

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİYLE

ÇELİK YÜZEYLERİN

KROM KARBÜR KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zerrin ÖKTEM

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Levon ÇAPAN

HAZİRAN 1994

ÖNSÖZ

Çelik malzemeler, genellikle çeşitli ısı işlemleriyle kullanıma hazır hale getirilmektedir. Sertleştirme, bu ısı işlemlere bir örnektir. Ancak, sertleştirme sonrası elde edilen sertlik değerleri zaman zaman yeterli olmamaktadır. Klasik yüzeysel ısı işlemleri kullanarak malzemelerin yüzey sertlikleri arttırılabilmektedir. Sementasyon, nitrasyon, fosfat kaplama ve borlama bu işlemlerden en çok uygulananlardır. Difüzyon kontrollü olan bu işlemlerden sonra malzeme yüzeyleri sertleşirken iç bölgeler yumuşak kalır ve böylece kırılmaya karşı tokluk artar.

Klasik yüzey sertleştirme ısı işlemlerinin yanısıra günümüzde CVD (Chemical Vapour Deposition) ve PVD (Physical Vapour Deposition) olarak adlandırılan yöntemlerle çelik yüzeylerinin sertlikleri 2-4 kat arttırılmakta ve malzeme aşınmaya karşı dirençli hale getirilebilmektedir. Bu yöntemlerin yatırım maliyetlerinin çok yüksek olması, elde edilen sert tabakalar ile çelik malzeme arasında sağlıklı adezyon (yapışma) olmaması, büyük ve şekilli parçaların kaplanmasında zorluklarla karşılaşılması, bir takım sınırlamalar getirmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda TRD/TD (Thermo-Reactive Diffusion/Toyota Diffusion Process) prosesi olarak adlandırılan bir yöntemle çelik yüzeyleri sert, korozyona dayanıklı seramik esaslı karbür tabakaları ile kaplanabilmektedir. TRD/TD prosesinin diğer metodlara göre üstünlüğü, yüzey tabakasının çok sert (1700-3800 HV), buna karşılık sürtünme katsayısının çok düşük olması ve yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı direnç göstermesidir.

Bu çalışmada beni destekleyen ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr. Levon ÇAPAN'a, gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarda yardımcı olan Sayın Met.Yük.Müh. Hasan ÇEP, Sayın Dr. Sakin ZEYTİN ve ayrıca TÜBİTAK-MAM çalışanlarından Sayın Orhan BULUT'a teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ / ABSTRACT	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	VII
I. GİRİŞ	1
1.1. Borürlerin, Karbürlerin ve Nitrürlerin Spesifik Özellikleri	2
1.2. Karbürleme Yöntemleri	3
1.2.1. Katı Ortamda Karbürleme	3
1.2.2. Akışkan Yatakta Karbürleme	6
1.2.3. Gaz Fazından Çökeltme İle Karbürleme	6
1.2.3.1. CVD (Kimyasal Buhar Fazından Çökeltme) Yöntemi	7
1.2.3.2. PVD (Fiziksel Buhar Fazından Kaplama) Yöntemi	7
1.2.3.3. CVD ile PVD'nin Karşılaştırılması	7
1.2.4. Sıvı Ortamda Karbürleme	8
1.2.4.1. Ergimiş Boraks Banyosunda Karbürleme (TRD/TD Prosesi)	9
1.2.4.2. Karbür Tabakasının Oluşumu	10
1.2.4.3. Karbür Tabakasının Büyümesi	12
1.2.4.4. Karbürlenmiş Yüzeylerin Genel Özellikleri	15
1.2.4.5. TD İşleminin Endüstriyel Uygulamaları	18
1.2.4.6. TD Prosesinin Üstünlükleri	19

II. MATERYAL VE METOD	20
2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	20
2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler	21
2.3. Deneylerin Yapılışı	22
2.3.1. Sertleştirme	22
2.3.2. Karbür Kaplama Deneyleri	22
2.4. Deney Sonuçları	22
2.4.1. Metalografik Çalışmalar	22
2.4.2. Sertlik Ölçümü	23
2.4.3. X-Işınları Analizi	23
2.4.4. Elektron Mikroskobu Çalışması	23
III. BULGULAR	24
3.1. Katkı Maddelerinin Banyo Ortamına Etkisi	24
3.2. Mikroyapı	25
3.3. X-Işınları	30
3.4. Sertlik	30
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	36
V. ÖZET	40
SUMMARY	41
VI. KAYNAKLAR	42
VII. ÖZGEÇMİŞ	46

ÖZ

**TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİYLE ÇELİK YÜZEYLERİNİN
KROM KARBÜR KAPLANMASI**

Bu çalışmada, karbürleme yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmiş ve ergimiş boraks banyosunda karbürleme çalışmaları (TRD/TD prosesi) açıklanmıştır. Deneysel çalışmalarda farklı bileşimlerdeki çeliklerin karbür kaplama özellikleri incelenmiştir. TRD prosesi uygulanarak krom karbür kaplanan malzemelerin özellikleri ile ilgili veriler Materyal ve Metod bölümünde açıklanmış; son bölümde ise deneysel çalışmalar tartışılarak elde edilen genel sonuçlar verilmiştir.

ABSTRACT

**CHROMIUM CARBIDE COATING ON STEEL SURFACES BY
THERMOREACTIVE DIFFUSION PROCESS**

In this study, a general information concerning carburization methods is given, and carburization in molten borax bath (TRD/TD processes) is explained. The data on the properties of material coated with chromium carbide by TRD process is explained in the chapter the experimental work is discussed and the general results obtained are given.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kaplama malzeme seçiminde önemli kriterler	2
Şekil 1.2. Şematik olarak metalik sert malzemelerin özellik ve davranışları	3
Şekil 1.3. TRD prosesinin tipik çevirimi	9
Şekil 1.4. Farklı işlemlerle elde edilen sertlik değerlerinin karşılaştırılması	10
Şekil 1.5. Boraks banyosuna ilave edilen malzemelerin oluşum serbest enerjileri ile yüksek karbonlu çelik yüzeyinde oluşturulan tabaka arasındaki ilişki	11
Şekil 1.6. Çelik yüzeyinde oluşan karbür tabakasının büyüme modeli	12
Şekil 1.7. % 20 Fe-V içeren boraks banyosunda oluşturulan karbür tabakalarının, değişik çeliklerde büyüme hızı	13
Şekil 1.8. Değişik çeliklerde oluşturulan VC tabakasının Arrhenius grafiği	15
Şekil 1.9. Farklı kaplamalarla ve TRD/TD yöntemiyle karbür kaplanmış çeliklerde aşınma miktarlarının karşılaştırılması	17
Şekil 1.10. Farklı kaplamalarla ve TRD/TD yöntemiyle karbür kaplanmış çeliklerde sürtünme katsayılarının değişimi	17
Şekil 3.1. TD prosesi uygulanmış AISI M2 yüksek hız takım çeliğinin mikroyapıları	25
Şekil 3.2. TD prosesi uygulanmış AISI D3 soğuk iş takım çeliğinin mikroyapıları	26
Şekil 3.3. 3 saat TD prosesi uygulanmış yüksek karbonlu az alaşımlı hadde merdanesi çeliğine ait mikroyapı	27
Şekil 3.4. M2 yüksek hız takım çeliğinde tabaka/alt metal arayüzeylerine ait elektron mikrografları	29
Şekil 3.5. ÇD numunesine ait X-ışını difraksiyonu	31

Şekil 3.6. M2 yüksek hız takım çeliğinde sertliğin yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 1 saat	32
Şekil 3.7. M2 yüksek hız takım çeliğinde yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 5 saat	33
Şekil 3.8. D3 soğuk iş takım çeliğinde sertliğin yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi 5 saat	34
Şekil 3.9. ÇD yüksek karbonlu az alaşımlı çeliğinde sertliğin yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi 3 saat	35



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. IV., V. ve VI. grup element karbürlerinin bazı özellikleri	4
Tablo 1.2. Katı ortamda oluşturulan karbürlerin cinsi ve oluşum sıcaklıkları	5
Tablo 1.3. CVD ile oluşturulan karbürlerin cinsi ve oluşum sıcaklıkları	8
Tablo 1.4. Değişik malzeme ve karbür kaplı çeliklerin oda sıcaklığında asit ve bazlara karşı dayanımları. İşlem süresi 50 saat.	16
Tablo 1.5. CVD, PVD ve TRD/TD proseslerinin dövme takımlarına uygulama açısından değişkenleri	18
Tablo 2.1. Kullanılan çelik malzemelerin kimyasal bileşimleri	20
Tablo 2.2. Metalografik çalışmada kullanılan reaktifler	23
Tablo 3.1. Banyo bileşenlerinin uygulama şartlarına etkisi	24
Tablo 3.2. 950° C'de farklı sürelerde TD işlemi uygulanmış numunelerde karbür tabakası kalınlıkları	30

I. GİRİŞ

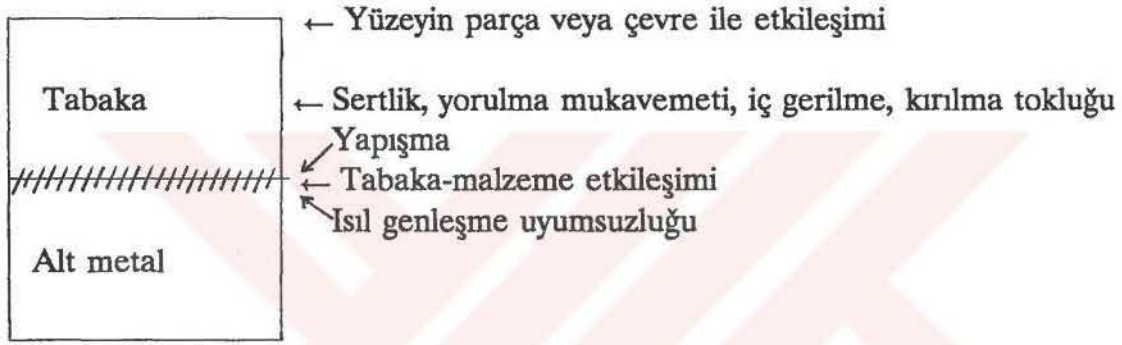
Genellikle çelik malzemeler, mekanik etkileşimler sonucu aşınma, kimyasal reaksiyonlar sonucu korozyon türü hasarlarla servis dışı kalarak, ülke ekonomilerinde büyük kayıplara yol açmaktadırlar. Aşınma ve korozyonun neden olduğu hasarın, ülke ekonomilerine bu denli yük getirmesi, bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve daha dayanıklı malzemeler arayışına itmiştir. Bu amaçla endüstride yoğun olarak kullanılan çelik malzemeler üzerine, difüzyonla ve/veya kimyasal ve fiziksel çöktme ile kaplama teknikleri geliştirilerek 2-10 μm kalınlığında sert tabakalar elde edilmiştir. Seramik karakterli olan bu tabakalar, aşınmaya, korozyona ve yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı oldukça dirençlidir. Bundan dolayı, sert yüzey kaplama yöntemleri, hem bilimsel ve hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır.

Son yıllarda endüstride çelik yüzeylerini sert tabakalarla kaplayarak ömürlerinin artırılması için önemli çalışmalar yapılmaktadır. 1960-1970 yılları itibariyle gaz fazından çöktme teknikleri ile karbür ve nitrür bileşikleri elde edilerek malzeme ömürleri oldukça arttırılmıştır. CVD ve PVD olarak adlandırılan bu sistemler, kesme kalıbı ile bıçaklarında, broşlarda, döküm ve ekstrüzyon kalıplarında ve diğer makina parçalarında başarı ile uygulanmıştır.

1970'li yıllarda, Japonya'da geliştirilen ve kısaca TRD ya da TD diye adlandırılan bir yöntemle takım çeliklerinin ömürleri 2-20 kat arttırılmıştır. Bu yöntemle üretilen parçalar Japonya, Avustralya ve Almanya'da dövme, çekme, kesme, ekstrüzyon, plastik, kauçuk ve alüminyum döküm kalıplarında, broşlarda, matkap uçlarında, kesme takımlarında, otomotiv ve makine endüstrisinde aşınmaya karşı başarı ile kullanılmıştır.

1.1. Borürlerin, Karbürlerin ve Nitrürlerin Spesifik Özellikleri

Sert kaplamalarla malzemelerin korunması, parça performansının artırılmasında en önemli ve geçerli yollardan biridir. Pekçok sert malzeme mevcut olduğu için, belirli ihtiyaçların karşılanması amacıyla en uygun kaplama malzemesinin seçiminde bir takım kriterlere gerek vardır. Şekil 1.1’de malzeme-kaplama kombinasyonu için bazı önemli kriterler verilmiştir. Burada her biri farklı özellikler gerektiren 3 değişik bölge göze çarpar. Birinci bölge alt metal ara yüzeyi, ikinci bölge kaplama malzemesi, üçüncü bölge ise kaplama yüzeyidir.



Şekil 1.1. Kaplama-malzeme seçiminde önemli kriterler.

Geçiş metallerin borürleri, karbürleri ve nitrürleri metalik sert malzemelerdir. Bu grupların kaplama malzemesi olabileceklere kıyasla belirgin farklılıkları Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Kolonlar halinde verilenleri özetlemek gerekirse, borürler ve karbürler, nitrürlerden daha sert ve daha az kırılındırlar; bunlar daha yüksek ergime sıcaklıklarına fakat daha düşük stabiliteye (kararlılık) sahiptirler. Kaplama ve alt malzemelerin ısıl genleşme katsayılarının ayarlanması, yüksek çalışma sıcaklıklarında önemlidir.

