titanyum akısıdır. Titanyum akısının etkisinin araştırılması için de 60-110 A aralığında katot akımları ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden 1200 ° C sıcaklık ve 30 dakika işlem süresinde 90 A katot akımına kadar TiC tabaka büyümesinin titanyum akısı ile kontrol edilebildiği bu akımın üzerinde çalışıldığında fazlalık titanyumun TiC tabakasının üzerinde biriktiği görülmüştür.

TiC oluşum kinetiğinin çıkartılması amacıyla yapılan sıcaklık ve süreye bağlı deneylerde yüzeye gelen titanyum akısı yüksek tutularak yüzeyde her zaman metalik titanyum tabakası olması sağlanmış bu sayede de büyüme kinetiği yalnızca karbon difüzyonuna bağlı hale gelmiştir. Üç farklı sıcaklıkta (1000, 1100 ve 1200 ° C) ve 4 farklı sürede (5, 10, 20 ve 40 dk) üretilen numune kesitleri elektron mikroskobu ile incelenerek TiC katman kalınlıkları ölçülmüştür. Bu deneylere göre TiC büyüme kinetiği parabolik hız kanununa uymaktadır. Deney verileri ile hesaplanan TiC büyümesine ait aktivasyon enerjisi TRD yöntemi ile hesaplanandan düşük çıkmıştır. Yine bu deneylerde 1100 ve 1200 ° C sıcaklıkta üretilen numunelerde TiC tabakası üzerinde biriken metalik titanyum tabakası içerisinde demir olduğu ve bu demirin tabaka boyunca yayınarak alfa-beta titanyum yapılarının oluşmasına yol açtığı gözlenmiştir. Buna karşılık 1000 ° C sıcaklıkta üretilen numunelerde metalik titanyum tabakasında demir gözlenmemiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak yüzeyde biriktirilen titanyum tabakasına karbonun yanında demirin de girebildiği gözlenmiştir. Yüzeyinde metalik titanyum birikmesine izin verilmediği koşullarda (düşük katot akımı ile üretilen numuneler) yapı içerisine giren demirin TiC tabakasının üzerindeki makro parçacıklarla ilişkili bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Bu demir yayınının ve yapı içerisindeki dağılımının araştırılması için 1000 ve 1100 ° C sıcaklıklarda numuneler üretilerek demirin davranışı incelenmiş hem de 1200 ° C sıcaklıkta yapılan kısa süreli üretimlerle prosesin başlangıcından itibaren demirin yapıya giriş nedenleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda demirin yalnızca 1100 ve 1200 ° C sıcaklıklarda TiC tabakasının üzerine yayınbildiği görülmüştür. Kısa süreli üretimler ise prosesin başlangıcında sürekli bir TiC tabakası oluşmadan önce demirin titanyum ile bileşikler oluşturduğunu ve sürekli TiC tabakasının oluşmasının ardından ise yapı içerisine girmiş olan demirin sürekli karbürülenmemiş bölgelere doğru taşındığı saptanmıştır. Makro parçacık bölgeleri yüzeye göre çıkıntı halinde oldukları ve karbürülenmemiş titanyum içerdikleri için de demir sürekli olarak makro parçacıklar içerisinde toplanmaktadır.

Üretilen TiC katmanlarının sertlikleri yüzeylerden ve kesitlerden nanoindentasyon yöntemi ile ölçülmüştür. Kesitlerden alınan sertlik ölçümlerine göre en yüksek sertlik değerinin 30 GPa ile çelik arayüzüne yakın küçük taneli bölgede olduğu görülmüştür. Yüzeylerden alınan TiC tabaka sertliği ise 24-28 GPa arasında değişmektedir.

Üretilen demirli ve demirsiz TiC tabakalarının kavitasyon erozyonu dayanımının ölçülmesi için ultrasonik yöntem ile yapılan kavitasyon dayanımı testleri sonucunda 1000 °C sıcaklıkta üretilen ve demir içermeyen numunede kavitasyon hasarlarının makro parçacık noktalarından başladığı ve bu başlangıç hasarlarının genişlemesi ile ilerlediği gözlenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta üretilen ve makro parçacık bölgelerinin yanında matriste de demir bulunduran numunelerde hasar demirin en az olduğu makro parçacık civarlarından başlamıştır. Ancak demir içermeyen numuneden farklı olarak ilk oluşan hasarların çok fazla genişleyemediği ve hasarın yeni bölgelerin açılması şeklinde ilerlediği gözlenmiştir. 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunede ise demir makro parçacık bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Bu numunelerde ergiyen TiFe bileşiklerinin katılaşması sonucu oluşan çekilme boşluklarının hasarın başlama noktaları olduğu görülmüştür. Bu numunede hasar hem bir çok farklı noktadan başlamış hem de çok hızlı ilerlemiştir. Demir içeren numunelerde kavitasyon erozyonuna karşı en dayanıklı bölgelerin demirce zengin bölgeler olduğu görülmüştür. Hem 1100 hem de 1200 °C sıcaklıklarda üretilen numunelerde 270 dakikalık test süresinin sonunda bile yüksek demir içeren makro parçacık bölgelerinin hasara uğramadığı gözlenmiştir.



PRODUCTION OF TITANIUM CARBIDES ON STEEL VIA DIFFUSION-BASED CATHODIC ARC PVD METHOD

SUMMARY

The reason for the widespread use of the TRD method is its low initial setup costs and the high adhesion of the coating to the steel surface. The carbon of the substrate steel is used as the carbon source in this method. To benefit from the very well adhesion of the carbide to the steel surface, studies are also carried out to create carbide layers by using the carbon of the steel with the CVD and PVD-based processes. Since the production temperatures are high in the CVD method, this diffusion process can be realized in a single step by keeping process temperatures high enough for the diffusion process. On the other hand, diffusion-based production with the PVD method is only possible with a two-step process consisting of refractory metal deposition followed by heat treatment at high temperatures in a vacuum environment.

This study aims to produce diffusion-based transition metal carbides in a single step with the novel cathodic arc electron metal ion treatment (Ca-EMIT) method, developed in our research group that allows both coating-diffusion processes in a one-step operation. The method utilizes the application of AC bias to the substrate. In the positive cycles of the AC, electrons are directed to the surface to achieve electron-induced Joule heating. During the treatment, the process temperatures can be precisely controlled with the magnitude of AC bias voltage.

To produce TiC layers using the above-described method, depositing of titanium metal evaporated from the cathode on the steels that are heated to temperatures 1000 °C and above with the help of AC bias is utilized. Thus conditions for diffusion of carbon in the steel into the deposited titanium layer are realized.

The study is grouped under five main headings:

- I. Preliminary studies to determine the phases that may occur as a result of the reactions between Ti-Fe-C and Ti-Fe during the process under different process temperatures.
- II. Investigation of the effect of titanium flux on the growth and quality of films.
- III. Determining the growth kinetics and activation energy of the TiC layer.
- IV. Systematic investigation of the presence and progression of iron in and on the TiC layer.
- V. Determination of the hardness and cavitation resistance of the samples.

One of the aims of the preliminary studies is to determine the phases formed between titanium and iron by using very low carbon-containing steel. For this purpose, the surface of steel samples was processed by deposition of titanium at 1100 and 1200 °C. It has been determined that it is possible to form titanium-iron alloys and intermetallics during processing in the absence of carbon. With the formation of the

intermetallics on the surface, diffusion between Fe-Ti slowed down, limiting the thickness of the intermetallic (TiFe) layer formed on the steel. Another aim of the preliminary studies is to determine the minimum amount of carbon content of the steel for the realization of TiC layer formation. For this purpose, samples containing carbon in the range of 0.55 to 0.90 were processed. As a result of these experiments, it was determined that on the steels containing 0.55 and above carbon, the TiC layers could be produced by the method used in this study.

In the CA-EMIT method, three different process variables can be controlled independently. These are process temperature, processing time, and titanium flux coming to the surface. In order to investigate the effect of titanium flux on TiC formation, experiments were carried out with cathode currents in the range of 60-110 A. From these experiments, it was observed that the TiC layer growth could be controlled by titanium flux up to a cathode current of 90 A at a temperature of 1200 °C and a 30-minute treatment time, and when this current was exceeded, excess metallic titanium unreacted with C is accumulated on the TiC layer.

For the determination of the TiC formation kinetics, temperature and time-dependent experiments were conducted. In these tests, the titanium flux coming to the surface was kept high to ensure the presence of a metallic titanium layer on the surface. In this manner, the growth kinetics became dependent only on carbon diffusion because of the presence of the infinite source of metallic titanium on the surface. According to these experiments, TiC growth kinetics obey the parabolic rate law as expected. In addition, the activation energy of TiC layer growth was lower than that of those produced with the TRD method. During these experiments, the presence of iron in the metallic titanium layer deposited on the TiC layer was determined in the samples produced at 1100 and 1200 °C, and this iron spread throughout the layer, causing the formation of alpha-beta titanium structures. On the other hand, no iron was observed in the metallic titanium layer in the samples produced at 1000 °C.

One of the interesting outcomes of the study is the presence of iron in the produced layer and its close relation with macroparticles deposited on the surface. Macroparticles are the inherent products of the CA-PVD process, micron-sized particles consisting of metallic titanium. In order to investigate the reasons for the presence and distribution of iron in the layer, samples were produced at 1000, 1100, and 1200 °C without allowing the formation of an unreacted metallic layer on the surface of TiC. As a result of the experiments, it was observed that the iron could only diffuse on the TiC layer at temperatures of 1100 and 1200 °C. With the help of short-term experiments, it has been determined that iron reacts with titanium before a continuous TiC layer is formed at the beginning of the process. After the formation of the continuous TiC layer, the iron that has entered the structure is continuously transported toward the non-carburized regions. Since the macroparticle regions protrude from the surface and contain uncarburized titanium metal, iron is constantly collected in the macroparticles, enriching them with iron. In some macroparticles, this enrichment reached a high level, converting them into a semi-molten state that further increased their iron collection efficiency.

The hardness of the produced TiC layers was measured from the surfaces and sections by the nanoindentation method. According to the hardness measurements taken from the sections, it was observed that the highest hardness value was 30 GPa in the small-grained region close to the steel interface. On the other hand, the hardness of the TiC layer taken from the surfaces varies between 24-28 GPa.

The cavitation-erosion resistance tests performed with the ultrasonic method revealed different responses of the samples produced at different temperatures. For the samples produced at 1000 °C, the cavitation erosion damage started from the macroparticles and progressed with their expansion. In the samples produced at 1100 °C containing iron in the matrix and the macroparticles, the damage started from low iron-containing regions around the macroparticles. However, these initial damaged areas did not expand extensively, and the damage progressed in the form of opening up new regions. In the sample produced at 1200 °C, the iron is concentrated in the macroparticle regions. In these samples, the shrinkage voids formed due to the solidification of the molten TiFe compounds were the starting points of the damage. In this sample, the damage started from many points and progressed rapidly. It was observed that the most resistant regions in the iron-containing samples were the iron-rich regions. In the samples produced at both 1100 and 1200 °C, it was observed that the high iron-containing macroparticle regions were not damaged even after the test period of 270 minutes.

As a result of the studies, titanium carbide films were grown on the steel substrates using a new cathodic arc-based coating diffusion method (CA-EMIT). The parameters affecting the growth and properties of the films were determined. Processing temperature-dependent cavitation erosion resistance test of the samples revealed the high cavitation erosion resistance of iron-containing titanium particles. This finding may open up new contributions to the development of cavitation erosion-resistant surfaces. It has also shown that this method used in the thesis study can potentially be used in the production of transition metal carbides.



1. GİRİŞ

Çeşitli geçiş metalleri ve yarı metallerin, karbonla birleşerek oluşturdukları refrakter karbürler, uzun işlem süreleri gerektiren maliyetli yöntemlerle üretilmektedir. Bu çalışmada yenilikçi bir difüzyon esaslı yöntem olan fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve elektronlarla ısıtma tekniği kullanılarak titanyum karbürlerin üretimi üzerine yoğunlaşacaktır.

Günümüzde çelikler üzerinde TiC, VC, NbC gibi karbon temelli refrakter malzemeler, çeliğin içerdiği karbonun yüzeye biriktirilen metal içerisine ergimiş tuz içerisinde (termoreaktif difüzyon yöntemi (Toyota difüzyon prosesi)) ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak yayındırılması ile üretilmektedir. Ancak bu üretim yöntemleri uzun işlem süreleri ve yüksek güç tüketimi gerektirmektedir. [1–3] Ergimiş tuz ile üretimde bütün havuz kaplama yapılan sıcaklığa kadar ısıtmakta ve ergimiş tuz banyosunun konsantrasyonu sürekli kontrol altında tutulmaya çalışılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise çok daha uzun işlem süreleri gerektirmektedir ve vakum odasında kullanılan gazların atıklarının doğrudan çevreye salınmaması için ek bir temizleme işleminden geçirilmesine ihtiyaç vardır [4]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanarak kaplama şeklinde de refrakter karbürler üretilebilmektedir. Bu yöntemlerin difüzyon yöntemlerine göre dezavantajı maliyetleri ve kaplama ile taban arasındaki yapışma kaynaklı sorunlardır. Yine FBB yöntemi ile yüzeylerin metal kaplanıp harici bir ısıtma işlemi ile bu metal tabakasının içerisine çelik içerisinde bulunan karbonun yayındırılması yoluyla da geçiş metali karbürleri üretilebilme olasılığı vardır. Bu çalışmada ise fiziksel buhar biriktirme esaslı yeni bir yöntem olan katodik ark metal iyon elektron prosesi (Ka-EMİP), karbür filmlerin üretiminde kullanılmıştır. Diğer FBB yöntemlerinden farklı olarak, bu yöntemde, katottan yayılan elektronlardan numune yüzeyinin ısıtılmasında yararlanılmıştır. Katodik ark FBB sisteminde ark spotunun katot yüzeyinde dolaşması ile iyon buharının yanı sıra çok yoğun bir elektron çıkışı da olur. Literatürde iyonların, uygulanan negatif hızlandırma voltajı sayesinde yüzeye doğru hızlandırılması ile kaplamanın yoğunluk ve yönlenmelerin değiştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar vardır. Ancak katottan yayılan elektronların

kullanıldığı uygulamalar son derece kısıtlıdır. Katottan yayılan elektronlar kaplama öncesi yüzeyin ısıtılmasında veya kaplama öncesi temizlik işlemlerinde iyonizasyonun artırılmasında kullanılmaktadır [5]. Kaplama sırasında elektronların ısıtma amaçlı kullanımı ise çalışma grubumuzda geliştirilen bir yöntemle mümkün olmuştur. Hedef malzeme üzerine uygulanan AA hızlandırma gerilimi (50Hz), kaplama esnasında çevrimli olarak elektronların ve iyonların yüzeye gelmesine imkân sağlamakta ve hedef malzeme sıcaklığı dakikalar içerisinde 1000°C üzerine çıkabilmektedir. [6] Bu yöntem ile daha önce çalışma grubumuzda Ti-Al[7], Ni-Al [8], Ni-Ti[9], Fe-Al[10] intermetalikleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu çalışma ise; Ka-EMİP yönteminin, difüzyon yolu ile metal karbür üretiminde kullanılma potansiyelini araştırmaya yöneliktir.

Bu üretim yönteminde metal karbür filmin büyümesi, yüzeye gelen metal akısına, numune sıcaklığına ve karbonun difüzyon hızına bağlıdır. Yüzeye gelen metal miktarı, katot akımı ile kontrol edilir katot akımının artırılması veya azaltılması ile yüzeye gelen metal akısı hassas olarak kontrol edilebilir. Sıcaklık ise yoğunlukla numune üzerinden geçen akıma bağlıdır. Katodik ark kaplamalarda uygulanan hızlandırma voltajına da bağlı olarak iyonların momentum transferi ile numune sıcaklığının yükseldiği bilinmektedir. Ancak bu çalışmada ısıtma yoğunlukla elektron akımı ile sağlanmaktadır ve sıcaklıklar uygulanan AA hızlandırma geriliminin genliği ile hassas olarak kontrol edilebilmektedir. Karbon difüzyonu ise üç farklı tabakada gerçekleşmektedir. İlki çelik içerisindeki karbon difüzyonu, ikincisi karbür tabakasındaki karbon difüzyonu ve son olarak titanyum içerisindeki karbon difüzyonudur. Karbon difüzyonunun her üç tabakada da sıcaklıkla artması beklenir. Karbon difüzyonuna etki eden bir diğer önemli faktörün ise çelik içerisinde çözünmüş karbon miktarı olması beklenir.

Bu değişkenler göz önüne alındığında karbür filmin kalitesinin ve niteliğinin; işlem sıcaklığı, İşlem süresi, yüzeye gelen metal miktarı ve çeliğin karbon oranına bağlı olması beklenir. Çalışmada bu değişkenler göz önüne alınarak farklı deney setleri oluşturulmuştur. Öncelikle çelik içerisinde çözünmüş karbon miktarının oluşan karbür filme etkisinin incelenmesi amacıyla farklı karbon içerikli çelikler (C55, C65, C75, C80, C95) kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler neticesinde çözünmüş karbon miktarının karbür film kalınlığına olan etkisi incelenmesi ve altlık olarak kullanılacak çeliğin karbon içeriğinin ne seviyede olması gerektiğinin belirlenmesi

amaçlanmıştır. Bir diğer önemli nokta çeliğin temel malzemesini oluşturan demirin sistemdeki davranışdır. Her ne kadar karbon atom boyutlarının daha küçük olduğu ve arayer difüzyonu yaptığı için titanyum içerisine doğru daha yüksek difüzyon hızına sahip olması beklense de proses sıcaklıklarında demirin de titanyum ile bileşik yapma ihtimali vardır. Bu nedenle karbon miktarı ihmal edilebilecek kadar düşük olan çelikler (IF çeliği) üzerine 1200 ve 1100 ° C sıcaklıklarda sistemde oluşabilecek demirli bileşikler belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır.

Sistemi kontrol eden bir diğer mekanizma olan yüzeye gelen metal akısı etkisinin incelenmesi için farklı katot akımında deneylerin yapılması planlanmıştır. Bu deneyler esnasında numune yayına yerleştirilen alümina plakalar üzerinden biriken metal filmin kalınlığı ölçülerek birim zamandaki metal akısı çıkartılmıştır. Farklı katot akımları ile 1200 ° C sıcaklık ve 30 dakikalık işlem süresinde yapılan deneylerde öncelikle titanyum akısı ile film kalınlığı kontrol edilmiş sonrasında ise yüzeyde bir metal tabakasının birikmesi amaçlanmıştır. İlk durumda yüzeye gelen titanyum miktarı sınırlı olduğu için film kalınlığının katot akımı ile değişmesi beklenir. Katot akımının artması durumunda ise artık sistemi kontrol eden mekanizma katot akımı değil karbon difüzyonu olacaktır. Bu sayede ileride yapılacak deneylerde deneyin amacına göre hangi katot akımında çalışılmasına yönelik bilgiler elde edilecektir.

Ön çalışmaların tamamlanmasının ardından farklı sıcaklıklarda elde edilebilecek maksimum karbür film kalınlığının çıkartılması ve karbon difüzyon kinetiğinin incelenmesi için bir seri deney planlanmıştır. Belirli bir sıcaklık ve sürede azami karbür film kalınlığının bulunabilmesi için yüzeye gelen metal miktarının yeterince yüksek olması gerekmektedir. Çalışmanın bu kısmında daha önceki bulgulardan yararlanarak karbonun yayımlanabileceğinden fazla bir titanyum miktarı seçilmiştir. Karbür tabakasının üzerinde metalik titanyum birikmesine olanak veren yüksek katot akımı ile 1000, 1100, 1200 ° C sıcaklıklarda farklı işlem sürelerinde üretimler yapılarak elde edilen karbür film kalınlıkları ile difüzyon kinetiğinin çıkartılması amaçlanmıştır.

Çalışma boyunca üretilen filmler farklı yöntemlerle karakterize edildiğinde yüksek sıcaklıklarda (1100 ve 1200 ° C) karbür filmin üzerinde bir demir varlığı göze çarpmaktadır. Yine yüzeylerin elektron mikroskobu ile incelenmesi sonucunda da bu demirin yüzeyde homojen bir dağılım göstermediği makro parçacıklarla ilintili bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Yine incelemelerde makro parçacıkların küresel

yapılarını kaybederek yüzeye yayındığı ve ergimiş bir yüzey görüntüsü oluşturduğu göze çarpmaktadır. Bu demir varlığının ve dağılımının incelenmesi için ise iki farklı deney seti düşünülmüştür. Birincisi demirin karbür tabakasını geçerek en üst yüzeye nasıl ulaştığının belirlenmesi için 1200 ° C sıcaklıkta yapılan süreye bağlı deneylerdir. Bu deneyler ile proses ilerlerken adım adım demirin nasıl davrandığının incelenmesi amaçlanmıştır. Bir diğer deney seti ise yüzeyde makro parçacıklarla ilintili olduğu gözlenen demirce zengin bölgelerin oluşumunun incelenmesi amacıyla yapılan vakum altında ısıtılma işlemi deneyleridir. Bu deneyler ile kaplama difüzyon işleminin ardından işaretlenen yüzeylerin elektron mikroskobu ile incelenmesi ve sonrasında vakum ortamında farklı sürelerde ısıtılma işlemleri yapılarak yüzeyde gözlenen makro parçacıkların ve demirli bölgelerin, ısıtılma işlemi ile nasıl değiştiğinin gözlenmesi mümkün olacaktır.

Üretilen karbür filmler iki farklı karakter göstermektedir 1000 ° C sıcaklıkta üretilen numunelerde demir gözlenmezken 1200 ve 1100 ° C sıcaklıklarda üretilen numunelerin en üst katmanında TiC ve Fe-Ti içeren kompozit bir yapı gözlenmektedir. Yumuşak ve sert fazların bir arada bulunduğu bu yapının kavitasyon dayanımına etkisinin incelenmesi için üç farklı sıcaklıkta üretilen numunelere ultrasonik yöntem kullanılarak kavitasyon erozyonu testleri yapılmıştır. Belirli sürelerle kavitasyon erozyonu oluşturabilecek şartlara tabii tutulan numune yüzeyleri her bir kademede elektron mikroskobu ile incelenerek hasar oluşumu ve hasarın ilerleyişinde demirin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tez in ilerleyen bölümlerinde detaylı olarak anlatılacak olan tüm bu çalışmalar neticesinde metal karbürlerin çelik yüzeylerinde üretilmesinde katodik ark FBB temelli kaplama-difüzyon yönteminin kullanılabileceği gösterilmiş, bu yöntemle üretilen filmlerin yapı ve özellikleri detaylı olarak incelenmiş bu üretim yöntemine yönelik üretim parametreleri ve üretim esnasında karşılaşılabilecek olası durumların kapsamlı incelemeleri yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak karbür filmler hem tek tabaka olarak üretilmekte hem de bu karbür filmlerin üzerinde ikinci bir metal katmanı yer alacak şekilde üretimleri mümkün olmaktadır. Yine demir difüzyonu sıcaklık ile kontrol edilebilmekte ve en üst katmanda demir içeren ve içermeyen karbür filmlerinin üretimi yapılabilmektedir.

2. DEMİR-TİTANYUM-KARBON SİSTEMİ

2.1 Titanyum

Titanyum oksijene afinitesinin çok yüksek olması sebebiyle doğada saf halde bulunamayan ve üretimi son derece zor olan bir elementtir. Bu nedenle de endüstride kullanımı çok yenidir. Willhelm Justin Kroll tarafından 1932 yılında titanyum tetra klorür ve kalsiyum kullanılarak saf halde üretilebilmesinin ardından endüstriyel uygulamalara uyarlanmaya başlanmıştır. Günümüzde hala yaygın olarak kullanılan titanyum üretme metodu da Kroll prosesi olarak adlandırılan bu yöntemdir. Proseste daha sonraları kalsiyum yerini magnezyuma bırakmıştır.[11] İkinci dünya savaşından sonra uçak endüstrisinde kullanılmaya başlanmasıyla titanyum kullanımı yaygınlaşmıştır. Hala titanyumun en büyük pazar payına sahip olan endüstri, uçak uzay endüstrisidir. Hafif ve dayanıklı alaşımlarının olması sebebiyle uçak endüstrisinde yaygın olarak kullanılan titanyum bu özelliklerinin yanı sıra kimyasal ve korozyon dayanımının da iyi olması, vücuda uyumlu olması gibi özellikleri sebebiyle de kullanım alanı bulmaktadır. Saf titanyumun iki allotropik kristal yapısı mevcuttur, oda sıcaklığında hegzagonal sıkı paket yapıda (HSP) kristallenir iken (α Ti) 882 ° C üzerinde hacim merkezli kübik (HMK) yapıda kristallenir (β Ti). Titanyum içerisine katkılanan bazı elementler alfa titanyum yapısının daha kararlı olmasını (daha yüksek sıcaklıklarda beta fazına dönüşmesini) sağlarken, bazı elementler ise beta fazının oda sıcaklıklarında dahi kararlı olmasına sebep olur. Alfa veya beta fazının kararlı hale gelmesi alaşım elementinin valans elektron sayısı veya başka bir deyişle grup numarası ile ilişkilidir. [12]. Kornilov [13] titanyum ile oluşturdukları bileşiklere göre elementleri dört ana grupta toplar:

Sonsuz çözünürlüğe sahip benzer kristal yapıdaki elementler; bunlar zirkonyum hafniyum gibi titanyum ile benzer elektronik konfigürasyona sahip dolayısıyla alfa ve beta fazlarını oluşturabilen elementler ile Vanadyum niyobyum tantal ve molibden gibi beta titanyum ile aynı kristal yapıya sahip elementlerdir bunlar ise beta fazını kararlı hale getirirler. Bu elementlerin alfa titanyum içerisinde çözünürlüğü son derece azdır.

Sınırlı çözünürlüğe sahip elementler; bunlar krom, mangan, demir kobalt nikel ve bakır gibi beta dönüşüm sıcaklığını düşüren ve alüminyum galyum ve indiyum elementleri gibi beta dönüşüm sıcaklığını yükselten elementlerdir. Bu elementlerin alfa titanyum içerisinde çözünürlüğü daha yüksektir.

İyonik ve kovalent bağ yapan elementler; flor, klor, brom iyot, kükürt, selenyum, tellür ve fosfor ise iyonik veya kovalent bağ yaparak bileşikler oluştururlar. Bu elementlerin alfa titanyum içerisinde çözünürlüğü yoktur.

Titanyum ile etkileşime girmeyen elementler; berilyumun beta titanyum içerisinde sınırlı bir çözünürlüğü vardır bunun dışındaki alkali toprak metalleri titanyum ile etkileşime girmezler.

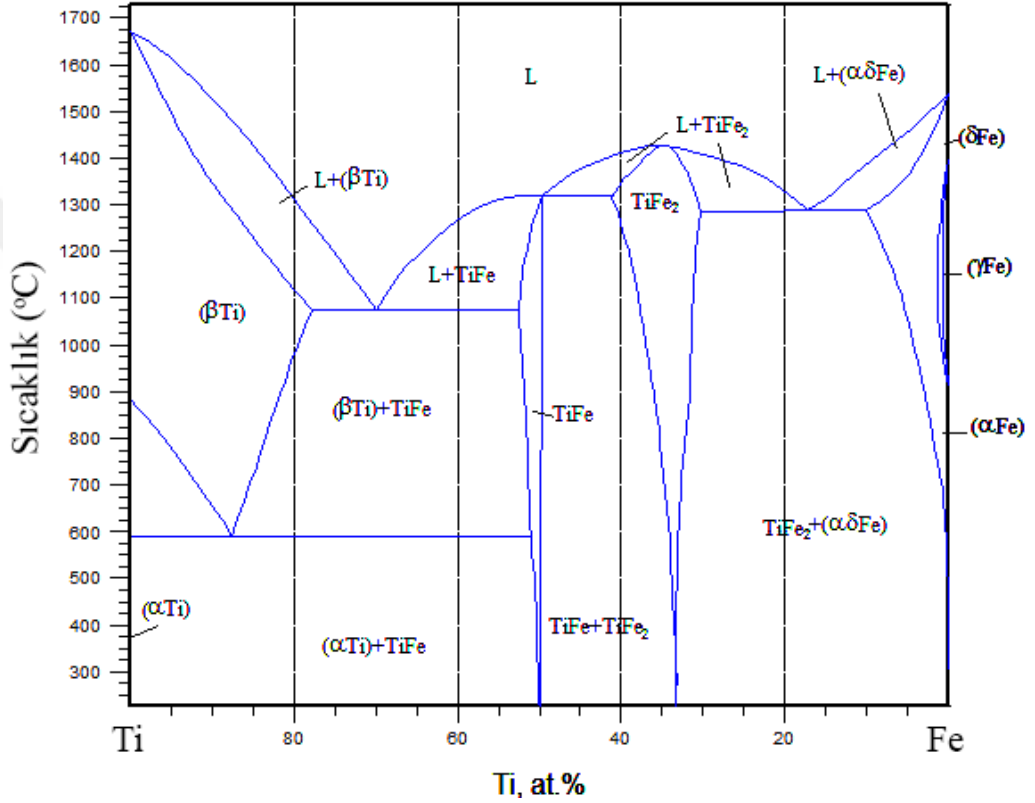
Bor, karbon, oksijen azot ve hidrojen ise arayer difüzyonu yaparak bileşikler oluştururlar.

Bu sınıflandırmada en çok kullanılan titanyum alaşımları sınırlı çözünürlüğe sahip elementlerle yapılan alaşımlardır. Bunlar alfa ve beta titanyum fazlarını kararlı hale getirerek istenilen özelliklerin sağlanmasına imkân verirler. Alfa fazını kararlı hale getiren elementler (alpha stabilizers): Al, Ga, O, N ve C'dur. Beta fazını kararlı hale getiren elementler ise; V, Mo, Nb, Fe, Cr, Ni gibi elementlerdir. En yaygın kullanılan titanyum alaşımları alfa ve beta yapıcı elementlerin bir arada kullanıldığı alaşımlardır. Bu alaşımlarda yapı içerisinde bir arada bulunan alfa-beta fazları ile daha dayanıklı alaşımlar elde edilir. Sn, ve Zr gibi elementler alfa veya beta fazını kararlı hale getirmezler[12].

Demir-çelik endüstrisinde titanyum genellikle tane küçültücü ve karbon bağlayıcı olarak kullanılır. Paslanmaz çeliklerde yapı içerisine katılan çok düşük oranlarda (genellikle karbon içeriğinin 5 katına kadar) titanyum yapı içerisinde çözülmüş azot ve karbon miktarının kontrol edilmesinde kullanılır.

Demir-Titanyum denge diyagramında (Şekil 2.1), oda sıcaklığında dört kararlı faz görülmektedir; İçinde çok az demir çözebilen α titanyum (oda sıcaklığında at.%0,05'ten az), intermetalikler; TiFe, TiFe₂ ve içinde çok az titanyum çözebilen α -Fe. Saf titanyum 882 ° C'nin üzerine ısıtıldığında HfK yapısına, beta fazına dönüşür. Beta fazı içerisinde demir çözünürlüğü yüksektir. Sıcaklığa bağlı olarak beta titanyum içerisinde atomik %20'den fazla demiri çözebilir. Dönüşüm sıcaklığını üzerinde yapı içerisinde çözünen demir (Fe <at%15) α - β dönüşüm sıcaklığını da düşürmektedir. Bu

dönüşüm %14,2 atomik demir içeren alaşımda 600 ° C civarındadır. Demir içeren β -Ti 600 ° C sıcaklığın altına inildiği zaman termodinamik olarak kararlı fazlar α -Ti ve TiFe intermetalikleridir. Demirin yapı içindeki atomik oranı %50'nin üzerine çıktığı durumunda ise TiFe₂ fazı oluşur. Demir tarafından bakıldığında ise titanyumun alfa demir içerisinde oda sıcaklığında çözünürlüğü son derece sınırlıdır ancak 1300 ° C sıcaklıkta at%8'e kadar çözünebilmektedir. 911 ° C üzerinde gama demir içerisinde ise at%0,8'e kadar çözünürlüğü vardır.



Şekil 2.1 : Demir-titanyum ikili faz diyagramı (MSI Eureka).

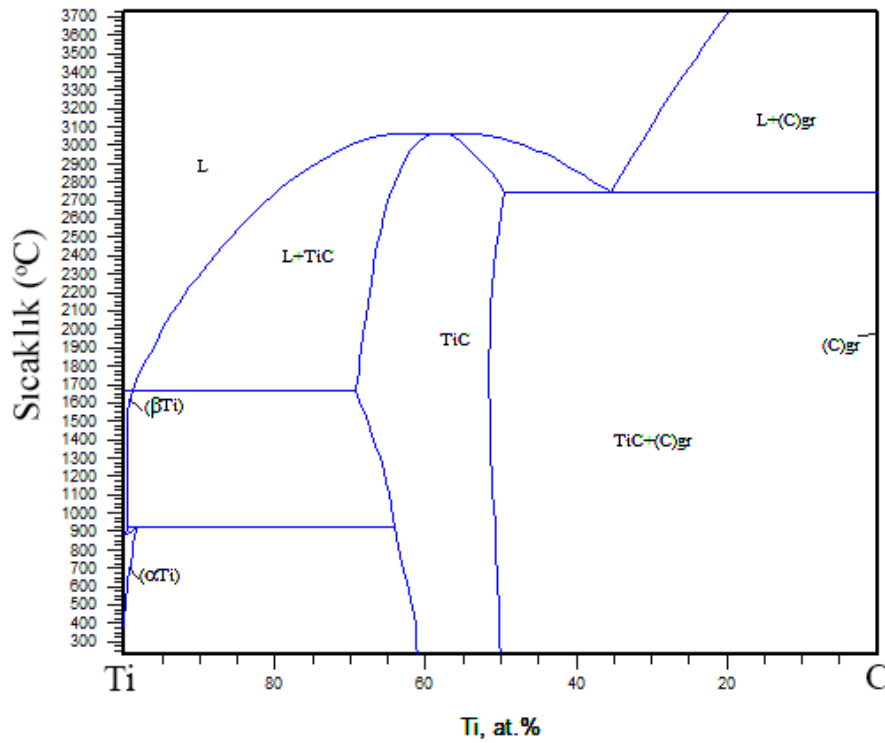
Demir titanyum sisteminde kararlı fazlar Çizelge 2-1 'de gösterilmiştir. Sistemde iki intermetalik faz ve dört katı çözelti görülmektedir. Bunun yanısıra hızlı soğuma veya plastik deformasyon gibi durumlarda oluşabilecek yarı kararlı fazlar da vardır. α' , α'' , ω fazlarından en yaygın karşılaşılanı plastik deformasyon neticesinde gözlenen ω fazı ve atomik demir oranı %3'ün altında olduğu durumlarda beta titanyum fazının soğuması esnasında gözlenebilen sıkı paket hegzagonal yapılı α fazıdır. Yapı içerisine daha fazla demir girmesi durumunda bu fazın oluşması beklenmez. [14].

Çizelge 2.1 : Ti-Fe sisteminde oluşan fazlar ve kristal yapıları.

Faz	Ti miktarı (atomik yüzde)	Kristal yapısı	Uzay grubu
α -Ti	99,05-100	SPH	P63/mmc (194)
β -Ti	80-100	YMK	Im-3m
TiFe	49,5-52,5	Kübik (CsCl)	Pm-3m (221)
TiFe ₂	22,8-33,5	SPH (MgZn ₂)	P63/mmc (194)
α -Fe	0-8	HMK	Im-3m
γ -Fe	0—0,8	YMK	Fm-3m

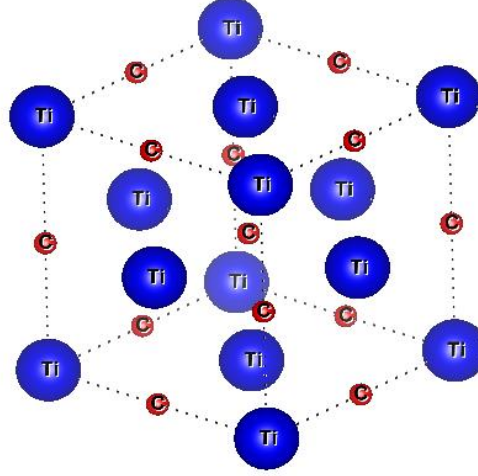
2.2 Titanyum- Karbon İkili Sistemi

Titanyum-karbon ikili denge diyagramına bakıldığında (Şekil 2.2) α ve β titanyumun içinde çok düşük bir karbon çözünürlüğü görülmektedir. Titanyum karbür yapısı atomik olarak yüzde 40 karbon içeriğinden başlayarak %50 karbona kadar giden bir aralıkta oluşan ara fazdır. Yapı içinde bulunan fazla karbon grafit olarak saklanmakta aynı şekilde yapı içeriğindeki fazla titanyum da α titanyum olarak kalmaktadır.



Şekil 2.2 : Titanyum-karbon ikili faz diyagramı (MSI Eureka)

Titanyum karbür, NaCl (Fm3m uzay grubu grup no:225) yapıda kristallenen bir bileşiktir. Titanyum atomları yüzey merkezli kübik yapı oluşturacak şekilde küp köşelerine ve yüzey orta noktalarına yerleşirler. Daha küçük boyuttaki karbon atomları ise bu titanyum kafesinin oluşturduğu oktahedral boşluklara yerleşirler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Titanyum karbür kristalinin şematik gösterimi.

2.3 Demir-Titanyum- Karbon Üçlü Sistemi

Titanyum karbür, titanyum demir ve demir karbür oluşum için oluşum enerjileri aşağıda verilmiştir. [15]

$$\Delta G^0_{TiC} = -184500 + 12,17T$$

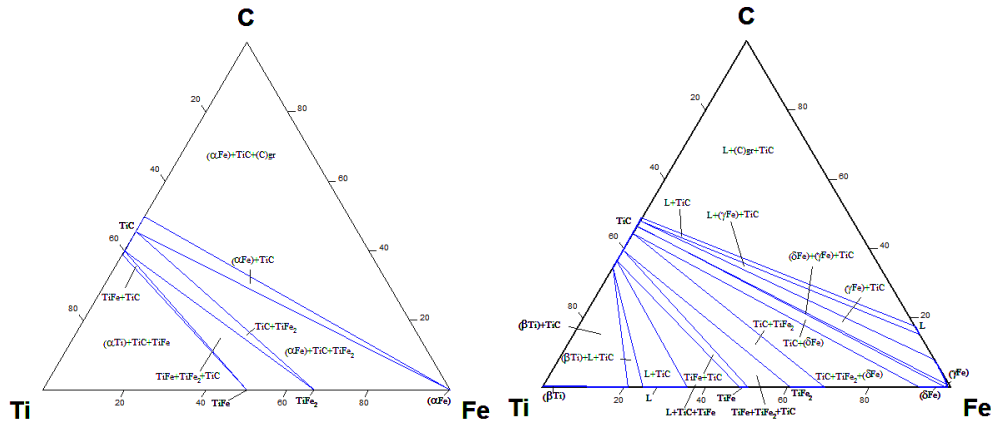
$$\Delta G^0_{Fe3C} = 25100 - 17,02T$$

$$\Delta G^0_{Fe2Ti} = -87450 + 10,73T$$

Buna göre demir, titanyum ve karbonun varlığında termodinamik olarak oluşması gereken faz, en negatif oluşum serbest enerjisine sahip olan titanyum karbür fazıdır. Karbon ve titanyum kendi arasında bağ yaptıktan sonra fazlalık olarak kalan karbon demir ile reaksiyona girebilir. Benzer şekilde sistemdeki karbon tükendikten sonra arta kalan titanyum, demir ile bileşik yapabilir.