Yüksek
↓
Düşük

Sertlik	Kırılgenlık	Ergime Noktası	Stabilite $-\Delta G$	Termal Genleşme Katsayısı	Alt Metale Yapışma
b	n	c	n	n	b
c	c	b	c	c	c
n	b	n	b	b	n

Şekil 1.2. Şematik olarak metalik sert malzemelerin özellik ve davranışları (1).
b: Borür, c: Karbür, n: Nitrür

Çeliklerdeki alaşım elementleri, grafit yapıcı alaşım elementleri (Si, Ni, Cu gibi) ve karbür yapıcı alaşım elementleri (Fe, Mn, Mo, W, V, Ti gibi) olarak iki grupta incelenebilir. Cr, Mo, W, Ti gibi karbür yapıcı elementler 1000°C 'nin üzerinde ostenit içerisinde çözünürler. Tablo 1.1'de IV., V. ve VI. grup element karbürlerinin bazı özellikleri verilmiştir.

1.2. Karbürleme Yöntemleri

Karbürleme, katı, gaz veya sıvı bir ortamda karbür yapıcı elementlerin çeliğe yayınmasına dayanan bir termokimyasal işlemdir (2).

1.2.1. Katı Ortamda Karbürleme

Bu yöntemle genellikle Cr, Nb, V, Ta, Ti gibi elementlerin karbürleri çelik yüzeyine kaplanır. Bu, yüzeyi karbürlenecek malzemenin toz halindeki karbür verici ortam içerisinde $950-1100^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda 10-30 saat tutulmasıyla gerçekleşir. Kutu sementasyonuna benzeyen bu metot soygaz atmosferinde veya sıkı kapatılmış kutularda normal atmosferde yapılabilir (3,4).

Tablo 1.1. IV., V. ve VI. grup element karbürlerinin bazı özellikleri (1,5,6-9).

KARBÜRLER									
	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	WC
Kristal Sistemi	Kübik YMK	Kübik YMK	Kübik YMK	Kübik YMK	Kübik YMK	Kübik YMK	Orto-rombik	Hegza-gonal	Hegza-gonal
Kafes Parametre-leri	4.330	4.695	4.646	4.182	4.466	4.456	a: 5.53 b: 2.82 c:11.48	a:3.002 c:4.724	a:2.906 c:2.837
Ergime Noktası °C	3150	3540	3890	2830	3500	3880	1915	2687	2600
Yoğunluk gr/cm ³	4.95	6.57	12.6	5.83	7.71	14.3	6.7	9.2	15.8
Mikro Sertlik (Vickers) kgf/mm ²	3200	2600	2900	2800	2400	1800	1650	1500	1800
Uzama Katsayısı (1200°C) a.10 ⁻⁶ /°C	7.74	6.73	6.59	7.2	6.5	6.29	11.7	7.8	5.2
Isıl İletkenlik cal/cm.°C	0.086	0.049	0.015	0.058	0.034	0.053	0.045	0.016	0.07

Karbürleme ortamının bileşenleri, karbon içeren bir bileşiğin yanısıra karbür yapıcı element, aktivatör ve dolgu malzemesinden ibarettir. Karbür yapıcı elementler, Cr, Mo, W, Nb, Zr, Ta, Ti, V ve Si'dur. Tablo 1.2'de katı ortamda oluşturulan karbürlerin cinsi ve diğer verileri gösterilmiştir.

Aktivatörler (NH₄Cl, NH₄F, NH₄Br, NH₄I) parçalandığında ve karbür yapıcı elementlerle reaksiyona girdiğinde aktif bir gaz ortamı meydana getirmektedir. Dolgu maddesi olarak kullanılan malzemeler Al, Mg ve Si oksitler, kaolen ve refrakter killerdir. Bunların görevi, karbür yapıcı element parçacıklarının topaklaşmasını ve malzeme yüzeyine yapışmasını önlemektir.

Tablo 1.2. Katı ortamda oluşturulan karbürlerin cinsi ve oluşum sıcaklıkları.

Bileşenler	Sıcaklık °C	Zaman saat	Karbür Cinsi	Tabakanın kalınlığı µm	Referans
% 65 Cr tozu + % 1 Difenil + % 0.5 NH ₄ Cl + % 33.5 Al ₂ O ₃	1080	8	Cr- Karbür	23	4
% 1.2 Cr tozu + % 2.4 Ni tozu + Kalamı Al ₂ O ₃	1050	30	Cr- Karbür	-	10
% 70 Ti tozu + % 2.5 Anterans + % 5 NH ₄ F + % 22.5 SiO ₂	1050	6	Ti- Karbür	22.3	4
% 40 Si tozu + % 0.7 Naftalin + % 1.5 NH ₄ Br + % 57.8 Mg ₂ O ₃	1100	4	Si- Karbür	-	4
% 65 V tozu + % 1 Pirene + % 0.5 NH ₄ I + % 33.5 Al ₂ O ₃	1060	6	V- Karbür	24.2	4
% 1-40 Cr tozu + % 0.1-10 NH ₄ Cl + Kalamı Al ₂ O ₃	800- 1000	2	Cr- Karbür	5 - 10	11
% 90 Fe-Cr (%65 Cr) + % 10 KBF ₄	900- 1050	2-15	Cr- Karbür	18	12
% 60-98 Fe-Mn (% 76 Mn) + Kalamı KBF ₄	700-900	4	(Fe- Mn) ₃ C	4 - 6	12
% 85-99.5 Fe-Ti (%42 Ti) + Kalamı KBF ₄	1500	8	Ti- Karbür	20 - 300	13

1.2.2. Akışkan Yatakta Karbürleme

Akışkan yatak sisteminde, kapalı bir ortam içine yerleştirilen, boyutları 100-200 μm arasında değişen seramik tozları ve tabandan beslenen hava+inert gaz ile akışkan ortam sağlanmaktadır. Ortama ilave edilen karbür yapıcı tozlar 900° C-1200° C sıcaklık aralıklarında çelik yüzeyindeki karbonla birleşerek karbür tabakası oluşturmaktadırlar. Tabaka kalınlığı ortam bileşenlerin yanısıra zaman ve sıcaklığa bağlıdır. Akışkan yatak sisteminde işlem sıcaklığı kullanılan çelik malzemesinin sertleşme sıcaklığına yakın seçilmektedir. Tabaka kalınlığı zamana bağlı olarak (30 dakika-10 saat) 5-30 μm arasında elde edilebilmektedir.

Akışkan yatak sisteminde, toz partiküllerinin oluşturduğu işlem ortamı tamamen katı halde olduğu için çelik yüzeylerine yapışma ve tutunma ihtimalleri yoktur. Bu yüzden temizleme işlemlerine gerek kalmamaktadır. Akışkan ortam nedeniyle sıcaklık değişimleri ve ortam bileşenleri homojen bir dağılım göstermektedir. Sıcaklığın ve karbür yapıcı elementlerin homojen olması nedeniyle, elde edilecek kaplama kalınlığı da homojen olmaktadır.

Akışkan yatak sisteminin avantajları şunlardır:

- Sistem yüksek ısı transferi özelliğine sahiptir.
- Yüksek ısı transferi nedeniyle yayınma kontrollü yüzey işlemleri daha kısa sürede gerçekleşmektedir.
- Oksidasyon gibi yüzey problemlerine neden olmaz.
- İşletme maliyetleri oldukça düşüktür.
- Sistem sağlık açısından ergonomiktir.

1.2.3. Gaz Fazından Çökeltme İle Karbürleme

Vakum teknolojisindeki gelişmelerle birlikte, gaz fazından çökeltme tekniklerinde de ilerlemeler olmuştur. Bu yeniliklere örnek olarak CVD ve PVD tekniklerini gösterebiliriz.

1.2.3.1. CVD (Kimyasal Buhar Fazından Çökeltme) Yöntemi

Kimyasal buhar çökeltme yöntemi, kaplama elde etmeden çok önce nikel (Mond Yöntemi) ve titanyum (Von Arkel ve Kroll Yöntemleri) metal üretiminde başarı ile kullanılmıştır. Ayrıca kalın W ve W-Re alaşımları da bu yöntemle elde edilmiştir. Yöntemin metal üretiminden, kaplama üretimine uyarlanması ise yepyeni olanaklar yaratmıştır. Bu şekilde üretilen kaplamaların gelişmiş aşınma, erozyon, korozyon, ısıl şok direnci, nötron absorpsiyon ve elektriksel özellikleri, bunların askerlik, bilim, mühendislik, havacılık, elektronik sanayileri başta olmak üzere birçok alanda önem kazanmasına neden olmuştur.

CVD ile elde edilen metalik ve inorganik kaplamalar, elementlerden başlayarak (B, Si, C gibi) borürler, silis bileşikleri, karbürler, nitrürler, oksitler ve sülfürlere kadar geniş bir aralığı kapsar (14)

CVD yöntemi; çökeltmek istenen maddelerin buharının malzeme yüzeyinde kimyasal bir reaksiyon oluşturmasıyla uçucu olmayan bir çökelti yapması şeklinde açıklanabilir. Proses genellikle yüksek sıcaklıklarda 500°C'nin üzerinde 10-760 Torr basınçta yapılır. Bu yöntemle oluşturulan karbürlerin cinsi ve oluşum sıcaklıkları Tablo 1.3'de gösterilmektedir. CVD yöntemiyle vakuma alınan sistem içerisinde ısı yardımıyla oluşturulan buhar fazı, farklı kimyasal reaksiyonlar sonucu malzeme üzerinde istenilen kaplamayı oluşturur (15,16).

1.2.3.2. PVD (Fiziksel Buhar Fazından Kaplama) Yöntemi

PVD işlemi, CVD yöntemine benzer şekilde gaz fazından fiziki olarak çökeltmedir. Bu yöntemle metaller ve alaşımları üzerinde nitrür, oksit, karbür gibi bileşikler, vakum altında, ısı enerjisi veya parçacık bombardımanı yardımıyla çökeltir (17).

1.2.3.3. CVD ile PVD'nin Karşılaştırılması

- PVD ile oluşturulan kaplamanın yüksek sıcaklıkta yapılma zorunluluğu yoktur.
- PVD ile malzemenin ısıl işlemle kazanılan özelliklerinin bozulmaması sağlanır.
- PVD ile malzemedeki soğuma sırasında oluşan iç gerilmeler ve distorsiyon azdır.

- PVD yöntemi çevre kirliliğine yol açmazken, CVD yönteminde gaz ve sıvı atık problemleri vardır.

- CVD'nin yatırım maliyetleri PVD'den düşüktür.

- PVD yöntemiyle elde edilen kaplamalar daha kalitelidir ve birim maliyeti CVD'den daha düşüktür.

Tablo 1.3. CVD ile oluşturulan karbürlerin cinsi ve oluşum sıcaklıkları (18,19).

Karbür Cinsi	Temel Reaksiyonlar	Sıcaklık °C
B ₄ C	BCl ₃ + Co + H ₂ B ₂ H ₆ + CH ₄ Isıl Ayrışma	≈ 550
Cr ₇ C ₃	CrCl ₂ + H ₂	1000
Cr ₃ C ₂	Cr(Co) ₅ + H ₂	300 - 650
HfC	HfCl ₄ + H ₂ + C ₇ H ₄ HfCl ₄ + H ₂ + CH ₄	2100 - 2500 1000 - 1300
Mo ₂ C	Mo(Co) ₆ Mo + C ₃ H ₁₂	300 - 475 1200 - 1800
SiC	SiCl ₄ + C ₆ H ₅ + CH ₃	1500 - 1800
TiC	TiCl ₄ + H ₂ + CH ₄	980 - 1400
W ₂ C	W(Co) ₆ Isıl Ayrışma WF ₆ + C ₆ H ₆ + H ₂	300 - 500 400 - 900
VC	VCl ₂ + H ₂	1000

1.2.4. Sıvı Ortamda Karbürleme

Tuz banyosunda karbürleme sistemi, normal tuz banyosu ısıl işlemine benzemektedir, CVD ve PVD'ye kıyasla çok daha basit araç ve gereç gerektirmektedir. Bu yöntemde karbürleme ortamı sıvıdır. Sıvı banyo bileşenleri olarak; klorür, florür, bor oksit, boraks tuzu, karbür tabakası oluşumu için V, Nb, Cr tozları ve demirle yaptığı bileşiklerini

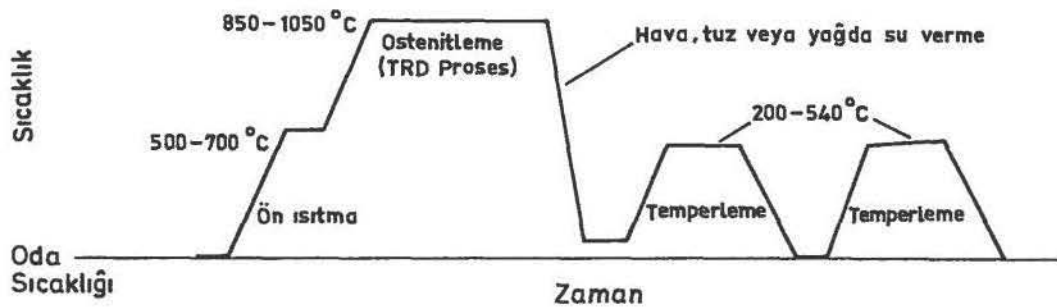
kullanılmaktadır. Karbürlenecek malzeme 800° C-1200° C arasında 1-10 saat bekletilerek karbür oluşumu gerçekleştirilmektedir.

1.2.4.1. Ergimiş Boraks Banyosunda Karbürleme (TRD/TD Prosesi)

1970'li yıllarda Japonya'da geliştirilen ve kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan bir yöntemle takım çeliklerinin ömürleri 2 ila 20 kat arttırılmıştır. Bu sisteme göre boraks tuz banyosu içine ilave edilen V, Nb, Ti, Ta ve Cr gibi güçlü karbür yapıcı elementler, çelik yüzeyindeki karbon ile birleşerek yüzeylerde Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, NbC, TiC, TaC ve VC türü metalik karbür tabakalar oluşturmaktadır. Proses bilimsel çevrelerce TRD, endüstride ise TD prosesi olarak bilinmektedir.