Titanyum- Karbon ikili denge diyagramına bakıldığında (Şekil 2.3) TiC fazının 3000 ° C'e üzerinde ergidiği bu sıcaklığa kadar stabil kaldığı görülmektedir. Titanyumca zengin bölgede ise 1660 ° C olan titanyumun ergime sıcaklığına kadar faz diyagramında ciddi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Demir titanyum ikili denge diyagramında (Şekil 2.1) ise titanyumca zengin tarafta 1085 ° C'de bir ötektik nokta olduğu görülmektedir. Şekil 2.4 oda sıcaklığında ve bu ötektik noktanın üzerindeki bir sıcaklık olan 1200 ° C sıcaklıktaki üçlü denge diyagramını göstermektedir. Oda

sıcaklığında yalnızca karbon ve titanyumun olduğu durumda fazlalık titanyumun αTi , fazla karbonun ise grafit formunda yapıda kalması beklenir. Yapı içerisine giren demir ise karbon ve titanyumun fazla olması durumuna göre titanyumla veya karbonla bileşik yapabilmektedir. Fazlalık karbon veya titanyumun olmadığı durumlarda ise αFe olarak yapı içerisinde kalması beklenir. 1200°C sıcaklıkta üçlü denge diyagramı incelendiğinde ise titanyumca zengin bölgede bu sıcaklıkta demirin karbürlenmemiş titanyum içerisine yayınarak sıvı faz oluşturabileceği görülmektedir. Yine oda sıcaklığındakine benzer şekilde bileşik yapmayan karbonun grafit formunda olması beklenir. Titanyum ise bu sıcaklıkta βTi formundadır. Bu fazlalık βTi içerisine demir aldıkça önce sıvı + βTi fazını oluşturur daha fazla demirin yapıya girmesi ile de TiFe ve TiFe_2 fazının TiC fazının yanında yer alabileceği görülür. Üçlü denge diyagramının oda sıcaklığında ve 1200°C sıcaklıkta alınan izotermal kesitlerinden görüldüğü üzere karbon miktarının düşük olması durumunda demir karbon fazları oluşamamakta bütün karbonun öncelikle TiC oluşturmak üzere kullanılmaktadır. 1200°C sıcaklıktaki izotermal kesit demir içerisine titanyumun yayılması ile yine öncelikli olarak TiC fazının oluşacağını karbonun olmaması durumunda TiFe_2 fazının oluşacağını göstermektedir. Demirin titanyum içerisine yayındığı titanyumca zengin tarafta ise yine TiC oluşumunun öncelikli olduğu fazlalık titanyum içerisine demir difüzyonu ile de öncelikle sıvı fazın oluşacağı sonrasında ise TiFe intermetalığının oluşabileceği görülmektedir.



Şekil 2.4 : Ti-C-Fe sisteminin oda sıcaklığındaki ve 1200°C 'deki izotermal kesiti (MSI Eureka).

3. ÇELİK YÜZEYİNDE TiC BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ

Çelikleri yüzeylerinde TiC biriktirmek için ya TiC direkt olarak FBB ve KBB ile metal yüzeyine biriktirilir veya çelik yüzeyine biriktirilen titanyum içerisine, çeliğin içerdiği karbonun yayındırılması yolu ile üretilir.

3.1 TiC Biriktirme Yöntemleri

TiC filmler çelik yüzeylerine doğrudan kaplama yöntemi ile üretilebilirler. Bu üretimde titanyum ve karbon iki ayrı kaynaktan gelebileceği gibi doğrudan TiC fazının buharlaştırılması yoluyla filmin üretilmesi de sağlanabilir. Metal karbür fazlarının üretiminde en yaygın kullanılan yöntemler KBB ve FBB yöntemleridir. Yine harici bir karbon kaynağı kullanılarak lazer yüzey alaşımlama tekniği ile de TiC filmler üretilebilmektedir.

3.1.1 KBB ile titanyum karbür kaplama yöntemleri

Takashaki ve ekibinin yaptığı çalışmada [16] düşük karbonlu çelik numune önce kobalt kaplanmış. Daha sonra karbon kaynağı olarak propan (C_3H_8) gazı kullanılıp kaplama yapılmıştır. 35 dakika $950^{\circ}C$ sıcaklıkta yapılan kaplama neticesinde $17\mu m$ kaplama kalınlığına ulaşmışlardır.

Williams [17] ve ekibinin yaptığı çalışmada ise organometalik yöntemle Tetraneopentyltitanium, $Ti[CH_2C(CH_3)_3]$ kullanılarak düşük sıcaklıkta TiC kaplanmıştır. $150^{\circ}C$ sıcaklıkta yapılan kaplamalarda kaplama kalınlığı çok incedir. Yöntemle 6 saatten daha uzun bir sürede $2\mu m$ TiC kalınlığına ulaşabileceklerini tahmin etmişlerdir.

3.1.2 FBB ile titanyum karbür kaplama yöntemleri

Mah[18] ve ekibinin yaptığı çalışmada WC üzerine triode sputtering ile TiC kaplanmıştır. Kaplama süresi 1,5 saat olarak seçilmiş ortalama kaplama hızı $3\mu m/saat$ olarak ölçülmüş.

Wang ve ekibi[19] yaptığı çalışmada manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan TiC kaplamalarda hızlandırma voltajının etkisini incelemiştir. Altlık malzeme olarak Si seçilmiş, titanyum ve grafit hedefler kullanarak kaplama yapmışlardır. Hızlandırma gerilimi -20 ila -200 V aralığında tutarak hızlandırma voltajının etkisini incelenmiştir. Çalışmada ayrıca Ti/C oranının hızlandırma voltajının etkisi ile değişimini de incelemişlerdir. -20 ve -200 V hızlandırma gerilimi ile yapılan kaplamalarda Ti/C oranının yüksek, orta hızlandırma voltajı bölgesinde yapılan kaplamalarda ise daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Tane boyutunun ise uygulanan hızlandırma gerilimine bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir en büyük tane boyutuna -20 V hızlandırma voltajı ile ulaşırlarken en düşük tane boyutunu -200 V ile elde etmişlerdir. Uygulanan hızlandırma gerilimi ile sertlik değeri de artmıştır. Daha küçük taneli olan kaplamalarda sertlik daha yüksektir. Sertlik değerleri 15 ila 27 GPa olarak ölçülmüştür. Oluşturulan bütün filmler kolonsal yapıdadır kolonların genişliği uygulanan hızlandırma voltajının genliği ile azalmaktadır.

Kusano [20] ve ekibinin yaptığı çalışmada manyetik alanda sıçratma ile çeşitli Ti/C oranlarında kaplamalar yapılmıştır. Titanyum hedef üzerinde açılmış yerlere karbon yerleştirilerek C/Ti oranını 0'dan 0,53'e kadar değiştirilmiştir. C/Ti oranının artması ile sertliğin lineer olarak arttığını gözlemişler. Elde ettikleri maksimum sertlik değeri 11 GPa'dır ki bu literatürde bahsedilen sertlik değerlerinin altındadır.

Guu [21] ve ekibinin yaptığı çalışmada azot ve asetilen kullanılarak katodik ark iyon plating ile azot ve asetilen oranları değiştirilerek reaktif kaplamalar yapılmıştır. Saf titanyum kullanarak, önce -1000 V ile yüzeyler temizlenmiş daha sonra yaklaşık 0,1µm kalınlığında bir titanyum kaplanmıştır. Ardından da içeriye asetilen ve azot verilerek seramik kaplama yapılmıştır. Makalede sertlik ve aşınma davranışları da incelenmiştir. Altlık olarak ve aşınma deneylerinde karşıt yüzey olarak H13 çeliği kullanılmıştır. Sadece asetilen verilerek yapılan kaplamada ortalama sertlik 3302 HV olarak ölçülmüştür. En iyi sürtünme katsayısı $TiC_{1,27}$ kaplamada elde edilmiştir. (0,444)

Ding[22] ve ekibinin çalışmasında ise 100 nm kalınlıkta TiC kaplamalar silisyum üzerine yapılmıştır. Kaplamalarında filtreli katodik ark kullanmışlardır. Ti:C oranı 1:4 olan katot hazırlayarak 110 A katot akımı ile kaplama yapmışlar. Kaplamaların iç gerilme özelliklerini hızlandırma gerilimine bağlı olarak incelemişlerdir.

3.1.3 Lazerle yüzey alaşımlama

Lazerle yüzey alaşımlama yöntemi; yüzeyler üzerine yerleştirilen tozların lazerle anlık ısıtılarak yüzeye kaplanması işlemidir. Bu yöntemde kaplama süreleri kısadır ve ısıtma işlemine tabi tutulan tabaka son derece incedir. Bu işlemde karbon kaynağı, metal tozları ile belirli oranlarda karıştırılan grafittir.

Emamian [23] ve ekibinin yaptığı çalışmada; Farklı oranlarda grafit, titanyum ve demir içeren tozlar dört saat boyunca karıştırılmış ve AISI 1030 orta karbonlu çelik yüzeylerine lazer alaşımlama ile kaplanmıştır. Oksitlenmenin engellenmesi için ortamda argon akışı sağlanmıştır. İşlem neticesinde demir matris içinde 2µm'dan küçük boyutta TiC parçacıklarının varlığı görülmüştür. Ancak yapının bazı bölgelerinde benzer büyüklükte grafit birikintileri de vardır. Çalışmada %19 karbon içerikli üçlü faz diyagramını da çıkarmışlardır bu diyagrama göre demir içeriği %40'ın üzerine çıkmadığı sürece yapıda hegzagonal titanyum ve TiFe bir arada bulur. %40 ila %50 aralığında TiFe ve TiFe₂ %50- %60 aralığında TiFe₂, bu aralığın üstünde ise TiFe₂'nin yanında saf demir bulunmaktadır. Aynı çalışmada oluşturulan Ti-Fe-C fazlarının sertlikleri de kıyaslanmış, demir içeriği azaldıkça sertliğin arttığını gözlemlenmiştir. Sertlik değerleri 500 ila 1500 HV aralığında ölçülmüş. Aşınma testlerinde ise C:Ti oranının artması ile aşınmanın azaldığını gözlemlenmiştir.

3.2 Çelik İçerisinden Karbon Difüzyonu ile TiC Üretim Yöntemleri

TiC üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise karbon kaynağı olarak çeliğin içeriğindeki karbonun kullanılması ve bu karbonun difüzyonunu esas alan difüzyon temelli üretim yöntemidir. Halihazırda en yaygın, metal karbür kaplama üretim yöntemi olan TRD yöntemi temel olarak geçiş metallerinin yüksek karbon afinitesini ve karbonun hızlı difüzyonunu kullanılır. Kurulum maliyetlerinin de düşük olması sebebiyle metal karbür film üretiminde en yaygın kullanılan yöntem TRD yöntemidir. Difüzyon temelli üretim yönteminde elde edilen filmler kaplama yöntemiyle elde edilenlere göre daha iyi adezyon özelliği gösterirler. Bu nedenle, KBB ve FBB yöntemleri kullanılarak da difüzyon esaslı metal karbür film üretilmesine yönelik çalışmalar bulunmaktadır.

3.2.1 TRD yöntemi ile TiC üretimi:

Termoreaktif difüzyon prosesi boraks veya klorür banyosu içerisinde yüksek sıcaklıkta yapılan termo-kimyasal kaplama yöntemidir. Bu yöntemle genellikle çeliklerin üzerine çeşitli geçiş metallerinin karbür, nitrür veya karbonitrür fazları kalın tabakalar olarak üretilir. Aynı zamanda Toyota Difüzyon prosesi olarak da bilinen yöntemde karbon kaynağı olarak altlık malzeme içinde çözünmüş karbon kullanılır. Yüzeye gelen karbür veya nitrür yapıcı metaller sıcaklık etkisi ile yüzeye yayınan olan karbon veya azot atomlarıyla reaksiyona girerek karbür veya nitrür fazlar oluştururlar. TRD’de sistemi kontrol eden mekanizma karbon veya azotun altlık malzemeden yüzeye olan difüzyon hızıdır. Karbon altlık malzeme içinde üç farklı formda olabilir; östenitik veya ferritik kafes içinde çözünmüş olarak, yüksek karbonlu takım çeliklerindeki gibi karbür formunda veya dökme demirde olduğu gibi grafit formunda. Karbon veya azotun difüzyonu üç kademelidir; birinci kademede C/N atomları arayüzeye ulaşırlar, ikinci kademede karbür tabakası içinden difüzyonları söz konusudur ve son kademede yüzeye ulaşan C/N atomları karbür veya nitrür yapıcı elementlerle bileşik oluştururlar. Karbon atomlarını karbür fazda difüzyon hızı östenit yapıdaki hızlarına göre çok düşüktür ve genellikle difüzyonu kontrol eden mekanizma karbür tabaka içerisindeki karbon difüzyonudur. Bu yöntemle çelik yüzeyleri, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Hf, Ta, W gibi metallerin karbürleriyle kaplanabilir. Karbon ve azot atomlarının arayer difüzyonu, altlık malzemeyi oluşturan diğer atomların yer alan difüzyonuna göre çok daha hızlı olduğu için kaplama neticesinde elde edilen yüzeyler genellikle saf karbür fazlarıdır.

Genellikle tuz banyosu içine ilave karbon kaynağı eklenmez ancak işlem öncesi altlık yüzeyinin karbürlenmesi veya nitrürlenmesi ile yapılan kaplamalar mevcuttur. Banyo belli bir süre çalıştıktan sonra kaplama kabiliyetini kaybeder veya kaplama hızının yavaşladığı görülür. Atmosfer ortamında yapılan kaplamalarda, özellikle vanadyum ve titanyum gibi oksijene afinitesi yüksek olan malzemeler ile çalışıldığında banyo içinde metal oksitlerin oluştuğu görülür. Banyo içine giren oksijen, yüzeylerin bozulmasına da yol açar. Bu oksitlenmenin önüne geçmek için argon atmosferinde çalışılabilir. [24]

Zhang ve ekibinin yaptığı çalışmada[25] AISI 1020 çelikleri üzerine TRD yöntemi kullanılarak TiC filmler üretilmiştir. Karbon içeriği düşük çelik kullandıkları için difüzyon işlemi öncesinde 950 ° C sıcaklıkta 15 saat metan atmosferinde yüksek

basınç karbürleme prosesi uygulamışlardır. Bu şekilde yüzeyde 250 µm derinlikte %0,91 karbon içeren bir tabakanın oluşması sağlanmıştır. Daha sonra NaCl:BaCl₂ (3:7) tuz karışımı içine ağırlıkça %10 Ti-Fe tozu ve %10 NaF aktivasyon ajanı katarak oluşturdukları banyoda 900 ° C sıcaklıkta 3 saat TRD prosesi uygulamışlardır. Bu işlem neticesinde yaklaşık 7,5 µm kalınlığında bir TiC tabakası üretmişlerdir. Üretilen filmler XRD karakterizasyonuna göre TiC ve αFe içermektedir.

Benzer şekilde Durmaz ve ekibinin yaptığı çalışmada [26] da TiC filmler AISI D2 çeliklerinin üzerine 900, 1000 ve 1100 ° C sıcaklıklarda 1 ila 4 saat işlem süreleriyle üretilmiştir. Sıcaklığa ve süreye bağlı olarak üretilen TiC tabaka kalınlığı 1,86 ila 27,22 µm aralığında değişmektedir. Zhang'ın çalışmasından farklı olarak ek bir karbürleme adımına ihtiyaç duyulmamıştır. Bu proseste de ferro-titanyum, amonyum klorür ve alümina karışımı hazırlanarak işlem gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre yapı yine TiC ve αFe'den oluşmaktadır. Farklı sıcaklık ve sürelerde ürettikleri numuneler ile aktivasyon hesaplaması yapmışlardır bu hesaplamalara göre aktivasyon enerjisi $Q=231,44$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

Bir başka çalışmada Kurt ve ekibi [27], aynı tuz karışımını kullanarak AISI D3 çeliklerinin üzerine TiC büyütmüşlerdir. 950, 1000, 1050 ve 1100 ° C sıcaklıklarda 2 ve 4 saat süre ile üretilen TiC tabakalarında iki katmanlı bir yapı gözlemlemişlerdir. Buna göre çelik ara yüzeyinde gözlenen difüzyon bölgesinde EDS analizlerine göre alüminyum da bulunmaktadır (Tuz karışımındaki alüminadan geldiği düşünülmektedir.). Yaptıkları kinetik hesaplamalarda aktivasyon enerjisini $Q=249,42$ kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

TRD yöntemi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde Ti-Fe tozu ve farklı konsantrasyonlarda tuz banyoları kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmalarda işlem süreleri geniş bir aralıkta değişmekte, sıcaklık değerleri ise 900 ila 1100 ° C aralığında seçilmektedir. Bazı çalışmalarda içeri alümina tozu da eklenerek yüzeye gelen titanyum miktarı kontrol edilmeye çalışılmıştır. İşlemler neticesinde elde edilen faz büyük oranda TiC yapısındadır. Ayrıca hemen her çalışmada TiC tabakasında αFe yapısının da bulunduğu gözlenmiştir. Ancak bu demirin kaynağı altlık olarak kullanılan çelik olabileceği gibi tuz karışımına ilave edilen ferro-titanyum da olabilir. Bu konuda detaylı bir araştırmaya rastlanmamıştır. Yine bu çalışmalarda aktivasyon enerjisinin 231-249 kJ/mol aralığında değiştiği gözlenmiştir.

3.2.2 KBB yönteminde difüzyon esaslı TiC üretimi

Takahashi ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada[16] Ağırlıkça %0,8 karbon içeren çeliklerin üzerine, Titanyum Tetraklorür ve taşıyıcı olarak argon kullanarak KBB yöntemi ile 850-1000 ° C sıcaklıklarda kaplamalar yapmışlardır. Bu yöntemde karbon kaynağı, yüksek karbonlu çelik numunenin içinde çözünmüş karbondur. Kaplama kalınlığının zamanın karekökü ile doğru orantılı olarak arttığını gözlemlenmiştir. 1000 ° C ‘de yarım saat kaplama neticesinde elde ettikleri kalınlık yaklaşık 4 µm’dir. Kaplama içindeki demir oranı %2-7 aralığında sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişmektedir. Ancak bu değişimin sıcaklığa veya zamana bağımlılığı hakkında ayrıntılı bilgi verilmemiştir. XRD analizlerine göre yapı TiC ve αFe içermektedir.

3.2.3 FBB yönteminde difüzyon esaslı TiC üretimi

Benarioua ve ekibi [28] difüzyon esaslı titanyum karbür üretmek üzere, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yüksek karbonlu çeliğin üzerine 30 dakika boyunca 200 ° C sıcaklıkta titanyum kaplamışlardır. Daha sonra 500-1100 ° C sıcaklıkta 1,5 saat ısıtım işlemi yaparak TiC elde etmişler. 1 saat ısıtım işlemi neticesinde 1100 ° C sıcaklıkta kaplamanın tamamının TiC fazına dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Kesitten EDS ile baktıklarında karbonun yapı boyunca kayda değer bir azalma göstermediğini belirtmişlerdir. Kaplama Kalınlıkları ise 1000 ° C sıcaklıkta ısıtım işlemi gören numune için 2,5 µm 1100 ° C sıcaklıkta işlem gören numune için ise 3,2 µm olarak ölçülmüştür. Üretilen filmlerin içerisine bir demir difüzyonuna rastlanmazken 1100 ° C’de işlem yapıldığında kromun arayüzeyden bir miktar TiC tabakasına girebildiği gözlenmiştir. Çalışmada üretilen filmlerin kesit sertlikleri de alınmıştır düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerinin üst katmanında bir titanyum tabakası olduğu için bunlardan alınabilen sertlik değerleri düşüktür (4-8 GPa), 1100 ° C ‘de işlem gören numunede ise en yüksek sertlik değeri 16 GPa olarak ölçülmüştür. TiC filmin çelik yüzeyine yapışmasını test etmek için çizik testi uygulanmıştır. Çizik testi sonuçlarına göre kritik yük ısıtım işlem sıcaklığının artması ile artmaktadır. 1100 ° C ‘de işlem gören ve tamamen karbürlenen numunede en yüksek sertlik değeri alındığı gibi en yüksek adezyon değerine de ulaşıldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada aktivasyon enerjisi de $Q=103$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

TiC filmlerin üretim yöntemlerine bakıldığı zaman, KBB ile yapılan kaplamalarda, kaplama hızı düşüktür ve atık gaz çıkışı vardır. İşlem yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için kullanılan gazların ve yüzeyin ısıtılması gerekmektedir.

FBB ile yapılan kaplamalarda iki farklı yaklaşım söz konusudur, birinci yaklaşımda Saf Ti yüzeye kaplanmış ek bir ısıl işlemle yüzeyde TiC oluşturulmuştur. İkinci yaklaşımda ise iki farklı hedef malzemenin sıçratılması ve çeşitli oranlarda tozların karıştırılarak sinterlenmesi neticesinde elde edilen hedef malzemelerin buharlaştırılması yöntemleri seçilmiştir. Tek adımlı üretim yöntemlerinin her ikisinde de kaplama sıcaklıkları düşük olduğu için seramik tabakanın yüzeye tutunması zayıftır.[26]

Lazerle yüzey alaşımlama yönteminde toz boyutlarının küçültülmesi ve karıştırılması ek zaman ve maliyet getirmektedir. Neticede elde edilen fazlar homojen değildir. Kaplama içinde saf grafit, titanyum veya demir bölgeleri kalabilmektedir. Yapıda serbest karbonun kalmasının kaplamanın tutunma özelliklerini olumsuz etkilediği bilinmektedir.[29]

TRD ilk kurulum ve işletme maliyetlerinin görece daha düşük olduğu bir proses olmakla beraber sıcak duvarlı bir işlemdir. İşlem için bütün banyonun ısıtılması gerekmektedir. Atmosfer ortamında yapılan kaplamalarda metal oksitlerin banyo içinde olduğu görülmektedir. Banyo içine oksit oluşumunu önlemek veya akışkanlığı sağlamak için çeşitli katkıları katılmaktadır. Banyo belli bir süre kullanıldıktan sonra özelliğini kaybetmekte ve kimyasal atıklara yol açmaktadır. Yüzeye gelen titanyum miktarının sınırlandırılması için katılan alümina gibi eklentiler karbür tabakasına girebilmekte ve tabakanın homojen yapısını bozabilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan yaklaşımda ise katodik ark FBB sistemi kullanılmaktadır. FBB sistemlerinin her ne kadar ilk kurulum maliyetleri görece yüksek olsa da halihazırda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama-difüzyon işlemi vakum ortamında yapılmaktadır, oksit oluşumu riski çok azdır. TiC üretimi difüzyon esaslı bir üretim olduğu için daha iyi adezyon özellikleri göstermesi beklenir. Katottan yayılan elektronlar sayesinde sadece hızlandırma voltajının formu değiştirilerek numune yüzeyinin ısıtılması mümkün olmaktadır bu sayede fırının veya vakum odasının ısıtılma maliyetlerinin önüne geçilmiş olur.

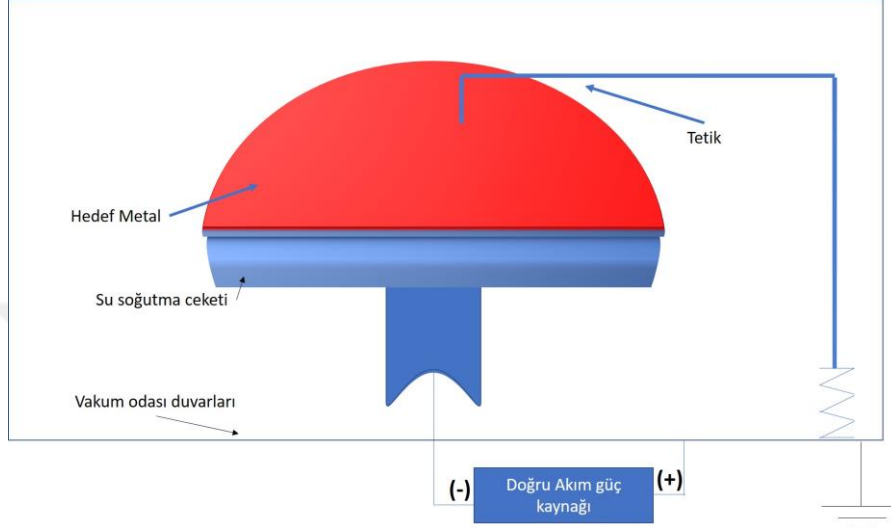


4. KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi görece yeni bir teknoloji olmasına rağmen günümüzde en yaygın kullanılan sert kaplama biriktirme yöntemidir. Her ne kadar tarihi elektriğin ilk bulunmasına kadar götürülebilse de vakum ark teknolojinin ilk uygulaması Edison'un 1894 yılında aldığı patent kabul edilir. Ancak endüstriyel bir uygulama haline gelmesi 1970'lerde Sovyetler birliğinde yapılan çalışmalarla başlar. 1974 yılında Bulat-2 olarak adlandırılan ilk endüstriyel katodik ark kaplama cihazı yapılır. Başlangıçta bu cihazlar genellikle TiN kaplama çalışmalarında kullanılmış bunun yanı sıra devletten alınan desteklerle plazma fiziği üzerine birçok araştırma yapılmasının önünü açmıştır. 1980'lerin sonuna geldiğimizde SSCB'de 4000'den fazla katodik ark FBB kaplama sistemi bulunmaktadır. Batı dünyasında vakum kaplama teknolojileri daha çok sıçratma teknikleri ve elektron demeti buharlaştırma yöntemi üzerinden yoğunlaşır. 1970'lerin sonunda Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk katodik ark kaplama sistemi (Bulat-3) soğuk savaş ortamına rağmen lisanslanır [30]. Türkiye'de ise ilk cihaz 1989 yılında Titanit firmasınca Alman Multi-Arc-Siemens ortaklığı ile kurulmuştur. Daha sonra İstanbul Teknik Üniversitesinde 1994 yılında Nato Science for Stability projesi ile araştırma amaçlı ilk cihaz Rusya'dan alınarak kurulur. Ülkemizde halihazırda var olan 10'larca kaplama firmasında en yaygın kullanılan yöntemdir.

Bu yöntemde buharlaştırılmak istenen malzeme katot olarak yüksek akım (30-300 A) düşük potansiyel (20-120 V) ile çalışan bir güç kaynağına bağlanır. Sistem vakuma alınır ve bir tetikleyici vasıtasıyla katot üzerinde anlık bir tetikleme ile ark başlatılır. Elektrik arkı farklı yöntemlerle katot yüzeyinde dolaştırılarak buharlaşma sağlanır. Ark spotunun katot yüzeyinde dolaşması neticesinde anlık olarak spot bölgesi çok yüksek sıcaklıklara çıkar bu da katot metalinin spot bölgesinin hızlı bir şekilde buharlaşmasını sağlar. Katot su ile soğutulduğu için katodun tamamının çok yüksek sıcaklıklara çıkması söz konusu değildir. Yalnızca ark spotunun bulunduğu bölge yüksek sıcaklıklara çıkar. Arkın dolaşması sonucu katot yüzeyinden metal iyonlarının yanında elektronlar ve yüksüz yarı ergiyik makro parçacıklar da çıkarlar. Katodik ark

FBB yöntemi diğer FBB yöntemleriyle kıyaslandığında çok yüksek bir iyonizasyon verimine sahiptir. Genellikle ark spotundan yayılan metalin tamamen iyonize olduğu kabul edilir.[30–32]. Yüksek iyonizasyon oranı KA-FBB'den yayılan buharın elektrik alanda hızlandırılmasına imkân verir. Bu nedenle de KA-FBB ile hızlandırma gerilimi kullanmak çok yaygındır.



Şekil 4.1 : Katodik ark FBB yönteminde kullanılan buharlaştırıcının şematik gösterimi.

4.1 Katodik Ark FBB Yönteminde Hızlandırma Voltajının Kullanımı.

KA-FBB yönteminde katottan yayılan parçacıklar çok büyük oranda iyon halindedir. Bu yüklü parçacıklar bir elektrik alanın etkisiyle kaplanmak istenilen numune üzerine yönlendirilerek hem kaplama verimi arttırılmakta hem de uygulanan gerilimin büyüklüğüne bağlı olarak hızlandırılan iyonlarla daha yoğun veya yönlendirilmiş kaplamalar yapılabilir.

Uygulanan hızlandırma gerilimi eğer yeterince yüksekse yüzeylerin iyonlarla temizlenmesine veya iyon aşılması yapılmasına da olanak sağlar.

Kullanılan hızlandırma voltajları doğru akım (DA), Darbeli akım (Pulsed DC), Radyo frekanslı alternatif akım (RF), veya çevrimli DA olabilmektedir. Hızlandırma geriliminin karakteri değiştirilerek farklı özellikte kaplamalar yapılabilir. [33,34]. Bu çalışmada kullanılan yöntem ise grubumuzda geliştirilen yeni bir yaklaşım olan, hızlandırma voltajı olarak AA kullanımı üzerinedir.

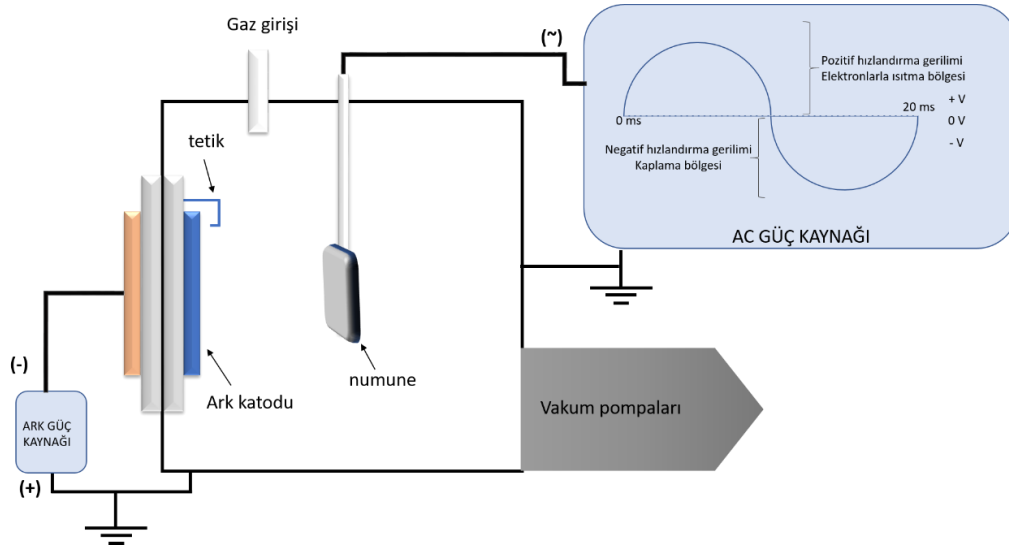
4.2 Katodik Ark FBB’de Elektronların Kullanımı

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde, ark spotunun dolaşması ile katottan çok büyük oranda iyonun yanında, yüksek miktarda elektron da yayılmaktadır. Bu elektronlar genellikle iyonizasyonu arttırmaya yardımcı olmak dışında kullanılmazlar. Uygulanan manyetik alan ile elektronların bu manyetik alanda tutuklanması ve bu sayede plazmanın katot önünde yoğunlaştırılması uygulanan bir yöntemdir. Yine bu elektronlar işlem öncesi yüzey temizlemede kullanılan iyonların miktarının artırılmasında da kullanılır. Halen yaygın olarak kullanılsa da kaplama öncesi bu elektronlarla yüzeyin ısıtılmasına yönelik çalışmalar vardır. Vetter yaptığı çalışmada uyguladığı pozitif hızlandırma voltajı ile elektronları yüzeye hızlandırarak, işlem öncesi numunelerin ısıtılmasında kullanmıştır [5]. Bu yöntemde, katottan yayılan elektronlar pozitif hızlandırma voltajının etkisiyle numune yüzeyine ulaşırlar ve bu elektronların olduğu akım ile yüzeyin ısıtılması sağlanır. Hızlandırma voltajı olarak uygulanan küçük gerilimler ile numune üzerinde yüksek akımlara ulaşılabildiği gözlenmiştir.

4.3 Ka-EMİP Yöntemi

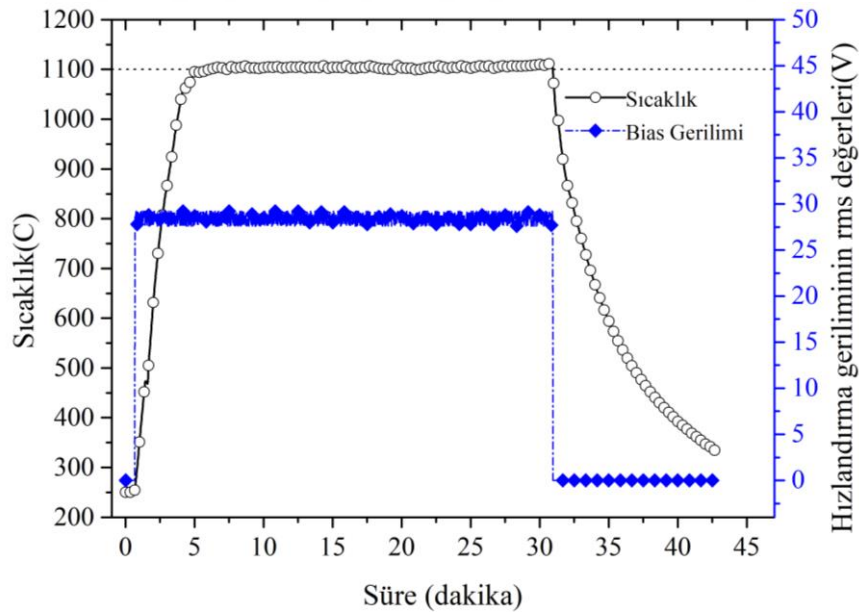
Katodik Ark elektron metal iyonu prosesi (Ka-EMİP) katottan yayılan elektronları ve iyonları kaplama üretimi esnasında kullanmayı amaçlayan bir yöntemdir. Yöntemde numune üzerine uygulanan gerilimin yönünün sürekli değiştirilmesi ile hem elektronların hem de iyonların yüzeye doğru hızlandırılabilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla alternatif akım veya iki kutuplu akım kullanılabilir. Ka-EMİP sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmektedir.

Numune üzerine uygulanan gerilimin negatif değerlerinde iyonların yüzeye hızlandırılması sağlanabilirken, pozitif değerlerinde elektronlar numuneye doğru yönlendirilirler ve numune üzerinden akım geçmesine sebep olurlar. Bu akım uygulanan potansiyele ve uygulama oranına bağlı olarak değişebilmektedir. Ancak her durumda numune boyutuna bağlı olarak çok hızlı bir şekilde numune sıcaklığını arttırabilmektedir (Şekil 4.3). Laboratuvar grubumuzda geliştirilen bu yöntem ile önceki çalışmalarda, Ni-Al[9], Ti-Al[7], Fe-Al[10], Ni-Ti[7] fazları yüzey alaşımlama yöntemi ile üretilmişlerdir.



Şekil 4.2 : Ka-EMİP sisteminin şematik gösterimi.

Ka-EMİP sisteminde numune sıcaklığını etkileyen en önemli faktör uygulanan alternatif akımın genliği ile orantılı olarak yüzeyden geçen akındır. Alternatif akımın pozitif değerlerinde katottan yayılan elektronların yüzeye ulaşması ile oluşan bu akımın yanı sıra yüzeye çarpan makro parçacıklar ve iyonların ısı ve momentum aktarı ile de numune sıcaklığı artmaktadır. Ancak bu metal iyonlarından kaynaklı sıcaklık artışı elektron kaynaklı sıcaklık artışına göre çok sınırlı kalmaktadır.



Şekil 4.3 : Numune sıcaklığının alternatif akım hızlandırma gerilimi ile zamana bağlı değişimi.

Elektronların yüzey alanına bağlı olarak aktardığı enerji Vetter'e göre [5] $Q=kV(I_s)$ şeklinde verilebilir burada I yüzey akımı, s ; cm^2 cinsinden yüzey alanı, V numune üzerine uygulanan pozitif voltaj ve k ise 0,2 ile 0,6 aralığında değişen etki faktörüdür.

Vetter bu hesaplamayı numune üzerine uyguladığı DA pozitif gerilim için hesaplamıştır. Ka-EMİP yönteminde ise Vetter'in çalışından farklı olarak numune üzerine alternatif akım uygulanmaktadır. Bu nedenle de Vetter'in verdiği bağıntı Ka-EMİP için gerilimin ve akımın etkin değerleri kullanılarak $Q=kV_{rms}(I_{rms})s$ şeklinde verilebilir. Bu çalışmada kullanılan yöntemde 50 Hz şebeke frekansı kullanılarak numune üzerine uygulanan gerilimin etkin değeri ile numune sıcaklıkları çok hassas olarak ayarlanabilmektedir.

4.4 Katodik Ark FBB'de Makro Parçacıklar

Makro parçacıklar katot spotundan yayılan yarı katı veya sıvı parçacıklardır. Katodik ark FBB yönteminde bu makro parçacıkların varlığı uygulama açısından sınırlamalar da getirmektedir. Bu makro parçacıklar kaplama yüzeyinde safsızlık bölgeleri oluşturabilmektedir. Genellikle 5-20 µm boyutundaki bu safsızlık bölgeleri özellikle reaktif kaplama yapılması durumunda gaz iyonları ile reaksiyona girmemiş bölgeler oluşturabilirler. Bu makro parçacıklar katottan ilk çıktıkları zaman genellikle sıvı formadadırlar ancak katot yüzeyinden numune yüzeyine kadar geçen süre zarfında katılaşabilirler. Yarı ergiyik formdaki makro parçacıklar yüzeye tutunabilirler ve film içerisinde safsızlık oluşturabilirler. Bunun yanında daha katı bir hal almış makro parçacıklar yüzeye çarpma etkisi ile kaplama yüzeyinde geri sıçratma etkisi yaratabilirler. Katodik arkın en yaygın kullanım alanı olan sert kaplamalarda bu makro parçacıkların yüzeyde olanları fırçalanarak veya zımparalanarak yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Ancak kaplama katmanının içinde kalan makro parçacıklar zaman içerisinde filmin bozulmasına sebep olabilir. Örneğin Azar&Ürgen yapmış oldukları bir çalışmada bu makro parçacıkların kavitasyon erozyonuna olan etkisi incelemiş ve kaplama filminin içerisinde kalan makro parçacıkların da kavitasyon erozyonuna sebep olduğunu bulmuştur. [35]. Bu hasar bölgeleri genellikle makro parçacığın boyutunun çok üzerindedir. Çünkü makro parçacığın varlığı, üzerini kaplayan filmin yapısının ve yöneliminin değişmesine ve bu bölgelerde daha çok iç gerilme olmasına sebep olabilmektedir[30].

Yukarıdaki örneklerden görüleceği gibi makro parçacıklar yapı içerisinde istenmeyen kusurlar oluştururlar. Bu sebeple makro parçacıkların azaltılmasına yönelik birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Makro parçacıkların azaltılması için kullanılan iki yaklaşım vardır; i. Makro parçacığın kaynağında azaltılması, ii. Makro

makro parçacıkların yüzeye ulaşmasında engellenmektedir. Bu nedenle makro parçacıkların içerisinde yüklenmiş bile olsalar kütleleri büyük değildir. Bu nedenle elektrik ve manyetik alanda iyileştirilemezler. Şekil 6 90 derecelik bir makro parçacık hızlandırıcısında elektrik ve manyetik alanda hızlandırılan iyonların makroya ulaşırlarken kütle yük oranı çok yüksek olan makro parçacıkların medikleri için filtre duvarlarında toplanırlar.

Makro parçacıkların uzaklaştırılması için kullanılan bu fitlereler aynı zamanda plazma yoğunluğunu da düşürmekte ve iyonların bir kısmının da yüzeye ulaşmasını engellemektedir. Bu da kaplama verimini düşürür.

24

bir yapı oluşursa da endüstriyel bazı uygulamalarda bu kusurlar göz ardı edilebilmekte ve filtrelenmemiş katodik ark sistemleri sert kaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaya devam edilmektedir.





5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, giriş kısmında detaylandırıldığı üzere, daha önce yüzey alaşımlanması amacı ile grubumuzda yaygın olarak kullanılan Ka-EMİP sisteminin difüzyon temelli karbürizasyon süreçlerinde kullanılabilme potansiyelini araştırmak için kurgulanmıştır. Yöntem diğer difüzyon temelli işlemlere benzer şekilde çelik yüzeylerinde biriktirilen titanyuma çelik içerisindeki karbonun yayılımını temel alır. Yöntemle üretilen tabakaların tabaka kalınlığına etki eden mekanizmalar;

- Yüzeye gelen titanyum miktarı.
- Çelik içerisindeki karbonun ara yüzeye yayınma hızı.
- Ara yüzeye gelen karbonun, yüzeyde biriken titanyum içerisine ve oluşan TiC tabakası içerisine yayınma hızıdır.

Yüzeye gelen titanyum miktarı doğrudan katot akımı ile ilişkilidir. Katot akımının artması ile yüzeye gelen titanyum miktarı artar. Yüzeye gelen titanyum akısını etkileyen diğer parametreler ise numunenin katoda olan uzaklığı ve gaz basıncıdır. Gaz basıncının artması ile titanyum iyonlarının bu gaz iyonları ile çarpışma olasılığı da artacağı için yüzeye gelen titanyum miktarının da bir miktar düşmesi beklenmektedir. Yine numune ile katot arasındaki mesafenin artmasının da yüzeye gelen titanyum miktarını düşürmesi beklenir. Bu nedenle deneyler boyunca numune ile katot arasındaki mesafe ve proses banyo sabit tutulmuştur.

Karbonun çelik içerisindeki ve TiC tabakasındaki yayınma hızı ise sıcaklıkla kontrol edilir. Kullanılan sistemde sıcaklık numune üzerinden geçen akım ile ilişkilidir. Bu akım ise uygulanan hızlandırma geriliminin genliği ile kontrol edilmektedir. Bu Yöntemde, sıcaklık ve katot akımı birbirinden bağımsız olarak kontrol edilir. Farklı değişkenlerin etkisinin incelenmesine yönelik ön çalışmaların ardından, kinetik hesaplamaların yapılması ve deneyler esnasında gözlenen demir yayılımının incelenmesi için deneyler tasarlanmıştır.

Üretime yönelik deneyler, bu deneylerde kullanılan çelik türleri ve deneylerin hangi amaçla yapıldığına dair detaylar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve hangi amaçla yapıldıkları.

	Çalışma Adı	Amaç
Ön Çalışmalar	Düşük Alaşımlı Çelik Üzerine Yapılan Çalışmalar	Titanyumun demir ile oluşturabileceği fazların belirlenmesi ve Fe-Ti difüzyon çiftinin davranışının incelenmesi
	Karbon İçeriğinin TiC Oluşumuna Etkisi	Uygun altlık seçimi için farklı karbon içeriğinde çelikler üzerine üretim yapılarak TiC oluşumuna karbon içeriğinin etkisinin incelenmesi
	Katot Akımının TiC Oluşumuna Etkisi	Titanyum birikme hızının katot akımı ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi ve TiC oluşum hızı ile titanyum birikme hızının karşılaştırılması
Üretim ve Karakterizasyon Çalışmaları	Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilmeyen Numuneler	TiC tabaka kalınlaşmasının titanyum akısı ile kontrol edildiği durumda oluşan fazların, karbon içeriğinin ve morfolojinin değişiminin incelenmesi.
	Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilen Numuneler	TiC tabaka kalınlığının karbon difüzyonu ile kontrol edildiği durumda, oluşan TiC yapısının ve bu yapı üzerinde biriken metalik katmanın konsantrasyon ve morfolojik incelemelerinin yapılması.
	Sıcaklık ve Süreye Bağlı Film Kalınlıklarının İncelenmesi	Film kalınlığının farklı sıcaklık ve sürelerdeki değişimi incelenerek difüzyon kinetiğinin çıkartılması.
	Yüzeyde Gözlenen Demir Zenginleşmesinin Araştırılması	Yüzeyde gözlenen demirin yapı içerisine girişinin ve süreç içinde taşınması ve dağılımının araştırılması.
Sertlik ve Aşınma Davranışları	Yüzey ve Kesit Sertlikleri	Yüzeyden ve kesitten alınan sertlikler ile üretilen filmlerin sertlik değerlerinin tespiti ve literatür verileri ile karşılaştırılması
	Kavitasyon Erozyon Dayanımı	Demir içeren ve içermeyen TiC filmlerin kavitasyon erozyonuna karşı dirençlerinin ölçülmesi ve kavitasyon hasarının ilk oluşum ve ilerlemesinin araştırılması.

5.1 Deneylerin Yapılışı

Farklı amaca yönelik olarak kullanılan çelik deney numunelerinin kompozisyonları ve kalınlıkları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Tez kapsamında yapılan deneylerde kullanılan çeliklerin kompozisyon ve kalınlıkları.

Kullanıldığı deney seti	Numune türü	Kompozisyon Ağırlıkça %	Numune kalınlığı
Ti-Fe fazlarının incelenmesi için yapılan deneyler	IF çeliği	C:0,0068 Mn:0,018 Fe: Kalan	5mm
Karbon içeriğine bağlı TiC üretiminin incelenmesi için yapılan deneyler	Karbon Çeliği	C55(C:0,53-0,58) C67(C:0,65-0,7) C75(C:0,72-0,78) C80(C:0,78-0,83) C90(C:0,85-0,93)	1,5 mm 1,5 mm 1,5 mm 1,2 mm 1,5 mm
Katot akımına bağlı yapılan deneyler	C75 Karbon Çeliği	C:0,78 Mn:065 P:0,02 Si:0,2 Fe: Kalan	6mm
TiC büyüme kinetiği deneyleri	AISI 115CrV3 soğuk iş takım çeliği	C:1,18 Mn:0,30 Cr:0,7 V:0,1 Fe: Kalan	5mm
Kavitasyon erozyonu dayanımı deneyleri	C75 Karbon çeliği	C:0,78 Mn:0,65 S:0,02 Si:0,2 Fe: Kalan	6mm

Deneylerde kullanılan bütün çelikler kaplama öncesi SiC zımpara ile zımparalandıktan sonra 1 µm tane boyutuna kadar elmas çözeltiler kullanılarak ayna parlaklığına getirilmiştir. Büyüme kinetiği deneyleri için kullanılan soğuk iş takım çelikleri 3cm çapta silindirler şeklinde hazırlanmış, diğer deneylerde kullanılan numuneler 3x4 cm boyutlarında dikdörtgenler şeklinde kullanılmıştır. Numuneler vakum odasına yerleştirilmeden önce sırasıyla etil alkol ve aseton içerisinde 15'er dakika boyunca ultrasonik temizleyici içerisinde temizlenmiştir. Kaplama-yayındırma deneyleri bölüm 4.1.3'de detaylı şekilde anlatılan Ka-EMİP yöntemi ile modifiye edilmiş Novatech-Sie NVT-12 model katodik ark FBB sisteminde yapılmıştır. Sistemde 10 cm çapında silindirik titanyum katodik ark hedefleri kullanılmış. Kaplama-yayındırma işlemine başlanmadan önce vakum odası 4×10^{-5} Torr'a kadar vakuma alınmış sonrasında içeriye argon gazı verilerek 5×10^{-4} Torr basınç altında kaplama-yayındırma işlemleri yapılmıştır. Numune ile katot arası mesafe deneylerin genelinde 25 cm olarak ayarlanmış ve işlem süresince numuneler sabit tutularak tek yüzeylerinde filmler büyütülmüştür. Kavitasyon erozyonu testlerinde kullanılan numunelerin üretimi için ise yüzeyde titanyum birikiminin önüne geçilmesi için numune katot arası mesafe 40 cm'ye çıkartılmıştır. Bu deneyler esnasında sıcaklık Dias IR-10 marka pirometre cihazı kullanılarak sürekli kaydedilmiştir. İşlemin bitiminde ise numunelerin oda sıcaklığına kadar vakum ortamın soğuması beklenmiştir. Sistemde numune sıcaklığı bias akımı ile artmaktadır. 5 mm kalınlıktaki bir numune için gerekli olan akım ve gerilim değerleri Çizelge 5.3 'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Farklı proses sıcaklıkları için gerekli olan gerilim ve akım değerleri.

Proses sıcaklığı °C	Hızlandırma Gerilimi (RMS)	Hızlandırma Akımı (RMS)A/cm ²
1000	20-22 V	3,1-3,3
1100	29-30 V	3,1-3,3
1200	32-34 V	3,1-3,3

Morfolojik incelemeler ve film kalınlık ölçümleri Jeol JSM-5410 ve Jeol JSM 700F FE SEM marka elektron mikroskopları ve JEOL JEM 9320 FIB cihazları kullanılarak yapılmıştır. Elementel kompozisyonlar JSM5420 cihazında Noran 200 EDS detektörü ile yapılmıştır. Derinliğe bağlı kompozisyon değişimleri için Horiba JY, GD Profiler marka GDOES (Glow discharge optical emission sepectromety) cihazı kullanılmıştır.

Faz karakterizasyonları Philips PW 3710 cihazı ve Cu K α radyasyonu kullanılarak 40 mA ve 40 kV anot akımı ve gerilimi ile hem $\theta/2\theta$ hem de yüzeylerin incelenmesi için ince film modunda (glancing incidence) yapılmıştır.

Sertlik ölçümleri yüzeylerden ve kesitlerden Semilab IND 100 nanoindentasyon cihazı ve Berkovich uç kullanılarak, 20 mN yük altında alınmıştır.

Kavitasyon erozyonu testleri bölüm 5.6.2’de detaylıca anlatılacak olan düzenekte SONICS Vibra Cell ultrasonik titreştirici ile 20 kHz titreşim frekansı ve 40 μ m dalga boyunda ve 13 mm çapında silindirik titanyum burun kullanılarak yapılmıştır.

5.2 Ön Çalışmalar

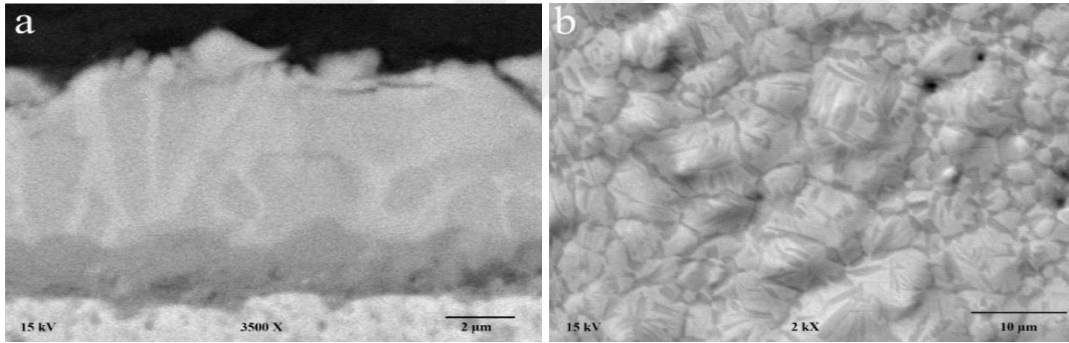
Katodik ark FBB sistemi ile çelik yüzeylerinde TiC filmlerinin oluşturulabilmesi için gerekli parametrelerin belirlenmesi amacıyla bir seri ön deney yapılmıştır. Bu deneyler neticesinde; karbonun olmadığı durumda oluşabilecek demir titanyum fazları, karbon miktarının oluşacak fazlara etkisi ve katot akımının yüzeye gelen titanyum akısını nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

5.2.1 Düşük alaşımlı çelik üzerine yapılan kaplamalar

Titanyum demir sisteminde difüzyonu ve oluşan fazları incelemek için düşük alaşımlı ve düşük karbonlu çelik (IF çeliği) numuneler üzerine kaplamalar yapılmıştır. Kullanılan çeliğin kompozisyonu Çizelge 5.2’de verilmiştir. Karbon içeriği ihmal edilebilecek kadar düşük olduğu için (0,0068) işlem esnasında bir TiC tabakasının oluşması beklenmez. Bu şekilde titanyum karbürün olmadığı durumlarda oluşabilecek fazların incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplamalar 1100 ve 1200 °C sıcaklıkta ve 30 dakika süreyle yapılmış. Demir Titanyum ikili faz diyagramına göre saf demir 1200 °C’de içerisinde atomik %8’e kadar titanyum çözebilmektedir. Bu nedenle 1200 °C sıcaklıkta yapılan kaplamalarda titanyumun demir içerisine %8’e kadar kolayca yayınması beklenir bu kompozisyonun üzerine çıkıldığında titanyum artık demir içine yayınamaz ve yüzeyde titanyumca zengin fazlar olarak birikir. Bu fazların varlığı bir bariyer tabakası oluşturarak titanyumun demir içerisine difüzyonunu zorlaştırır. Yüksek sıcaklıklarda demir içinde çözünebilen titanyumun oda sıcaklığında demir içinde çözünürlüğü yoktur. Numune oda sıcaklığına soğutulduğunda demir matrisi içerisine yayılmış olan titanyum; TiFe, TiFe₂ fazları oluşturarak veya metalik titanyum olarak özellikle tane sınırları gibi kusurlu noktalara çökelti şeklinde birikmesi beklenir.

Şekil 5.1a düşük alaşımlı çelik yüzeyinde 1100 °C sıcaklıkta, 80 Amper katot akımı ile 30 dakika işlem gören numunenin kesit görüntüsünü göstermektedir. Şeklin alt kısmında görünen koyu parçacıklar taban malzeme içerisindeki titanyum çökeltileridir. Bunun üzerinde 2,16 µm kalınlığında bir intermetalik yapı göze çarpmaktadır, en üstteki tabaka ise titanyum bölgesidir. Yüksek sıcaklıklarda beta titanyum içerisinde demir atomik %20'ye kadar çözünebilmektedir. Ancak alfa beta dönüşüm sıcaklığın altına inildiğinde çözünmüş olan demir, faz diyagramına göre yapı içerisinde intermetalik fazlar halinde çökelmelidir. Literatürde bu dönüşümün yavaş gerçekleştiği ve normal koşullarda soğuma esnasında oluşamayacağı da belirtilmiştir [37]. Şekilde en üst tabakada görünen açık renkli bölgeler demirce zengin bölgelerdir.

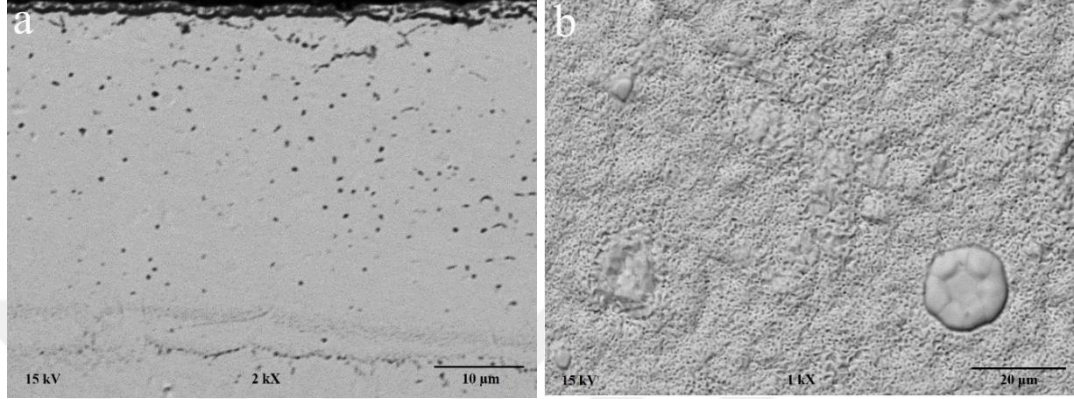
Kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde Şekil 5.1a'daki en üst tabakaya benzer şekilde yüzeyde titanyum ve demirce zengin bölgelerin ayrıştığı görülmüştür. Şekil 5.1b'de açık renkli görünen bölgeler demirce zengin bölgeleri (beta Ti) koyu renkli bölgeler ise titanyumca zengin bölgeleri (beta Ti) göstermektedir.



Şekil 5.1 : Düşük alaşımlı çelik yüzeyinde 1100 °C, 80 A, 30 dakika işlem neticesinde oluşan numunenin geri saçılan elektron görüntüsü. a. Kesit; b. Yüzey.

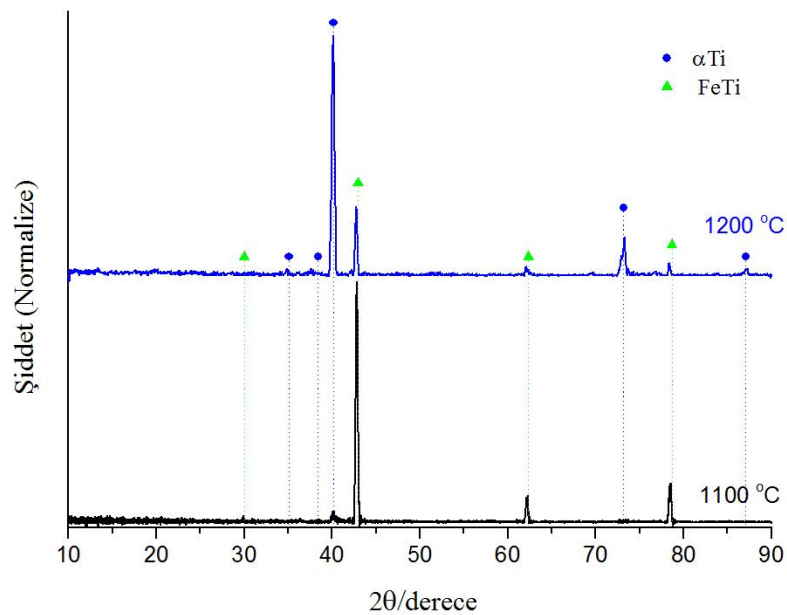
Kaplama sıcaklığı 1200 °C'ye çıkarıldığında, beta titanyum içerisinde çözünebilecek demir miktarı düşmektedir (bkz. Şekil 2.1 Fe-Ti denge diyagramı). Yapı içerisine giren fazla demir ile sıvı+ beta titanyum bölgesine geçilir. Şekil 5.2b'de 1200 °C sıcaklıkta 80 Amper katot akımı ile 30 dakika işlem görmüş düşük alaşımlı çeliğin yüzeyi görülmektedir. Daha düşük sıcaklıkta işlem gören numuneden farklı olarak yüzeydeki makro parçacık bölgeleri haricindeki bölgelerin katılaşma yapısında olduğu görülmektedir. Büyük makro parçacıklar harici tamamen ergimiş bir yüzey görüntüsü ve süngerimsi bir yapı göze çarpmaktadır. Bu makro parçacık bölgeleri yüzeye sonradan gelen büyük titanyum kaynağı olduğu için demirin ötektik noktaya kadar yayınamamış olması beklenen bir durumdur. Yüzeye işlemin başlangıcında gelmiş

olan makro parçacıkların ise tamamen ergiyerek yüzeye yayıldığı gözlenmiştir. Şekil 5.2a da veriler kesit görüntüsünde 1100 °C’de işlem gören numuneden farklı olarak yüzeyde oluşan titanyumca zengin bölge çok dardır. Ayrıca difüzyon bölgesinin genişlediği gözlenmiştir. 1100 °C’de işlem gören numuneyle benzer şekilde soğuma esnasında titanyumca zengin bölgelerin yapı içerisinde çökeldiği gözlenmiştir.



Şekil 5.2 : 1200 °C sıcaklıkta 80 Amper katot akımı ile işlem görmüş numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.

Şekil 3 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda işlem gören numunelerin X ışınları desenini göstermektedir. Yüzeyde oluşan yapının büyük oranda FeTi fazı olduğu görülmekte ayrıca makro parçacıklardaki metalik titanyum varlığı da XRD ile doğrulanmaktadır. 1200 °C’de işlem gören numunede titanyum demir içerisine daha hızlı yayılabildiği için intermetalik oluşumu daha zor gerçekleşmekte dolayısıyla yapıda daha fazla titanyum gözlenmektedir.



Şekil 5.3 : 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin XRD deseni.

5.2.2 Karbon içeriğinin TiC oluşumuna etkisi

Çeliğin karbon içeriğinin oluşan faza etkisinin incelenmesi için 0,55 karbon içeriğinden başlanılarak 0,95 karbon içeriğine kadar farklı karbon içerikli çeliklerle bir seri deney yapılmıştır. C55, C67, C75, C80 ve C95 kalite çeliklerle 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile işlem uygulanmıştır. Yapılan kaplamalarda karbon içeriğindeki bu değişimin TiC oluşumu üzerinde gözlenebilir bir etkisi olmamıştır. Orta ve yüksek karbonlu çeliklerde çelik içerisindeki karbon difüzyonunun TiC tabakası içerisindeki karbon difüzyonuna göre çok kolay olması sebebiyle bu miktarda bir karbon içeriği farkının önemli bir rol oynamadığı dolayısıyla orta ve yüksek karbonlu çeliklerin bu yöntem için uygun olduğu görülmüştür. 30 dakikalık işlem sonucunda oluşabilen TiC tabaka kalınlıkları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Karbon içeriğine bağlı olarak TiC tabaka kalınlıklarının değişimi.

Karbon İçeriği %	TiC tabaka kalınlığı
0,55	5,66
0,67	5,59
0,75	5,71
0,8	5,54
0,9	5,62

5.2.3 Katot akımının TiC oluşumuna etkisi

Katot akımının TiC tabakasının oluşumuna etkisinin incelenmesi için 1200 °C sıcaklıkta 60, 70, 80, 90 ve 110 Amper katot akımları ile C75 çeliği üzerinde, 30 dakikalık işlem süresi ile TiC tabakaları üretilmiştir. Kullanılan C75 çeliğinin kompozisyonu Çizelge 5.2’de verilmiştir.

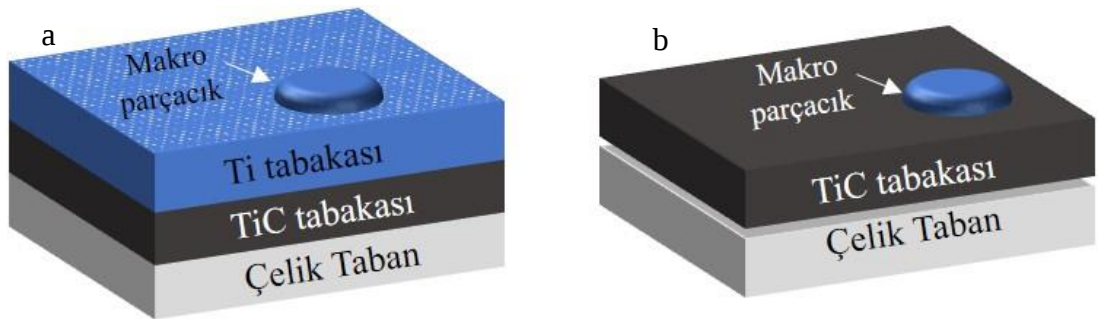
Üretim esnasında numune yanına yerleştirilen alümina plakaların üzerinde biriktirilen titanyum kalınlığı ölçülerek birim zamandaki titanyum akısının farklı katot akımlarında değişimi ölçülmüş ve kaplama hızı çıkartılmıştır. Çizelge 5.5 kaplama hızının ve TiC kalınlığının katot akımına bağlı değişimini vermektedir. Katot akımının düşük tutulduğu durumlarda TiC kalınlığı katot akımına bağlıdır. Katot akımının arttırılması ile TiC tabaka kalınlığının da artmaya başladığı gözlenmiştir. Ancak katot akımının yüksek olduğu durumlarda (90 ve 110 A) yüzeye ulaşan titanyum miktarı fazladır bu da TiC tabaka kalınlığının artık titanyum akısı ile değil

çelik içerisinde ve TiC tabakasından karbon difüzyonu ile kontrol edilir hale gelmesini sağlar. Yüksek katot akımlarında karbon ile reaksiyona girmeyen fazlalık titanyumun yüzeyde bir tabaka halinde biriktiği gözlenmiştir.

Çizelge 5.5 : Katot akımına bağlı olarak kaplama hızının ve TiC tabaka kalınlığının değişimi.

Katot Akımı	Kaplama Hızı(nm/dk)	TiC bölgesi kalınlığı (μm)	Metalik Titanyum kalınlığı (μm)
60 Amp.	110	4±0,3	Gözlenememiştir
70 Amp.	140	4,5±0,5	Gözlenememiştir
80 Amp.	210	5±0,8	Gözlenememiştir
90 Amp.	250	5.4±0,3	3±1
110 Amp.	380	5.4±0,3	5±2

Katot akımına bağlı olarak üretilen numuneler iki farklı grupta incelenebilir birinci grupta katot akımı düşüktür yüzeye gelen titanyumun tamamı içerisinde karbon alarak TiC fazını oluşturur. Burada tek istisna makro parçacık bölgeleridir. Makro parçacık bölgelerinde bir anda gelen titanyum miktarı çok yüksek olduğu için bu bölgelerde, karbonun yayınamadığı titanyum adalarının kalması beklenir. Bu gruptaki numuneler üzerinde titanyum biriktirilmeyen numuneler olarak adlandırılacaktır. İkinci grup ise katot akımının, dolayısıyla yüzeye birim zamanda gelen titanyum miktarının yüksek olduğu numunelerdir. Altta TiC tabakası ve bunun üzerinde metalik titanyum tabakasından oluşan bu numuneler ise yüzeyinde titanyum biriktirilen numuneler olarak adlandırılacaklardır.



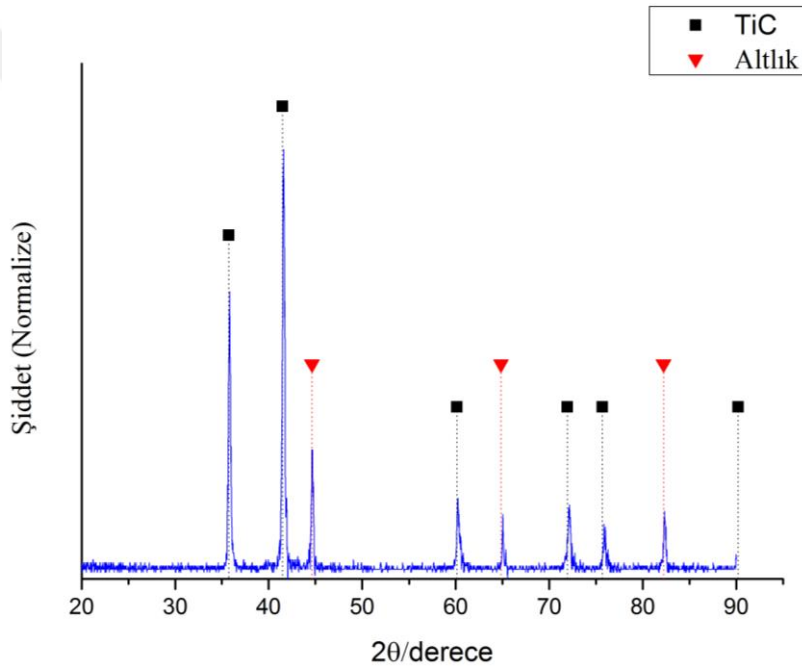
Şekil 5.4 : Üzerinde titanyum biriktirilen(a) ve biriktirilmeyen(b) numune kesitlerinin şematik gösterimi.

5.3 Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilmeyen Numuneler

5.3.1 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune

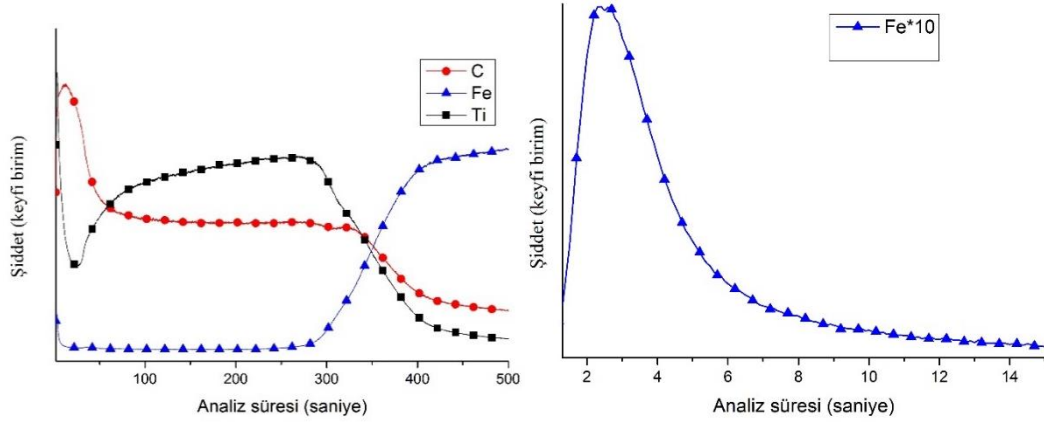
60 A katot akımı kullanılarak yapılan işlem sırasında, taban malzeme üzerine gelen titanyum miktarı ve kaplama hızı numune yanına yerleştirilen alümina plakaların üzerinden yapılan kesit incelemesi ile 110 nm/dk. olarak belirlenmiştir.

60 A katot akımı ile işlem gören numunelerin yüzeyinde oluşan katmanın niteliğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle XRD ve yüzeyden içeri doğru kompozisyon değişimini görebilmek amacı ile de GDOES ölçümleri yapılmıştır. XRD analizleri, yüzeyde oluşan filmin, beklenildiği üzere TiC olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5).



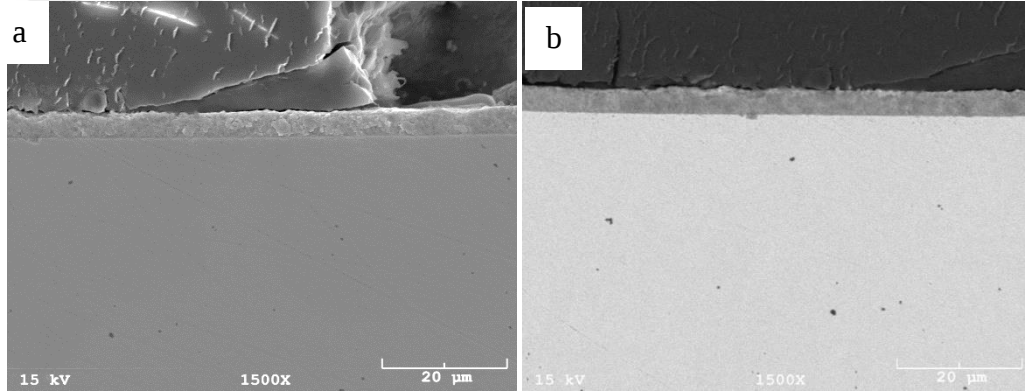
Şekil 5.5 : 60 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni.

GDOES analizleri sonucunda ise yüzeyin en üst kısmında Ti ve C yanında Fe'nin de var olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.6). TiC tabakasının içerisine tamamen demir yayılımının olmadığı demirin sadece en üst katmanda olduğu gözlenmiştir. Karbon TiC tabakası boyunca homojen bir şiddet verir yüzeyde ise titanyum artarken karbon şiddetinin düştüğü gözlenmiştir. Titanyumdaki bu artış yüzeye işlemin son aşamasında gelen ve karbülenemeden kalan makro parçacıklar kaynaklıdır. Demir şiddetinin yüksek olduğu en üst katmanın da bu makro parçacıkların bulunduğu katman olduğu GDOES verilerinden görülmektedir.



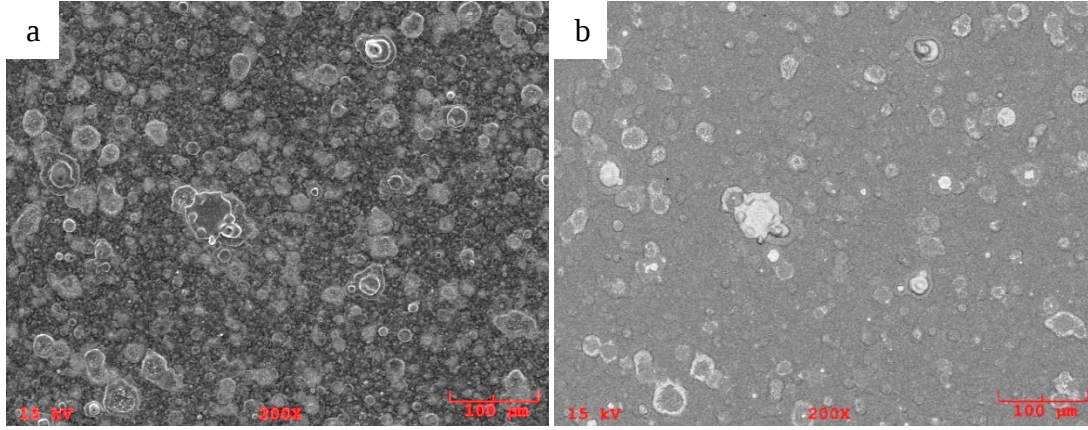
Şekil 5.6 : 60 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES deseni ve yüzeyde demir yoğunlaşması.

TiC katmanlar, dağlama çözeltisi (100 ml saf su, 2ml %48'lik HF, 5ml %30'luk H₂O₂) ile dağlanarak morfolojik yapıları daha belirgin hale getirilmiştir ve oluşan TiC katmanının kalınlığı ve yapısı hazırlanan kesitler üzerinden incelenmiştir (Şekil 5.7). TiC katmanının kalınlığının $3,9 \pm 0,2$ μm olduğu gözlenmiştir. Katman içerisinden alına EDS analizlerinde ise demire rastlanılmamıştır. Bu sonuç GDOES yöntemi kullanıldığında gözlenen, demirin sadece yüzey katmanlarında yer aldığı bilgisini doğrulamaktadır.



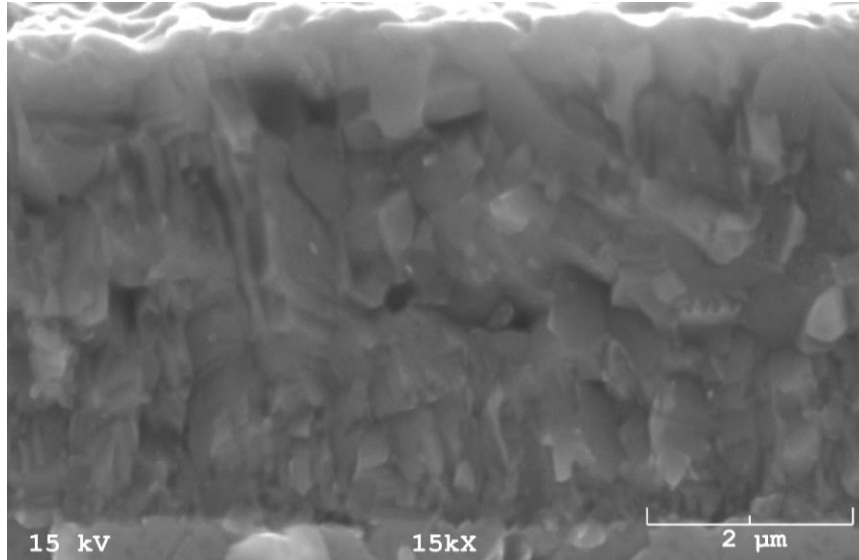
Şekil 5.7 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron detektörü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

Geri saçılan elektronlar kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri yüzeylerde yoğun demir içeren (parlak bölgeler) olduğunu göstermektedir (Şekil5.8b). Yüzeydeki demir dağılımı incelendiğinde bunların katodik ark biriktirme yöntemi ile yapılan kaplamalar sırasında oluşan ve yüzeye damlacıklar halinde tutunan makro parçacıklar (droplet) ile yakın ilişki içerisinde oldukları gözlenmiştir. Bu oluşumun nedenleri konusundaki kapsamlı bilgi ve değerlendirmeler Bölüm 5.5'de detaylı olarak ele alınacaktır.



Şekil 5.8 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeyinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Gerisaçılan elektron görüntüsü.

Numuneler sıvı azot içerisine atılarak beklenmiş ve gevrekleşme sağlandıktan sonra kırılarak, kesitleri, elektron mikroskobunda incelenmiştir. Kırık kesit incelemelerinde ara yüzeye yakın bölgelerde ince taneli olan yapının ara yüzeyden uzaklaştıkça kabalaştığı gözlenmiştir (Şekil 5.9). Tabaka boyunca gözlenen bu morfolojik değişiklikler daha önceki çalışmalarda da rastlanılmış ve geçiş metali karbürlerinin karbon içeriği ile ilişkilendirilmiştir[38,39]. Buna göre karbür tabakasındaki karbon içeriği arttıkça daha küçük taneli yapılar oluşurken, karbon içeriğinin düşük olması tanelerin daha büyük olmasına yol açar.