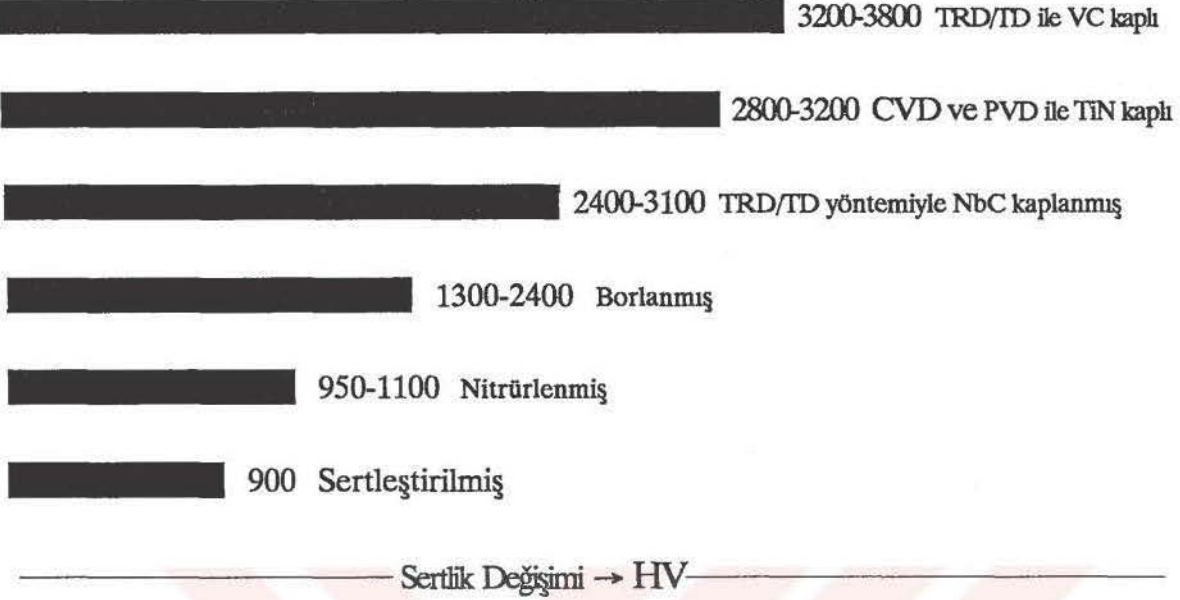
TRD prosesi, ergimiş boraks banyosunda 850° C-1050° C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Çoğu uygulamalarda daldırma süresi 0.5-10 saat arasında değişir ve optimum karbür kalınlığı 5-15 μm 'dir.

TRD prosesinde ilk aşamada, distorsiyonu ve proses süresini azaltmak için ön ısıtma yapmaktır. Daha sonra ostenitleme sıcaklığına çıkarılır. Bu aşamadan sonra hava, yağ veya tuz banyosunda su verilir. Şekil 1.3 şematik olarak bu çevrimi göstermektedir (20).



Şekil 1.3. TRD prosesinin tipik çevrimi.

TRD prosesi, bir yüksek sıcaklık tuz banyosu prosesidir. Şekil 1.4'de TRD prosesi ve diğer proseslerle kaplanmış çeliklerin sertlik değişimleri gösterilmiştir.



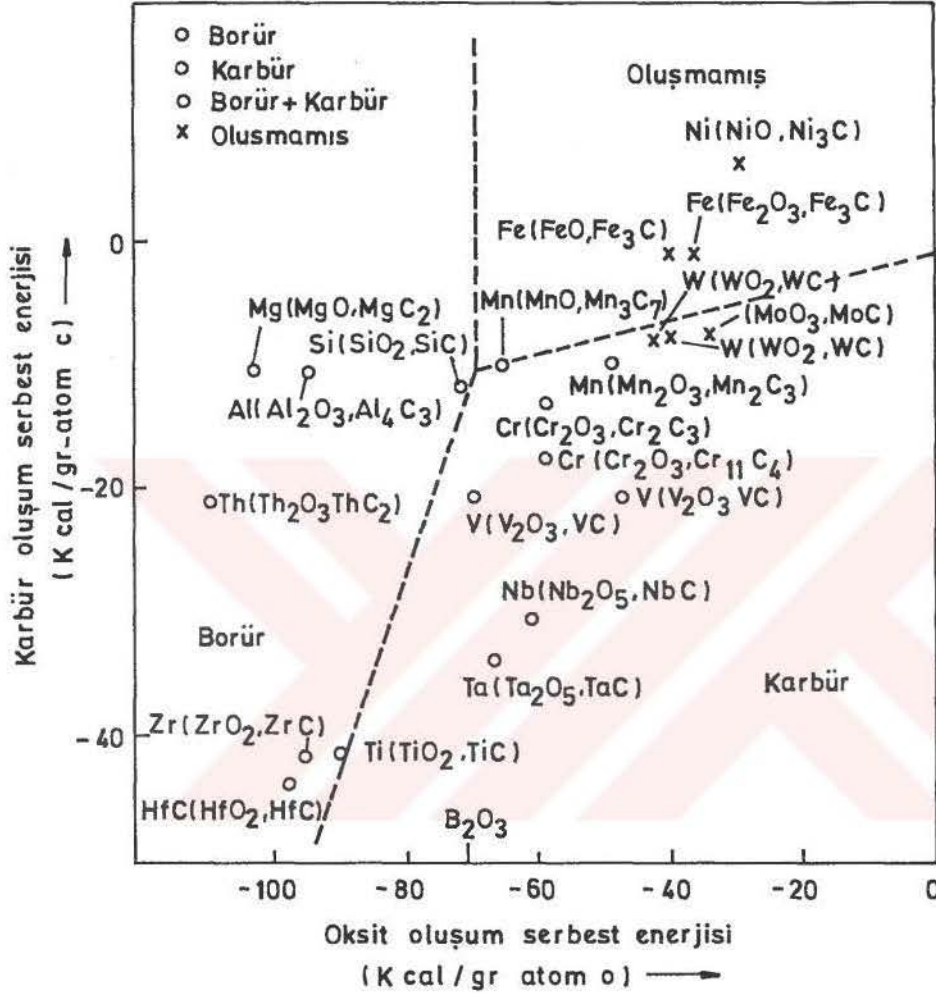
Şekil 1.4. Farklı işlemlerle elde edilen sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

1.2.4.2. Karbür Tabakasının Oluşumu

Ergimiş boraks banyosuna daldırma esnasında ana metal yüzeyi üzerinde karbür tabakası aşağıda gösterilen aşamalarla meydana gelir.

- Banyoya ilave edilen karbür yapıcı elementler boraks içerisinde çözünürler.
- Çeliğin içindeki karbon, karbür yapıcı elementlerle birleşerek karbür tabakası oluşturur.
- Yüzeydeki karbür tabakasının büyümesi, karbür yapıcı elementlerle karbon atomları arasındaki reaksiyonlar sayesinde sağlanır (20).

Ergimiş boraks banyosuna ilave edilen elementlerin oksit oluşum enerjisi (ΔG_0) ve karbür oluşum enerjisi (ΔG_c) değerlerine bakarak, bu elementler tarafından oluşturulacak tabakaların cinsini, oldukça doğru tahmin etmek mümkündür. Şekil 1.5'de boraks banyosuna ilave edilen malzemelerin oluşum serbest enerjileri ile yüksek karbonlu çelik üzerinde oluşturulan tabakalar arasındaki ilişki görülmektedir.



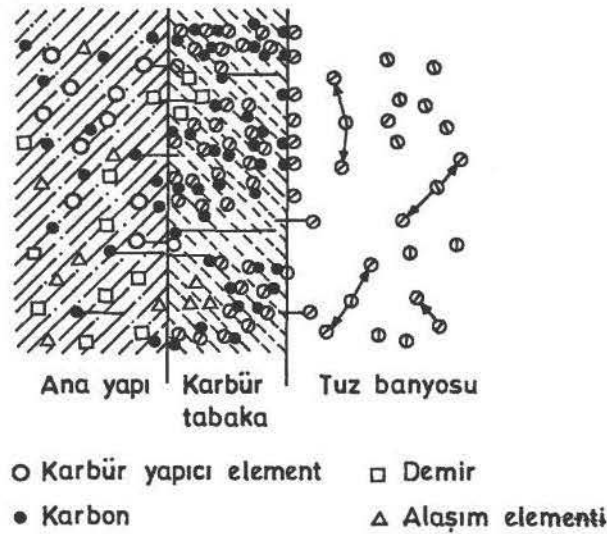
Şekil 1.5. Boraks banyosuna ilave edilen malzemelerin oluşum serbest enerjileri ile yüksek karbonlu çelik üzerinde oluşturulan tabaka arasındaki ilişki (19).

Al veya Mg gibi ΔG_0 değeri küçük olan bir element, ergimiş boraks içerisindeki B_2O_3 'ü azaltır ve aktif borun çelik içine yayınmasıyla Fe_2B ve FeB 'dan oluşan bir borür tabakası oluşturur. ΔG_c değeri böyle bir borür tabakasının oluşumunu hiçbir şekilde etkilemez.

V, Nb, Cr gibi ΔG_0 değeri, B_2O_3 'kinden büyük; ΔG_c değeri ise demirinkinden küçük olan bir element B_2O_3 azalmasına yol açmayacağı için çelik içinde VC, NbC veya Cr_7C_3 ve $Cr_{23}C_6$ kombinasyonundan oluşan bir karbür tabakası oluşturur. Ni veya Co gibi büyük ΔG_0 ve ΔG_c değerine sahip bir element B_2O_3 'ü azaltmaz veya herhangi bir karbür tabakası oluşturmaz. Fakat bazı deneysel şartlarda bu elementler çelik içine yayınarak FeNi veya FeCo alaşım tabakası oluştururlar.

1.2.4.3. Karbür Tabakasının Büyümesi

Bu prosese göre karbür tabakasının büyümesini gösteren bir model Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Başlangıçta banyoya ilave edilen V ve Nb alaşım tozlarından, ergimiş boraks banyosu içerisinde eriyen element, demir içindeki karbon ile birleşerek, demir yüzeyinde çok ince bir karbür tabakası oluşturur. Sonra kaplanması istenen metal içerisindeki karbon, karbür tabakasının içine yayınarak, banyo içindeki karbür yapıcı elementlerle reaksiyona girer ve karbür tabakasının büyümesine neden olur. Kaplanması istenen metal içerisindeki demir ve alaşım elementlerinden hiçbiri karbür tabakası içerisinde bulunmaz. Çünkü karbür tabakası içerisindeki yayınma hızları çok düşüktür.



Şekil 1.6. Çelik yüzeyinde oluşan karbür tabakasının büyüme modeli (21).

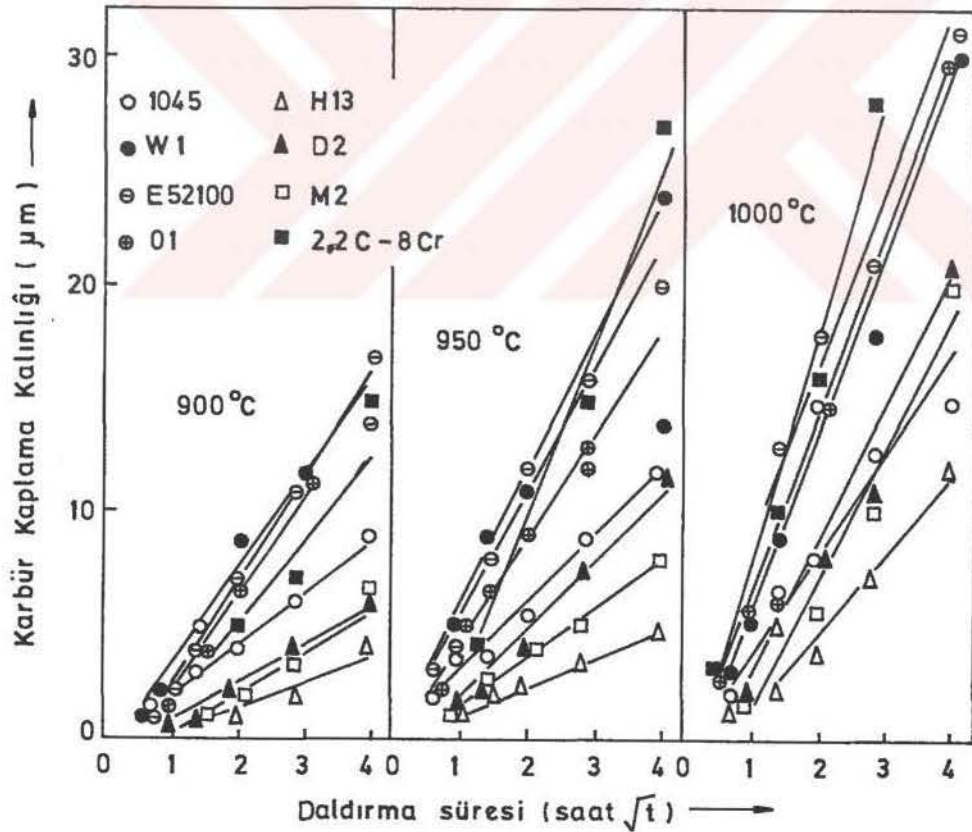
Şekil 1.7, çeşitli çeliklerin Fe-V tozu içeren ergimiş boraks banyosuna çeşitli sıcaklıklarda daldırıldığı zaman oluşan her bir karbür tabakasının kalınlığını göstermektedir. Karbür tabakasının kalınlığı, daldırma süresinin karekökü ile doğru orantılıdır ve şu denklem ile gösterilebilir.

$$d^2 = Kt \dots\dots\dots (1)$$

d= Tabaka kalınlığı (cm)

t= Daldırma süresi (sn)

K= Tabaka büyümesinin hız sabiti



Şekil 1.7. % 20 Fe-V içeren boraks banyosunda oluşturulan karbür tabakalarının, değişik çeliklerde büyüme hızı (21).

Denklem (1)'den elde edilen K, mutlak sıcaklığın tersi ile ilişkili olarak da gösterilebilir (Şekil 1.8). LogK ile 1/T arasında doğrusal bir ilişki olduğu için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$K = K_0 e^{(-Q/RT)} \dots\dots\dots (2)$$

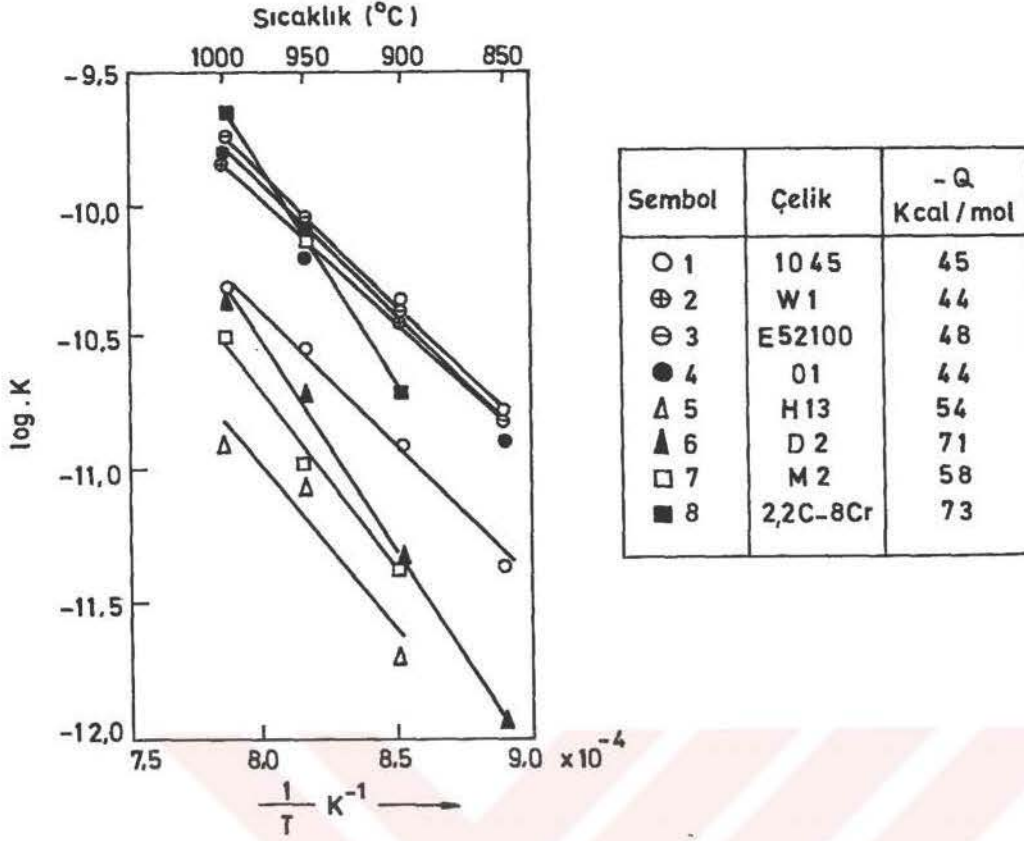
K_0 = Sabit

Q = Aktivasyon enerjisi (Kcal/mol)

R = Gaz sabiti (Kcal/mol °K)

T = Mutlak sıcaklık (°K)

Denklem (2)'de elde edilen Q değeri 185-211 kJ/mol'dür. NbC'ün Q değeri de aynı şekilde hesaplanmış ve 210 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Cr-C'ün Q değeri ise 126-180 kJ/mol'dür. Q değerinin karbür içinde karbon yayınmasının aktivasyon enerjisine tekabül ettiği düşünülmektedir (21).



Şekil 1.8. Değişik çeliklerde oluşturulan VC tabakasının Arhenius grafiği (17).

1.2.4.4. Karbürlenmiş Yüzeylerin Genel Özellikleri

Karbürlü tabakaların faz yapıları, banyo bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Karbür kaplamada yer alan bu fazlar, kaplama özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Bu nedenle kaplamada yer alan bileşiklerin bilinmesinde yarar vardır.

Tabakanın bileşimi hernekadar ana metalden bağımsız olup aralarında kesin bir sınır yoksa da karbür yapıcı elementler ana metale yayınarak metalurjik bağlı bir yapı meydana getirmektedir (17).

Oksidasyon Direnci : V ve Nb karbür kaplı çelikler 500°C civarında açık havada uzun süre kalırlarsa oksidasyona uğrarlar. Buna karşılık Cr karbür kaplı çelik 800°C civarında bile zor oksitlenir (21).

Aşınma Dayanımı ve Ömrü : Karbür kaplı çelik yüzeylerinin sert ve sürtünme katsayılarının düşük olmasından dolayı, bunlar aşınmaya karşı yüksek dayanım göstermektedirler. Şekil 1.9 ve 1.10 sırasıyla aşınma miktarı ve sürtünme katsayısının

değişimi ile ilgili fikir vermektedir (23).

Sertlik : Karbür tabakalarının sertliği yüksektir. Tipik mikrosertlik değerleri aşağıda gösterilmiştir (22).

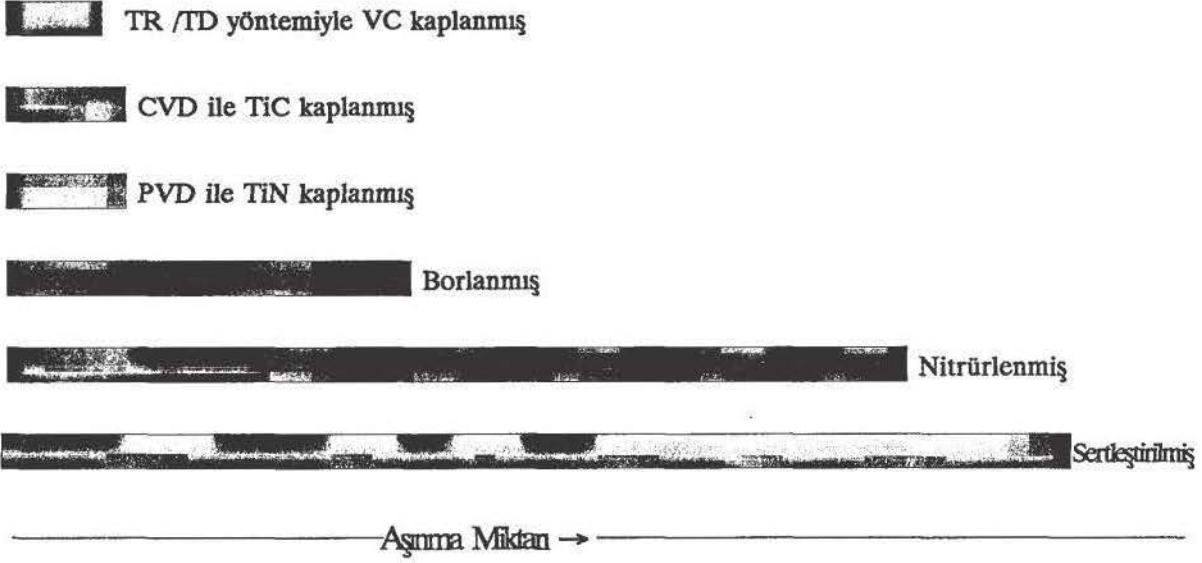
$Cr_{23}C_6$	1100-1300	$H_{v0.02}$
Cr_7C_3	1700-2300	$H_{v0.02}$
NbC	1900-2500	$H_{v0.02}$
VC	2100-2700	$H_{v0.02}$

Korozyon Direnci : Karbür kaplı çelikler iyi korozyon direnci gösterirler. Krom karbür kaplı çelikler açık hava, klorin içerikli atmosfer ve tuz püskürtme testlerinde çok iyi korozyon direnci göstermişlerdir (21).

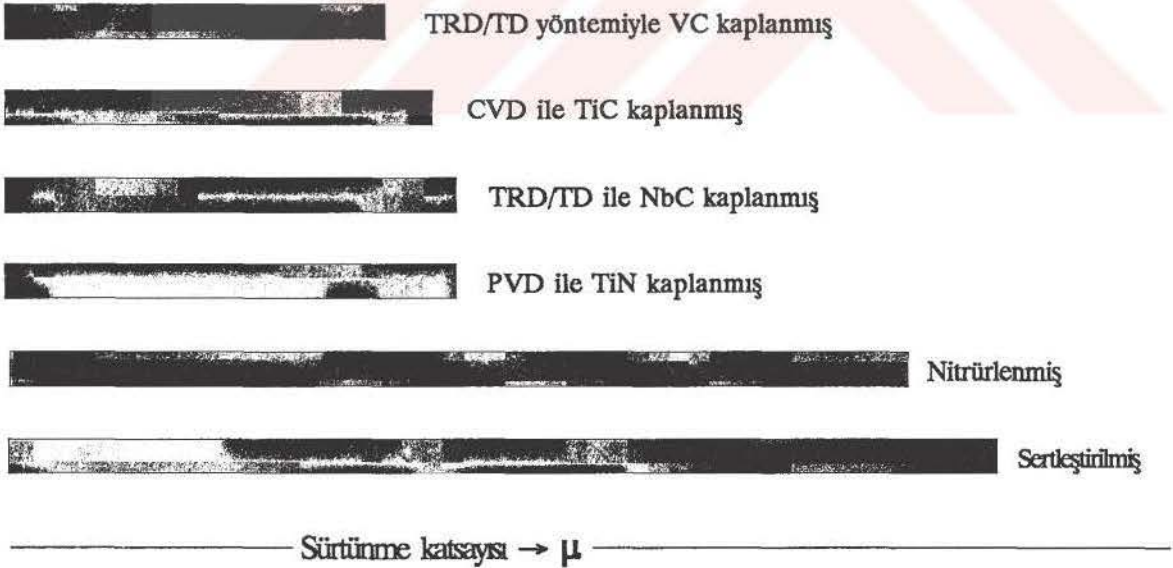
Tablo 1.4'de kaplanmış ve kaplanmamış çeliklere ait korozyon deney sonuçları görülmektedir.

Tablo 1.4. Değişik malzeme ve karbür kaplı çeliklerin oda sıcaklığında asit ve bazlara karşı dayanımları. İşlem süresi 50 saat (17).
(o: Korozyona uğramamış, x: Korozyona uğramış, -: Denenmemiş)

	Kaplanmamış		Kaplanmış		
	W ₁	304	Cr-C	NbC	VC
% 5 NaCl	x	o	o	o	o
% 5 NaOH	o	o	o	o	o
% 10 H ₃ PO ₄	x	o	o	o	o
% 10 HNO ₃	x	o	o	o	o
% 10 H ₂ SO ₄	x	x	o	o	o
% 50 H ₂ SO ₄	x	x	o	o	o
% 10 HCl	x	x	o	o	o
% 20 HCl	x	x	-	o	-
% 36 HCl	x	x	o	o	o



Şekil 1.9. Farklı kaplamalarla ve TRD/TD yöntemiyle karbür kaplanmış çeliklerde aşınma miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 1.10. Farklı kaplamalarla ve TRD/TD yöntemiyle karbür kaplanmış çeliklerde sürtünme katsayılarının değişimi

1.2.4.5. TD İşleminin Endüstriyel Uygulamaları

Karbürlerin mükemmel özelliklerinden dolayı, karbür kaplı malzemeler, kalıplar, presler, döküm dövme, toz sıkıştırma, boru çekme, tel yapımı, kauçuk, plastik imalatında ayrıca kesme takımı, bıçaklar ve otomobil parçalarında kullanılmaktadır (21). Dahası bu proses, metal ve tekstil endüstrisinde yönlendirici olarak kullanılan malzemelerde, pompa parçalarında, hadde zincirlerinde aşınan ve yıpranan parçaların özelliklerini iyileştirmiştir. Ayrıca yatak parçaları, şaft, pul, nozul ve valflerin de özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadır.

Eğer kullanılmak istenen aletler, aşınmaya dayanıklı, iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahip, ısıl şoka dayanıklı, malzemenin bütününe tokluk, yorulma ve enine kopma mukavemetini koruyan, sert ve aşınmaya dirençli bir yüzey gerektiriyorsa, bu durumda TD prosesi ile oluşturulan bir yüzey tabakası düşünülmelidir (24).

Tablo 1.5'de farklı proseslerin dövme takımlarına uygulanan değişkenleri görülmektedir.

Tablo 1.5. CVD, PVD ve TRD/TD proseslerinin dövme takımlarına uygulama açısından değişkenleri

	CVD	PVD	TRD/TD
Kaplama Malzemesi	TiC,TiCN,TiN	TiN, TiC,TiCN	VC
Kalınlık μm	5-10	5-10	2-15
Kaplama Sıcaklığı $^{\circ}\text{C}$	950-1050	180-220/500-550	850-1100
Isıl işlemi	Kaplamadan Sonra	Kaplamadan Önce	Kaplamadan Sonra
Distorsiyon Problemi	Şiddetli	Hafif	Şiddetli
Adezyon Mukavemeti	Kuvvetli	Kötü	Kuvvetli
Yüzey Parlatma	Gerekli	Gerekli/Gereksiz	Gerekli

1.2.4.6. TD Prosesinin Üstünlükleri

TD prosesinin üstünlükleri şöyle sıralanabilir (24,25,26,27).