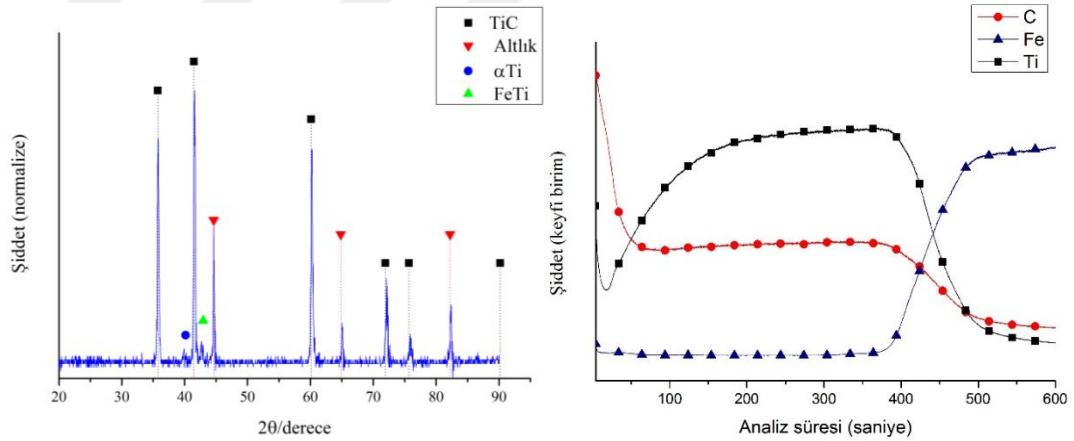


Şekil 5.9 : 60 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin kırık kesit görüntüsü.

5.3.2 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune

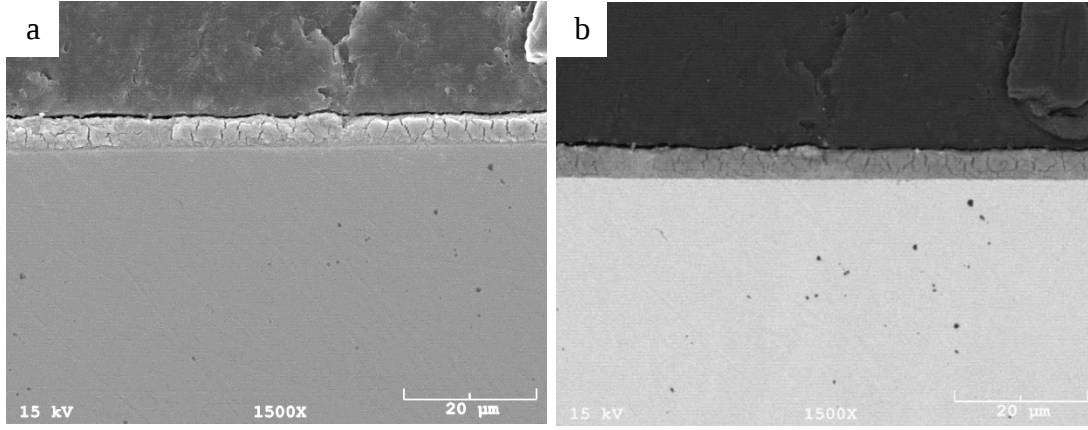
Katot akımı 70 Ampere çıkarıldığında alümina üzerinden yapılan ölçümlere göre kaplama hızı 140 nm/dk. 'ya çıkmıştır. TiC bölgesinin kalınlığı $4,8 \pm 0,3$ μm 'ye ulaşmıştır.

60 Amperde işlem gören numunelere benzer şekilde öncelikle XRD ve GDOES ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen XRD deseni 60 Amper katot akımı ile üretilen numuneye benzerdir. GDOES analizleri ise yine yüzeyde ince bir demirli katmanın varlığına işaret etmektedir. 60 Amper katot akımı altında işlem gören numunelerden farklı olarak bu numunenin yüzeyinde TiC yanında TiFe fazının da var olduğu XRD analizlerinden saptanmıştır. XRD analizlerinde TiFe'nin yanısıra αTi fazı da görülmektedir. Ancak bunların şiddetleri TiC ile kıyaslandığında düşük kalmaktadır. Oluşturulan fazların doğrulanması için yüzeylerden 1 derece giriş açısı ile omega/2theta modunda (glancing incident) XRD çekilmiştir. İnce film XRD sonuçlar 80 ve 60 Amper katot akımı ile yapılan işlemlerle kıyaslanarak ileriki bölümde (Şekil5.16) anlatılacaktır. Kesitten yapılan incelemelerde titanyum karbür tabaka kalınlığı $4,8 \pm 0,3$ μm olarak ölçülmüştür (Şekil 5.11).

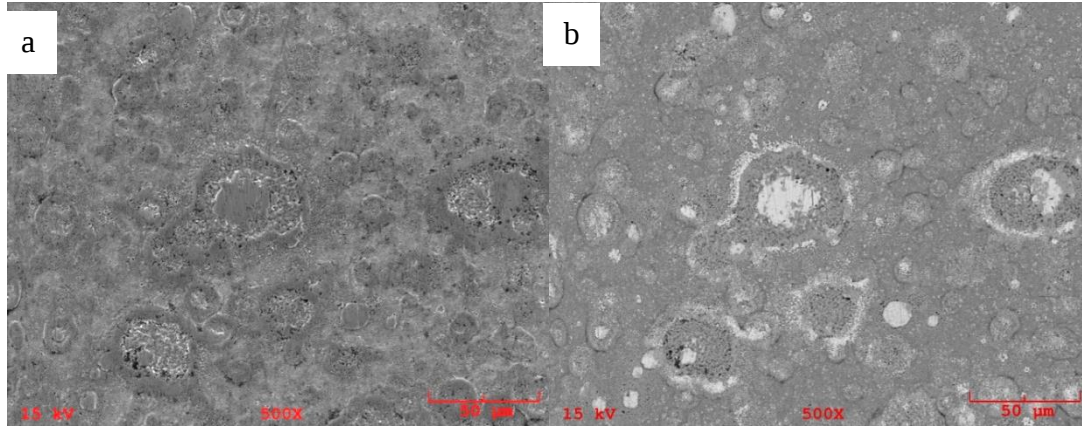


Şekil 5.10 : 70 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni ve GDOES analizi.

Yüzeyler daha önce 60 A katot akımında işlem gören numunelere benzer özellikler taşımaktadır. Yine demir ve titanyumca zengin makro parçacık bölgeleri bulunmaktadır (Şekil5.12b).



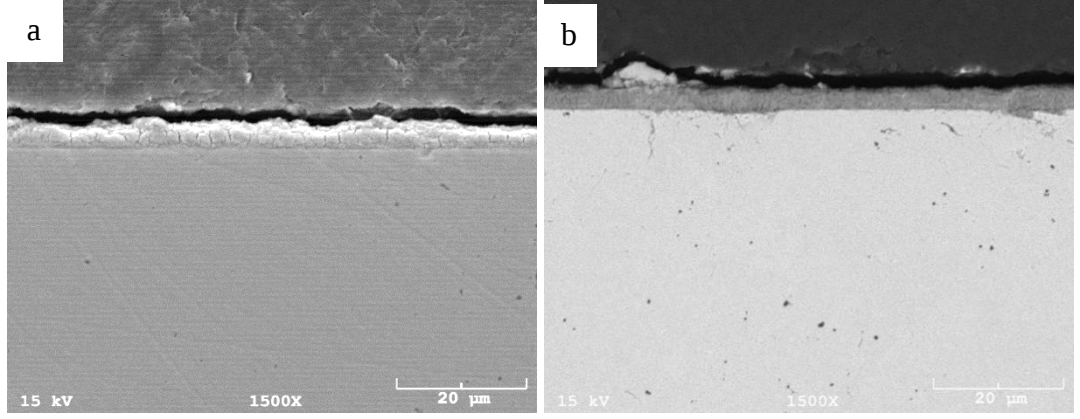
Şekil 5.11 : 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.



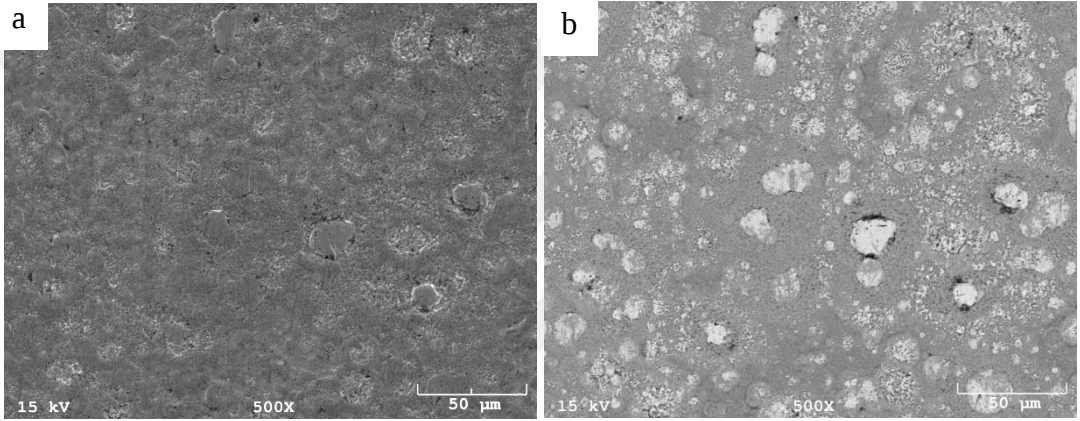
Şekil 5.12 : 70 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

5.3.3 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune

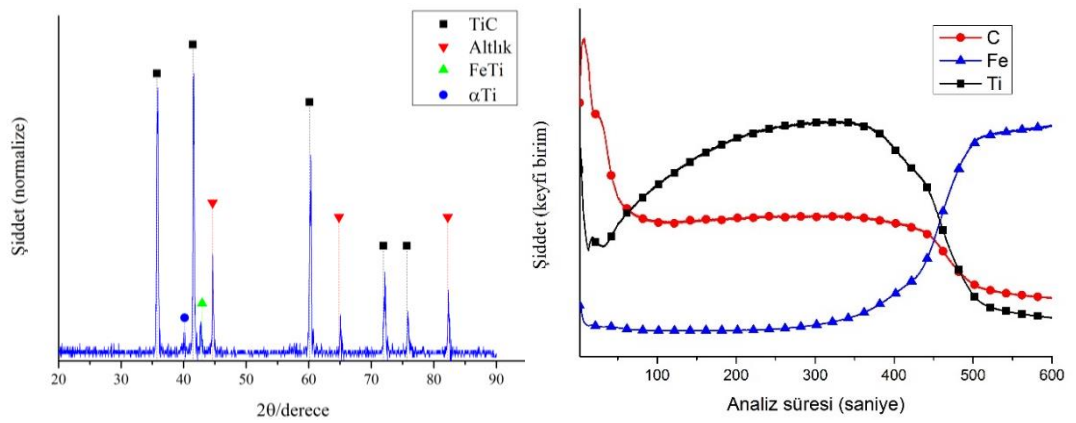
Katot akımı 80 Ampere çıkartıldığında TiC oluşma hızı 210 nm/dk'ya çıkmıştır. Ortalama TiC bölgesi kalınlığı $5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ 'dir (Şekil 5.13). Yüzeylerde 60 ve 70 Amper katot akımlarıyla yapılan kaplamalara benzer şekilde demir ve titanyumca zengin bölgeler bulunmaktadır (Şekil 5.14). XRD deseninde yine ana faz TiC fazıdır ancak kaplama hızının artmasıyla yüzeyde oluşan titanyum ve titanyum-demir bölgeleri de XRD deseninde görünür hale gelmiştir (Şekil 5.15). GDOES analizinden de daha düşük katot akımlarında üretilen numunelere benzer şekilde yüzeyde bir demirli bölgenin varlığı gözlenmektedir.



Şekil 5.13 : 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

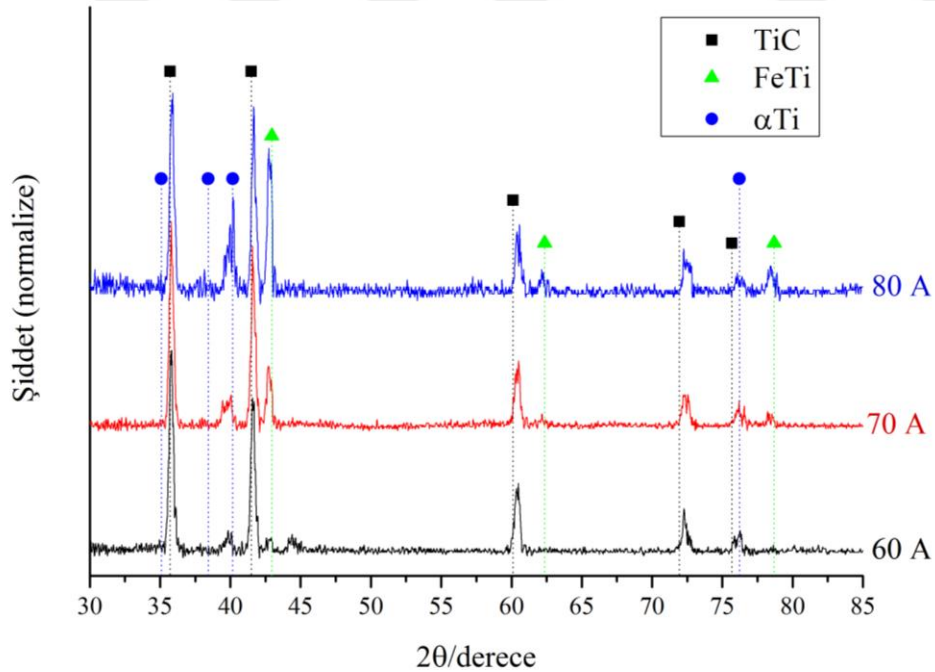


Şekil 5.14 : 80 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.



Şekil 5.15 : 80 A katot akımı ile 30 dakika boyunca 1200 °C'de işlem gören numunenin XRD deseni ve GDOES analizi.

70 ve 80 Amper katot akımları ile yapılan kaplamalarda yüzeyde titanyum ve FeTi fazının da varlığına işaret eden pikler 2θ modunda çekilen XRD desenlerinde görülmektedir. Bu fazların varlığının doğrulanması için numunelerin $\omega/2\theta$ modunda 1 derece giriş açısı ile XRD ölçümleri yapılmıştır. Giriş açısının küçük tutulması ile X-ışınlarının nüfuziyet derinliği düşer. Bu da alınan bilginin daha çok yüzeydeki fazlardan gelmesini sağlar. Şekil 5.16; 60, 70 ve 80 Amper katot akımları ile üretilen numunelerin 1 derece giriş açısı ile alınmış XRD desenlerini göstermektedir. 2θ modunda alınan XRD deseninden farklı olarak 60 A katot akımı ile yapılan kaplamada da FeTi ve yüzeye işlemin son aşamasında gelen makro parçacıklardan kaynaklı olduğu düşünülen alfa titanyum pikleri de gözlenmiştir. Yüzeye gelen titanyum miktarının artması neticesinde yüzeyde oluşan alfa Ti ve FeTi piklerinin şiddeti artmaktadır. Bu aynı zamanda katot akımının artmasının yüzeye gelen demir miktarını da arttırdığı sonucunu doğurabilir. İşlemin başlangıcında yapıya girebilen demir katot akımının artması ile kendisine çözünebileceği daha fazla karbürlenmemiş titanyum bulabilmekte ve yapı içerisine daha kolay girebilmektedir. Katot akımı düşük olduğu durumda yüzeye gelen titanyum hızlıca karbürlendiği için demirin çözünebileceği karbürlenmemiş titanyum bölgeleri çok daha sınırlıdır.



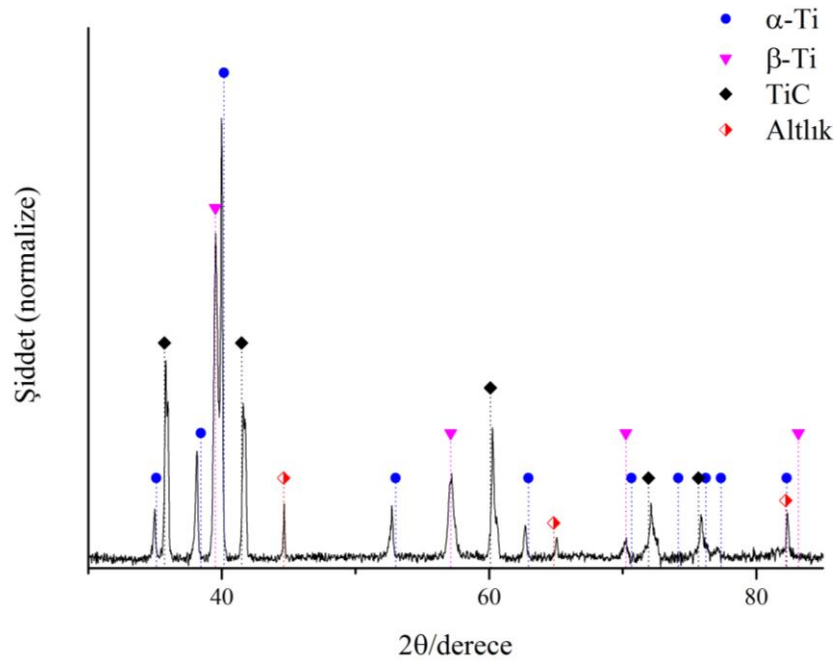
Şekil 5.16 : 60, 70 ve 80 Amper katot akımları ile üretilen numunelerin yüzeylerine ait 1° giriş açılı ince film XRD deseni.

5.4 Yüzeyinde Metalik Titanyum Biriktirilen Numuneler

5.4.1 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune

90 Amper katot akımı ile yapılan işlem sırasında yüzeye gelen titanyum miktarı, numune tutucusuna, çelik numunelerin yanına, iliştirilmiş alümina plakaların kesiti üzerinden 250 nm/dk. olarak ölçülmüştür.

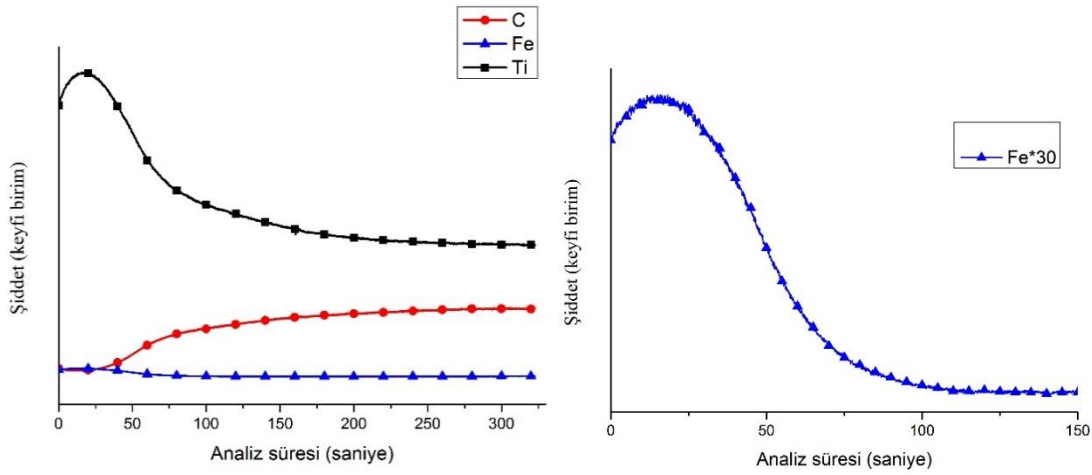
90 Amper katot akımı ile işlem gören numunelerin yüzeyinde oluşan katmanın niteliğinin belirlenmesi amacıyla öncelikle XRD ve yüzeyden içeri doğru kompozisyonun değişiminin görülmesi amacıyla da GDOES ölçümleri yapılmıştır. XRD analizlerinde beklenildiği gibi ana fazlar alfa ve beta titanyumdur. Bunun yanında TiC pikleri ve taban çeliğe ait pikler de gözlenmektedir.



Şekil 5.17 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C'de 30 dakika işlem gören numunenin XRD deseni.

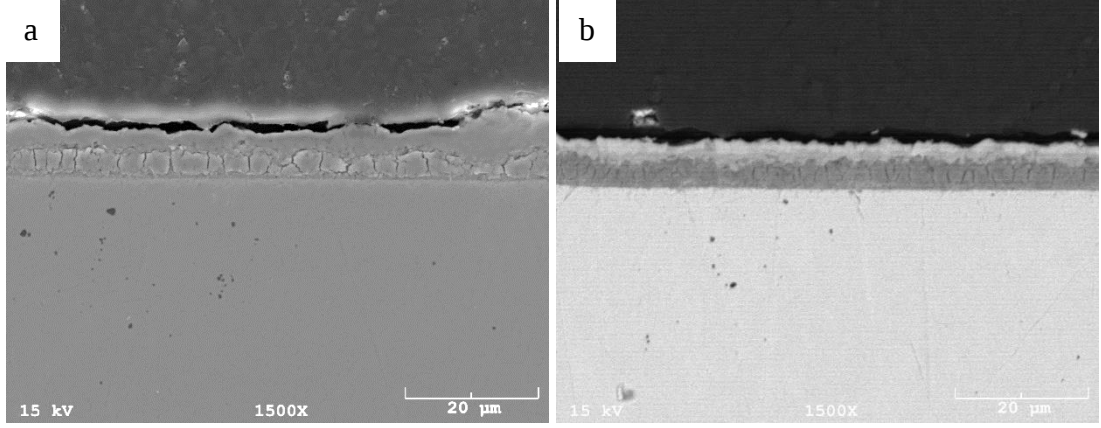
XRD deseninde yüksek oranda alfa ve beta titanyum piklerine rastlanmıştır. Faz diyagramından bakıldığında bu kompozisyonlarda yapının alfa titanyum ve TiFe intermetalitinden oluşması beklenir. Ancak demir içeren beta fazının soğuma sırasında tamamen alfa titanyum ve TiFe'ye dönüşemediği daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir. Chen ve arkadaşlarının[40] yapmış olduğu çalışmalarda ağırlıkça %3, 5 ve 7 oranlarında demir içeren titanyumun ısıtıl işlem sonrası farklı soğuma oranlarında davranışları incelenmiştir. Bu çalışma bize soğuma oranının yavaş olması durumunda dahi yapının alfa-beta titanyum şeklinde kaldığı ve TiFe fazının soğuma esnasında

oluşmadığını göstermektedir. Demirin beta fazı kararlaştırıcı bir element olduğu bilinmektedir. Hızlı soğumanın etkisi ile birçok beta yapıcı metal katkılı titanyum bileşiklerinde, beta titanyum yapı içerisinde alfa fazına dönüşmeden kalabilmektir. Krom, nikel, bakır, demir gibi bu yarı kararlı (metastable) beta yapıcı elementler (bu elementler ötektoid dönüşüm sonucu alfa-beta yapılarını oluşturdıkları için titanyum alaşımlamada ötektoid elementler olarak da adlandırılırlar.) titanyum alaşımlarında alfa-beta fazlarının birlikte oluşturulması için yaygın olarak kullanılan bir mukavemetlendirme yöntemidir. Demirin yapı içerisindeki miktarı ağırlıkça %3,5'un üzerine çıktığında beta fazı da yapı içerisinde görülmeye başlar [41].



Şekil 5.18 : 90 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES analizi.

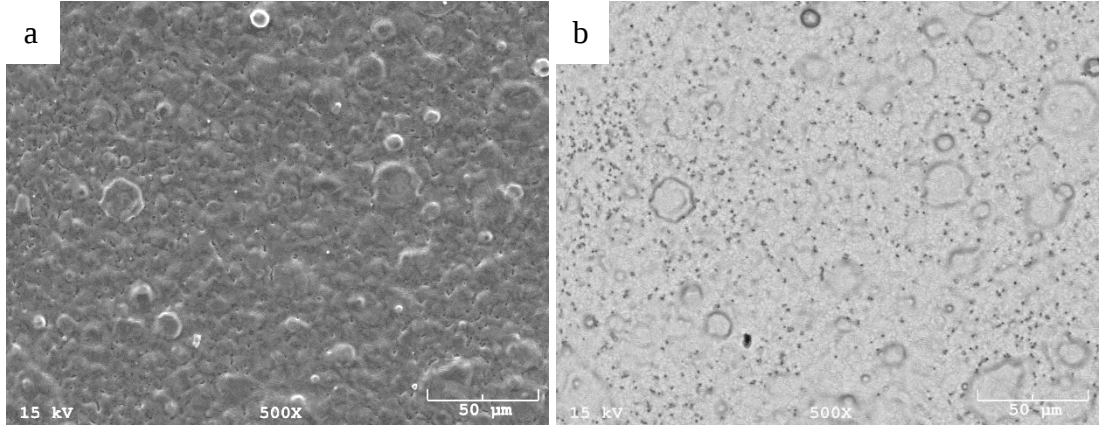
Metalik titanyum katmanının altında oluşan TiC katmanının kalınlığı ve yapısı hazırlanan kesitler üzerinden incelenmiştir. TiC katmanlar dağlama çözeltisi (100 ml saf su, 2ml %48'lik HF, 5ml %30'luk H₂O₂) ile dağlanarak morfolojik yapıları daha belirgin hale getirilmiştir. Yapılar incelendiğinde TiC katmanının kalınlığının $5,1 \pm 0,2$ μm olduğu gözlenmiştir. Bu katmanın üzerinde ise $2,9 \pm 0,5$ μm 'lik bir karbürlenmemiş titanyum tabakası vardır (Şekil 5.19). TiC katmanı içerisinden alınan EDS analizlerinde ise demire rastlanmamıştır. Bu sonuç GDOES yöntemi kullanıldığında gözlenen, demirin sadece yüzey katmanlarında yer aldığı bilgisini doğrulamaktadır.



Şekil 5.19 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

Yüzeylerden alınan elektron mikroskobu görüntülerinde, makro parçacıkların yüzeyinde titanyum biriktirilen kaplamalarda da belirgin olduğu gözlenmiştir. Yüzeylerde yer yer çekilme boşluğu izlenimini veren çöküntüler vardır (Şekil 5.20). Bu çöküntülerin titanyum içerisinde çözünen demir miktarının S+K bölgesine taşınması sonucu oluşan sıvı fazın 1085 °C'deki ötektik sıcaklığında katılaşması sırasında oluşan çekilme boşlukları olduğu düşünülmektedir.

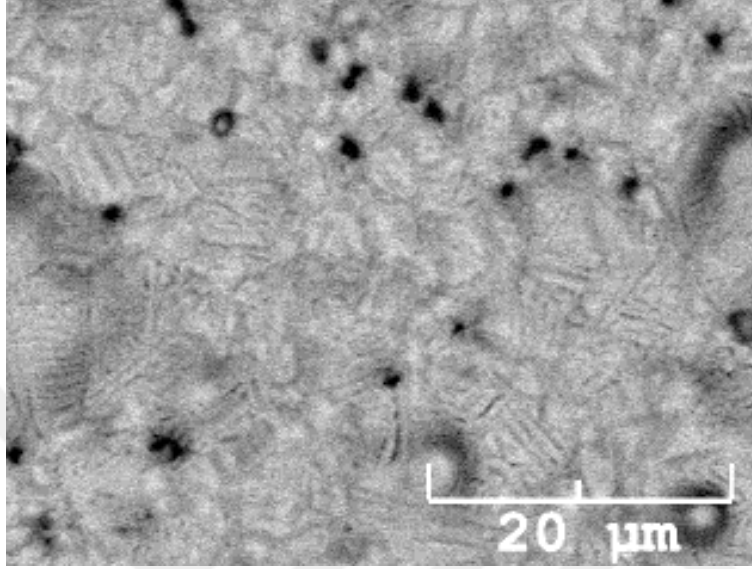
Bu numunelerde demir dağılımının yüzeyinde titanyum biriktirilmeyen numunelere göre daha homojen olduğu ve makro parçacık bölgelerinin de demir konsantrasyonu bakımından diğer bölgelerden belirgin bir farkı olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.20 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeylerinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

Yüzeyler daha yakından incelendiğinde yüzeyin örgü yapısında olduğu (alfa-beta yapısı) ve farklı konsantrasyon bölgelerinin varlığı gözlenmiştir. Makro parçacık sınırları her ne kadar belirgin olsa da bu bölgelerin de yüzey ile aynı kompozisyonda

olduğu görülmüştür. Yüzeylerde iki farklı faz bölgesi görülmektedir. Açık renkte gözlenen beta titanyum bölgeleri demirce zengin bölgelerdir. Bu bölgelerden alınan EDS analizlerinde at.%7 demire rastlanmıştır. Koyu bölgelerden (alfa titanyum) alınan EDS analizlerinde ise demir miktarı atomik %1,5 civarındır (Şekil 5.21).



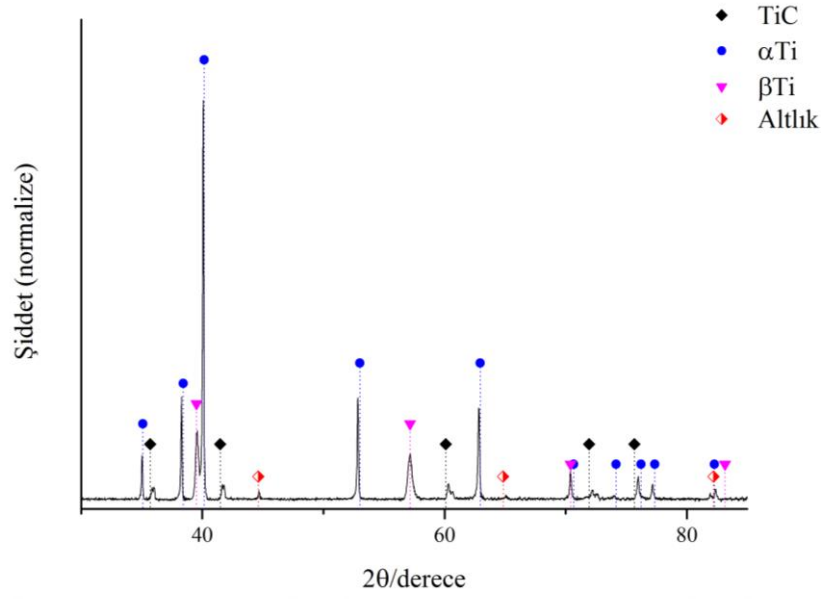
Şekil 5.21 : 90 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

5.4.2 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune

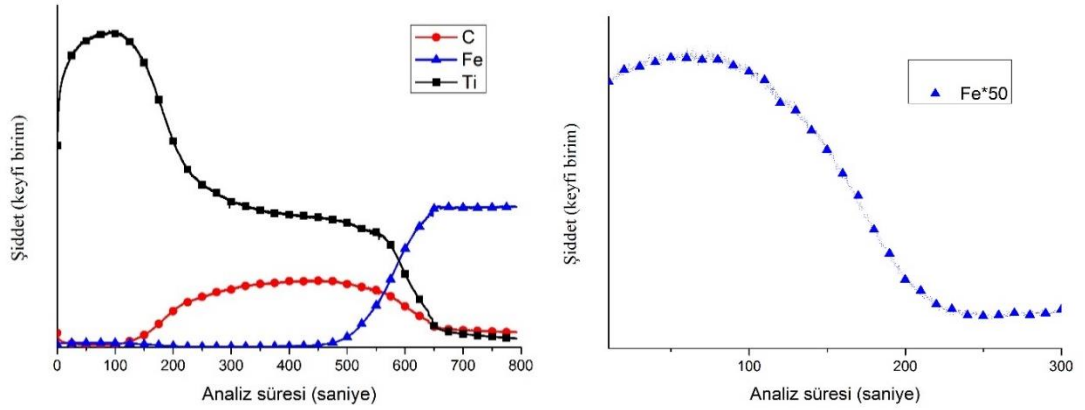
Katot akımı 110 Ampere çıkartıldığında, alümina plaka üzerinden hesaplanan kaplama hızı 380 nm/dk'ya çıkmıştır. XRD verilerine bakıldığında yüzeyde ana fazın α -Ti olduğu, bunun yanında 90 Amper katot akımı ile yapılan numuneye göre daha düşük olmakla beraber beta Ti piklerinin de bulunduğu görülür.

GDOES analizlerine bakıldığında; Demirin 90 Amper katot akımında işleme tabii tutulan numuneye benzer şekilde yüzeyde biriktirilen titanyum tabakası içerisine yayındığı ancak TiC katmanı içinde bulunmadığı gözlenmiştir.

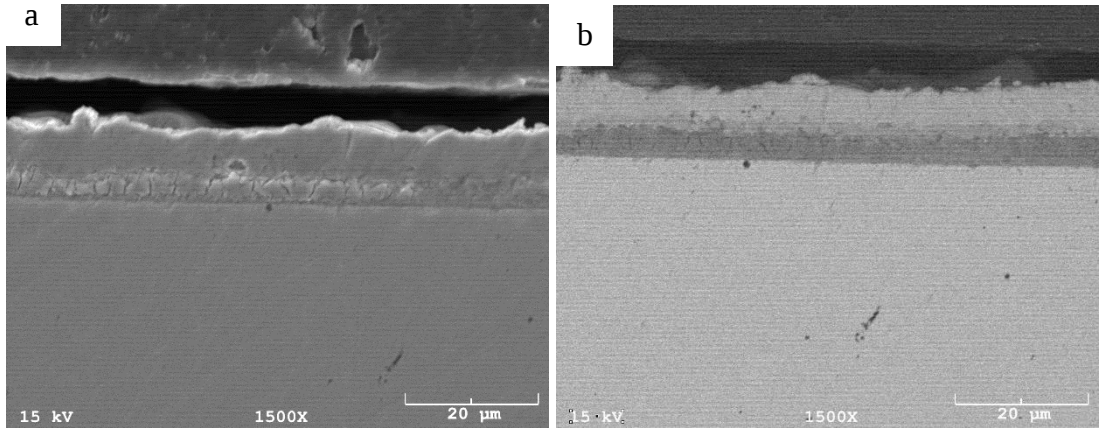
Dağlanmış kesitler elektron mikroskobu ile incelendiğinde TiC katmanının kalınlığının $5,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ olduğu gözlenmiştir. Bu değer 90 Amper katot akımı ile yapılan kaplama ile yaklaşık aynıdır. Yüzeye gelen titanyum akısının artması ile artık sadece yüzeyde biriktirdiğimiz karbürlenmemiş tabakanın kalınlığı artmaktadır. TiC katmanının üzerinde $4,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$ 'lik bir karbürlenmemiş titanyum tabakası vardır (Şekil 5.24). TiC katmanı içerisinden alına EDS analizlerinde ise yine demire rastlanmamıştır.



Şekil 5.22 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C'de 30 dakika işlem gören numunenin XRD deseni.

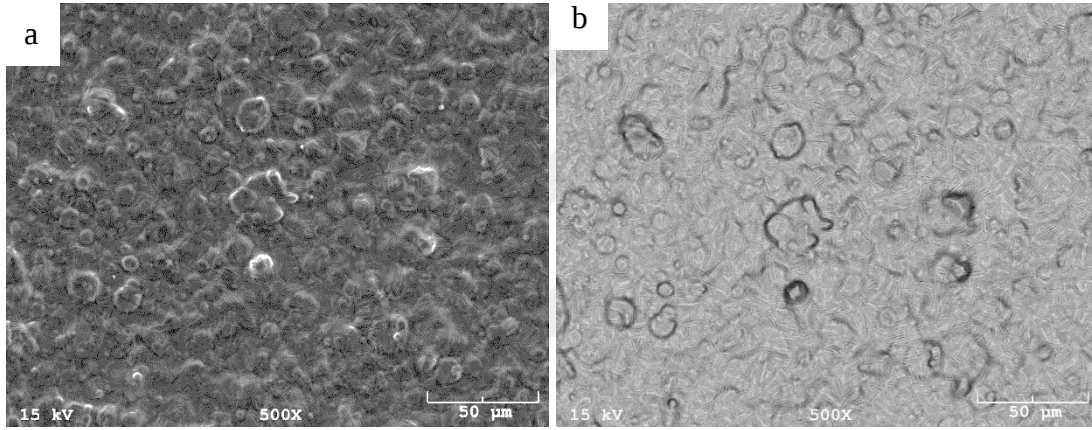


Şekil 5.23 : 110 A katot akımı ile 30 dakika, 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin GDOES analizi ve bu analize göre en üst katmanda demir dağılımı.



Şekil 5.24 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin kesitten alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

Yüzeylerden alınan elektron mikroskobu görüntülerinde 90 Amper katot akımı ile işlem gören numunelere benzer şekilde alfa+beta titanyum bölgeleri görülmektedir (Şekil 5.25). Ancak bu numunelerde beta titanyum miktarı görece daha azdır ve 90 A'de işlem gören numunelerden farklı olarak çekilme boşlukları gözlenmemektedir. Katot akımının 110 Ampere çıkarıldığında yüzeyde biriken titanyum miktarı artmakta ve TiC katmanı içerisinde taşınan demir miktarı ise aynı kalmaktadır. Bu da titanyum katmanı içerisindeki toplam demir ve beta fazı miktarının daha az olmasına yol açmaktadır. Numune yüzeyinde çekilme boşluklarının oluşmaması yapı içerisindeki demir miktarının Ti-Fe kompozisyonunun yöresel olarak S+K bölgesine taşınamaması ile açıklanabilir.



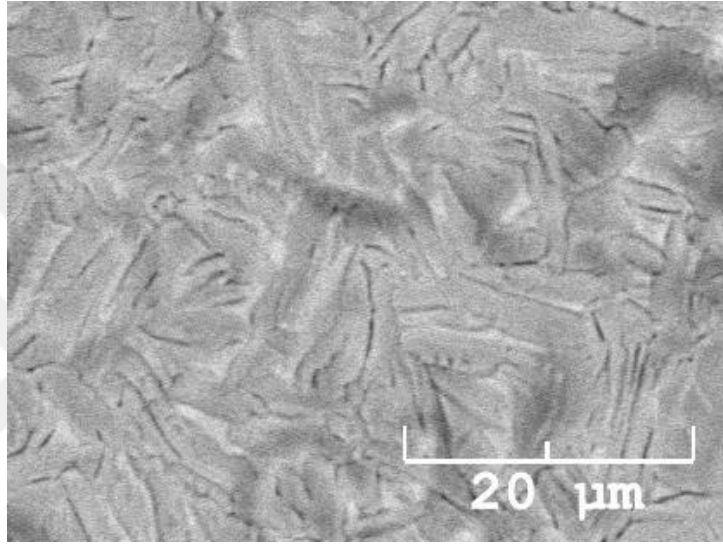
Şekil 5.25 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta, 30 dakika işlem gören numunenin yüzeyden alınan elektron mikroskobu görüntüleri. a. İkincil elektron görüntüsü, b. Geri saçılan elektron görüntüsü.

Yüzeyler daha yakından incelendiğinde, 90 A'de yapılan işleme benzer şekilde yüzeyde alfa beta titanyum yapısını var olduğu gözlenmiştir. Katot akımının artışı ile alfa ve beta tanelerinin yapıları kabalaştığı gözlenmiştir (Şekil 5.26).

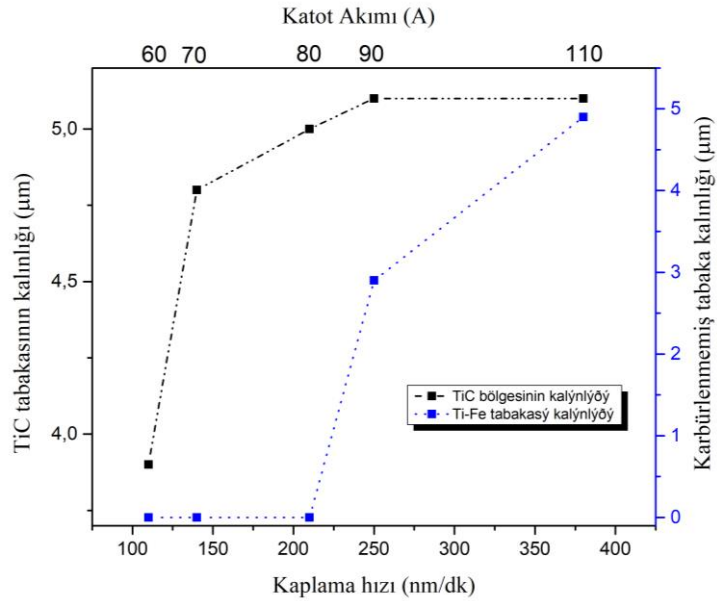
Yüzeyinde metalik titanyum biriktirilen numunelere kesitten ve yüzeyden bakıldığında demirin TiC fazının üstündeki metalik titanyum içine yayılmış şekilde bulunduğu gözlenmektedir. Yüzeylerden ve kesitlerden elektron mikroskobu ile bakıldığında yapının içerisine demirin girmesi ile örgü şeklinde alfa-beta yapılarını oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyinde Titanyum biriktirilen kaplamalarda, demir karbür tabakasının üzerinde biriken metalik titanyum tabakasına neredeyse homojen dağılmış şekilde bulunurken bunun altında yer alan TiC tabakası içerisinde bulunmamaktadır.

Şekil 5.27 farklı katot akımlarında işlem gören numunelerin yüzeylerinde oluşturulan TiC tabakasının ve bu tabaka üzerinde biriktirilen karbürlenmemiş titanyum

tabakasının kalınlıklarının titanyum akısı ile değişimini vermektedir. Grafikten görüldüğü üzere 90 Amper katot akımı ile ulaşılan titanyum akısı artık yüzeyde metalik titanyumun birikmesine izin vermektedir. Titanyum akısının daha fazla arttırılması ise TiC tabakasının kalınlaşmasına sebep olmamaktadır. Bu noktadan sonra TiC tabakasının kalınlığı yüzeye gelen titanyum akısı ile değil karbon atomlarının çelik içerisindeki veya oluşturulan katmanlardaki yayınma hızı ile kontrol edilir. Katot akımının arttırılması ile yüzeyde biriken titanyum miktarını artması nedeni yapı içerisindeki demir konsantrasyonu düşmektedir.



Şekil 5.26 : 110 Amper katot akımı ile 1200 °C sıcaklıkta 30 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil 5.27 : 1200 °C işlem sıcaklığında kaplama hızına (katot akımına) bağlı olarak TiC tabakasının ve titanyum-demir tabakasının kalınlık değişimi.

Bu bölümde yapılan çalışmalar sonucunda, 1200 °C işlem sıcaklığında üzerinde metalik titanyum biriktirilmeden salt TiC katmanı oluşturabilmesinin, beklenildiği üzere yüzeye gelen titanyum akısı ile doğrudan ilintili olduğu gözlenmiştir. 1200 °C’de 30 dakika süre ile yapılan işlemler sonucunda 90 A katot akımına tekabül eden 250 nm/dk titanyum kaplama hızında ulaşılabilen maksimum TiC katman kalınlığı 5 µm civarındadır. Titanyum akısının bu değerin üzerine çıkarılması halinde yüzeyde metalik titanyum katmanı birikmeye başlamaktadır. Yüzeyinde metalik Ti katman olmayan numunelerin yüzeylerinde makro parçacıklar ile ilintili olduğu gözlenen demirin varlığına rastlanmaktadır. Öte yandan metal yüzeyinde titanyum biriken koşullara ulaşıldığında ise bu demirin tüm metalik katman içerisine yayındığı belirlenmiştir. Metalik katman, içerisine demir alması ile alfa+ beta yapısına dönüştürmektedir. Yüzeydeki katman kalınlığının (katot akımının arttırılması ile) artırılması yapı içerisindeki demir miktarının azalmasına neden olmaktadır.

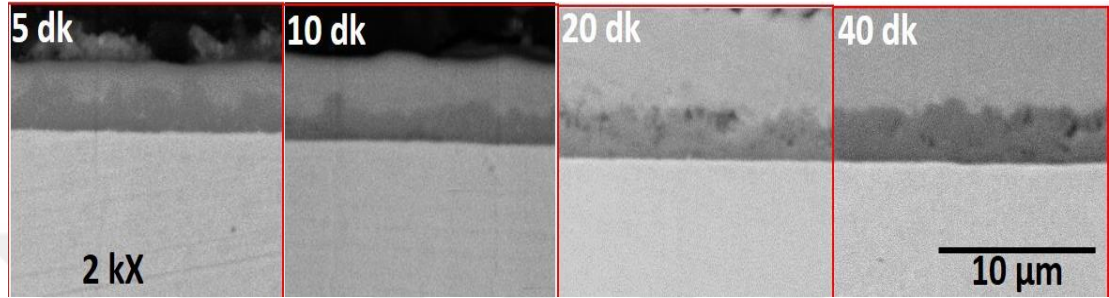
Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde TiC katmanının sıcaklığa bağlı olarak büyüme kinetiği incelenecektir. Normal koşullarda titanyumun karbona karşı var olan yüksek afinitesi nedeni ile Fe-Ti bileşiklerinin oluşması beklenmez. Bu nedenle yapı içerisinde gözlenen demir varlığının nedenleri de kapsamlı olarak araştırılacaktır (Bölüm 5.6).

5.5 Sıcaklık ve Süreye Bağlı TiC Büyüme Kinetiğinin İncelenmesi

Sıcaklık ve süreye bağlı olarak TiC katmanının büyüme kinetiğinin incelenmesi için yayındırma işlemleri yüzeyde metalik titanyum katmanının olduğu koşullar altında yapılmıştır. Bu seçimin nedeni yüzeyde her zaman sonsuz bir titanyum kaynağının oluşmasını sağlamak ve dolayısı ile yüzeye gelen titanyum akısının sınırlayıcı etkisini elimine etmektir. Bu nedenle yayınma kinetiğinin inceleneceği (1000, 1100, 1200 °C) sıcaklıklarda yüzeyde metalik katman oluşturabilecek titanyum akısını sağlayacak katot akımı (110 A) altında işlemler yapılmıştır. Her bir sıcaklık için 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem sürelerinde numuneler üretilmiştir. Bu bölümdeki çalışmalarda endüstriyel süreçlere daha uygun olması açısından Çizelge 5.2’de verilen kompozisyonda ve yapısında %0,7 Cr ve 1,18 C içeren AISI 115CrV3 çeliği kullanılmıştır.

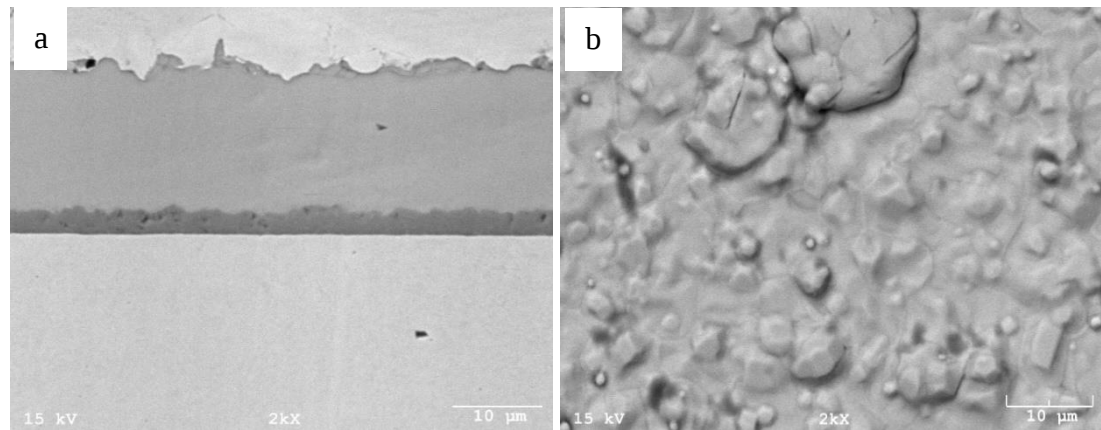
5.5.1 1000 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler

1000 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelerin kesitlerinde iki farklı katmanlı bulunmaktadır. Bunlar, altlık çelik üzerinden başlayan TiC tabakası ve bunun hemen üzerinde bulunan karbonla reaksiyona girmemiş titanyum tabakasıdır. Tabaka kalınlıkları işlem süresi ile artmaktadır. TiC tabakasının artan işlem süresi ile daha düzenli (çizgisel) bir hal aldığı gözlenmiştir (Şekil 5.28).



Şekil 5.28 : 1000 °C sıcaklıkta farklı işlem sürelerinde üretilen numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

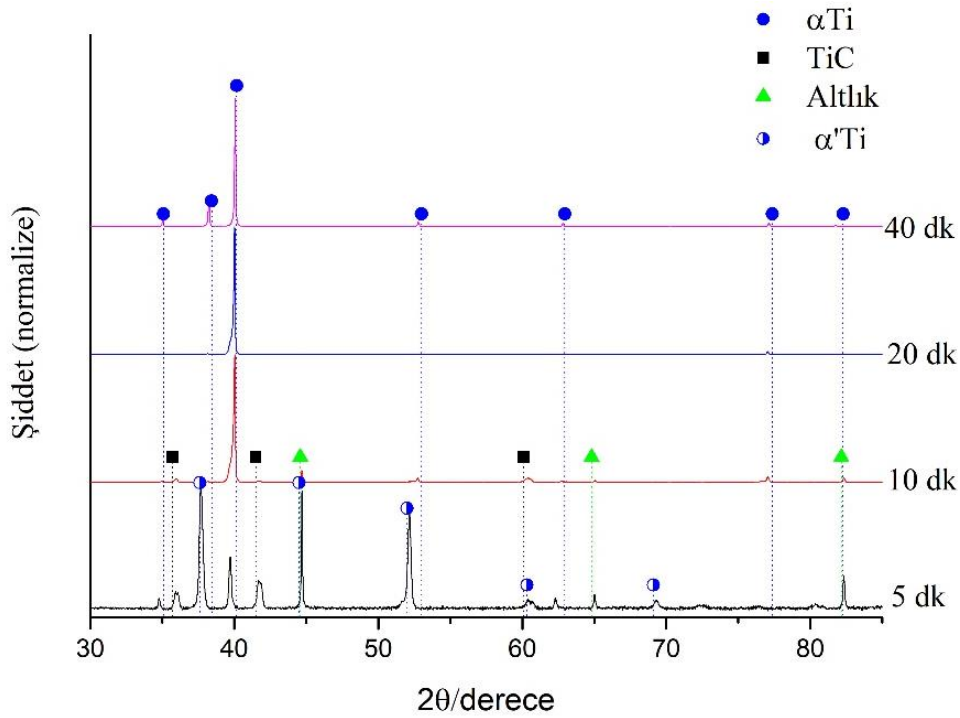
Yüzeyler incelendiğinde homojen bir yapının olduğu görülmektedir (Şekil 5.29). Farklı boyutlarda makro parçacıkların yüzeye rastgele dağıldığı , bu makro parçacık bölgelerinin ana yapı ile kompozisyonda olduğu görülür. 1200 °C’de işlem gören numunelerden farklı olarak 1000 °C’de üretilen numune yüzeylerinden alınan EDS analizlerine göre üstte biriken titanyum katmanı demir içermemektedir. İşlem süresi değiştiğinde yüzeyde oluşan yapılarda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 5.29 : 1000 °C sıcaklıkta 20 dakika işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.

Yüzeylerden alınan XRD desenlerinde yalnızca 5 ve 10 dakika işlem gören numunelerde X ışınlarının TiC tabakasına ulaşabildiği görülmüştür. 20 ve 40 dakika işlem gören numunelerde XRD deseni sadece TiC tabakası üzerinde biriken metalik

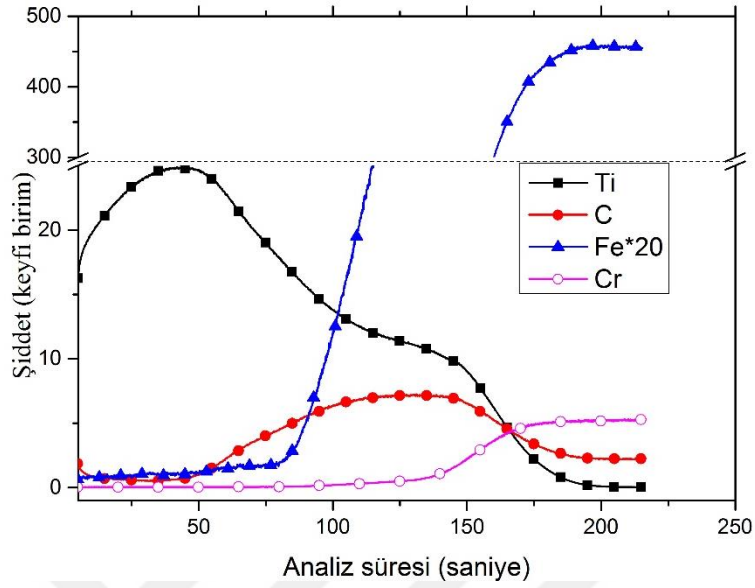
titanyuma aittir. 5 ve 10 dakika işlem gören numunelerde ise hem titanyum piki hem de TiC piklerine rastlanmıştır. Bunun yanı sıra tabandan gelen çelik ve şiddeti düşük olmakla beraber içerisine düşük oranda demir içeren titanyumun α' fazına [14]ait piklere de rastlanmıştır (Şekil 5.30). Bu yapılar titanyum içerisine düşük konsantrasyonlarda giren beta yapıcı elementlerin özellikle hızlı soğutma sonucu oluşturduğu martensitik yapılardır. Kesitten alınan EDS analizlerine göre yüzeyde biriken titanyum tabakası içerisinde demir bulunmamaktadır. Ancak TiC tabakasında demire rastlanmıştır.



Şekil 5.30 : 1000 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelere ait XRD deseni.

10 dakika boyunca 1000 °C’de işlem gören numune içerisinde elementlerin derinliğe bağlı dağılımının anlaşılması için GDOES analizi yapılmıştır. GDOES sonuçlarına göre demir, karbürleşmiş titanyum bölgesinin ortalarından itibaren artmaya başlamaktadır. Yüzeyde biriken titanyum tabakası içerisinde ise demirin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.31). Derinlik-konsantrasyon profillerinde çelik-titanyum arayüzeyi, çelikte alaşım elementi olarak var olan kromun gözlenmeye başlanması ile ayırtırabilir. Krom bu işlemler boyunca titanyum karbür tabakası içerisine yayınamamaktadır. Bu nedenle GDOES verilerinde kromun gelmeye başladığı nokta çelik-TiC arayüzeyi olarak kabul edilebilir. Derinlik profilinde demir sekseninci saniyede artmaya başlamıştır buna karşılık krom 150. Saniyeden itibaren artmakta ve

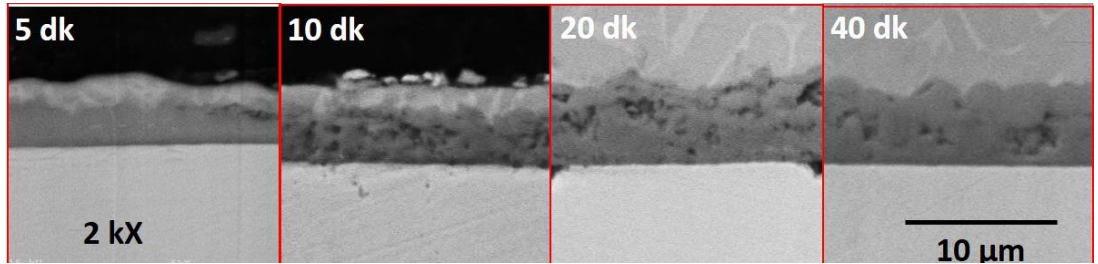
170. saniyede altlık malzeme içerisine ulaşıldığı için sabit kalmaktadır. Bu noktadan hareketle 150. Saniyede ulaşılan noktanın çelik TiC arayüzeyi olduğu anlaşılabılır.



Şekil 5.31 : 1000 °C 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi.

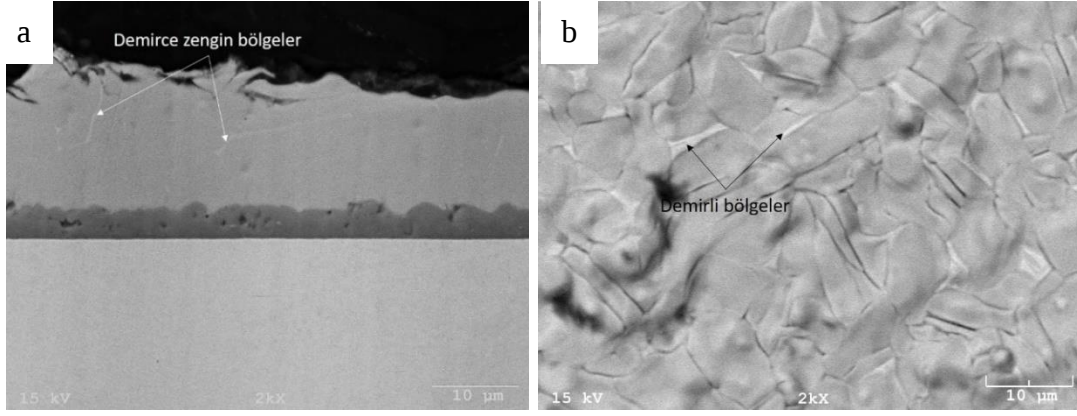
5.5.2 1100 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler

İşlem sıcaklığı 1100 °C'ye çıkarıldığında ise altta TiC tabakası ve onun üzerinde 1000 °C'de işlem görenden farklı olarak demir içeren Ti tabakası oluşmaktadır. İşlem süresinin artışıyla yapının daha homojen hale geldiği ve TiC tabakasının kalınlaştığı gözlenmektedir (Şekil 5.32).



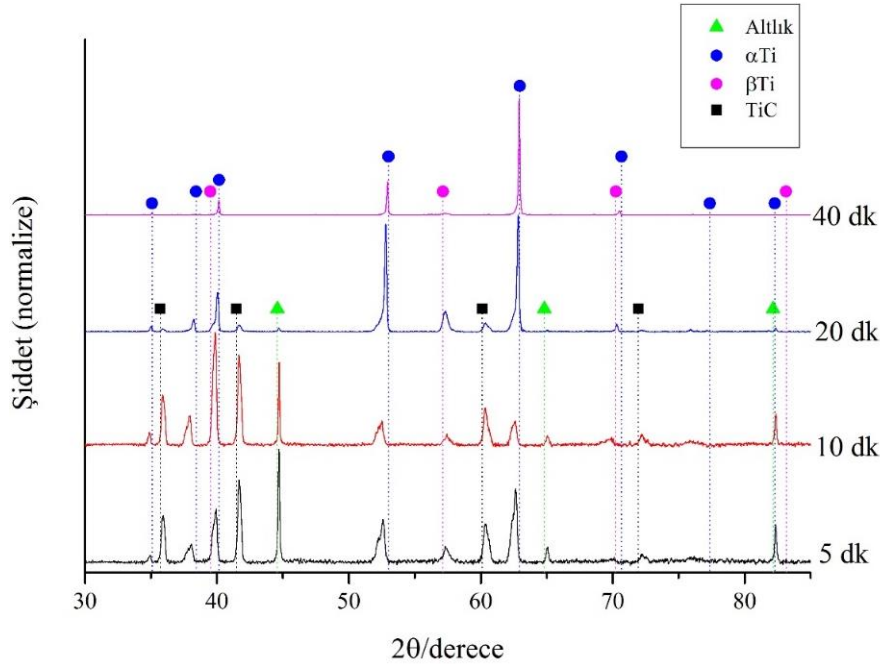
Şekil 5.32 : 1100 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

Kesitler daha yakından incelendiğinde, TiC üzerinde biriktirilen titanyum tabakasında demirce zengin bölgeler kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. (Şekil 5.33a). Yapının genelinde demir içeriği %1 civarında iken bu bölgelerde demir atomik %8'e kadar çıkmaktadır. Yüzey görüntülerine bakıldığında iki farklı kompozisyon bölgesi görülmektedir. Şekil 5.33b de görülen gri bölgeler demir içermezken beyaz bölgelerde demir içeriği atomik %8 civarındadır.



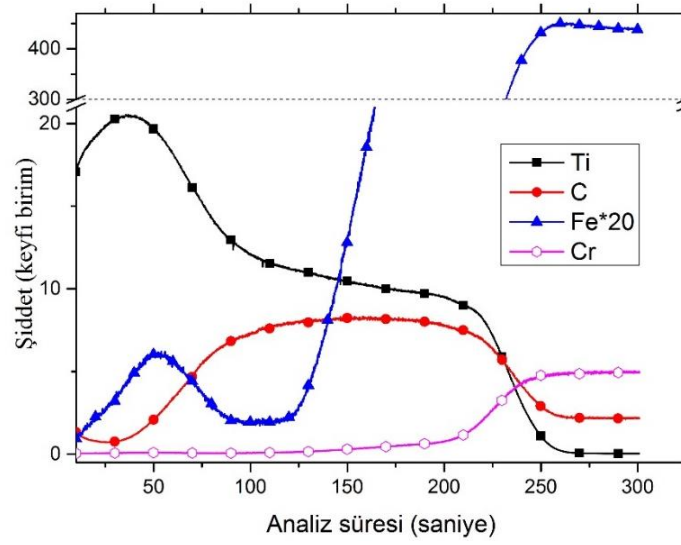
Şekil 5.33 : 1100 °C 'de 20 dakika işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.

Yüzeyde oluşan koyu renkli bölgeler tipik alfa beta titanyum yapılarıdır. Yüzeylerden alınan XRD desenlerinden özellikle işlem süresinin uzamasıyla alfa titanyum piklerinin yanında beta titanyum piklerinin de ortaya çıktığı gözlenmiştir. TiC tabakasının kalınlaşması sebebiyle 1000 °C'de işlem gören numuneden farklı olarak 20 dakika işlem gören numunede de TiC tabakasının XRD ile tespit edilebildiği gözlenmiştir (Şekil 5.34). Alfa titanyum piklerinde en yüksek şiddetin (110) doğrultusundan olduğu gözlenmiştir. Oysa 1000 °C'de işlem gören numunelerde en şiddetli pik (101) pikidir. Yapı içerisine giren demir beta titanyumun oluşumunu sağlarken aynı zamanda alfa titanyumun tanelerinin yönlenmesini de değiştirmiştir.



Şekil 5.34 : 1100 °C sıcaklıkta 5, 10, 20 ve 40 dakika işlem gören numunelere ait XRD deseni.

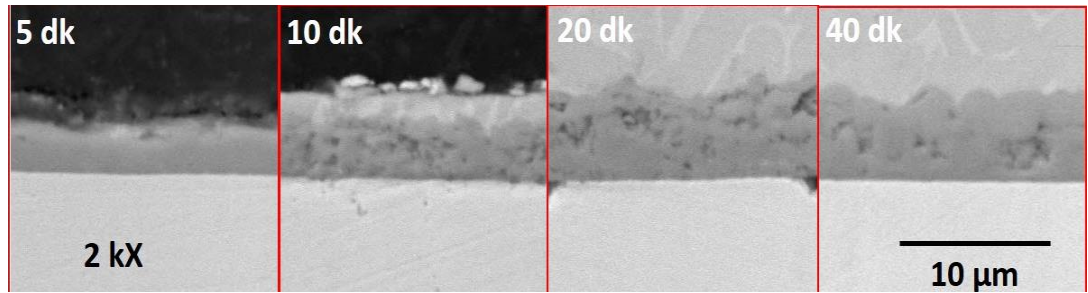
1100 °C sıcaklıkta 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi Şekil 5.35’de verilmiştir. GDOES verilerinde demirin 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numuneden farklı olarak yüzeyde biriken karbürlenmemiş titanyum tabakası içerisinde de olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile demir, titanyum içerisine daha kolay yayılabilmektedir. Yine bu numunede de titanyum karbür bölgesi içerisine demirin de yayındığı gözlenmiştir. GDOES verilerine göre demir en üst katmanda bulunmakta, bunun hemen altındaki TiC tabakasının yüzeye yakın kısımlarında bulunmamakta, çelik arayüzeyine yakın TiC tabakası içerisinde yine bulunmaktadır.



Şekil 5.35 : 1100 C sıcaklıkta 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi.

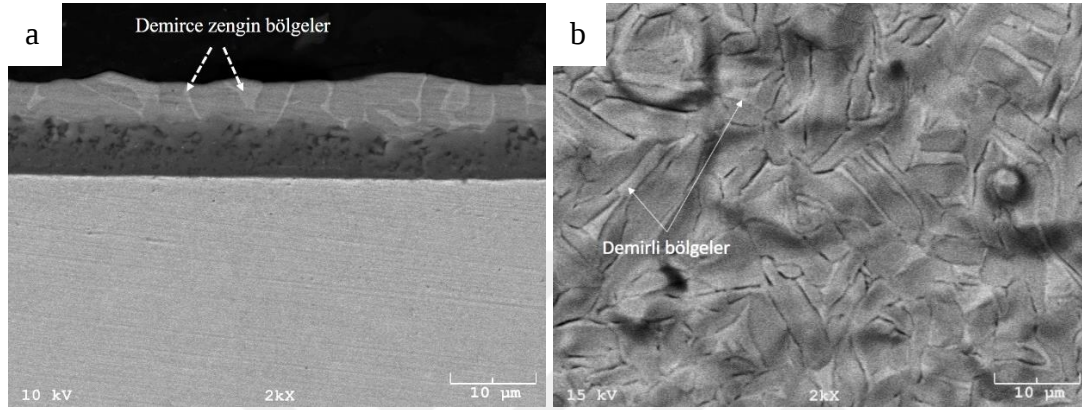
5.5.3 1200 °C sıcaklıkta farklı sürelerde işlem gören numuneler

İşlem sıcaklığı 1200 °C’ye çıkartıldığında TiC bölgesinin kalınlığının arttığı, bunun yanında bu tabakanın üzerindeki metalik titanyum bölgesi içerisindeki demirce zengin bölgelerin de yoğunlaştığı gözlenmiştir. İşlem süresine bağlı olarak TiC tabakasının kalınlığı da artmaktadır (Şekil 5.36).



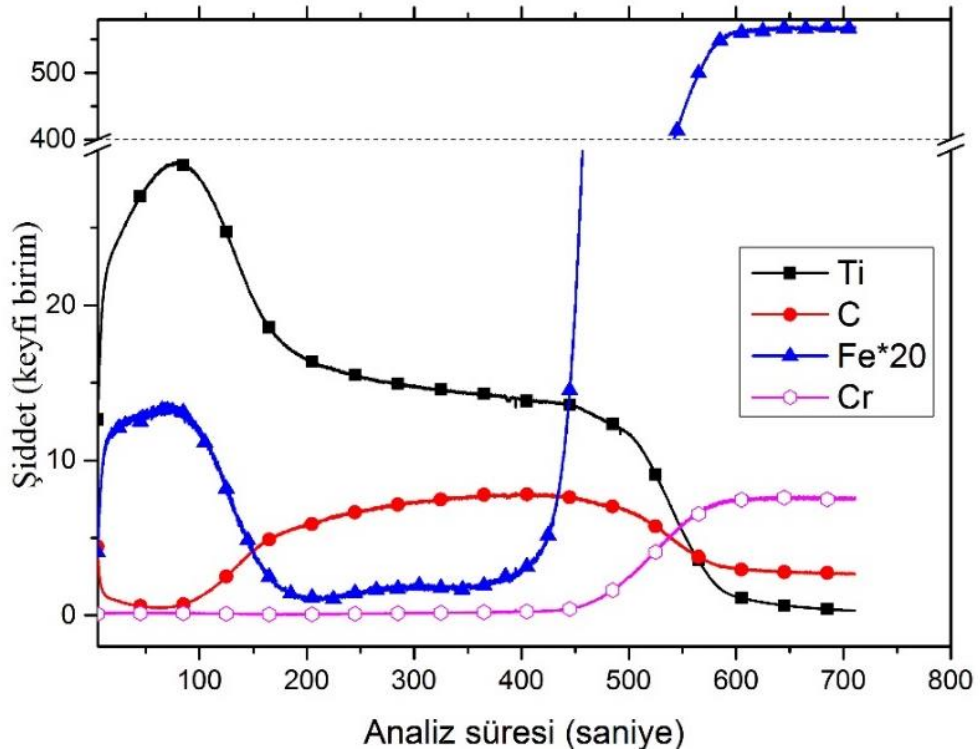
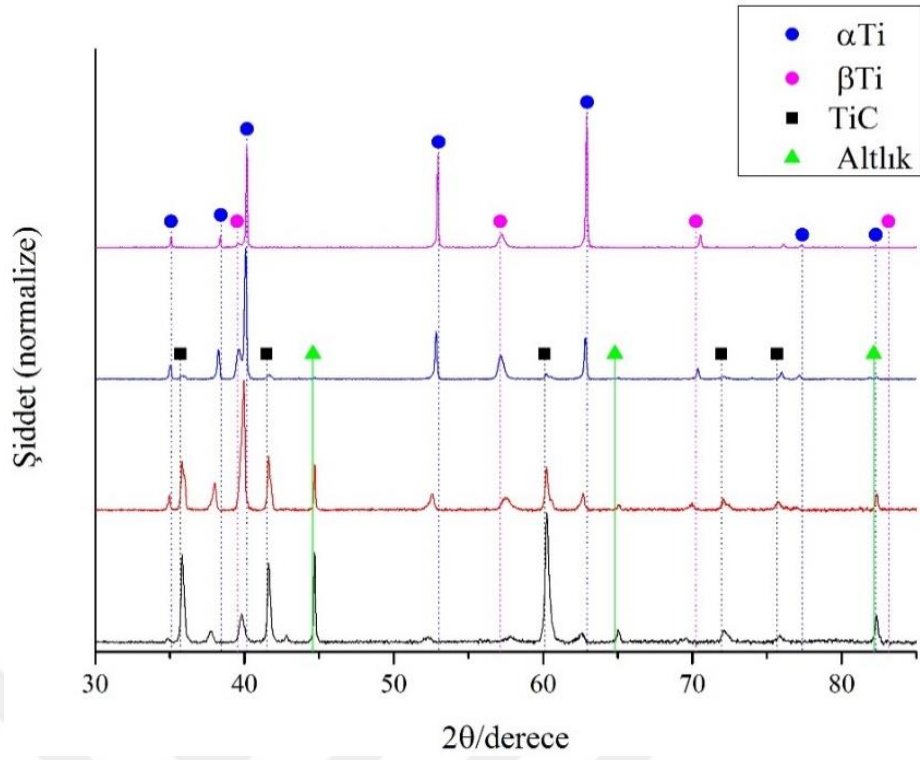
Şekil 5.36 : 1200 °C sıcaklıkta farklı işlem sürelerinde üretilen numune kesitlerinin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

Kesitler daha yakından incelendiğinde metalik titanyum bölgesinde demirce zengin bölgelerin 1100 °C’de işlem gören numuneye göre yoğunlaştığı gözlenmiştir. Demirce zengin bölgelerin demir içeriği atomik %9 civarındadır. Yüzeyler, 1100 °C’de işlem gören numunenin yüzeyine benzer ancak burada koyu renkli bölgeler de %1 civarı demir içermektedir ayrıca demir içerikli bölgelerin kompozisyonları da atomik %5 ile %9 arasında değişmektedir.



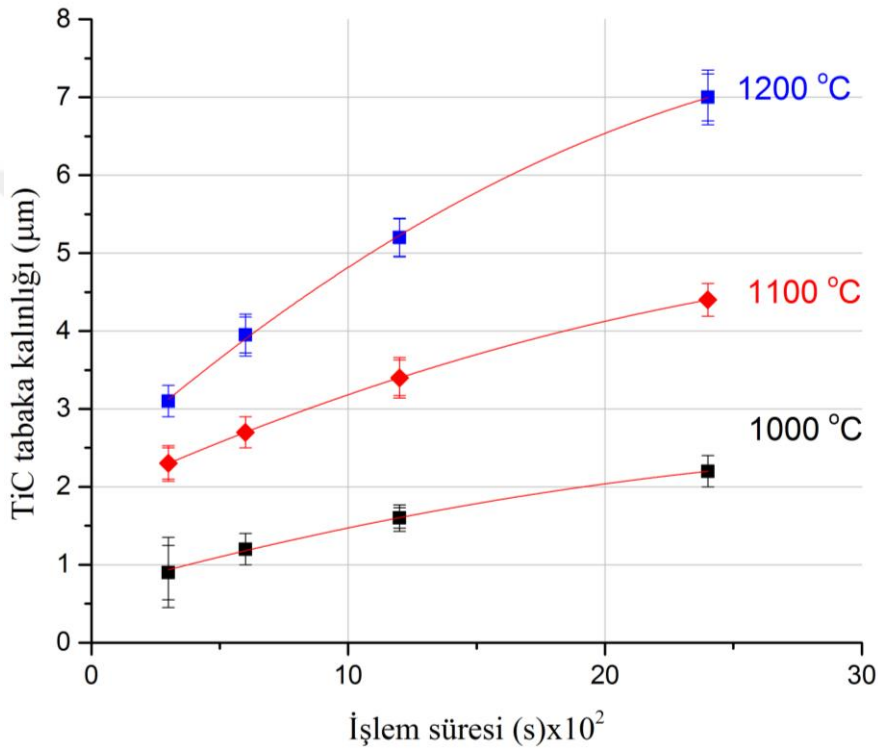
Şekil 5.37 : 1200 °C 'de 20 dakika işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Kesit, b. Yüzey.

1200 °C’de işlem gören numunelerin yüzeylerinden alınan XRD analizlerinde kısa süre işlem gören numunelerde ana fazın TiC olduğu gözlenmiştir. İşlem süresinin artması ile yüzeyde biriken titanyum katmanının kalınlığı da arttığı için yüksek işlem sürelerinde yüzeylerden alınan XRD analizleri sadece bu tabaka içerisinden gelen bilgileri içermektedir. Dolayısıyla 40 dakika işlem gören numunenin XRD deseninde sadece alfa ve beta titanyum piklerinin varlığı gözlenmiştir. 20 dakika işlem gören numunede yine en şiddetli pikler alfa ve beta titanyum olmakla birlikte TiC pikleri de göze çarpmaktadır. Yine bu numunelerde de alfa titanyum tanelerinin (110) yönünde tercihli olarak yönlendiği gözlenmiştir (Şekil 5.38). 1200 °C sıcaklıkta 10 dakika işlem gören numunenin GDOES analizi Şekil 5.39’da gösterilmektedir. 1100 °C’de işlem gören numuneye benzer şekilde demirin karbürlenmemiş titanyum tabakası içerisinde yer aldığı gözlenmiştir. 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda işlem gören numunelerden farklı olarak karbür tabakasının içerisinde neredeyse hiç demir yer almaz. Yalnızca demir-titanyum arayüzeyinde karbür ve demir bir arada bulunmaktadır. Bu bölge krom şiddetinin artmaya başladığı bölge ile hemen hemen aynı yerdedir. Bu nedenle bahsedilen bölgenin titanyumun çelik taban içerisine yayılması neticesinde oluşan kompozit bölge olduğu düşünülmektedir.



5.5.4 TiC tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

TiC tabakasının üç farklı sıcaklıkta süreye bağlı değişimi Şekil 5.40'de verilmektedir. Her üç sıcaklıkta da tabakaların zamanla kalınlaştığı ancak kalınlaşma hızının zamanla azaldığı yani tabaka kalınlığında zamanla doğrusal bir artış değil parabolik bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu da tabaka oluşumunda altlıktan gelen karbonun çelik içerisinde ve TiC katmanı içindeki difüzyonunun sınırlayıcı faktör olduğunu göstermektedir.

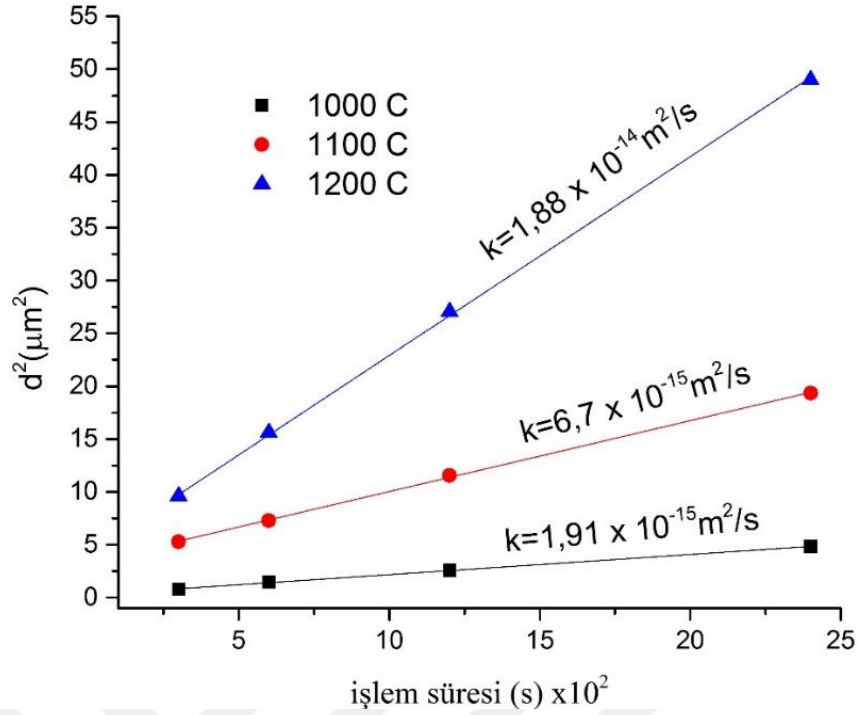


Şekil 5.40 : Çalışma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak ölçülen TiC tabakası kalınlıkları.