- Basit donanım
- Kolay operasyon
- Seçici karbür kaplama
- Düşük maliyet
- Girintili çıkıntılı bölgelerde üniform kaplama
- Uzun banyo ömrü
- Malzemeye yapışan tuzun kolay temizlenmesi
- Koruyucu atmosfer gerektirmemesi
- Kolay su verilebilme (göbek sertliği)
- Atık ve zehirli gaz olmaması, çevreye zarar vermemesi
- Kalıp ömrünün artması
- Kalıp parlatılmasında kullanılan işçilikten tasarruf
- Yağlayıcıdan tasarruf (veya hiç yağlayıcı kullanılmaması)
- Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması
- Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma.

II. MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada deney malzemesi olarak Tablo 2.1’de bileşimleri verilen AISI D3 (DIN 1.2080) soğuk iş takım çeliği, AISI M2 (DIN 1.3343) yüksek hız takım çeliği, AISI 4140 (DIN 1.7225) ıslah çeliği ve yüksek karbonlu az alaşımlı çelik malzemeler kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Kullanılan çelik malzemelerin kimyasal bileşimleri.

Malzeme	% C	% Cr	% Mn	% Mo	% Si	% V	% W	% P	% S
D 3	2	11.5	0.29	-	0.20	-	-	0.026	0.040
M 2	0.9	3.8	0.29	5.1	0.20	1.9	5.55	0.026	0.040
4140 (28)	0.38- 0.43	0.8- 1.1	0.75- 1	0.15- 0.25	0.15- 0.30	-	-	0.035	0.040
ÇD	1.08	0.94	0.74	0.29	0.45	-	-	0.036	0.017

AISI D3 soğuk iş takım çeliği, yüksek C ve Cr içerdiğinden yapısındaki krom esaslı karbürler nedeniyle aşınmaya karşı dirençlidirler. Bundan dolayı başta çeşitli kalıplar olmak üzere takım yapımında kullanılmaktadırlar.

AISI M2 yüksek hız takım çelikleri yüksek oranda C, W, Mo, Cr ve V gibi karbür yapıcı alaşım elementleri içerdiklerinden dolayı hızlı kesmede çalışan takımların, kesici uçların imalinde kullanılmaktadır. Yüksek hız takım çeliklerinden çok amaçlı olarak kullanılan bu takım çeliğinin aşınmaya karşı dirençli olması yanında, yüksek sıcaklıkta yumuşamaya karşı direnç göstermesi kullanım alanını geniş tutmaktadır (28).

AISI 4140 ıslah edilebilir orta karbonlu çelikler içerisinde en çok kullanılanıdır. Tam

sertleştirme sonrası sertlikleri 54-59 R_c arasında değişir. Bu çelikler dövülebilirliklerinin iyi ve işlenebilirliklerinin kolay olması nedeniyle tercih edilmektedirler.

Yüksek karbonlu az alaşımlı Karabük ÇD normlu (çelik döküm) malzemeler genellikle hadde merdaneleri yapımında kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada ayrıca karbürleme banyosu bileşenleri olarak boraks, kalsine borik asit, ferrokrom, baryum klorür, amonyum klorür, magnezyum klorür, sodyum klorür, alüminyum kullanılmıştır.

Boraks: Etibank Bandırma Boraks Fabrikası'ndan temin edilen boraks penta hidrat 300° C'de 1 saat tutulduktan sonra 300-600° C sıcaklık aralığında 3 saat, 600° C'de ise 1 saat beklenerek soğutulmuştur. Bundan sonra 740° C'de sıvı hale getirilip paslanmaz çelik levha üzerine dökülerek soğutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kimyasal formülü Na₂B₄O₇·5H₂O'dur.

Kalsine borik asit: Etibank Bandırma Boraks Fabrikası'ndan temin edilen ticari saflıktaki borik asit (H₃BO₃) 110° C'de 3 saat bekletildikten sonra 400° C'ye kadar ısıtılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Ferro-krom: Ticari saflıkta olan ferro-krom 200 mesh'lik elek altı boyutunda kullanılmıştır.

Baryum klorür: Ticari saflıkta olan baryum klorür ve diğer klorürler banyoda vizkoziteyi düşürmek amacıyla ve katalizör olarak kullanılmışlardır.

Alüminyum: % 99 saflıktaki toz alüminyum deoksidan olarak kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

a) Gerekli sıcaklık 1300° C sıcaklığa çıkabilen elektrik direnç tipi fırından temin edilmiştir ($\pm 5^\circ$ C hassasiyetle).

b) Banyo bileşimi için 2 no.lu grafit potalar (Taco 2) kullanılmıştır.

c) Metalografik numune hazırlama sistemleri

d) Mikrosertlik cihazı

e) Optik mikroskoplar

f) X-ışınları difraktometresi

g) Elektron mikroskobu

2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. Sertleştirme

Deney malzemelerinden D3, 4140 ve ÇD normalize edilmiş halde kullanılmıştır. M2 çeliği ise 1200° C'de 5 dakika ostenitleme yapıldıktan sonra havada soğutulularak sertleştirilmiştir. Ostenitleme sıcaklığına 300° C'de 20 dakika ön ısıtma, 600° C ve 850° C'lerde 20'şer dakikalık iki ara kademe ısıtması yapılarak çıkılmıştır. Temperleme elektrik direnç tipi fırınlarda 580° C'de 2 saat süre ile yapılmıştır (29).

2.3.2. Karbür Kaplama Deneyleri

Karbürleme banyosu miktarı 100 gr olacak şekilde ayarlanmıştır. İstenilen formülü verecek oranlarda tartılan banyo bileşenleri daha önceden çalışma sıcaklığına ısıtılmış fırına konmuştur. Karışımın fırın sıcaklığına erişmesi ve ergimesi için 20 dakika beklendikten sonra banyo iyice karıştırılmıştır. Daha sonra ferrokrom ile alüminyum ilave edilmiş ve malzemeler banyoya daldırılmıştır. Deney süresince belirli aralıklarla banyo karıştırılmıştır. Karbürleme işleminden sonra numuneler soğutulmuş ve yüzeylerindeki kalıntıların temizlenmesi için bir süre su içinde bırakılmışlardır.

2.4. Deney Sonuçları

2.4.1. Metalografik Çalışmalar

Numuneler Buehler Dially Phatelate tozu ile kaplandıktan sonra 60, 120, 180, 240, 400, 600, 1000 ve 1200 gridlik zımparalarla aşındırılmış ve 1-3 µm elmas solüsyonla (Buehler Diamond Slury), Buehler Ecomet-4 parlatma makinasına monte edilmiş Automet-2 parlatma kafası ve Metlap sıvı besleme sistemi (Buehler Metlap Dispensing System) ile otomatik parlatma yapılmıştır.

Çeşitli reaktiflerle sürme ve/veya daldırma yöntemiyle dağlanan numuneler Reichert MeF₂ marka optik mikroskopla metalografik olarak incelenmiştir. Tablo 2.2'de çalışma sırasında kullanılan reaktifler verilmiştir.

Tabaka yapılarını daha hassas saptayabilmek ve tabaka kırılmasını önlemek için tampon numuneler kullanılmıştır.

Tablo 2.2. Metalografik çalışmada kullanılan reaktifler.

Adı	Bileşimi	Uygulama
Nital	2 ml HNO ₃ + 98 ml su	Sürme
Villela	1 gr pikrik asit + 5 ml HCL + 100 ml etil alkol	Daldırma

2.4.2. Sertlik Ölçümü

Sertlik ölçümleri Leitz Wetzlar marka mikrosertlik cihazı kullanılarak 5-10-15-50 ve 100 gramlık yüklerle yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda en sağlıklı değerler 15 gramlık yük altında alınmıştır. Mikrosertlik cihazında alınan izler daha sonra optik mikroskopta 1000 büyütmede hassas olarak ölçülmüştür. Sertlik değerleri 5 iz ortalaması olarak alınmıştır.

2.4.3. X-Işınları Analizi

Yüzeyi karbürleşmiş tüm numunelerin faz analizleri Philips marka difraktometre ile CuK_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

2.4.4. Elektron Mikroskobu Çalışması

Kaplama tabakasındaki elementlerin dağılımını ve morfolojisini incelemek amacıyla Jeol JXA-840 taramalı elektron mikroskobu (Elec. Probe Microanalyzer) kullanılmıştır.

III. BULGULAR

3.1. Katkı Maddelerinin Banyo Ortamına Etkisi

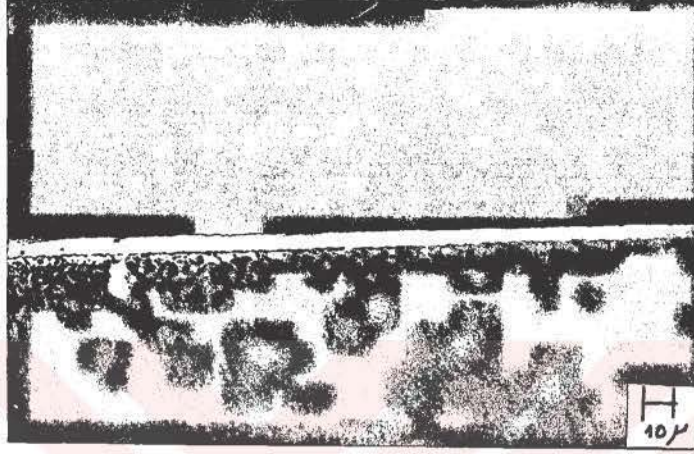
Hazırlanan çalışma banyoları proses esnasında ve sonrasında, katkı maddeleri türü ve oranlarına göre uygulama şartlarına etki edecek değişimler göstermiştir. Bu durum Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Talo 3.1. Banyo bileşenlerinin uygulama şartlarına etkisi.

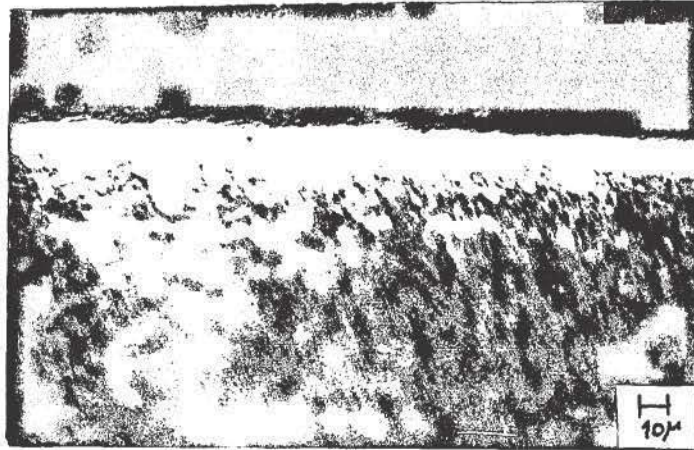
Banyo Bileşenleri	Proses Esnasında Banyonun Durumu	Proses Sonrası Yüzey
Boraks Amonyum klorür Borik asit Alüminyum	Viskoz	Kirli
Boraks Kalsiyum klorür Borik asit	Akışkan	Az Kirli
Boraks Sodyum florür Borik asit	Akışkan	Az Kirli
Boraks Sodyum klorür Borik asit	Akışkan	Az Kirli
Boraks Baryum klorür Amonyum klorür Alüminyum	Viskoz	Kirli

3.2. Mikroyapı

Normal metalografik yöntemlerle hazırlanan deney numuneleri üzerinde yapılan mikroyapı çalışmalarına ait mikrograflar Şekil 3.1-3.3'de gösterilmiştir.



(a)



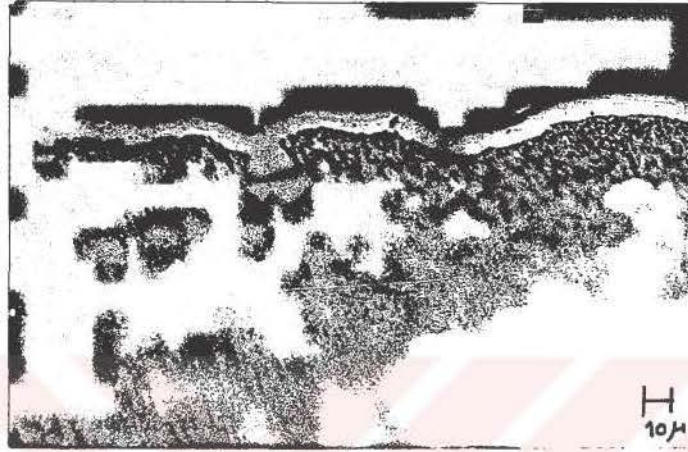
(b)

Şekil 3.1. TD prosesi uygulanmış AISI M2 yüksek hız takım çeliğinin mikroyapıları (Vilela, 600X).

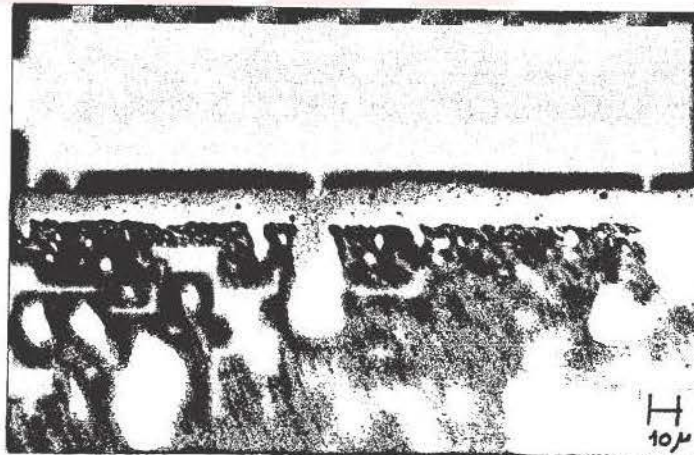
a) İşlem süresi 1 saat

b) İşlem süresi 3 saat

M2 yüksek hız takım çeliğinden hazırlanan numuneler TD işlemi öncesi 1200° C'de ostenitlenip havada su verildikten sonra 540° C'de 2 saat temperlenmişlerdir. TD işleminin hemen ardından 550° C'de 2 saat gerilim giderme tavlama yapılmıştır.