TiC tabakasının kalınlığının karesinin zaman ile değişimi Şekil 5.41'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi d^2 'nin zamana bağlı değişimi doğrusaldır. Bu sonuç tabaka kalınlığının parabolik hız kanuna bağlı olarak arttığını göstermektedir.

$$d^2 = kt \quad (5.1)$$

Eşitlik 1 parabolik hız kanununu vermektedir. Eşitlikte d ; difüzyon tabakasının kalınlığını, k ; parabolik hız sabitini ve t ; zamanı vermektedir. Şekil 5.41'de her bir sıcaklık için grafiğin eğimi bize parabolik hız sabiti k değerini verir.



Şekil 5.41 : Üç farklı sıcaklıkta, süreye bağlı olarak TiC tabakasının kalınlığının karesinin değişimi.

Parabolik hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibidir.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-Q/RT\right) \quad (5.2)$$

Eşitlik 2’de k_0 sabit, Q aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır. Eğer eşitliğin her iki tarafının doğal logaritmasını alırsak;

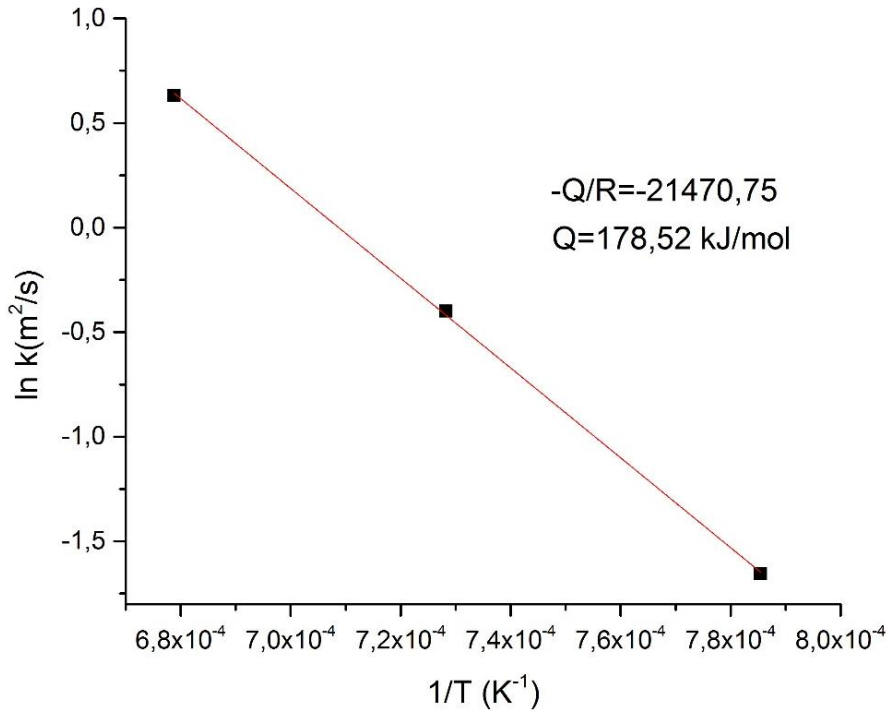
$$\ln k = \ln k_0 - Q/RT \quad (5.3)$$

Eşitlik 3’de k_0 ve R sabittir. Üç farklı sıcaklık için $\ln k$ ’ya karşılık $1/T$ grafiğini çizersek bu grafik bize aktivasyon enerjisi, Q ’yu verecektir. Şekil 5.42’deki grafiğin eğimi bize $-Q/R$ değerini verir buradan hesaplanan Q değeri ise; $Q=178,52$ kJ/mol bulunmuştur.

Termoreaktif difüzyon prosesi ile üretilen TiC tabakaları için bulunan değerler Kurt ve ark. [27] 249,42 kJ/mol, Durmaz ve ark. [26] ise 231 kJ/mol arasında değişmektedir. FBB tekniğinde kaplama ve ısıtım işlemi ile üretilen TiC tabakasında ise aktivasyon enerjisi değeri ise $Q=103$ kJ/mol olarak bulunmuştur [28].

Bu çalışmada bulunan aktivasyon enerjisi değerinin TRD metodu ile üretilen TiC katmanlarına göre daha düşük olması reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini gösterir. TRD üretim prosesinde TiC oluşum hızını etkileyen en önemli faktör her ne kadar karbon atomlarını üretilen karbür tabakasındaki hızı olsa da işlemin başlangıcında

yüzeye gelen karbür yapıcı elementi sınırlayan alümina gibi bazı katkıların kullanılması da yaygındır. Bu alümina katkısı TiC sürekli filminin oluşmadığı ve karbon difüzyonun en yüksek olduğu prosesin başlangıç aşamasında yüzeye titanyum gelişini yavaşlatarak TiC oluşum hızının düşmesine sebep olabilir. Titanyumun önce FBB yöntemi ile kaplandığı daha sonra ısıtma işlemi ile TiC oluşumun sağlandığı çalışmada ise numunenin ısıtma hızı 20 °C/dakika olarak seçilmiştir oysa bu tez çalışmasında numunenin proses sıcaklıklarına ulaşması dakikalar içinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 4.3). Isıtma hızının düşük olması ısıtma işlem sıcaklığına ulaşmadan da kayda değer bir karbon difüzyonunun olmasına sebep olabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan yöntem her ne kadar hızlı ısıtma sayesinde ısınma ve soğuma esnasında gerçekleşecek bu karbon difüzyonunun ihmal edilebilecek düzeyde olmasını sağlasa da aktivasyon enerjisinin hesaplanması sırasında yüksek sıcaklıklarda yapı içerisine giren demirin makro parçacıklardan kaynaklı kusurların etkisini ihmal etmektedir.



Şekil 5.42 : TiC büyümesine ait parabolik hız sabitinin Arrhenius grafiği.

Bu bölümde yapılan çalışmalar sonucunda TiC katmanının oluşumuna yönelik kinetik parametreler ortaya konmuştur. Bölüm 5.3’de gözlenen difüzyon katmanları içerisindeki demirin varlığı bu bölümde de gözlenmiştir. 1000 °C’de yapılan işlem sonucunda TiC katmanı üzerinde biriken Ti metali içerisinde demire rastlanmamıştır.

Bu numunenin Ti-Fe arayüzünde titanyumun yapısına az miktarda demir girmesi sonucu oluşan alpha prime (α' -Ti) yapılarına rastlanmıştır. GDOES derinlik profili yüzeydeki titanyum katmanında demir olmadığını doğrulamış, demirine ait GDOES verisinin TiC katmanın çelik arayüzüne yakın kısmında gelmeye başladığı görülmüştür. 1100 ve 1200 °C’de işlem gören numunelerin tümünde, yüzeyde biriken katman içerisinde demir varlığı, ve bu varlıkla ilintili olarak beta titanyum olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerde de benzer şekilde çelik ara yüzüne yaklaşıldığında demir şiddeti yeniden artmaya başlar.

Farklı sıcaklık ve sürelerde oluşan TiC katman kalınlıkları kullanılarak difüzyon kinetiği ortaya konulmuş ve beklenildiği üzere büyüme hızının parabolik hız kanununa uyduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerji hesaplamaları, Ka-EMİP yöntemi ile oluşturulan TiC filmlerin büyüme aktivasyon enerjisinin TRD prosesine göre daha düşük olduğunu göstermiştir

5.6 Yüzeyde Gözlenen Demir Zenginleşmesinin Nedenlerinin Araştırılması

Değişik çalışmalarda yayındırma yöntemi ile üretilen TiC filmlerin içerisinde demirin varlığı [16][42] tespit edilmesine karşın bu yapıların içerisinde demirin neden ve nasıl yer aldığına ilişkin tatminkar bir açıklamaya rastlanılmamıştır. Bizim çalışmamızda da demirin yayınma sürecinde yer aldığı net olarak gözlenmiştir. Daha önceki bölümlerde anlatılan çalışmaların sonuçlarına göre:

Düşük karbonlu çeliklerin üzerine yapılan çalışmalarda demir titanyum alaşımlarının ve bileşiklerinin çelik yüzeylerinde oluşabildiği gözlenmiştir.

Yüzeyinde metalik titanyum biriktirilmeyen numunelerde (60, 70 ve 80 Amper katot akımı ile üretilen) katot akımından bağımsız olarak en üst tabakada demir bulunmaktadır. Bu demir varlığının makro parçacıklarla sıkı ilişkisi olduğu gözlenmiştir. Buna göre demir bütün yüzeyde bulunmakla beraber makro parçacıklar, etraflarındaki demiri kendi üzerlerine toplamakta ve demirce zengin adacıklar oluşturmaktadırlar. Makro parçacıkların yakın civarında ise demirce fakirleşme gözlenmiştir.

Yüzeylerinde metalik titanyum biriken numunelerde (90 ve 110 Amper katot akımı ile üretilen) demirin bu metalik tabakaya tamamen yayındığı gözlenmiştir. Bu metalik tabakaya giren demir beta titanyum fazının oluşmasını sağlar. Kesitlerden ve

yüzeylerden alınan elektron mikroskobu görüntülerine ve XRD analizlerine göre bu tabaka alfa ve beta titanyumun bir arada bulunduğu bir yapıdadır.

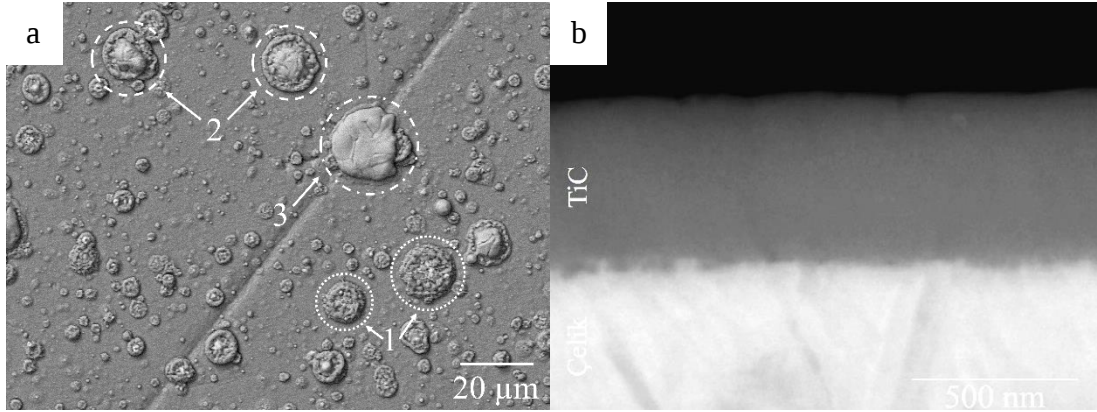
Kinetik incelemeler için yüzeyinde metalik titanyum birikimine izin veren koşullarda 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda üretimler yapılmıştır. Bu numunelerden elde edilen bilgilere göre demir, 1100 ve 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde gözlenirken 1000 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde demire rastlanmamıştır. GDOES analizlerine göre 1000 °C sıcaklıkta üretilen numunede demir, TiC tabakasının üzerine çıkamamaktadır. 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda üretilen numunelerde ise demir metalik titanyum tabakasının içerisinde yoğunlaşmakta bunun hemen altında bulunan TiC tabakasında bulunmamaktadır. Yine bu çalışma sonuçlarına göre 1200 °C sıcaklıkta yüzeye gelen demir miktarı 1100 °C sıcaklıkta üretilen numuneye göre daha yüksektir.

Her üç sıcaklıkta üretilen numunelerde de GDOES verilerine göre çelik arayüzeyine yakın bölgede TiC tabakası içerisinde demir gözlenmiştir.

Bu bilgilerin ışığında demir varlığının araştırılması için C75 kalite çelik taban malzeme kullanılarak bir seri yeni deney yapılmıştır. Yüzeyinde metalik titanyumun birikmediği koşullarda demirin davranışının incelenmesi amacıyla 1000 ,1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda düşük katot akımları ile numuneler üretilmiştir. Bu amaca yönelik olarak önce, 30 dk süre içerisinde farklı sıcaklıklarda yüzeyde titanyum birikimi olmadan yayınma işleminin gerçekleşmesi için maksimum katot akımları sırası ile 1000 °C için 60 A, 1100 °C için 70 A, 1200 °C için 80 A olarak saptanmıştır. İşlem sıcaklığına bağlı olarak oluşan TiC katman kalınlıkları, 1000 °C için 0,7, 1100 °C için 1,3 1200 °C için ise 3,8 µm'dir.

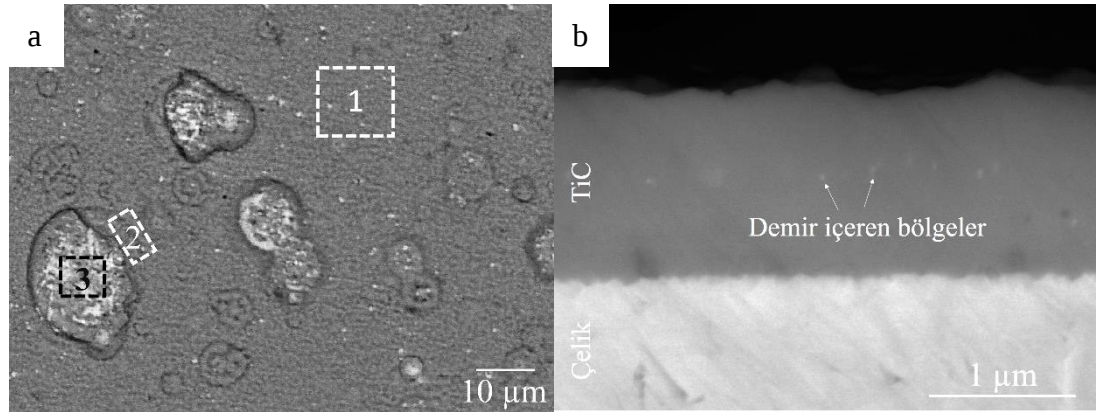
1000 °C sıcaklıkta 60 Amper katot akımı ile üretilen numunede, yüzeyde farklı büyüklüklerde makro parçacıkların varlığı göze çarpmaktadır (Şekil 5.43a). Şekilde 1 numara ile gösterilen makro parçacık tamamen karbürlenmiştir ve prosesin başlarında yüzeye geldiği düşünülmektedir. 2 numara ile gösterilen makro parçacıkların kenarlarının karbürlendiği orta kısmında ise metalik titanyum kaldığı görülmektedir. 3 numaralı makro parçacık ise tamamen metalik titanyumdan oluşmaktadır ve prosesin son aşamasında yüzeye geldiği için henüz karbürlenememiştir. Bu makro parçacıklarla ilgili bir diğer gözlem ise yassılaştırmış olduklarıdır. Yüzeyin yüksek sıcaklıkta olması

dolayısıyla yüzeye gelen ergiyik ve yarı ergiyik makro parçacıklar küresel şekillerini kaybederek yüzeye yayılırlar.



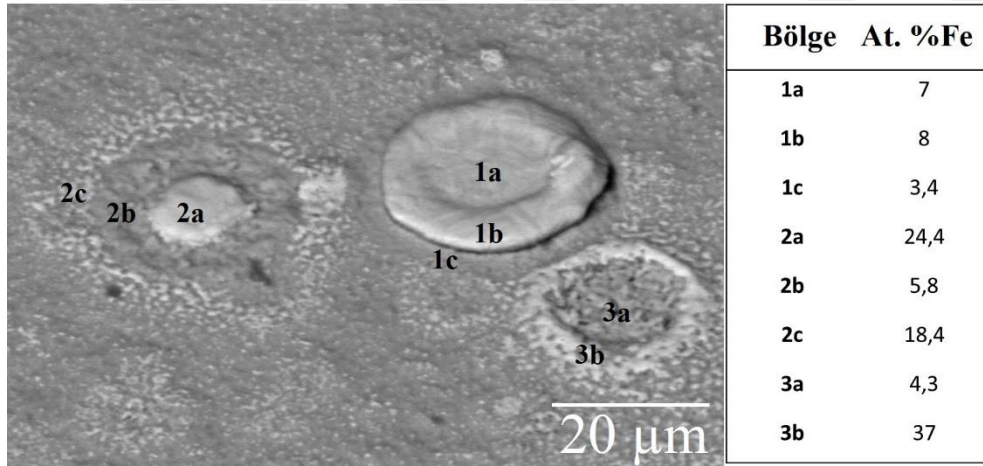
Şekil 5.43 : 1000 °C sıcaklıkta üretilen numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. yüzey, b. Kesit.

Sıcaklığın 1100 °C'ye çıkartılması durumunda kesitten alınan geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsüne göre TiC tabakası içerisinde demirce zengin bölgeler bulunmaktadır. Yüzeyler incelendiğinde yine 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numuneye benzer şekilde farklı büyüklüklerde makro parçacıklar vardır ancak bu numunede makro parçacıkların iç kısımlarının demirce zengin olduğu görülmektedir. Şekil 5.44a'da 1 numara ile işaretlenen makro parçacıklardan uzak bölgenin demir içeriği EDS analizlerine atomik %4,2 olarak ölçülmüştür. Makro parçacığın kenarında koyu renkli görünen 2 numaralı bölgenin ise demir içeriği %2,4'tür. Şekilde 3 numara ile işaretlenen makro parçacık içerisinde ise demir içeriğinin %21'e kadar çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.44 : 1100 °C sıcaklıkta üretilen numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. yüzey, b. kesit.

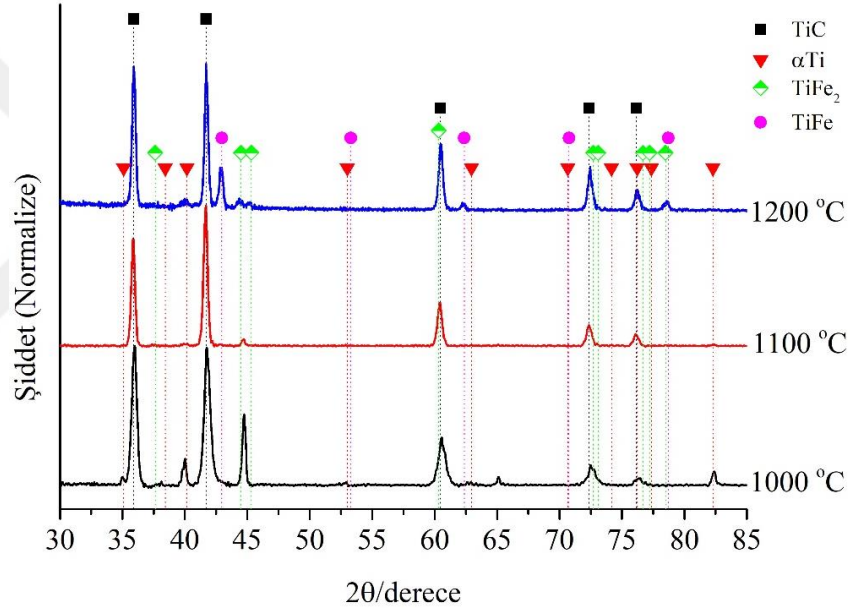
1200 °C sıcaklıkta üzerinde metalik titanyum biriktirilmeyen numuneye baktığımızda ise (Şekil 5.45) yüzeyde makro parçacıklarla ilişkili farklı şekillerde demir yoğunlaşması görülmektedir. Makro parçacıkların yüzeye geldikleri zamana bağlı olarak farklı şekillerde ve kompozisyonlarda oldukları gözlenmiştir. Şekilde 1 numara ile işaretlenen makro parçacığın içerisine bir miktar demir aldığı ve etrafında demirce fakir bir bölge oluşturduğu görülmektedir. Bu makro parçacığın kenarı ile ortasının demir içeriğinin çok değişmediği görülmüştür. 2 numaralı makro parçacık ortasında bulunan metal bölge dışında tamamen karbürlenmiş ve etrafında demirce fakir bir bölge ve bu bölgenin hemen dışında demirce zengin bir halka oluşturmuştur. Orta kısımdaki metalik bölge kenardaki halkaya göre daha fazla demir içermektedir. 3 numara ile işaretlenmiş makro parçacık etrafında demirce zengin bir halka oluşturarak tamamen karbürlenmiştir. Bu halkanın ortasında kalan kısımda ise demir miktarının çok düşük olduğu görülmüştür. EDS verileri göre en yüksek demir içeren bölge 3b ile gösterilen halka, en düşük demir içeriği ise 1c ile gösterilen makro parçacığın hemen yakınındaki bölgedir. Her ne kadar EDS ölçümleri, Ti-Fe oranlarının karşılaştırılması için kullanılabilse de TiC oluşturan titanyumun bir kısmının da bu hesaplama dahil olduğu gözardı edilmemelidir.



Şekil 5.45 : 60 Amper katot akımı ile 30 dakika 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü ve EDS analizi.

Üç farklı sıcaklıkta üretilen numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri demirin yüzeye ilerleyişinin sıcaklık ile ilintili olduğunu göstermiştir. Şekil 46 bu üç farklı sıcaklıkta üretilen numunelerin XRD desenlerini göstermektedir. Her üç numune için de ana faz TiC olmakla beraber titanyum ve demir-titanyum fazlarına ait piklerin şiddetinin değiştiği gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numunede

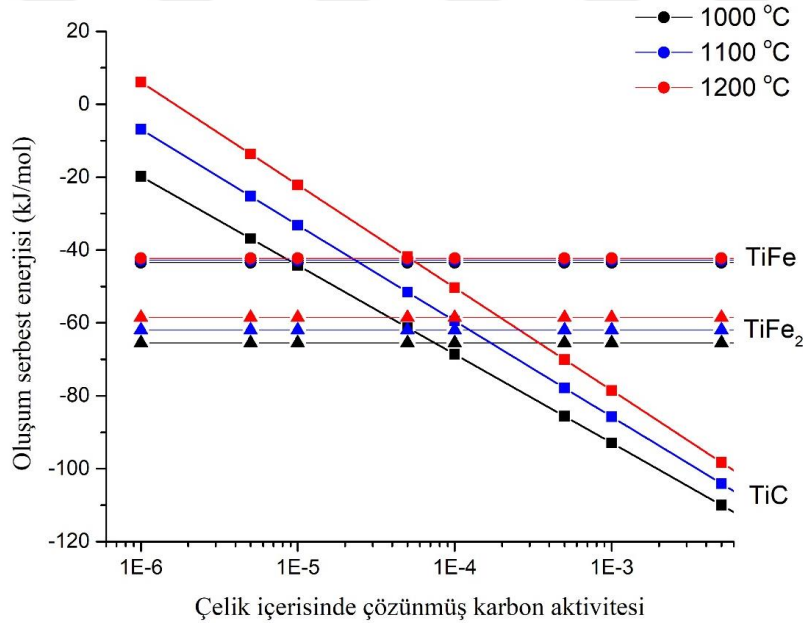
TiC fazının yanısıra α' -Ti fazının baskın olduğu gözlenirken sıcaklığın artması ile bu fazın yerini TiFe fazına bıraktığı gözlenmiştir. Yüzeyden ve kesitten yapılan incelemelerde 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numunede diğerlerinden farklı olarak demirin yüzeye yayınmadığı ve TiC tabakası içerisinde kaldığı gözlenmiştir. Demirin TiC tabakası içerisinde kalması ve etrafında karbürlenmemiş titanyumun bulunma ihtimalinin düşük olması demirce zengin fazların oluşmasında etkili olabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen numunelerde gözlenen TiFe fazı ise demirin TiC tabakasını geçerek yüzeye ulaşması ve yüzeydeki karbürlenmemiş titanyum içerisine yayınması ile oluşur. Katot akımının yüksek tutulduğu numunelerde gözlenen titanyumca zengin fazların bu numunelerde gözlenmemesinin sebebi daha düşük katot akımı dolayısıyla yüzeyde karbürlenmemiş titanyumun daha az olmasıdır.



Şekil 5.46 : 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda düşük katot akımları ile üretilen numunelerin XRD desenleri.

Farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerde sıcaklığa bağlı olarak bir miktar demirin yapı içerisine girdiği ve XRD desenlerinden de demir-titanyum fazlarının oluşabildiği gözlenmiştir. Ancak oluşum serbest enerjilerine bakıldığında yeterli karbon varlığında demir ile titanyumun reaksiyona girmesi mümkün görünmemektedir. Şekil 5.47Factsage programı ile hesaplanmış olan karbon aktivitesine bağlı oluşum serbest enerjilerini göstermektedir. Bu grafiğe göre Ti-Fe yapılarının oluşması doğrudan karbon aktivitesi ile ilişkilidir. Karbon çeliklerinde karbon miktarı %0,40-0,50 aralığına ulaştığında aktivite 1'e yaklaşır[43]. Bu durumda orta karbonlu çeliklerde demir-titanyum yapılarının oluşması mümkün görünmemektedir. Ancak karbon

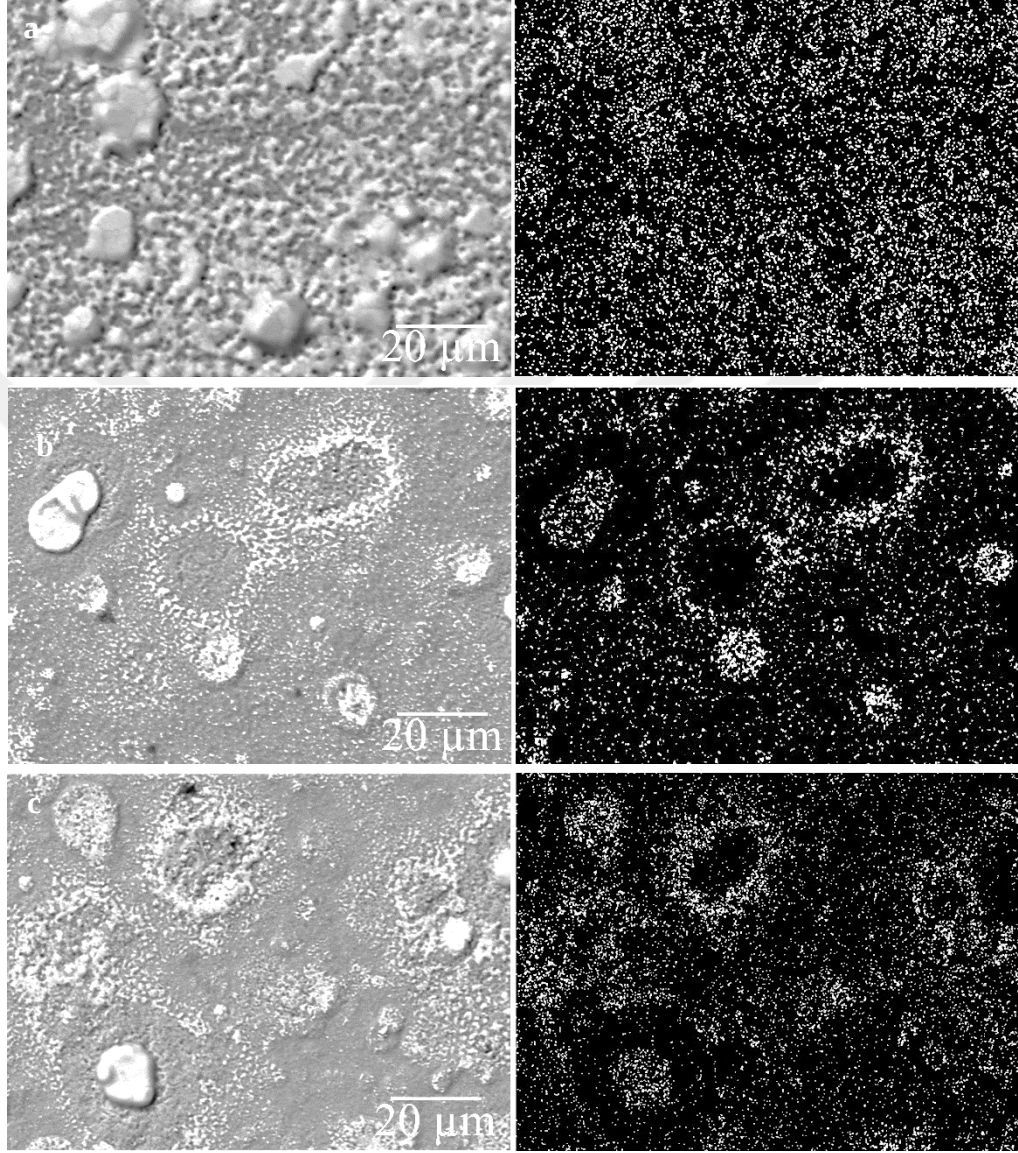
aktivitesinin çok düşük olduğu (10^{-3} - 10^{-5}) durumda demir-titanyum fazları oluşabilir. Prosesin başlangıcında titanyumun karbon ile olan reaksiyonu çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda karbonun çelik içerisindeki difüzyonu reaksiyondan daha yavaş kaldığı için karbonca fakir bölgelerin oluşması mümkün olabilir. Çelik yüzeyine kaplanan titanyum tabakası arayüzeydeki karbon ile hızlıca reaksiyona girer bu şekilde titanyum demir arayüzeyinde karbonca fakir bir bölge oluşmaktadır. Bu da demirin titanyum ile reaksiyona girmesini mümkün hale getirir. Ancak TiC fazı çelik-titanyum arayüzünde sürekli bir tabaka oluşturduğunda demirin karbürülenmemiş titanyum ile olan bağlantısı da kesilir. TiC tabakası içerisinde demirin çözünürlüğü yoktur. Sürekli tabakanın oluşması ile de demir için bir difüzyon bariyeri oluşturulmuş olur. Bu durumda sürekli TiC tabakası oluşmadan önce yapı içerisine giren demir dışında bir demir difüzyonundan söz edilemez.



Şekil 5.47 : Ti-Fe-C sisteminde oluşabilecek fazların karbon aktivitesine göre oluşum serbest enerjilerinin değişimi.

1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda üretilen numunelerde demir görülmesi TiC fazının bir tabaka şeklinde değil adacık şeklinde oluşmaya başladığına işaret eder. Çünkü işlemin başlangıcında TiC katmanı sürekli ve tüm yüzeyi kapatacak şekilde büyüye idi, TiC katmanı kaplama metal arayüzeyine demirin yayınmasını engellerdi. Bunun doğrulanması için 1200 °C sıcaklıkta kısa süreli deneyler yapılmıştır. 90 Amper katot akımı ile 4, 7, ve 15 dakika işlem sürelerinde numuneler üretilerek elektron mikroskobu ile yüzeyleri incelenmiştir. Bu numunelere ait geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS haritaları Şekil 5.48’de verilmiştir. Şekilde açık renkli

görünen bölgeler EDS haritasından da anlaşılacağı üzere demirce zengin bölgelerdir. 4 dakika işlem gören numunenin yüzeyine bakıldığında demir difüzyonunun, prosesin başında karbon difüzyonuyla eş zamanlı olarak başladığı ve bütün yüzeyden gerçekleştiği görülmektedir.

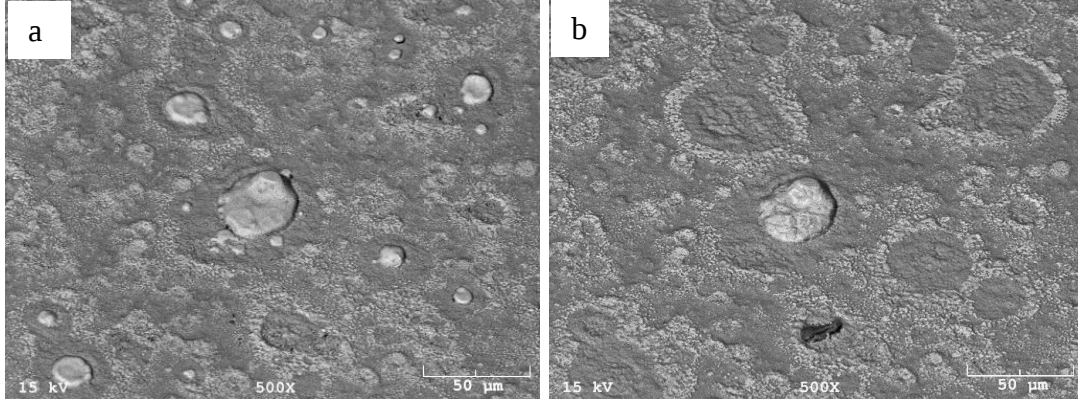


Şekil 5.48 : Farklı sürelerde 1200 °C sıcaklıkta 90 Amper katot akımı ile işlem gören numunelerin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS demir haritaları. a. 4 dk, b.7 dk. c.15 dk.

Bu numunede hem TiC hem de demir fazının makro parçacıklardan uzak bölgelerde bile adacıklar şeklinde büyüdüğü görülmektedir. İşlem süresinin uzatılması ile demir makro parçacıklarda toplanmaya başlar. Karbürlenmemiş titanyum içeren makro parçacık bölgeleri yakın çevrelerindeki demiri üzerlerine alarak 30 dakika işlem süreleri ile üretilen numunelere benzer yapıları oluşturmaya başlarlar. 15 dakikalık

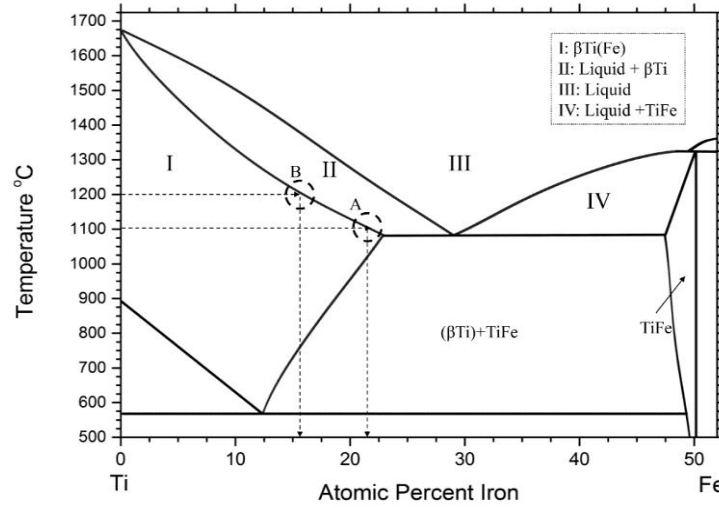
işlem sonucu elde edilen yüzey de yine 7 dakikalık işlem ile üretilen numune yüzeyine benzer. Artık TiC tabakası sürekli hale geldiği için demir difüzyonu, çelik arayüzeyinden değil kaplama-difüzyon bölgesinin içinde en üst katmana doğru olmaktadır. Bu sonuçlar Fe-Ti bileşiklerinin kaplama-difüzyon işleminin başlangıcı sırasında oluştuğu ve sürekli bir karbür tabakasının oluşması ile sınırlandırıldığını doğrulamaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda yapılan üretimlerde dikkat çeken bir başka enteresan yapı ise demirce zengin halkalardır. Bu halkaların nasıl oluştuğunun anlaşılması için bir dizi yeni deney yapılmıştır. Üzerinde demirli bölgeler bulunan numune yüzeyleri işaretlenmiş ve elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. Daha sonra bu numuneler vakum ortamında 1200 °C sıcaklıkta ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Isıl işlem sonrası yüzeyler yine aynı bölgeden elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde çok kısa sürelerde küçük makro parçacık bölgelerinde ciddi değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem öncesi küçük makro parçacıklar olarak görünen bölgelerde halkaların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5.49). Daha büyük makro parçacıklar ise ısıtılma süresinin artırılmasına rağmen varlığını sürdürmektedir.



Şekil 5.49 : 15 dakika 1200 °C sıcaklıkta 90 Amper katot akımı ile işlem gören numunenin 45° açıyla alınmış geri saçılan elektron mikroskobu görüntüleri. a. Yayındırma sonrası b. 10 dakika 1200 °C'de vakumda altında ısıtılma sonrası.

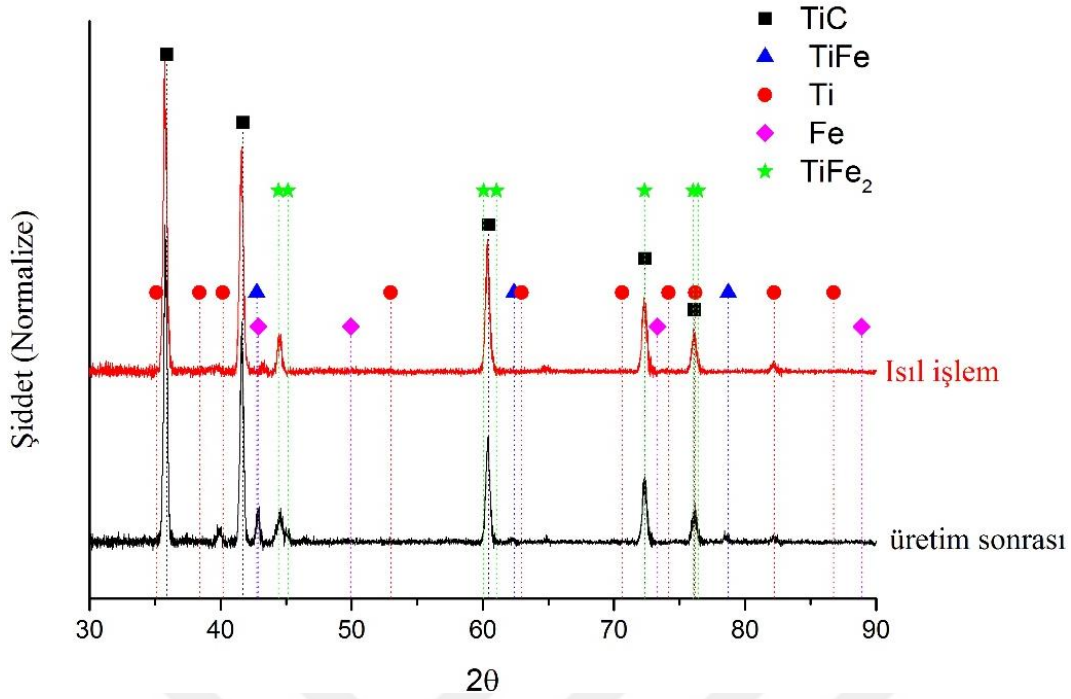
Şekil 5.50'de verilen Fe-Ti ikili faz diyagramına göre titanyumca zengin bölgede 1100 °C'de demir miktarı atomik %22 (A ile işaretlenen bölge), 1200 °C sıcaklıkta ise %16'ya (B ile işaretlenen bölge) ulaştığında Katı Sıvı faz bölgesine ulaşılır. Bu yarı ergiyik fazın demir toplamada etkin bir rolü olduğu görülmektedir. Katı içerisindeki difüzyona göre yarı ergiyik veya sıvı faz içerisinde difüzyonun çok daha hızlı olduğu bilinmektedir. Malzemelerin saflaştırılması için bölgesel arıtma (zone refining) işlemi bu prensibe dayalı olarak gerçekleştirilmektedir [43].