(a)

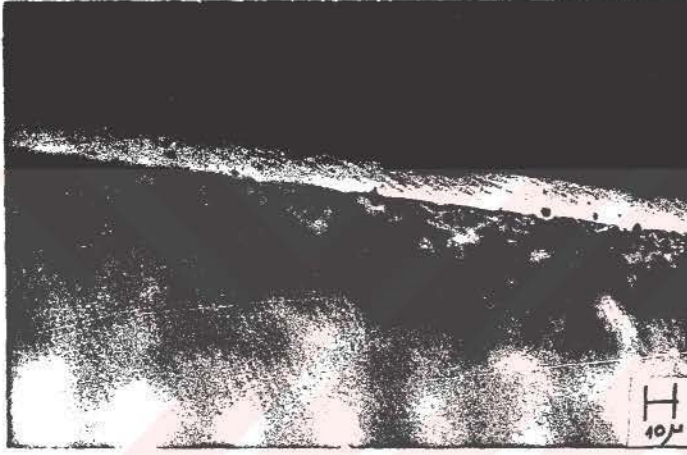


(b)

Şekil 3.2. TD prosesi uygulanmış AISI D3 soğuk iş takım çeliğinin mikroyapıları.

- a) İşlem süresi 1 saat
- b) İşlem süresi 3 saat

D3 soğuk iş takım çeliğinden hazırlanan numunelere TD işlemi sonrası 550° C'de 2 saat gerilim giderme tavlı uygulanmıştır. Mikroyapı, Cr₇C₃ kristal yapısını içeren karbür tabakası (beyaz tabaka) ile temperlenmiş martenzit matris içinde dağılmış primer ve sekonder karbürlere ibarettir.



Şekil 3.3. 3 saat TD prosesi uygulanmış yüksek karbonlu az alaşımlı hadde merdanesi çeliğine ait mikroyapı (% 2 Nital, 600X).

Yüksek karbonlu az alaşımlı hadde merdanesi çeliğine, TD prosesinin ardından 550° C'de 2 saat temperleme uygulanmıştır. Mikroyapı, Cr₇C₃ kristal yapısından ibaret karbür tabakası (beyaz tabaka) ve hemen altında temperlenmiş martenzittir.

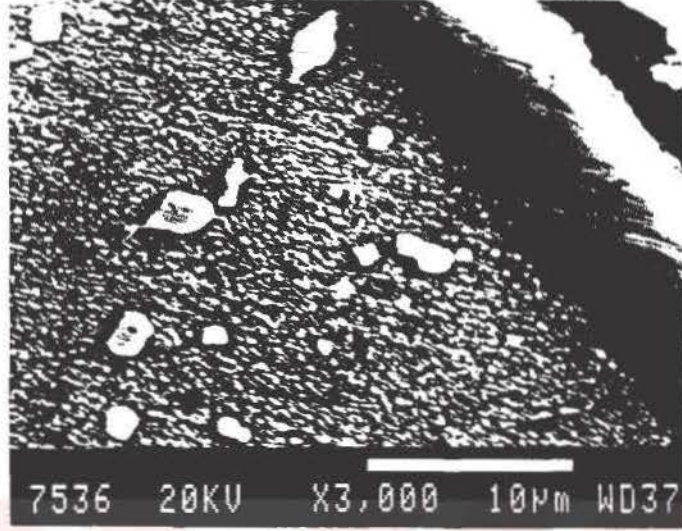
TD prosesinde tabaka alt metale metalurjik bir bağ ile bağlıdır. Bundan dolayı boşluk gibi arayüzey hataları olmadığı bilinmektedir. Yayınma ağırlıklı proseslerde zaman zaman, sıcaklık ve işlem sürelerinin uzunluğuna bağlı olarak hem tabaka yüzeyinde, hem de tabaka/alt metal arayüzeyinde boşluklar oluşabilmektedir.

Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi 3 saat TD prosesi uygulanan deney numunesinde tabaka kesitinde boşluğa rastlanılmamıştır. Özellikle alt metalde görülen sekonder

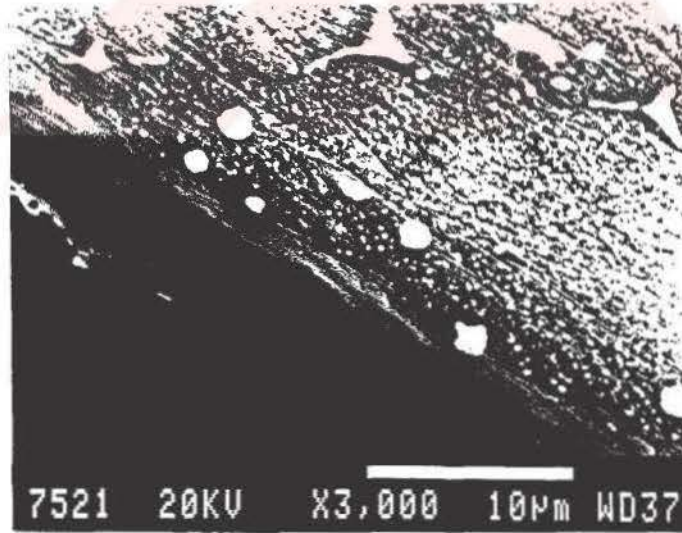
karbürlerin 0.2 μm civarında olabileceği göz önünde tutulursa, bu karbürlerin ayırt edilmesine karşın tabakada bu büyüklüğe yakın heterojenlik görülmemektedir.

Şekil 3.4 (b)'de tabaka/metal arayüzeyinde yoğunlaşan mikrografta arayüzeyde çok az miktarda boşluklu yapılar görülebilmektedir. Ancak sekonder karbürlerle karşılaştırıldığında bu boşluk boyutlarının çok küçük olduğu görülmektedir.

Kaplama tabakasındaki elementlerin dağılımı ve morfolojisini tesbit etmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kesit numunelerde tabaka/alt metal ekseninde yapılan incelemeler Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.4. M2 yüksek hız takım çeliğinde tabaka/alt metal arayüzeylerine ait elektron mikrografları (3000X)

a) İşlem süresi 3 saat

b) İşlem süresi 5 saat

Farklı tutma sürelerinde TD prosesi uygulanmış numuneler üzerinde oluşan krom karbür tabakalarının kalınlıkları optik metal mikroskobunda 1000 büyütmede ölçülmüştür (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. 950° C'de farklı sürelerde TD işlemi uygulanmış numunelerde karbür tabakası kalınlıkları.

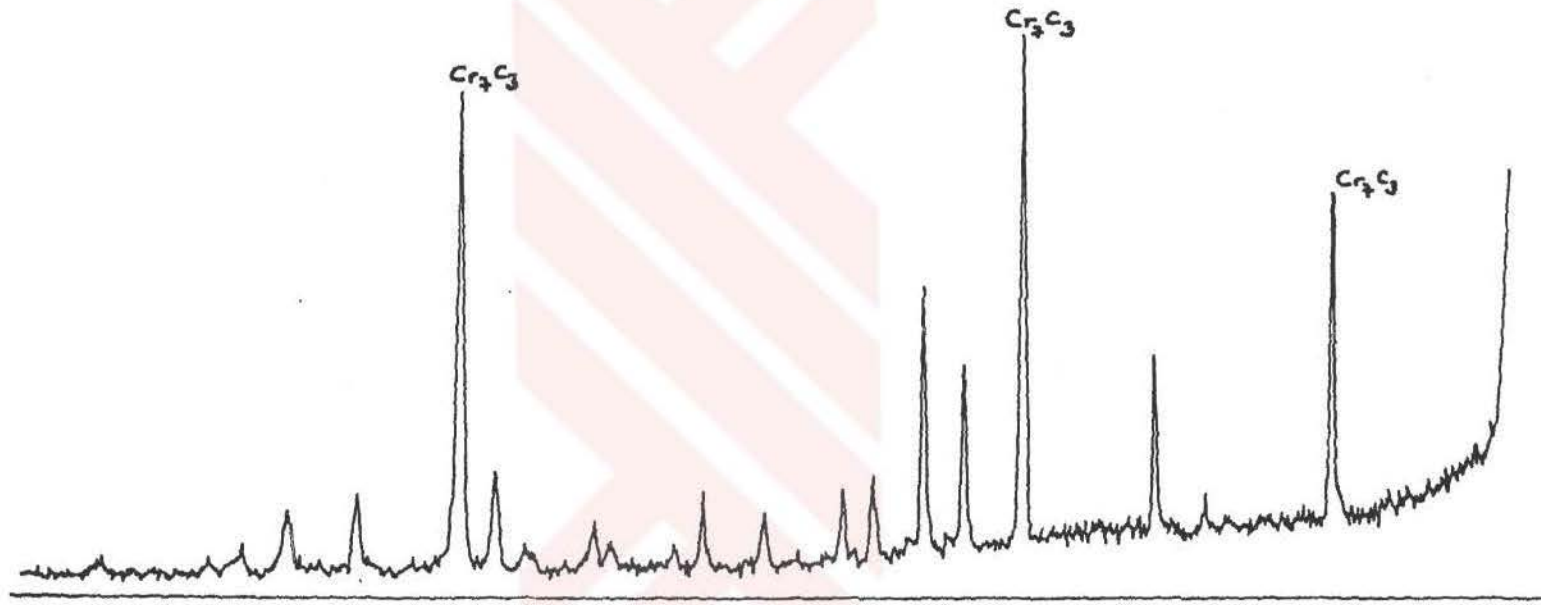
Tutma Süresi (saat)	Ortalama Karbür Tabakası Kalınlıkları (µm)			
	M2	D3	4140	ÇD
1	5	6	4	7
3	8.6	8.5	7	10
5	11	11	9	13.5

3.3. X-Işınları

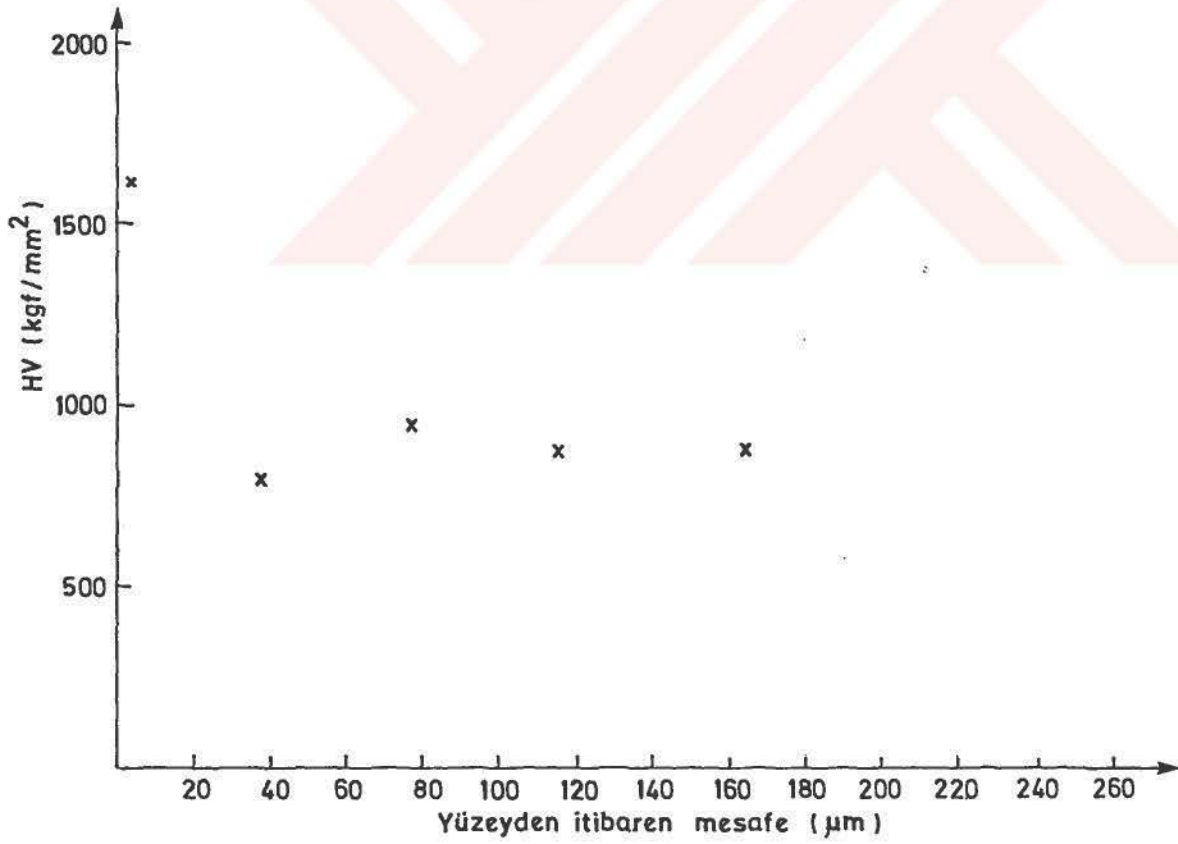
X-ışınları laboratuvarlarında yapılan incelemeler sonucunda karbür tabakasını oluşturan kristal yapı ağırlıklı olarak Cr_7C_3 olmakla beraber düşük şiddetlerde $Cr_{23}C_6$ yapısına rastlanmıştır (Şekil 3.5).