Şekil 5.50 : Demir titanyum ikili faz diyagramı ve 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda K-S faz kompozisyonları.

Makro parçacıklar yüzeye geldiklerinde demir titanyum adaları oluştururlar. Bu adalar hem etraflarındaki demiri toplamaya devam eder hem de ada içeriğindeki titanyumun karbürlenmesiyle demirce zengin titanyum-demir bileşikleri oluşturulmasını sağlarlar. Bu işlemler esnasında karbon difüzyonu da devam etmekte ve yüzeye gelen titanyum ile birlikte makro parçacık bölgeleri de karbürlenmektedir. Bu karbürlenme Ti-Fe yapısı içerisinde demirce zenginleşmesine sebep olur. Bu demir eğer yakınına yeni bir makro parçacık gelmişse onun içerisine doğru da yayınacaktır. Aksi durumda yapı demirce zenginleşerek ergiyik veya yarı ergiyik kompozisyona ulaşacak ve yüzeye yayılacaktır. Vakum ortamında yapılan ısıtım işlemi neticesinde titanyum demir bileşiklerinin demirce zengin fazlara dönüştüğü, yine metalik titanyumun ısıtım işlemi neticesinde tamamen kaybolduğu görülmektedir.

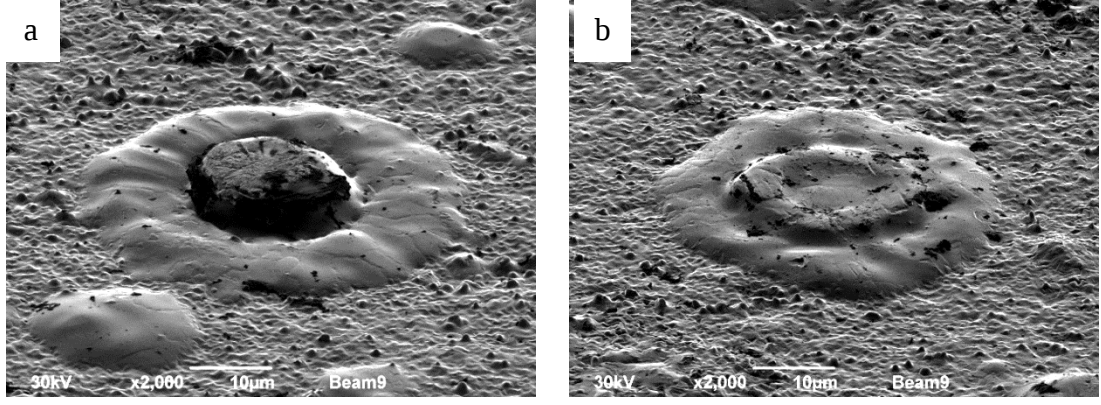
Kaplama difüzyon işleminde yüzeye sürekli bir titanyum akışı vardır ancak vakum ortamında yapılan ısıtım işlemi metalik titanyum sadece makro parçacıkların içerisinde bulunur. Bu sebeple vakum ortamında yapılan ısıtım işlemi mevcut titanyumun karbürlenmesi ile yüzeydeki metalik titanyum miktarının azalmasına sebep olur. Ancak bu şartlar altında demir miktarı değişmediği için (tabandan demir difüzyonu çok sınırlıdır) demirce zengin fazların oluşması sağlanmaktadır. Bu demirce zenginleşme, ötektik noktaya ulaşan demir titanyum alaşımının ergimesiyle sonuçlanır. Karbürlenmenin devam etmesi ile FeTi fazı oluşarak bu ergiyikler yeniden katılaşırlar ve demirce zengin halkaları oluştururlar. Isıtım işlemi öncesi ve sonrası alınan XRD desenlerinde ısıtım işleminin demirce zengin fazların yapı içerisinde artmasına sebep olurken metalik titanyum piklerinin küçüldüğü gözlenmiştir (Şekil 5.51).



Şekil 5.51 : Vakumda ısıtıl işlem gören numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait XRD deseni.

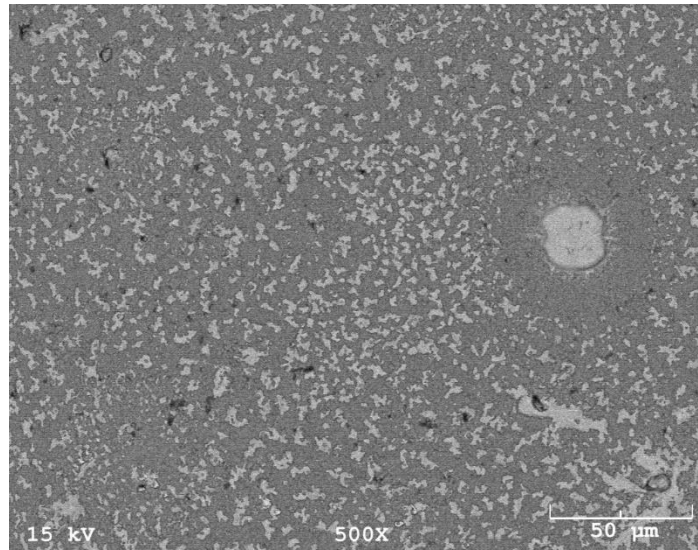
Makro parçacıklar yarım küre şeklinde oldukları için orta kısımları daha kalın kenarları daha ince olmaktadır. Bu geometrik karakter kenarların daha önce ergime kompozisyona ulaşmasına sebep olur. Ergimiş kenarlar hem TiC tabakasının üzerindeki hem de Ti-Fe çifti içerisindeki demiri kendi üzerlerinde toplarlar. Kenarlarda ergimiş halde bulunan Ti-Fe fazı makro parçacık içerisindeki demiri de içerisine alarak demirce zenginleşir. Bu esnada makro parçacık içerisinde kalmış titanyum da karbürlendiği için etrafta demirce zengin bir bölge ve orta kısımda titanyum karbür olacak şekilde bir yapı oluşur.

Yüzeye gelen makro parçacıkların işlem sırasında nasıl davrandıklarının ve etraflarındaki demirce zengin halkaların nasıl oluştuğunun anlaşılabilmesi için yüzeyler odaklamalı iyon tabancası (FIB) ile iyon -malzeme etkileşimi sonucu oluşan ikincil elektron görüntüleri kullanılarak 60 derece açı altında incelenmiştir. Şekil 5.52a'daki makro parçacık yüzeye yeni gelmiş ve henüz içerisine tamamen demiri almamış bir yapıyı gösterir. Şekil 5.52b ise sıvılaşmış katılaştı ve daha fazla demir içeren bir yapıyı göstermektedir. Bu görüntüler de ergimenin makro parçacık kenarlarından başladığını doğrulamaktadır. Demirin difüzyonu ile makro parçacıklar kenarlarından başlayarak ergimekte ve zamanla orta kısmındaki yükselti tamamen kaybolmaktadır.



Şekil 5.52 : Odaklamalı iyon tabancasında ikincil elektronlar kullanılarak 60° açı ile alınmış makro parçacık görüntüleri. a. Kenarlardan demirin yapıya girişi ile kenarlardan başlayan ergime. b. İçerisine demiri alarak tamamen ergiyen makro parçacık.

Makro parçacıkların etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için düşük sıcaklıkta titanyum kaplanan numune aynı vakum odası içerisinde ısıtılma tabii tutularak yüzeyinde oluşan yapılar incelenmiştir. Şekil 5.53, 15 dakika boyunca düşük sıcaklıkta (maksimum 300 °C) 80 Amper katot akımı ile titanyum kaplandıktan sonra 1200 °C’de 20 dakika ısıtılma yapılan numunenin yüzey fotoğrafını göstermektedir. Başlangıçta düşük sıcaklıkta çelik yüzeyinin kaplanması ile demirin yayımlanacağı sürekli bir titanyum tabakası oluşturulmuştur. Daha sonra yapılan ısıtılma işlemi ile karbür tabakası oluşturulmuş ve demirin yüzeye doğru kusulması sağlanmıştır. Yüzeyde demir hemen hemen her bölgede görülmektedir. Bunun istisnası makro parçacık bölgeleridir. Makro parçacıkların, demiri üzerinde topladığı ve etrafında demirce fakir bölgeler oluşturduğu gözlenmiştir.

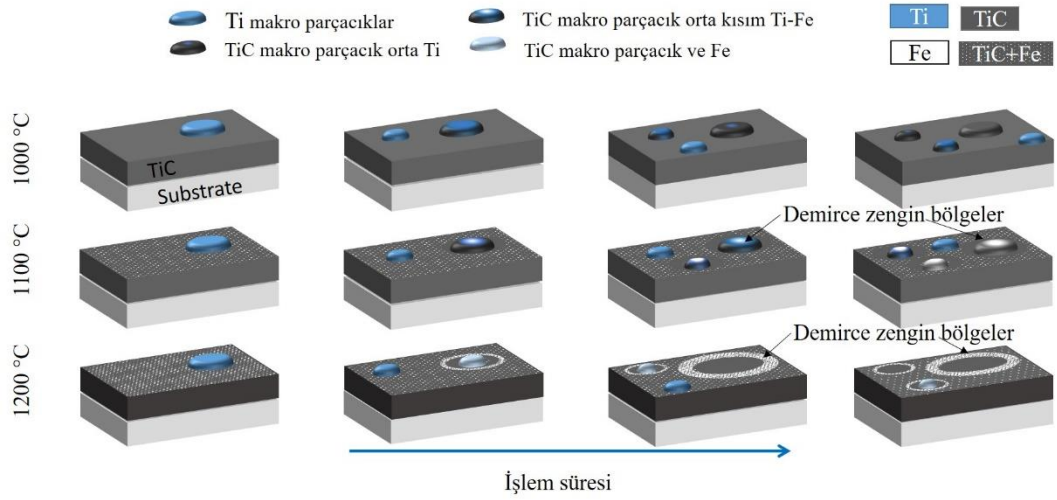


Şekil 5.53 : Düşük sıcaklıkta titanyum kaplanıp daha sonra ısıtılma yapılan numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

Bu bilgi ve bulguların ışığında yüzeyde TiC ve Ti-Fe fazlarının oluşumuna yönelik oluşturulan şematik model Şekil 5.54’de verilmiştir.

Prosesin başlangıcında yüzeye titanyum gelmekte ve altlık sıcaklığı da proses sıcaklığına yükselmektedir. Karbonun hızlıca yüzeye gelen titanyum içerisine yayınması ile TiC fazı adacıklar şeklinde oluşmaya başlar TiC adacıklarının oluşmadığı bölgeler ise karbonca fakirleşirler. Bu karbonca fakir bölgelerdeki demir titanyum içerisine yayınarak Ti-Fe katı çözelti ve intermetaliklerinin oluşmasına yol açar. Yüzeyde TiC ve Ti-Fe bölgelerinden oluşan bir dağılım gözlenmektedir.

Karbon titanyum içerisinde arayer difüzyonu yaparken, demir yer alan difüzyonu yapmaktadır. Bu nedenle de titanyum içerisinde karbonun difüzyon hızı demire göre çok daha yüksektir. Ayrıca oluşum serbest enerjisi daha düşük olduğu için de titanyumun karbona afinitesi daha yüksektir. Bu sayede de sürekli bir TiC tabakası hızlıca oluşurken sürekli Ti-Fe tabakasının oluşması beklenmez. TiC tabakası çelik tabandan karbon ve demir difüzyonu için bir bariyer olarak çalışır. Karbon atomlarının küçük olması ve TiC içerisinde çözünürlüğünün olması sebebiyle TiC tabakası karbonun difüzyonunu yavaşlatırken TiC içerisinde çözünürlüğü olmayan demirin difüzyonunu engellemektedir. TiC tabakasından geçen karbon hem metalik titanyumu hem de daha önceden oluşmuş olan Ti-Fe katı çözeltisi ve intermetaliklerinin içerisindeki titanyumu karbürlemektedir. Titanyumun karbürlenmesi ile katı çözelti veya intermetalik içerisindeki demir üst katmanlara doğru kusulur. Bu şekilde aşağıdan karbürlenme devam ettikçe demir de üst katmanlardaki karbürlenmemiş titanyum içerisine taşınmaya devam eder. Sürekli bir TiC tabakası oluşmasının diğer bir etkisi de süreci kontrol eden mekanizmanın değişmesidir. Bu tabakanın oluşumundan sonra süreci kontrol eden mekanizma karbonun TiC tabakası içerisindeki yayınıdır. Çünkü karbonun yayınma hızı TiC içerisinde, çelik ve titanyuma göre çok daha düşüktür. TiC tabakasının sürekli hale gelmesi ile sanki TiC tabakasının altında karbon sonsuz kaynak gibi davranmakta yani TiC içerisine yayınan karbonun yeri çok hızlı bir şekilde dolmaktadır. Makro parçacık ve diğer kusurlar sebebiyle altlıktan demir difüzyonu devam etse de bu aşamadaki demir difüzyonunun proses başlangıcındaki kadar yüksek olması beklenmez. Zira başlangıçta arada bir TiC tabakası yoktur ve demir atomları doğrudan titanyum atomları ile etkileşime geçebilmektedir.



Şekil 5.54 : Yüzeyde demirce zengin bölgelerin oluşumunun şematik gösterimi.

Süreç ilerlerken titanyum-demir bölgesindeki titanyumun karbürlenmesi sonucu yapı içerisinde kusulan demir de en üst bölgede birikmeye başlar. En üst bölge sürekli bir titanyum kaynağıdır. Ancak karbonun yayılım hızının çok yüksek olması yüzeye gelen titanyumun da hemen karbürlenmesine sebep olur. Yüzeye gelen makro parçacıklar yüzeyde çıkıntı şeklinde bulundukları için daha yoğun ve kalın titanyum adaları oluştururlar. Bu titanyum adalarının karbürlenmesi, makro parçacıkların olmadığı bölgelere göre daha geç olacaktır. Dolayısıyla bu bölgeler demir difüzyonu için karbürlenmemiş titanyum bulunur. Bu adalarda biriken demir, altlıktan karbon difüzyonu ile yeniden kusulacaktır. Süreç devam ederken demir sürekli olarak yukarı doğru itilir ve daha geç karbürlenen bölgelere doğru ilerler. Demir titanyum faz diyagramına bakıldığında titanyum içerisine giren demirin ergime sıcaklığını düşürdüğü görülür. Bu nedenle yüzeydeki makro parçacıklardan ergime kompozisyonuna ulaşanlar yayvan bir şekilde yüzeye yayılırlar. 1200 °C sıcaklıkta hem demirin yayılma hızı daha yüksektir hem de ergime kompozisyonuna ulaşmak için daha az demirin yapıya girmesi gerekir. Bu nedenle 1200 °C’de makro parçacıklar daha kolay ergime kompozisyonuna gelirler. Yüzeye yeni makro parçacık geldiğinde ise bu yüzeye yayılmış olan demir yeniden bu makro parçacıkların içerisine doğru ilerleyecektir. Bu şekilde işlem devam ederken sürekli olarak demir makro parçacıklara toplanır, ergime kompozisyonuna ulaşılması ile yeniden yayılır. Gelen yeni makro parçacıklarla yeniden toplanır. Bu da yüzeyde demirin heterojen bir dağılım göstermesini sağlar. Makro parçacıklar yarım küre şeklindedir bu geometri kenarların daha ince olmasına yol açar. Kenarların daha ince olması daha az miktarda demirin girmesi ile ergime kompozisyonuna ulaşılmasını sağlar. Ayrıca kenarlar

yüzeydeki demirin de makro parçacık içerisine ilk girdiği bölgedir. Bu sayede kenarlar ilk önce katı-sıvı kompozisyonuna ulaşır. Sıvı içerisindeki yayınmanın daha kolay olması sebebiyle de etraflarındaki demiri kendi içlerinde toplayarak kenarlarda demirce zengin bir halka oluşturular. Bu bölgesel ergitme (zone refining) olarak adlandırılan saflaştırma yönteminin de temelidir [44]. Bu halka zamanla makro parçacığın ortasındaki demiri de kendi bünyesine alarak demirce daha da zenginleşir ve yüzeye yeni gelen titanyum yoksa demirce zengin halka olarak varlığını sürdürür.

Kaplama-difüzyon işlemi devam ederken karbür tabakasının kalınlaşma hızı da zamanla düşmektedir. Çünkü karbon atomlarının alması gereken yol kalınlaşan tabaka ile artar. Gelen titanyum akısı sabit kaldığında yüzeyde metalik titanyum birikmeye başlar. Bu aşamada demirin yayımlayabileceği sürekli bir tabaka oluşmuştur. Taban malzemeden karbonun difüzyonu ile TiC tabakası kalınlaşırken yüzeydeki Ti tabakası da kalınlaşmakta ve demir bu yapı içerisinde kolayca yayımlanabilmektedir. Bu aşamada altlık üzerinde TiC tabakası onun üzerinde ise titanyum-demir bileşikler görülmektedir. Yüzeyde metalik titanyumun biriktiği durumda artık demir daha homojen bir dağılım sergiler.

5.7 TiC Katmanının Sertlik ve Kaviteasyon Erozyon Dayanımları

5.7.1 Yüzey ve kesit sertlikleri

Oluşturulan fazların sertlikleri yüzeyden ve kesitten Semilab IND100 nanoindentasyon cihazı ile Berkovich uç kullanılarak 20 mN yük altında ölçülmüştür. Kesit sertliklerinin alınabilmesi için malzemeler bakalit içerisine koyularak parlatıldıktan sonra x ve y yönünde 3 µm adımlarla oluşturulan bir matris ile taranmıştır (Şekil 5.55). 1200 C’de 20 dakika işlem gören numunenin kesitinde sertlik 5 farklı bölgede dağılmaktadır. Birinci bölge altlık bölgesidir burada sertlik değeri 5,68 GPa olarak ölçülmüştür. TiC tabakasının hemen altında kalan bölge EDS analizlerine göre atomik %2 titanyum içermektedir. Bu bölgenin tabana göre daha sert olduğu gözlenmiştir bu bölgenin sertlik değeri ortalama 8,33 N/mm²’dir. TiC tabakasının iki farklı morfolojide olduğu, tane boyutunun altlık malzemeden uzaklaştıkça büyüdüğü ve bu büyümenin karbür içeriği ile ilişkilendirildiği, önceki bölümlerde (Bölüm 5.2.1) anlatılmıştı. Küçük taneli TiC bölgesinin büyük taneli bölgeye göre daha sert olduğu gözlenmiştir. Küçük taneli TiC bölgesinin ortalama sertliği 30,54 GPa olarak ölçülmüştür. Büyük taneli TiC bölgesinin sertliği ise ortalama 24,07 GPa’dır. En üst

katmanda bulunan demir içeren titanyum bölgesinin sertliğinin belirlenmesi için kesitten ve yüzeyden ölçüm yapılmıştır. Yüzeyde iki farklı bölge bulunmaktadır yumuşak fazın sertlik değeri 2,75 GPa olarak ölçülürken sert bölge 5,05 GPa sertlik değerine sahiptir. Yumuşak fazın yüzeye işlemin son adımında gelen titanyum makro parçacıkları olduğu sert fazın ise içerisine demir almış titanyum fazı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.55 : Kesitten alınan sertlik ölçümünün şematik görünümü.

1000 ve 1100 °C’de işlem gören numunelerin sertlikleri üzerlerindeki titanyum (demir) tabakası argon iyonları ile kaldırıldıktan sonra ölçülmüştür. Her iki kaplama içinde TiC tabakasının sertliği 27-28 GPa olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler literatür değerleri ile uyumludur. [16,19,45]

5.7.2 Kaviteasyon erozyonu dayanımı

Kaviteasyon erozyonu sıvı içerisinde ani basınç değişimleri sebebiyle oluşan gaz baloncuklarının sebep olduğu bir hasardır. Sıvı akışının olduğu ortamlarda gözlenebilir [46]. TiC filmlerin kaviteasyon erozyonu ile ilgili literatürde rastladığımız tek çalışma Frees’in 1983 yılında yaptığı çalışmadır [47]. Bu çalışmada farklı çelikler, dökme demir ve sementit karbürlerin üzerine yapılan TiC kaplamaların kaviteasyon erozyonu dayanımını incelemiştir. Bu incelemeler neticesinde en iyi kaviteasyon dayanımın gösteren kaplamanın sementit karbürler üzerine yapılan kaplamalar olduğunu ve dökme demir üzerine yapılan kaplamanın kaviteasyon dayanımının çok düşük olduğunu bulmuşlardır. PVD ile yapılan sert kaplamalarda kaviteasyon hasar oluşumunun makro parçacıklarla ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu makro parçacık bölgeleri film içerisinde safsızlıklar ve hetorejen bölgeler oluşturarak kaviteasyon dayanımını düşürürler[35].

Bu çalışmada üretilen TiC filmler, standart PVD teknikleri ile üretilenlerden farklı olarak difüzyon ile oluşmaktadır. Yüzey sıcaklıklarının yüksek olması da makro parçacıkların yüzeye yayılmasına yol açmaktadır. Hem bu makro parçacıkların davranışının incelenmesi hem de demir varlığının etkisinin araştırılması için kavitasyon deneyleri yapılmıştır.

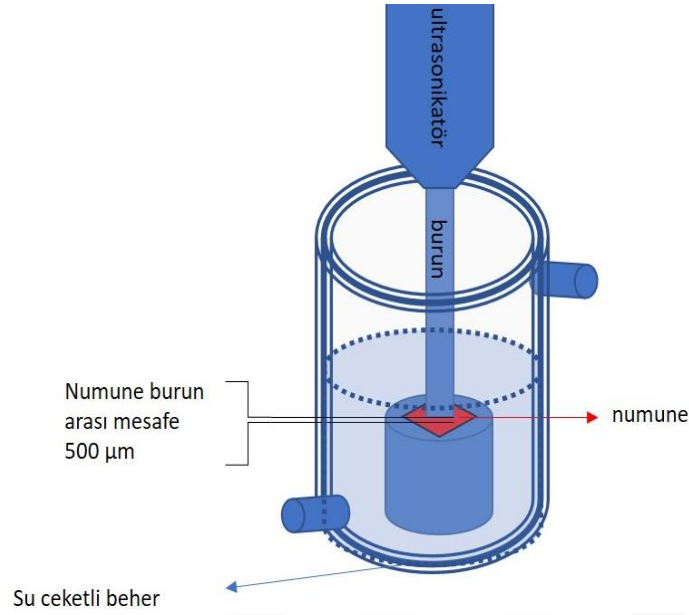
TiC tabakalarının kavitasyon erozyonuna dayanımlarının araştırılması için kompozisyonu bölüm 5.1’de verilen C75 kalite karbon çeliği üzerine üç farklı sıcaklıkta kaplama-difüzyon işlemi yapılmıştır. Her sıcaklıkta yüzeyinde metalik titanyum birikimi olmadan eş kalınlıkta TiC oluşturulabilmesi için 60 A katot akımı kullanılarak 30 dk. süre ile işlem yapılmıştır. TiC katman kalınlıkları $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ’dir.

1000 °C sıcaklıkta işlem gören numune yüzeyinde TiC tabakası demir içermezken 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda işlem gören numune yüzeylerinde özellikle makro parçacık bölgelerinde demirin yoğunlaştığı gözlenmiştir. Demir içeren numunelerden, 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numune yüzeyindeki demir, makro parçacık bölgelerinde yoğunlaşmakla beraber bütün kaplama yüzeyinde görülmektedir. 1200 °C’de işlem gören numunede ise demirin makro parçacık bölgelerinde toplandığı ve yüzeyde demir varlığının son derece sınırlı olduğu gözlenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunede makro parçacıkların olmadığı bölgede demir içeriği atomik %11 civarında iken 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunede makro parçacıkların olmadığı bölgelerde demir içeriği %3’ün altındadır. Sıcaklığın artması ile ara yüzeyin girinti ve çıkıntılarının da arttığı gözlenmiştir.

Demir içeriğinin ve makro parçacıkların kavitasyon erozyonuna olan etkisinin incelenmesi için saf su içerisinde Şekil 5.56’da gösterilen düzenek ile kavitasyon erozyon testleri yapılmıştır.

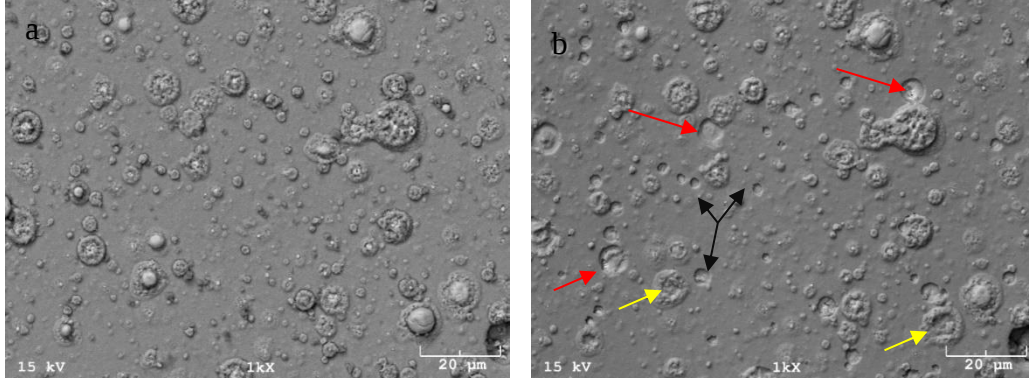
Numune ile başlık arasındaki mesafe $0,5 \pm 0,05 \text{ mm}$ olarak deneyler boyunca sabit tutulmuştur. Bu uzaklık daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen, oluşan baloncukların maksimum kavitasyona sebep olduğu uzaklıktır [35,48].

Kavitasyon hasarının zamana bağlı takip edilebilmesi için işlem öncesi belirli bir bölge seçilmiş, seçilen bölge işaretlenmiş, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 270 dakika süreler boyunca teste tabi tutulan bölgeler her test sonrası aynı bölgeden elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



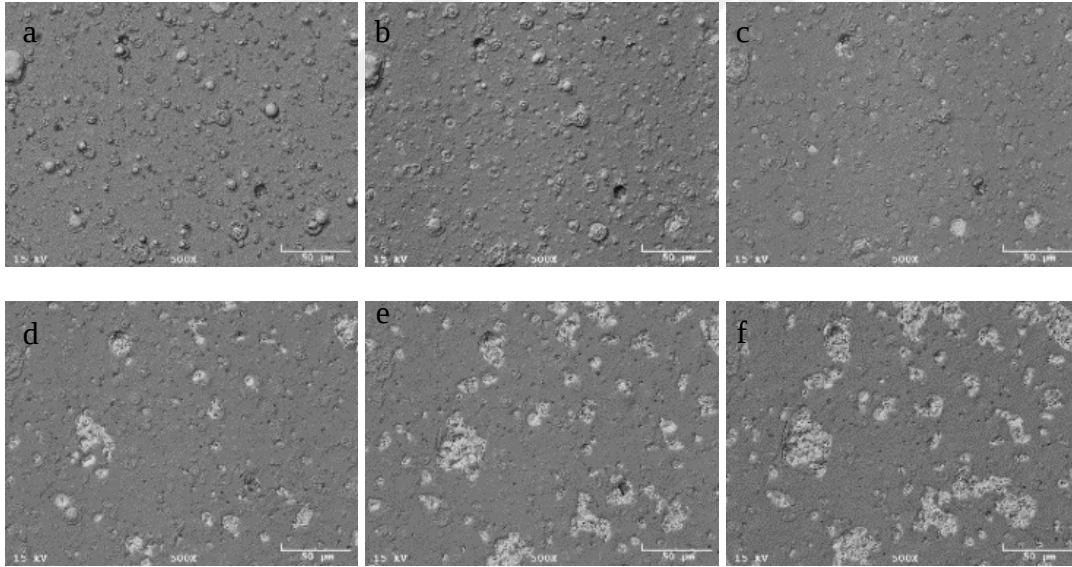
Şekil 5.56 : Ultrasonik kavitasyon test düzeneği.

Kavitasyon hasarları her üç numunede de ilk yarım saatte oluşmaya başlar. 1000° °C sıcaklıkta işlem gören numunede hasarın çoğunlukla işlemin son kademesinde yüzeye geldiği düşünölen henüz karbürlenmemiş makro parçacıklarda başladığı görölmüşür. Şekil 5.57 kavitasyon testi öncesi ve 30 dakikalık test sonrasında yüzeylerden alınan elektron mikroskobu görüntülerini göstermektedir. Bazı makro parçacıkların tamamen dököldüğü (kırmızı ok ile gösterilen bölgeler) bazı makro parçacıkların karbürlenmemiş bölgelerinin dököldüğü (sarı ok ile gösterilen bölgeler) yüzeyde gözlenen küçük küresel makro parçacıkların ise (siyah ok ile gösterilen bölgeler) çoğunluğunun dököldüğü gözlenmiştir. Yüzeyde yayvan şekilde duran makro parçacıkların ise hasara uğramadığı gözlenmiştir. Hasara uğramayan parçacıklar işlemin başlarında yüzeye gelen ve tamamen karbürlenmiş parçacıklardır. Metalik titanyumdan oluşan makro parçacıklar ile tamamen karbürlenmemiş makro parçacıkların metalik titanyum bölgeleri kavitasyona karşı son derece zayıf bölgelerdir. Test süresi arttırıldığında makro parçacık bölgelerinin tamamen dököldüğü ve hasarın bu bölgelerin genişlemesi şeklinde ilerlediğı gözlenmiştir. Şekil 5.58’de yüzeydeki TiC tabakasının zamana bağı kavitasyon hasarı görölmektedir. İlk 30 dakikalık işlem neticesinde yüzeyde bazı makro parçacık bölgelerinin açıldığı ancak hasarın bu dökölen parçacıkların oluşturduğu bölgelerden ilerlemediğı gözlenmiştir. 1 saat işlem gören numune yüzeyinde (Şekil5.58c) ilk 30 dakikada hasara uğramayan yüzeye yayılmış (karbürlenmiş) makro parçacıkların kenarlarından hasarın başladığı görölmektedir.



Şekil 5.57 : 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü. a. Üretim sonrası, b. 30 dakika kavitasyon testi sonrası.

Test süresinin uzamasıyla bu makro parçacıklar tamamen dökülmektedir. Oysa testin hemen başlangıcında dökülen metalik titanyum ihtiva eden makro parçacıklar altta TiC tabakasının üzerine oturmuşlardır. Bu titanyum bölgelerinin dökülmesi ile alttaki TiC tabakasına ulaşılır. Sürecin başlangıcında yüzeye oturan ve tamamen karbürlenen makro parçacıkların dökülmesi ile ise tabana ulaşılmaktadır. Çelik tabana ulaşan hasarlar genişleyerek yüzeye yayılmaktadır.

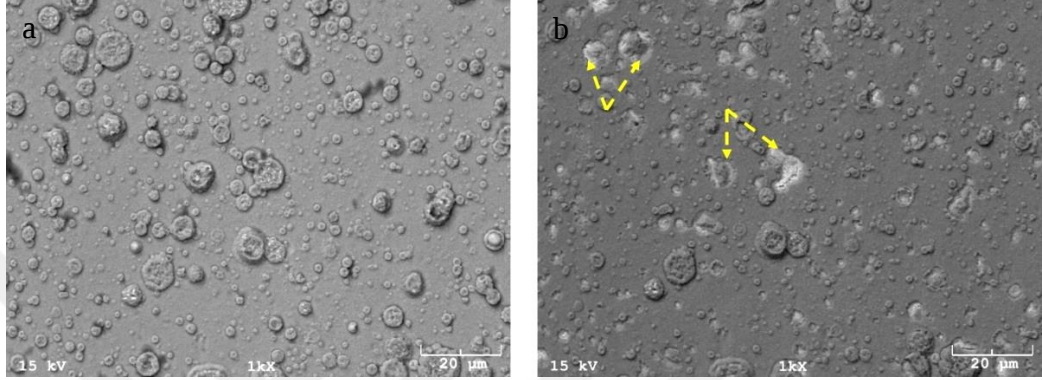


Şekil 5.58 : 1000 °C'de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunede de benzer şekilde ilk yarım saatlik test sonunda hasarın oluşmaya başladığı gözlenir. Bu numunede hasarların başlangıç noktası, çoğunlukla makro parçacıkların civarında gözlenen demirce fakir bölgelerdedir (Şekil 5.59 ok ile gösterilen bölgeler). Bunun yanı sıra yüzeye sonradan geldiği tahmin edilen karbürlenmemiş (küresel) makro parçacıkların da bu ilk aşamada

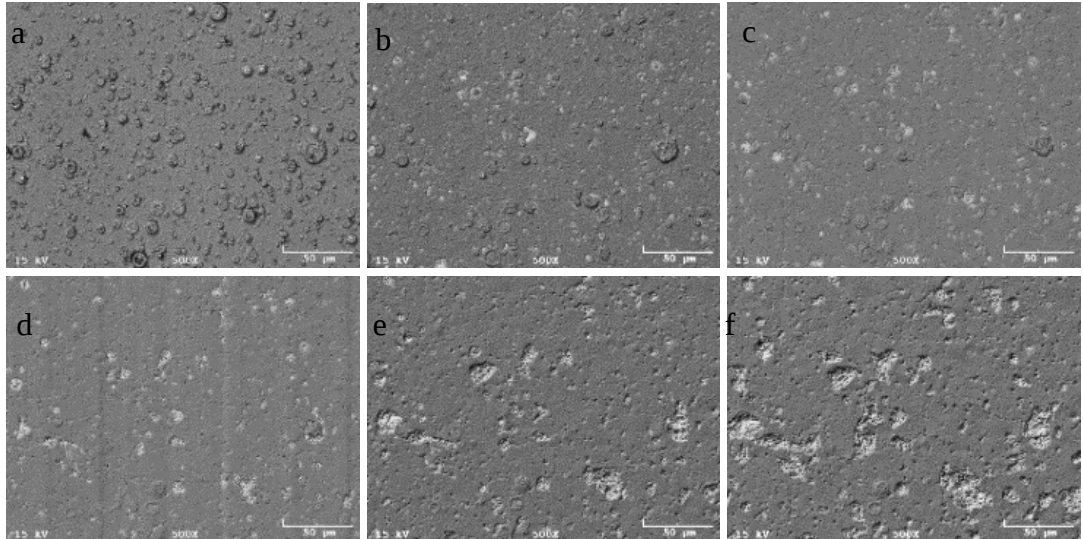
düştüğü gözlenmiştir. Yine kenarlarında hasar oluşan makro parçacıkların tepe bölgeleri de bu ilk aşamada hasara uğrar. 30 dakikalık işlem neticesinde 1000 °C’de üretilen numuneden daha fazla bölgenin açıldığı gözlenmiştir.

Ancak test süresinin uzaması ile hasar bölgelerinin genişlemesi daha yavaştır. Tabana ulaşan bölgelerin sayısı 60 dakika test sonucunda artmıştır ancak tabana ulaşan hasarların demir içermeyen numuneye göre daha da yavaş genişlediği görülür.



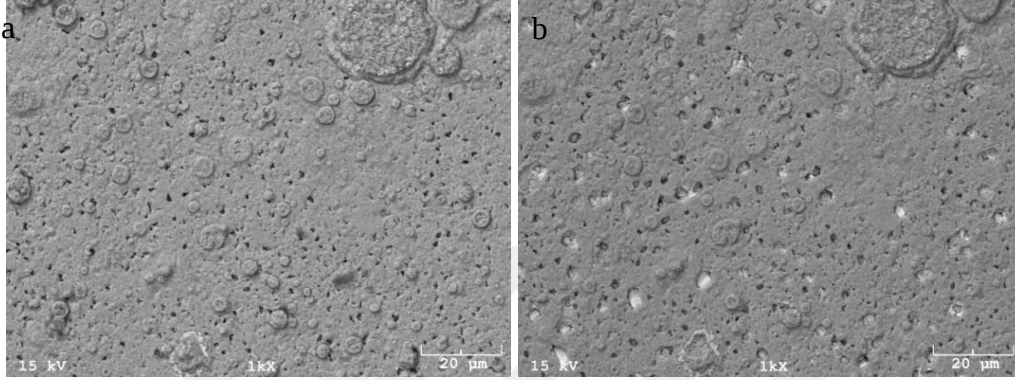
Şekil 5.59 : 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin kavitasyon testi öncesi ve 30 dakikalık test sonrası yüzey görüntüleri.

Test sonucunda hasarlı bölge yoğunluğunun 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numuneye göre daha az olduğu gözlenmiştir. 1000 °C’de işlem gören numunede açılan yüzeyler hızla genişlerken 1100 °C’de üretilen hasar noktalarının zamanla genişlemesinin daha sınırlı olduğu görülmüştür.



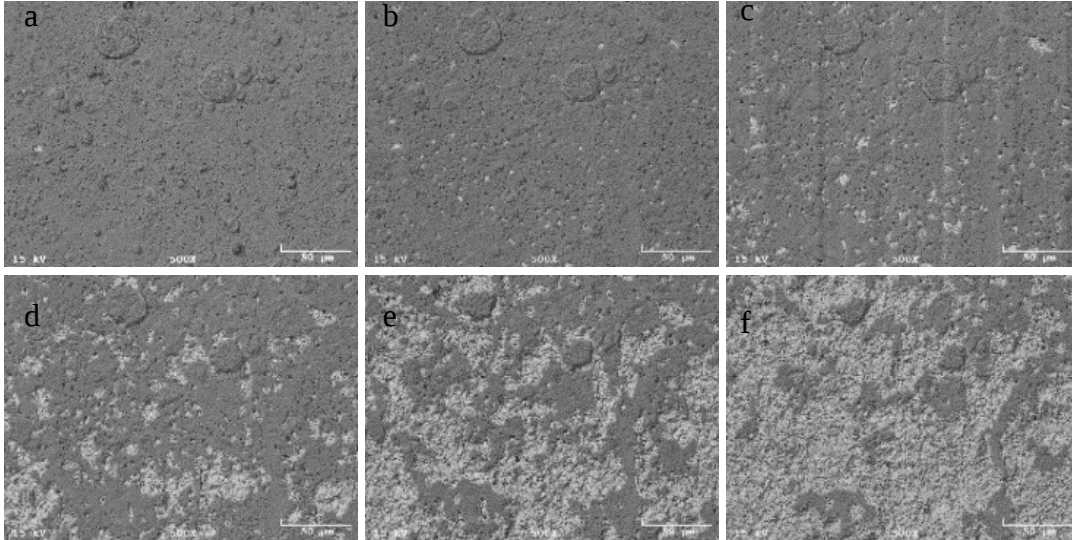
Şekil 5.60 : 1100 °C’de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

1200 °C sıcaklıkta ise hasarın çoğunlukla gözeneklerde başladığı gözlenmiştir. Makro parçacık bölgeleri demirin yoğun olarak bulunduğu ve daha az çökelti boşluğu bulunduran bölgelerdir. Şekil 5.61 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunenin işlem öncesi ve 30 dakikalık kavitasyon testi sonrası 1kX büyütmede geri saçılan elektron mikroskobu görüntülerini göstermektedir. Test öncesi yüzeyde gözlenen gözeneklerin testin hemen başlangıcında hasara uğramaya başladığı görülmüştür.