3.4. Sertlik

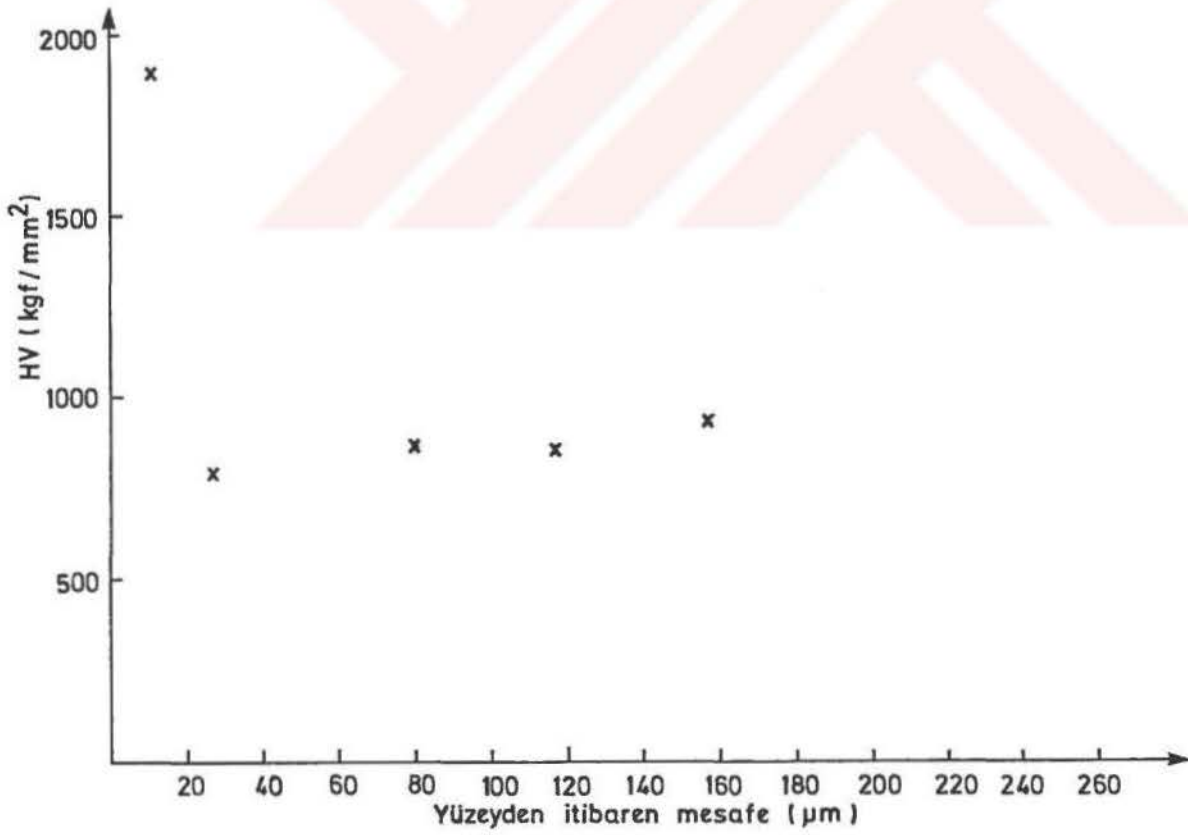
TD prosesi sonrası elde edilen yüzey sertliği 1700-2200 H_v 'dir. Sertlik ölçümleri farklı yüklerle yapılmıştır. Yüzeyden itibaren sertlik değişimleri Şekil 3.6-3.9'da gösterilmektedir.



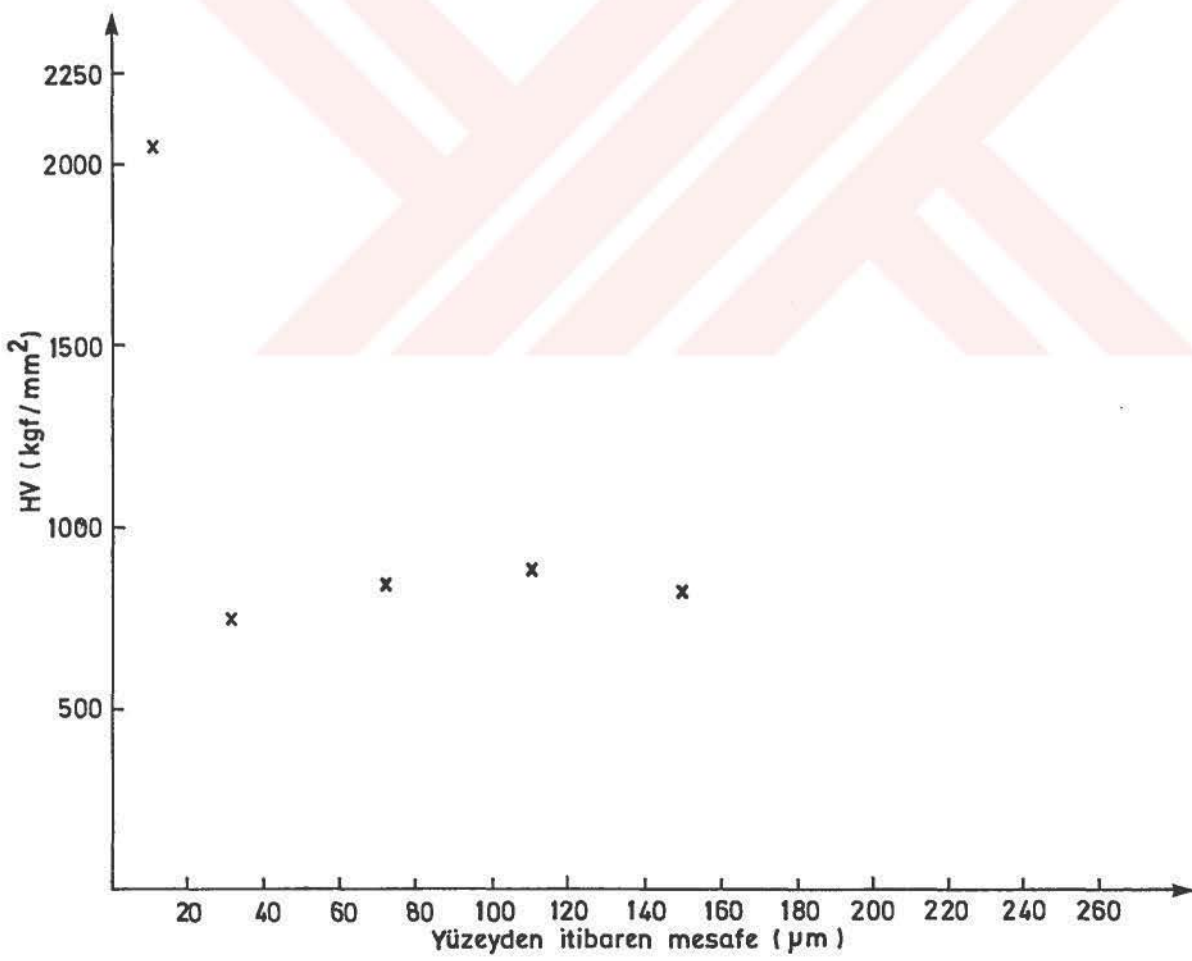
Şekil 3.5. Cr_2C_3 numunesine ait X-ışını difraksiyonu. İşlem süresi: 3 saat



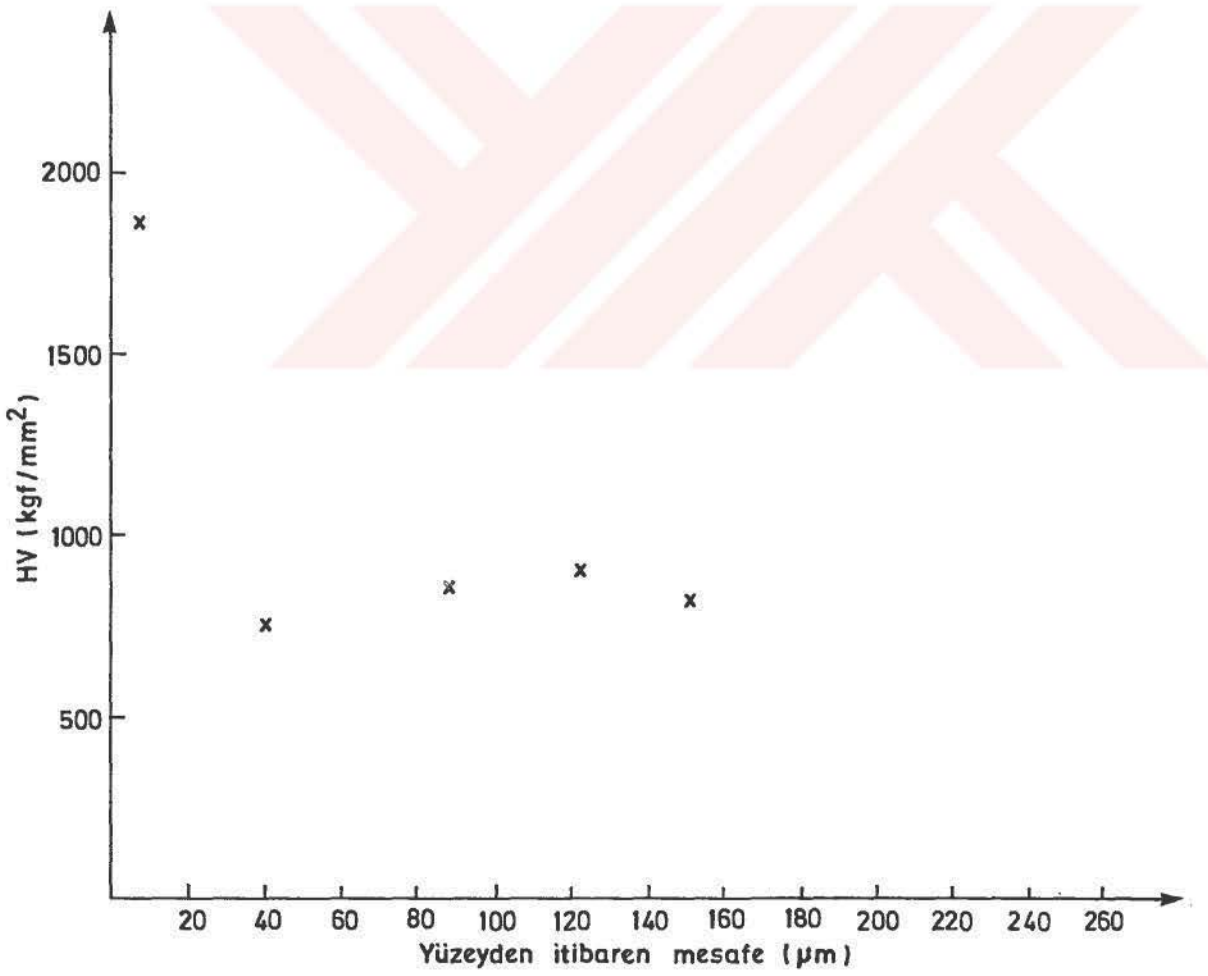
Şekil 3.6. M2 yüksek hız takım çeliğinde sertliğin yüzeiden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 1 saat



Şekil 3.7. M2 yüksek hız takım çeliğinde sertliğin yüzeiden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 5 saat.



Şekil 3.8. D3 soğuk iş takım çeliğinde sertliğin yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 5 saat.



Şekil 3.9. ÇD yüksek karbonlu az alaşımlı çeliğinde sertliğin yüzeyden itibaren mesafe ile değişimi. İşlem süresi: 3 saat

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Karbürleme ortamının asıl bileşeni olan, içinde kromu aktif olarak çözüdüren boraks ve karbür tabakasını oluşturan kromu içeren ferrokrom Türkiye'nin önemli yeraltı zenginliklerindedir.

X-ışınları, metalografik çalışmalar ve SEM mikroskoplarıyla varlığı tesbit edilen kromkarbür tabakasının, sabit sıcaklıkta (950°C) farklı sürelerde yapılan işlemlerde ortama ilave edilen banyo bileşenlerinden etkilendiği görülmüştür. Bu çalışmada ferrokrom % 15'lik miktarlarda çalışılmıştır. Bu miktar literatürlerde verilmiştir ve ayrıca yapılan deneylerde de saptanabilmiştir. Yine borik asit miktarının maksimum % 5 değerinde tutulması, artan miktarlarda karbür tabakasının kalınlığının azalmasından dolayıdır. Banyo bileşenlerine alüminyum ilavesi ile viskozitenin azaldığı, baryum klorür ilavesi ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca magnezyum klorür, kalsiyum klorür ve sodyum florür ilavesi de viskoziteyi azaltmıştır. Bunun nedenlerini şöyle açıklamak mümkündür. Baryum klorürün erime sıcaklığı işlem sıcaklığına yakındır (925-963°C). İkinci olarak da bu bileşenlerin parçalanmasıyla oluşan oksitlerin ergime sıcaklıkları yüksektir. Ancak sodyum florür, ergime sıcaklığı yüksek olmasına karşın düşük ergimeli oksitleri oluşturduğu için viskoziteyi azaltmaktadır. Kalsiyum klorür ve magnezyum klorürde de bu durum açıkça gözlenebilmiştir. Ancak banyo şartlarının tam ideal olamaması kesin kaniya varmayı zorlaştırmaktadır.

Banyo katkılarından aktivatör olarak kullanılan halojenürlerin yoğunlukları, viskoziteyi etkilemektedir. Özellikle baryum klorürün yoğunluğu (3.86 gr/cm³) diğerlerine göre oldukça yüksektir ve banyonun daha viskoz davranmasına neden olmuştur. Bunun yanında amonyum klorürün çok düşük yoğunluğa sahip olduğu halde (1.2 gr/cm³) viskozitenin artması, daha yoğun olan ferro bileşenlerin banyo dibine çökerek heterojen bir yapı meydana getirmesindedir. Amonyum klorürün düşük ergime (340°C) ve düşük kaynama sıcaklığına (520°C) sahip olmasından dolayı viskozitenin az ve malzeme

yüzeylerinin temiz olması beklenen bir sonuçtur. Ancak yukarıda anlatıldığı gibi pota dibine çöken ferro bileşenler ve diğer katkıları tortulaşarak çelik yüzeylerinde son işlemleri zorlaştırmıştır.