Şekil 5.61 : 1200 C sıcaklıkta üretilen numunenin işlem öncesi ve 30 dakikalık kavitasyon testi sonrası yüzey görüntüleri.

Test süresinin arttırılması ile bu bölgelerde oluşan hasar genişlemiştir. Demirce zengin bölgeler olan makro parçacık bölgeleri ise en son hasara uğrayan bölgelerdir. 270 dakikalık test sonunda makro parçacık bölgelerinin sağlam kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.62 : 1200 °C'de işlem gören numunelerin kavitasyon erozyonu testi sonucu oluşan yüzeyler. a. Test öncesi, b 30 dk c. 90 dk d. 150 dk e. 210 dk. f. 270 dk test sonrası geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsü.

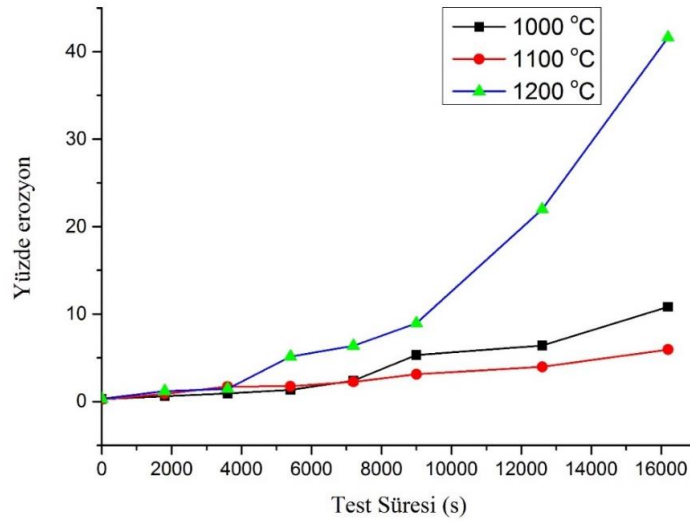
Yapılan kavitasyon erozyonu deneyleri sonucunda; karbürlenmemiş makro parçacıkların testin ilk aşamasında döküldüğü gözlenmiştir. Tamamen karbürlenmiş

ve ergimiş makro parçacıkların ise daha dayanıklı bölgeler oluştururlar. Yapı içerisine giren demir kaviteasyon direncini artırıcı bir özellik gösterir demirin yoğun olarak bulunduğu bölgeler uzun test sürelerine dayanırken demirce fakir bölgelerin çok daha kısa sürede hasara uğradığı gözlenmiştir. İçerisinde demir içermeyen 1000 °C sıcaklıkta işlem gören numunede makro parçacık bölgeleri karbürlenmemiş titanyum içerir. Bu karbürlenmemiş bölgeler kaviteasyon erozyonuna dayanıksızdırlar. Bu nedenle hasarın bu bölgelerden başladığı ve bu açıklıkların zamanla genişlemesi neticesinde hasarın yüzeye yayıldığı görülür. Testin ilerleyen aşamalarında karbürlenmiş makro parçacıkların da hasara uğradığı ve yüzeyden tamamen döküldüğü görülmektedir. Yapılarında demir içeren numunelerde ise demirce zengin bölgelerin kaviteasyon erozyonuna daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunede makro parçacıklar kenarlarında bulunan demiri 10-20 µm mesafeye kadar toplarlar bu bölgeler makro parçacıkların bulunmadığı bölgelere göre daha düşük demir içeriklidirler. Bu nedenle de hasarın bu bölgelerden başladığı gözlenmiştir. Bu bölgelerden başlayan hasar zamanla makro parçacıkların dökülmesi ile sonuçlanır. Görece daha yüksek demir içeren makro parçacıklardan uzak bölgelerde ise hasarın oluşmadığı gözlenmiştir. 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunelerde ise demirin titanyum içerisine yayılma hızı daha fazla olduğu için makro parçacık bölgeleri demirce çok daha zengin haldedirler ve etraflarında daha geniş bir bölgenin demirce fakirleşmesine yol açarlar. 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune yüzeyi incelendiğinde demirin tamamen makro parçacıklar ve bunların ergimesiyle oluşan halkalar etrafında toplandığı gözlenmiştir. Makro parçacıklardan uzak bölgeler ise 1100 °C sıcaklıkta işlem gören numunelere göre çok daha az demir içermektedir. Bu numunede de 1100 °C’de işlem gören numuneye benzer şekilde demirce zengin bölgelerin daha geç kaviteasyon hasarına uğradığı gözlenmiştir. Ancak 1100 °C’de işlem gören numuneden farklı olarak düşük demir konsantrasyonuna sahip bölgeler daha fazladır. Bu nedenle de hasarın çok daha kolay gerçekleştiği görülür. Demirin yoğun olduğu makro parçacık bölgelerinin ise kaviteasyon erozyonuna en son uğrayan bölgeler olduğu görülmektedir.

Farklı sürelerde yapılan kaviteasyon erozyonu sonrası oluşan yüzeyler elektron mikroskobu ile incelenmiş ve geri saçılan elektron görüntüleri üzerinden kaplamanın dökülerek altlığa ulaştığı bölgeler tespit edilmiştir. Bu bölgelerin toplam yüzey alanına oranları 200X büyütmede alınan geri saçılan elektron mikroskobu fotoğrafları

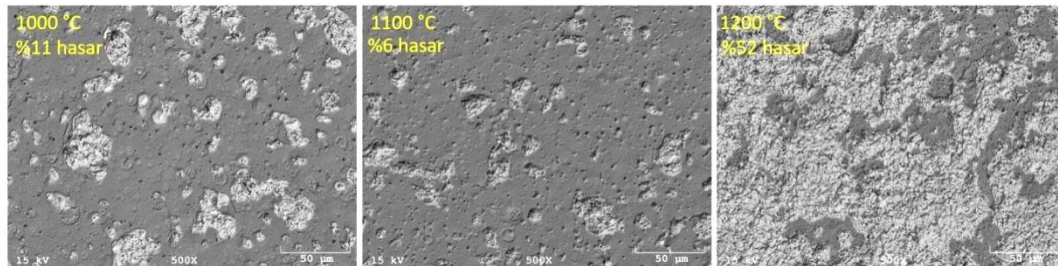
üzerinden ImageJ programı ile hesaplanmıştır. Geri saçılan elektron mikroskobu görüntüsünde atom numarası farklılıkları nedeni ile, çelik altlık açık renk görünürken TiC fazı daha koyu renkte görünmektedir. Koyu (TiC) ve açık (çelik) bölgelerin piksel sayımı ile yaklaşık erozyon bölgesi bulunmuştur. Şekil 5.63 zamana bağlı olarak TiC (Fe) tabakasının dökülmesinin üç farklı sıcaklıkta işlem gören numunelerdeki değişimini göstermektedir.

Grafikten görüleceği üzere ilk 60 dakikalık süre boyunca her üç sıcaklıkta işlem gören numunenin de benzer dayanım gösterdiği görülmektedir. Bu süre zarfında en iyi performans gösteren numune 1000 °C ‘de işlem gören numunedir. Ancak test süresinin artması ile 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numune diğerlerinden ayrılarak daha fazla hasara uğramaya başlamıştır.



Şekil 5.63 : Üç farklı sıcaklıkta işlem gören numunelerde kaviteasyon hasarının zamana bağlı değişimi.

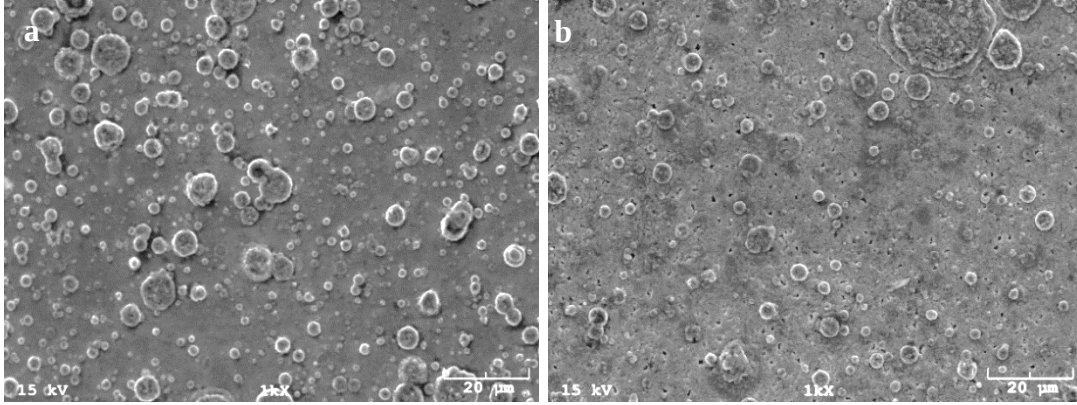
1200 °C sıcaklıkta üretilen numunede numunede toplam test süresi sonunda yüzeyde sadece makro parçacık bölgelerinin sağlam kaldığı diğer kısımların büyük oranda hasara uğradığı gözlenmiştir (Şekil 5.64).



Şekil 5.64 : 270 dk kaviteasyon testi sonrası farklı sıcaklıklarda işlem gören numunelerin yüzey görüntüleri.

Kavitasyon testi neticesinde elde edilen bulgulara göre demirin varlığı kavitasyon hasarının oluşumunda etkin bir role sahiptir. Demirin hiç olmadığı 1000 °C sıcaklıkta üretilen numunede karbürlenmemiş titanyum bölgelerin hemen döküldüğü gözlenmiştir. Bunun ardından da makro parçacık bölgelerinin döküldüğü ve hasarın bu bölgelerin genişlemesi şeklinde ilerlediği gözlenmiştir. Yüzeyinde demir olan numunelerde ise hasarın demir içermeyen bölgelerden başladığı gözlenmektedir. İşlem sonlarında yüzeye geldiği için içine henüz demir alamamış makro parçacıklar yine 1000 °C’de üretilen numunedekine benzer bir davranış göstermiş ve testin başlangıcında dökülmüşlerdir. Buna karşılık içerisine demir alan makro parçacıklar kavitasyona en dayanıklı bölgeleri oluşturmaktadır. 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda işlem gören numunelerde yüzeyde demirin dağılımı homojen değildir. Demir genellikle makro parçacıkların içerisinde yoğunlaşmaktadır ve makro parçacığın etrafında demirce fakir bir bölge oluşmaktadır. Demirsiz bölge diye adlandırdığımız bu bölge makro parçacıktan uzak olan bölgelere göre daha az demir içermektedir. Yüksek sıcaklıklarda işlem gören numunelerde hasarın genellikle bu düşük demir içerikli bölgelerden başladığı ve bu hasarın ilerlemesi ile genişlediği gözlenmiştir. Test süresi uzatıldığında ise yüksek demir içeren bölgelerin kavitasyona çok daha dayanıklı olduğu ve kavitasyon erozyonu testinde en son dökülen bölgelerin bu demir içeriği yüksek bölgeler olduğu gözlenmiştir. İrdelenmesi gereken önemli bir bulgu ise 1100 ve 1200 °C’de işlem gören numunelerin kavitasyon testindeki dramatik farklarıdır. 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunenin başlangıçta diğerleri ile aynı hasar oranına sahipken işlem süresinin artması ile diğerlerinden çok daha fazla hasara uğradığı gözlenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta üretilen numunede hasarın genellikle makro paracık kenarlarındaki demirsiz bölgelerde başladığı görülür oysa 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde hasar başlangıç noktalarının daha homojendir. Her iki numune yüzeyinin işlem öncesi SEM fotoğrafları incelendiğinde 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelerin yüzeyinde gözeneklerin olduğu görülmektedir. Titanyum demir ikili faz diyagramına baktığımızda her ne kadar ötektik nokta 1085 °C sıcaklıkta olsa da sıvı faz oluşma ihtimalinin sıcaklığın artması ile ciddi oranda arttığı görülmektedir. 1100 °C sıcaklıkta sıvı-beta Ti fazının %20 demir içeriği ile oluşabildiği oysa 1200 °C sıcaklığa geldiğimizde atomik %15 demirin katı-sıvı faz bölgesi için yeterli olduğu görülmektedir. Aynı zamanda 1200 °C sıcaklıkta demirin yayınma hızı 1100 °C sıcaklıktakinden daha yüksektir. Bu nedenle de 1200 °C sıcaklıkta sıvı faz oranının ve intermetalik TiFe fazının her zaman daha yüksek olması beklenir. XRD sonuçları da

intermetalik faz miktarının 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde daha yüksek olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.65 : Farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin ikincil elektron görüntüleri a. 1100 ve b.1200 °C.

1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde gözlenen çekilme boşlukları kavitasyon dayanımını düşürmektedir. Ayrıca 1200 °C’de üretilen numunede demir dağılımı çok daha heterojendir. Bu numunede makro parçacıkların uzağında kalan bölgeler neredeyse hiç demir içermezler oysa 1100 °C’de üretilen numunelerde demirsiz olarak adlandırılabilen bölgeler yalnızca makro parçacığın 20 μm civarındaki kenar bölgeleridir. Makro parçacıklardan uzak bölgelerde demir homojen bir dağılım gösterir. 1100 C sıcaklıkta işlem gören numunede bulunan demirin kavitasyon erozyonunu uzun vadede yavaşlattığı görülmüştür. 1200 C sıcaklıkta üretilen numunede demir olmasına rağmen bu demir dağılımının heterojen olması sebebiyle hasar yavaşlatma etkisi gözlenmemektedir. Yüzeyde bulunan gözenekler ise kavitasyon erozyonunun başlaması için uygun kusurlar oluşturmakta ve erozyonun daha hızlı olmasına yol açmaktadır. Bu numunede de demirin yoğun olduğu bölgelerin kavitasyona daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir.

Kavitasyon erozyonu testleri neticesinde; karbürlenmemiş makro parçacıkların kavitasyon erozyonuna dayanıksız olduğu, yapı içerisine giren demirin kavitasyon erozyonunu yavaşlattığı ve içerisinde demir bulunan makro parçacıkların kavitasyona en dayanıklı bölgeler olduğu bulunmuştur.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler ile geçiş metali karbürlerinin kaplanmasında FBB temelli yeni bir yöntem önerilmiştir. Çalışmada elde edilen tüm bulgular, yöntemin refrakter karbür katmanlar oluşturulmasına yönelik ilk çalışma olması nedeni ile orijinaldir.

Uygulanan yöntem; karbürü üretilmek istenilen metalin, yüksek sıcaklıklarda Ka-FBB yöntemi ile yüzeye kaplanması esasına dayanmaktadır. Isıtma için ilave bir düzenek kullanılmamış, ısıtma kaplanacak metale uygulanan AA potansiyelinin pozitif çevriminde katotta üretilen elektronların yüzeye yönlendirilmesi ile sağlanmıştır. Kaplama esnasında yüzey sıcaklığının yüksek tutulması ile çelik içerisinde çözünmüş karbon bu kaplama tabakasına doğru yayılmakta ve istenilen karbür fazının oluşumu sağlanmaktadır.

Üretim sürecinde metalin kaplanma hızı; katot akımı, kaplanacak çelik yüzeyin sıcaklığı ise AA hızlandırma voltajının büyüklüğü ile ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir.

Yapılan ön çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; karbon miktarının çok düşük olduğu çeliklerde demir-titanyum alaşımları ve intermetalikleri kolayca oluşabilmektedir. İntermetalik fazın oluşması ile Ti-Fe arasındaki difüzyonun sınırlandığı görülmüştür.

Karbon içeriği 0,55 ve üzerinde olan çeliklerde yapılan deneyler sonucu bu karbon miktarının TiC oluşumu için yeterli olduğu ve çelik içerisindeki karbon difüzyonunun bir sınırlama getirmediği belirlenmiştir.

Katot akımına bağlı olarak yapılan deney sonuçlarına göre, 30 dakika işlem süresi ve 1200 °C sıcaklıkta, düşük katot akımlarında (60-80 Amper), katot akımının kaplama kalınlığını kontrol eden parametre olduğu, yüksek katot akımları ile çalışıldığında ise (90-110 Amper) kaplama kalınlığının karbon difüzyonu ile kontrol edildiği saptanmıştır.

1200 °C’de 30 dakika işlem süresince, 90 Amper katot akımı kullanılarak ulaşılabilen maksimum TiC katman kalınlığı yaklaşık 5 µm’dir. Titanyum akısının bu değerin üzerine çıkartılması durumunda TiC tabakasının üstünde metalik titanyum katmanı birikmeye başlamaktadır.

Yüzeyinde metalik titanyum birikmeyen numunelerin yüzeylerinde makro parçacıklarla ilintili olduğu gözlenen demirin varlığına rastlanmıştır. Yüzeyinde titanyum biriken koşullarda ulaşıldığında ise demirin tüm metalik katman içerisine yayındığı gözlenmiştir. Metalik titanyum katman içerisine demir girmesi ile alfa-beta yapısına dönüşmektedir.

Kesitlerden elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde kaplama difüzyon bölgesinin yoğun bir yapıda olduğu görülmüştür. Kırık kesit incelemelerinden anlaşıldığı üzere çelik arayüzeyine yakın bölgelerde tane boyutunun daha küçük olduğu ve bu bölgeden uzaklaştıkça tane boyutunun büyüdüğü görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda üç farklı sıcaklık (1000, 1100 ve 1200 °C) ve her bir sıcaklık için dört farklı sürede karbon difüzyonu incelenmiş. İncelemeler neticesinde belirli bir sıcaklık ve sürede ulaşılabilecek azami karbür tabakası kalınlığı çıkartılmıştır. Buna göre 40 dakika işlem süresinde ulaşılabilecek maksimum katman kalınlıkları; 1000 °C için 2,1 µm, 1100 °C için 4,2 µm ve 1200 °C için 7 µm’dir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde oluşan TiC katman kalınlıklarının parabolik hız kanununa uyduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları, Ka-EMİP yöntemi ile oluşturulan TiC filmlerinin büyüme aktivasyon enerjisinin TRD prosesine göre daha düşük olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda yüzeye kaplanan titanyum tabakasının içerisine 1100 ve 1200 °C sıcaklıkta işlem gören numunelerde karbonun yanında demirin de yayınabildiği, 1000 °C sıcaklıkta üretilen numunelerde demir yayınının olmadığı gözlenmiştir.

Demirin difüzyonunun ve yüzeydeki dağılımının daha iyi anlaşılabilmesi için yüzeyde metalik tabakanın birikmediği koşullarda 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda da üretim gerçekleştirilmiştir. Bu numune yüzeyleri incelendiğinde ise 1000 °C sıcaklıkta demir gözlenmezken 1100 °C sıcaklıkta üretilen numune de 1200 °C sıcaklıkta üretilen numunelere benzer şekilde makro parçacıklarla ilişkili bir demir dağılımının olduğu gözlenmiştir. Ancak yüzeyde gözlenen demir miktarı 1200 °C’de üretilen numuneler göre daha düşüktür.

Demir yayınmasının ve yüzeydeki dağılımının daha iyi anlaşılması için kısa süreli deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda prosesin başlangıcında TiC fazının sürekli bir katman şeklinde değil adalar şeklinde oluşmaya başladığı hızla karbon difüzyonu sonucu çelik içerisinde karbonca fakir bölgeler oluştuğu, TiC adalarından kalan yüzeylerde ise demir difüzyonun gerçekleştiği bu adaların arasında kalan bölgelerde karbon miktarının hızla düşmesi nedeniyle de demir yayınmasının bu bölgelerde gerçekleşebildiği saptanmıştır.

İşlem süresinin artması ise sürekli bir TiC katmanının oluşmasına sebep olmaktadır. Çelik içerisinden gelen karbon yüzeydeki metalik titanyum tabakasını karbürlerken bu tabaka içerisinde çözülmüş demirin de karbürlenmemiş titanyum bölgelerine kusulmasına sebep olur. Bu karbürlenmemiş titanyum bölgeleri çoğunlukla yüzeye göre çıkıntı şeklinde olan makro parçacık bölgeleridir. Bu sayede makro parçacıkların yüzeyde demirce zengin bölgeler oluşturduğu görülmüştür.

Yüzeye gelen demirin makro parçacıklarda yoğunlaşmasının yanında yüzeyde halkalar şeklinde de bir dağılımının olduğu görülmektedir. Bu dağılımın daha detaylı anlaşılabilmesi için kaplama-difüzyon işlemi sonrası numunelere ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtma işlemi öncesi ve sonrası aynı bölgeden incelenen numunede makro parçacıkların ergiyerek yüzeye yayıldığı ve etraflarında bir halka oluşturdukları görülmüştür. Makro parçacık kenarları geometrik karakterleri sebebiyle daha hızlı ergime kompozisyonuna ulaşmakta ve bu sayede de hem etraflarındaki hem de makro parçacık içerisindeki demiri hızlıca kendi üzerlerine toplamaktadırlar. Bu demir miktarındaki artış ise ergiyik fazın demir kompozisyonunun artmasına ve yeniden katı faza (TiFe) dönüşmesine sebep olmaktadır.

Kesit ve yüzeylerden nanoindentasyon testi ile sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlere göre küçük taneli TiC yapılarının sertliği 30 GPa'a kadar çıkabilmektedir. Yine yüzeyden yapılan ölçümlerde de 27-28 GPa ile literatüre benzer sertlik değerlerinin olduğu gözlenmiştir.

TiC ve demir içeren TiC katmanlarının kaviteasyon erozyon dayanımının incelenmesi için ultrasonik test düzeneğinde kaviteasyon testleri yapılmıştır. Bu test sonuçlarına göre yapının içerisine giren demir kaviteasyon dayanımını arttırmaktadır. Kaviteasyon testi sırasında oluşan hasarlar demirli bölgelere doğru ilerleyememekte ve 270 dakikalık test süresi sonunda dahi bu bölgelerde herhangi bir hasar görülmemektedir.

Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde Ka-EMİP yöntemi kullanılarak TiC tabakaları üretilmiştir. Ka-EMİP sürecinin parametrelerinin TiC katman üretebilme üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiş ve metal karbür kaplamaların üretimine yönelik yeni bir yöntem olabilme potansiyeli ortaya konulmuştur.

Titanyum karbür katmanların yayınma esaslı bu yöntemle üretebilir olması, geçiş metal karbürlerinin de benzer yöntemle üretilbileceğini ortaya koymuştur.

Önerilen yöntemin diğer alternatiflere göre avantajları yayınmayı kontrol eden sıcaklık ve titanyum akısının ayrı ayrı kontrol edilebilmesi, sistemin vakum altında gerçekleştirilmesi nedeni ile oksidasyon, kirlenme vb. sorunların olmamasıdır. Yöntemin gözlenen dezavantajları ise kaplama parametrelerinin iyi ayarlanamaması sonucu yüzeye metalik titanyum birikmesi ve yöntemi gördüğü yeri kaplayan (line of sight) olması nedeni ile kaplama homojenliğinin karmaşık şekilli parçalarda sağlanamaması olasılığıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Arai, T.** (2013) Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, in *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ASM International, pp. 725–740.
- [2] **Aghaie-Khafri, M., and Fazlalipour, F.** (2008) Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (10), 2465–2470.
- [3] **Fernandes, F. a P., and Heck, S.C.** (2009) Diffusion Treatments. *Heat Treat. Prog.*, (September), 49–52.
- [4] **Sung, J.** (1991) Chemical vapor deposition of layered structures of titanium nitride and titanium carbide.
- [5] **Vetter, J., and Perry, A.** (1993) Advances in cathodic arc technology using electrons extracted from the vacuum arc. *Surf. Coatings Technol.*, 61 (1–3), 305–309.
- [6] **Ürgen, M.K., and Oncel, S.** (2015) Method for controlled production of diffusion based coatings by vacuum cathodic arc systems. EP2829635B1, issued 2015.
- [7] **Turutoğlu, T.** (2013) *Titanyum Yüzeylerin Kadotik Ark alüminyum Plazması ile Alaşımlanması* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Öncel, S.** (2013) *Alüminyum Katodik Ark Plazması ile Ni-Al Termal Bariyer Bağ Katmanlarının Üretilmesi* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Sezgin, N.** (2018) *Katodik Ark Elektron Metal İyon İşlemi ile Ni – Ti Sisteminde Difüzyona Bağlı Faz Oluşumlarının İncelenmesi* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Çelikel, T.** (2020) *Katodik Ark FBB Yöntemi Kullanılarak Çelik Yüzeylerinin Alüminyumlanması* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Leyens, C., and Peters, M.** (2003) *Titanium an Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, WILEY VCH, Cologne, Germany.
- [12] **Ralph, B.** (2008) *Titanium alloys: An atlas of structures and fracture features*, London, CRC Press.
- [13] **Kornilov, I.I.** (1970) *Interaction of Titanium With Elements of the Periodic System*, Pergamon Press Ltd.
- [14] **Murray, J.L.** (1981) The Fe-Ti(Iron-Titanium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2 (1), 320–334.

- [15] **Zhu, H., Dong, K., Wang, H., Huang, J., Li, J., and Xie, Z.** (2013) Reaction mechanisms of the TiC/Fe composite fabricated by exothermic dispersion from Fe-Ti-C element system. *Powder Technol.*, 246, 456–461.
- [16] **Takahashi, T., Sugiyama, K., and Tomita, K.** (1967) The Chemical Vapor Deposition of Titanium Carbide Coatings on Iron. *J. Electrochem. Soc.*, 114 (12), 1230.
- [17] **Girolami, G.S., Jensen, J.A., Pollina, D.M., Allocca, C.M., Kaloyeros, A.E., and Williams, W.S.** (1987) Organometallic route to the chemical vapor deposition of titanium carbide films at exceptionally low temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (5), 1579–1580.
- [18] **Mah, G., Nordin, C.W., and Fuller, J.F.** (1974) Structure and Properties of Sputtered Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings. *J Vac Sci Technol*, 11 (1), 371–373.
- [19] **Wang, H., Zhang, S., Li, Y., and Sun, D.** (2008) Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films*, 516 (16), 5419–5423.
- [20] **Kusano, E., Satoh, A., Kitagawa, M., Nanto, H., and Kinbara, A.** (1999) Titanium carbide film deposition by DC magnetron reactive sputtering using a solid carbon source. *Thin Solid Films*, 343–344 (1–2), 254–256.
- [21] **Guu, Y.Y., Lin, J.F., and Ai, C.-F.** (1997) Correlation between three-body wear and tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings. *Wear*, 208 (1–2), 147–154.
- [22] **Ding, X.Z., Tay, B.K., Tan, H.S., Lau, S.P., Cheung, W.Y., and Wong, S.P.** (2001) Preferential orientation of titanium carbide films deposited by a filtered cathodic vacuum arc technique. *Surf. Coatings Technol.*, 138 (2–3), 301–306.
- [23] **Emamian, A., Corbin, S.F., and Khajepour, A.** (2011) In-Situ Formation of TiC Using Laser Cladding, in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for various Uses*, pp. 33–60.
- [24] **Arai, T.** (2015) *The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance*, Woodhead Publishing Limited.
- [25] **Zhang, J., Li, S., Lu, C., Sun, C., Pu, S., Xue, Q., Lin, Y., and Huang, M.** (2019) Anti-wear titanium carbide coating on low-carbon steel by thermo-reactive diffusion. *Surf. Coatings Technol.*, 364 (October 2018), 265–272.
- [26] **Durmaz, M., and Abakay, E.** (2016) Kinetic Study of Titanium Carbide Coating on AISI D2 Steel by Thermo Reactive Deposition Technique. *Immc2016*, 521–524.
- [27] **Kurt, B., Sinoplu, O., Carboga, C., and Demirel, B.** (2014) The Investigation and Growth Kinetics of TiC Coatings on AISI D3 Steel Produced by Thermo-Reactive Diffusion Technique. *Pract. Metallogr.*, 51 (2), 95–106.

- [28] **Benarioua, Y., Lesage, J., Bemporad, E., and Chicot, D.** (2006) Titanium carbide films obtained by conversion of sputtered titanium on high carbon steel. *Surf. Coatings Technol.*, 200 (18–19), 5447–5454.
- [29] **Konyashin, I.Y.** (1996) Thin TiC_x films chemically vapour deposited onto cemented carbides from the TiCl₄-CCl₄-H₂ mixture. *Thin Solid Films*, 278 (1–2), 37–44.
- [30] **Anders, A.** (2008) *Cathodic Arcs*, Springer New York, New York, NY.
- [31] **Anders, A.** (2014) A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Surf. Coatings Technol.*, 257, 308–325.
- [32] **Vyskočil, J., and Musil, J.** (1992) Cathodic arc evaporation in thin film technology. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 10 (4), 1740–1748.
- [33] **Taghavi Pourian Azar, G., and Ürgen, M.** (2020) Effect of high-voltage pulse bias on the stress and morphology of CA-PVD TiN coatings. *Surf. Eng.*, 36 (1), 13–21.
- [34] **Taghavi Pourian Azar, G., Er, D., and Ürgen, M.** (2018) The role of superimposing pulse bias voltage on DC bias on the macroparticle attachment and structure of TiAlN coatings produced with CA-PVD. *Surf. Coatings Technol.*, 350 (February), 1050–1057.
- [35] **Azar, G.T.P., Yelkarasi, C., and Ürgen, M.** (2017) The role of droplets on the cavitation erosion damage of TiN coatings produced with cathodic arc physical vapor deposition. *Surf. Coatings Technol.*, 322, 211–217.
- [36] **Bilek, M.M.M., and Anders, A.** (1999) Designing advanced filters for macroparticle removal from cathodic arc plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8 (3), 488–493.
- [37] **Chen, B.-Y., Hwang, K.-S., and Ng, K.-L.** (2011) Effect of cooling process on the α phase formation and mechanical properties of sintered Ti–Fe alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (13–14), 4556–4563.
- [38] **Fan, X.S., Yang, Z.G., Zhang, C., Zhang, Y.D., and Che, H.Q.** (2010) Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. *Surf. Coatings Technol.*, 205 (2), 641–646.
- [39] **Zhao, Z., Hui, P., Liu, F., Zhong, L., Zhao, M., Li, B., Yan, F., Lu, Z., Ding, Y., and Xu, Y.** (2020) A key to tune the grain size gradient of the TiC coating on titanium by interstitial carburization: The timing for pressing. *J. Alloys Compd.*, 817 (xxxx).
- [40] **Chen, B.Y., Hwang, K.S., and Ng, K.L.** (2011) Effect of cooling process on the α phase formation and mechanical properties of sintered Ti–Fe alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (13–14), 4556–4563.
- [41] **Kolli, R.P., and Devaraj, A.** (2018) A review of metastable beta titanium alloys. *Metals (Basel)*, 8 (7), 1–41.

- [42] **Bai, H., Zhong, L., Shang, Z., Cui, P., Kang, L., Lv, Z.L., and Xu, Y.** (2020) Microstructure and Fracture Toughness of Compact TiC-Fe Gradient Coating Fabricated on Cast Iron Substrate by Two-Step In Situ Reaction. *Jom*, 72 (6), 2154–2163.
- [43] **Lobo, J.A., and Geiger, G.H.** (1976) Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite. *Metall. Trans. A*, 7 (8), 1359–1364.
- [44] **Zhang, X., Friedrich, S., and Friedrich, B.** (2018) Production of High Purity Metals: A Review on Zone Refining Process. *J. Cryst. Process Technol.*, 08 (01), 33–55.
- [45] **Bai, H., Zhong, L., Shang, Z., Xu, Y., Wu, H., Bai, J., and Ding, Y.** (2019) Microstructure and mechanical properties of TiC-Fe surface gradient coating on a pure titanium substrate prepared in situ. *J. Alloys Compd.*, 771, 406–417.
- [46] **Laguna-Camacho, J.R., Lewis, R., Vite-Torres, M., and Méndez-Méndez, J. V.** (2013) A study of cavitation erosion on engineering materials. *Wear*, 301 (1–2), 467–476.
- [47] **Frees, N.** (1983) Cavitation erosion of titanium carbide coatings on cemented carbides and other substrates. *Wear*, 88 (1), 57–66.
- [48] **Stella, J., Schüller, E., Heßing, C., Hamed, O.A., Pohl, M., and Stöver, D.** (2006) Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings. *Wear*, 260 (9–10), 1020–1027.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

:Erkan KAÇAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik
- **Yükseklisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2009 yılında Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne araştırma görevlisi olarak girdi.
- 2011-2020 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2020 yılından beri de TENMAK Bor Araştırma Enstitüsünde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Kaçar , E.**, Ürgen, M. (2022). TiC production on steel with cathodic arc based - diffusion process, Surface Engineering, 38(2), 150-157, Doi: 10.1080/02670844.2022.2064961
- **Kaçar, E.**,Yelkarası, Ç.,Ürgen, M., (2017). Production Of Hard Titanium Carbide Thick Films On Steel Substrate Via CaPVD Based Novel Approach. International Materials Technologies And Metallurgy Conference 2017, İstanbul, Türkiye.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- K. Sabouni, Y. Öztürk, **E. Kaçar**, H. S. Mutlu, S. Solakoğlu, G. Köse, F. N. Kök, M. K. Kazmanlı, M. K. Ürgen & S. Önder,(2021) Assessment Of Bone Healing Using (Ti,Mg)N Thin Film Coated Plates And Screws: Rabbit Femur Model, Journal Of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 1552-4973, 109, 2, 227-237.
- M. M. Sakka, B. Amır, **E. Kaçar**, K. Elleuch & M. K. Ürgen, (2020), On The Erosive Wear Of Epoxy/Cf Composite In Olive Oil Extraction Process, Journal Of Tribology, 2020, 0742-4787, 1-11.

- T. Çelikel, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2020), Aluminising Of Steel With A Cathodic Arc Plasma Based Method, Transactions Of The Institute Of Metal Finishing, 0020-2967, 97, 3, 140-145.
- N. Horandghadım, J. Khalilallafi, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2019) Biomechanical Compatibility And Electrochemical Stability Of Ha/Ta₂O₅ Nanocomposite Coating Produced By Electrophoretic Deposition On Superelastic Niti Alloy, Journal Of Alloys And Compounds, 0925-8388, 799, 193-204.
- N. Sezgin, **E. Kaçar**, M. K. Kazmanlı & M. K. Ürgen, (2018) Surface Alloying Of Titanium With Nickel By Using Cathodic Arc Based Plasma Treatment, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1301-4048, 22, 5, 1181-1189.
- A. Bahri, **E. Kaçar**, Ş. S. Akkaya, K. Elleuch & M. K. Ürgen, (2016) Wear Protection Potential Of Tin Coatings For 304 Stainless Steels Used In Rotating Parts During Olive Oil Extraction, Surface And Coatings Technology, 02578972, 304, 560-566.
- D. Er, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2019), Determination Of Corrosion Initiation Sites On Tin Coated Steels And Their Propagation With Ferroxyl Test And Ac Impedance Measurements, Sözlü Sunum, Electrochemistry Conference -2019.
- M. K. Ürgen, **E. Kaçar** & B. Eroğlu, (2019), Corrosion And Corrosion Protection Properties Of A Binary Al-Fe Alloys Produced With A Cathodic Arc Pvd Based Method, Sözlü Sunum, Past, Present And Future Of Corrosion And Light Metal Surface Science.
- N. Sezgin, **E. Kaçar**, M. K. Kazmanlı & M. K. Ürgen, (2018), Investigation Of The Formation Of Ni-Ti Intermetallic Layers Produced By Cathodic Arc Electron-Metal Ion Treatment, Sözlü Sunum, 45th Icmctf 2018
- **E. Kaçar**, Ç. Yelkarası, S. İ. Timur & M. K. Ürgen, (2018), Structural And Tribological Properties Of Mixed Iron-Titanium Borides Produced With Cathodic Arc Assisted Alloying And Electrochemical Boriding, Sözlü Sunum, 45th Icmctf 2018.
- M. K. Ürgen, T. P. A. Golnaz, **E. Kaçar** & S. Akkaya, (2017), A Powerful Tool: Changing The Mode And Magnitude Of Bias Voltage In Cathodic Arc Systems For Tuning The Properties Of Hard Coatings And Surface Alloying, Davetli Konuşmacı, Hymap 2017, The 4th International Symposium On Hybrid Materials And Processing.
- **E. Kaçar**, T. İpeksac, Ç. Yelkarası & M. K. Ürgen, (2017), Utilization Of Cathodic Arc Aluminum Plasma For The Production Of Iron Rich Aluminides On Carbon Steels, Poster Sunumu, Hymap 2017, The 4th International Symposium On Hybrid Materials And Processing.
- **E. Kaçar**, Ç. Yelkarası & M. K. Ürgen, (2017), Production Of Hard Titanium Carbide Thick Films On Steel Substrate Via Capvd Based Novel Approach, Sözlü Sunum, International Materials Technologies And Metallurgy Conference 2017.
- **E. Kaçar**, T. İpeksac & M. K. Ürgen, (2017), Microstructure, Hardness And Morphological Investigation Of Iron Aluminides Produced By A Ca-Pvd Based Diffusion Process, Sözlü Sunum, 8. International Advance Technologies Symposium.

- G. T. P. Azar, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2016), The Effect Of Using Pulse Bias Voltage On The Stress Level And Hardness Of Tin Coatings Produced Via Cathodic Arc Method, Poster Sunumu, Stress'16 Stress Evolution In Thin Film And Coatings: From Fundamental Understanding To Control.
- T. İpeksaç, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2016), Aluminizing Of Steel Surfaces At High Temperatures By Using Cathodic Arc Pvd, Poster Sunumu, 18. International Metallurgy And Materials Congress.
- B. Avcı, **E. Kaçar** & M. K. Ürgen, (2016), Calvanic Corrosion Investigations Of Tin Steel And Tin Stainless Steel Couples, Sözlü Sunum, Eurocorr 2016,
- **E. Kaçar**, M. K. Ürgen & S. Öncel, (2014), Production Of Nbti Alloys With Cathodic Arc Pvd Using Ac Bias Voltage, Poster Sunumu, 2nd International Surface Treatment Symposium.