Gerek banyo ortamının viskozitesi, gerekse karbür tabakasının büyümesine ortamda bulunan oksijenin etkisi büyük olmuştur. Yeni kullanılan grafit potalarda yapılan çalışmalarda karbür tabakasının kalınlığı daha fazla iken, aynı banyo bileşiminde çok kullanım sonrası tabaka kalınlığı azalmıştır. Bunun nedeni yeni grafit potalardaki karbonun işlem esnasında ortamdaki oksijen ile reaksiyona girerek banyodaki ferroların oksitlenmesini engellemesindedir. Dolayısıyla oksitlenmeyen ferrokrom banyo içinde karbür tabakasının kalınlığını artırıcı yönde aktif bir durum göstermiştir.

Banyo bileşenlerinin farklı yoğunluğa sahip olmaları nedeniyle, banyo heterojen bir görünüm arz etmektedir. Bu da kaplamanın Homojen olmasını engellemektedir. Bunun için zaman zaman banyoyu karıştırmak gerekmektedir. Ancak banyo karıştırma esnasında havadaki oksijenden etkilendiği için karıştırma işlemi minimum 1 saatle sınırlı tutulmuştur. Daha fazla karıştırma işlemlerinde banyo viskozitesinin arttığı görülmüştür.

Mikroyapı: Farklı sürelerde yapılan karbür kaplama işlemlerinde tabaka kalınlığında artışlar gözlenmiştir (Şekil 3.1). Ancak bu artışlar artan zamanla azalan bir değişim göstermektedir. Bu da Arrhenius türü yayınma ağırlıklı proseslerde görülen fiziksel bir değişimdir. Bunu yüzeyde artan krom potansiyeli ile açıklamak mümkündür. M2 yüksek hız takım çeliğinde yapılan karbür kaplama çalışmalarında 1 saatlik işlem sonrası tabaka kalınlığı 5-6 μm civarında iken, 5 saatlik işlem sonrası 10-12 μm civarındadır (Tablo 3.2). Ana malzemenin karbon oranının yanısıra alaşım elementlerinin oranı da karbür tabakasının kalınlığını etkilemektedir.

TD prosesinin temel mekanizması reaksiyon ve hemen sonra da yayınma olduğu için krom katı eriyik yapacak şekilde çelik yüzeyine girerek buradaki karbonla birleşir ve krom karbür oluşturur. Karbonun kromla birleşerek dışarı doğru çekilmesi ile tabakanın hemen altında karbonsuz bir bölge oluşmaktadır. Karbon bu bölgenin altındaki yüksek karbon potansiyelli bölgelerden, düşük karbon potansiyelli bölgeye yayınarak kromla reaksiyona girer ve karbür tabakası büyümeye devam eder.

X-Işınları: X-ışınlarıyla yapılan çalışmalarda, Cr_7C_3 kristal yapılı karbür tabakasının

yanısına çok az şiddetteki piklerle $Cr_{23}C_6$ tabakası görülmüştür. Bunu krom potansiyeli ile açıklamak mümkündür. Krom potansiyeli arttıkça $Cr_{23}C_6$ oluşumu artacak bu da zamanla oluşacağı için daha uzun sürelerde kaplama yapmak gerekmektedir (Şekil 3.5).

Yapılan SEM çalışmalarında karbür tabakası ile ana metal arayüzeyinde çok homojen bir yapı görülmüş ve boşluklara rastlanılmamıştır (Şekil 3.4). Adhezif kaplamalarla karşılaştırıldığında kopma olasılığı oldukça düşüktür. Ne var ki bu tabaka seramik karakterlidir ve ana metalle farklı genleşme katsayısına sahip olduğu için çatlama olabilmektedir. Yapılan deneylerde proses sonrası suda su vermelerde çatlamamın olabilmesi bunun sonucudur.

Sertlik: Sertlik çalışmalarında elde edilen yüzey sertliklerinin 1700-2200 H_v arasında değişim göstermeleri karbür tabakasının kalınlığıyla orantılıdır. Düşük sürelerde yapılan kaplama işlemlerinde düşük sertlik elde edilmesi, karbür tabakasının çökmesinden veya elmas ucun karbür tabakasını kırarak ana metale inmesindedir. Dolayısıyla yüksek sürelerde yapılan kaplamalarda bu durum söz konusu olmadığı için yüzey sertlikleri daha fazladır. Tabaka altındaki iç bölgelerde yapılan sertlik ölçümlerinde tabakanın hemen altındaki bölgenin sertliğinin düşük olması buradaki karbonca fakirleşmenin doğal bir sonucudur (Şekil 3.6-3.9).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Optimum banyo bileşiminin % 15 ferrokrom % 5 kalsine borik asit ilavesi ile elde edildiği görülmüştür.
2. Karbür tabakasının karbon oranı arttıkça kalınlaştığı, alaşım elemanları oranı arttıkça incelendiği gözlenmiştir.
3. İşlem süresinin artması ile karbür tabakasının kalınlığındaki artış azalmıştır.
4. Karbürleme işlemi çelikteki karbon atomlarının yayınması ile kontrol edilebilmektedir.
5. Ortamdaki oksijenin karbür tabakasının azalmasına ve banyonun viskozitesine etkisi olduğu anlaşılmıştır.
6. Kaplama işlemine daha uygun olan malzemelerin alaşım elementleri içermeyen yüksek karbonlu çelikler olduğu sonucuna varılmıştır.
7. Karbür tabakasındaki homojen değişim yayınma prosesinin doğal bir sonucudur.

8. Mikroyapıda görülen tabakalar X-ışınlarıyla tesbit edilebilmektedir.
9. İşlem süresiyle karbür tabakasının kalınlığının yanısıra sertlikleri de artmaktadır.
10. Çelik ile karbür tabakası arasında oluşan karbonsuz bölge düşük sertlik vermektedir.
11. TD işlemi ile tabaka/alt metal ara yüzeyinde boşluklara rastlanılmaktadır.



V. ÖZET

Bu çalışmada farklı bileşimlerdeki çeliklerin karbür kaplama özellikleri incelenmiştir.

Çelik malzemeler, genellikle çeşitli ısı işlemlerle kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Klasik yüzey sertleştirme ısı işlemlerinin yanısıra günümüzde CVD ve PVD olarak adlandırılan yöntemlerle de malzemeler aşınmaya karşı dirençli hale getirilebilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda TRD/TD prosesi olarak adlandırılan bir yöntemle çelik yüzeyleri sert, korozyona dayanıklı, seramik esaslı karbür tabakaları ile kaplanabilmektedir.

TRD prosesi, ergimiş boraks banyosunda 850°C-1050°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Çoğu uygulamalarda daldırma süresi 0,5-10 saat arasında değişir ve optimum karbür kalınlığı 5-15 µm'dir. Ergimiş boraks banyosuna daldırma esnasında ana metal yüzeyi üzerinde karbür tabakası şu aşamalarla meydana gelir: Banyoya ilave edilen karbür yapıcı elementler boraks içerisinde çözünürler. Daha sonra çeliğin içerisindeki karbon, karbür yapıcı elementlerle birleşerek karbür tabakası oluşturur. Tabakanın büyümesi ise karbür yapıcı elementlerle karbon atomları arasındaki reaksiyonlarla sağlanır.

Deneysel çalışmalarda M2 yüksek hız takım çeliği, D3 soğuk iş takım çeliği, 4140 islah çeliği ve yüksek karbonlu az alaşımlı ÇD malzemelerine sabit sıcaklıkta (950°C) farklı sürelerde TRD prosesi uygulanarak kaplamanın özellikleri araştırılmıştır.

Artan işlem sürelerinde tabaka kalınlığında artışlar gözlenmiştir. Ancak bu artışlar artan zamanla azalan bir değişim göstermektedir. Buda Arrhenius türü yayınma ağırlıklı proseslerde görülen fiziksel bir değişimdir.

SUMMARY

CHROMIUM CARBIDE COATING ON STEEL SURFACES BY THERMOREACTIVE DIFFUSION PROCESS

In this study, parameters and properties of carbide coating on steels of various compositions were investigated.

Steels materials, in general, are made ready for use by various heat treatments. In addition to the conventional surface hardening heat treatments, presently, it is also possible to make the materials resistant to wear by processes known as CVD and PVD. In studies carried out in recent years, it has become possible to coat steel surfaces with a hard, corrosion resistant, ceramic-based carbide layers by a method called TRD/TD process.

TRD process is carried out in a molten borax bath within the temperature range of 850°C-1050°C. In many application immersion time varies between 0.5-10 hrs, and optimum carbide thickness is 5-15 μm .

During immersion into molten borax bath the carbide layer forms on steel surface through the following stages: The carbide forming elements which are added to bath dissolve in borax. Later, the carbon in steel combines with the carbide forming elements giving a carbide layer. The advance of layer is obtained via the reactions between carbide forming elements and carbon atoms.

In the experimental studies M2 high speed tool steel, D3 cold work tool steel, 4140 alloy steel, and high carbon-low alloy cast steel materials were subjected to TRD process at constant temperature (950°C) for various times and the properties of coatings were investigated.

An increase in coating thickness was observed upon increasing lengths of treatment times. However, it was show that these increments decreased with time.

VI. KAYNAKLAR

1. HOLLECK, H., (1986): Material Selection for Hard Coatings, J. Vav. Sci. Tech. A4(6), 2661-2669.
2. LINIAL, A.V., SIDELL, H., (1975): Wear Test Results of Carbides Dies Treated with Implife a Thermo-Chemical Diffusion Process, Wire Journal, 63-66.
3. BALDI, A.L., WYNNEWOOD, P., (1980): Modified Diffusion Coating Coating of the Interior of a Steam Boiler Tube, U.S. Patent 4,208,453.
4. JURKOV, J., MELNICHUK, G.A., STEPANOVA, N.V., (1988): Composition for Depositing Diffusion Carbide Coatings on Iron-Carbon Alloys Articles, U.S. Patent 4,765,840.
5. SAMSONOV, G.V., (1974): Refractory Carbides, Consultant Bureau, Newyork.
6. HUMINIK, J., High-Temperature Inorganic Coatings, Reinhold Publishing Corp, Newyork, 31.
7. SAMSONOV, G.V., EPIK, A.P., (1966): Coating of High Temperature Materials, Part 1, Plenum Press, 101.
8. FISCHMEISTER, H., JEHN, H., (1987): Hartstoffschichten Zur Verschleibminderung, Deutsche Gesellschoff für Metallkunde, 25-43.

9. CLAUSS, F.J., (1969): Engineer's Guide to High Temperature Materials, Addison-Wesley Publishing Company, 219.
10. BALDI, A.L., WYNNEWOOD, P., (1986): Diffusion Coating Mixtures, U.S. Patent 4,617,202.
11. OBAYASHI, M., ENDO, J., (1974): Method for the Chromizing of Iron of Ferrous Alloy Articles, U.S. Patent 3,853,603.
12. KOMATSU, N., ARAI, T., OBAYASHI, M., ENDO, J., (1974): Method for forming and Iron-Manganese Carbide Layer on the Surface of Iron Base Alloy Article Containing Carbon, U.S. Patent 3,857,725.
13. ARAI, T., OBAYASHI, M., ENDO, J., (1975): Method for Forming a Carbide Layer on the Surface of an Iron or Ferrous Alloy Article, U.S. Patent 3,874,909.
14. ÇAKIR, A.F., (1993): Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Yüzey Kaplama, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Sayı 86.
15. RUPPERT, V.W., (1960): Die Abscheidung von Titankarbidüberzügen Auf Stahloberflächen, Metalloberfläche, Cilt 7, 193-198.
16. YEE, K.K., (1978): Protective Coatings for Metals by Chemical Vapour Deposition, International Metals Reviews, No 1, 19-42.
17. KHOEE, M.M., (1992): Ergimiş Boraks Banyosunda Çeliklere Vanadyum Karbür Kaplama, Doktora Tezi,
18. PERRY, A.J., ARCHER, N.J., (1980): Techniques of Chemical Vapour Deposition, Agard L, 106.

19. HOCKING, M.G., VASANTASREE, V., SIDKY, P.S., (1989): Metallic and Ceramic Coatings, John Willey and Sons Inc., 103-173.
20. ARAI, T., HARPER, S., (1991): Thermoreactive Deposition/Diffusion Process, ASM Metals Handbook on Heat Treating 10th Edition.
21. FUJITA, H., ARAI, T., (1985): Carbide Coatings in Molten Borax Bath, 4th International Congress on Heat Treatments of Materials, Volume II, Berlin, 1109-1124.
22. CHILD, H.C., PLUMB, S.A., McDERMOTT, J.J., (1984): Carbide Layer Formation on Steels in Fused Borax Baths, Heat Treatment 84 Proceedings of the Int. Conf., London.
23. ÇEP, H., (1993). Akışkan Yatak Sisteminde Karbür Kaplama Teknolojisinin Geliştirilmesi, TTGV Proje Önerisi, TÜBİTAK-MAM.
24. PLUMB, S., (1985): Toyota Diffusion Process Shows Advantages, Metallurgia, Vol. 52, No 2, 59-62.
25. ARAI, T., (1979): Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan, J. Heat Treating, Volume 1, 12-22.
26. TD PROCESS, (1982): Application of TD Process in Japanese Metal Stamping Industry, Toyota Central Research and Development Lab. Inc.
27. ARAI, T., KOMATSU, N., (1977): Carbide Coating Process by Use of Salt Bath and its Application to Metal Forming Dies, The Proceeding of 18th Int. Machine Tool Design and Research Conf., London.

28. (1982): Heat Treater's Guide Standart Practices and Procedures for Steels American Society for Metals, 145.

29. ÇİMEN, Ö., (1994): M2 Çeliğinin İyon Nitasyonu, Yüksek Lisans Tezi.



VII. ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında İstanbul'da doğan Zerrin Öktem, orta ve lise öğrenimini Fatih Vatan Lisesi'nde tamamlayarak 1981 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümüne girmiştir. 1985 yılında mezun olduktan sonra 1986-1991 yılları arasında özel sektörde çalışmıştır. 1991 yılından beri de TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

