



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME
DEMİRİN YÜZEYİNDE
OLUŞTURULAN TİTANYUM
KARBÜR KAPLAMALARIN
AŞINMA VE KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Betül SOYLU

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

ŞUBAT 2022



İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

ŞUBAT 2022



**KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN YÜZEYİNDE OLUŞTURULAN
TİTANYUM KARBÜR KAPLAMALARIN AŞINMA VE KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Betül SOYLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2022

KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN YÜZEYİNDE OLUŞTURULAN
TİTANYUM KARBÜR KAPLAMALARIN AŞINMA VE KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Betül SOYLU

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Şubat 2022

ÖZET

Küresel grafitli dökme demirlerin çeliğe göre daha ekonomik üretilebilmesi ve düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında dökme demirin iyi bilinen yüksek dökülebilirlik, titreşimi söndürme, yüklenme kapasitesi özelliklere sahip olması bu alaşım grubunu gündene birçok sektörde çeliklere alternatif olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ancak, küresel grafitli dökme demirlerin düşük yüzey sertlikleri ve düşük korozyon dirençleri dolayısıyla birçok tribokorozitif ortamdaki aşınma ve korozyon dirençleri tatmin edici değildir. Bu amaçla, bu çalışmada, küresel grafitli dökme demir (KGDD-80) numunelerin yüzeyinde Termo reaktif difüzyon tekniği (TRD) ile 800 °C, 850 °C ve 900 °C'de 4 saat süre ile titanyum karbür (TiC) kaplama tabakaları oluşturulmuştur. Elde edilen TiC kaplamalar, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), yüzey profilometrisi, mikrosertlik, VDI adhezyon testi, aşınma testi ve elektrokimyasal korozyon testi ile karakterize edilmiştir. TRD sıcaklığına bağlı olarak yüzeyde 5-11 µm kalınlığında ve 27.96-32.45 GPa sertlikte sürekli, çatlaksız, pürüzsüz ve altlık ile yüksek adhezyona sahip TiC kaplamalar elde edilmiştir. TiC kaplamaların yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek sertliği ve iyi yapışma mukavemeti, işlemsiz küresel grafitli numunelere kıyasla daha düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direnci ve üstün korozyon direnci sağlamışlardır. Kaplanmış numunelerde delaminasyon ve oksidasyon destekli abrasif aşınma görülürken TiC kaplı numunelerde ise oksidasyon destekli adhesiv aşınmaya dönüşmüştür. İşlemsiz küresel grafitli dökme demir numunelerde galvanik etkiye bağlı seçici korozyon mekanizması baskın iken, TiC kaplanmış numunelerde homojen korozyon ve pitting korozyon mekanizmalarının meydana geldiği tespit edilmiştir. TRD yöntemiyle oluşturulan TiC kaplamaların sağladığı aşınma ve korozyon dirençlerindeki iyileşme, TiC kaplamaların tribo-korozif koşullara maruz kalan küresel grafitli dökme demirlerin kullanım ömürlerinin artırılmasında iyi bir alternatif olacağını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Dökme Demir, Kaplama, Titanyum Karbür, Aşınma, Korozyon
Sayfa Adedi : 133
Danışman : Doç. Dr. Ali GÜNEN

WEAR AND CORROSION BEHAVIOR OF TITANIUM CARBIDE COATINGS
GROWN ON THE SURFACE OF DUCTILE IRON

(M. Sc. Thesis)

Betül SOYLU

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

February 2022

ABSTRACT

The fact that ductile iron can be produced more economically than steel with relatively lower density and the well-known characteristics of cast iron such as high castability, vibration dampening, and load-bearing capability make this alloy group a desirable alternative to steels in numerous applications in the industry. But unfortunately, the low surface hardness and average corrosion resistance of ductile iron restrict its applications, especially in tribo-corrosive applications where wear and corrosion resistance is simultaneously required. The initiation sites for corrosion and wear are the surface, therefore the improvement of surface properties will directly influence the resistance to corrosion and wear. In this study, titanium carbide (TiC) coatings were grown on the surfaces of ductile iron (GGG-80) grade samples by thermo-reactive diffusion (TRD) at temperatures of 800 °C, 850 °C and 900 °C for 4 h. The resulting TiC coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), surface profilometry, microhardness tests, VDI adhesion tests, wear tests, and electrochemical corrosion tests. Depending on the TRD temperature, smooth, continuous, and crack-free TiC coatings with 5–11 µm and 27.96–32.45 GPa average hardness were obtained on the surface. The coating also exhibited good adhesion with the substrate. The high chemical stability, hardness, and good adhesion strength of the TiC coatings also provided low friction high wear resistance, and superior corrosion resistance compared to the untreated ductile iron. While delamination and oxidation-assisted abrasive wear were observed in the untreated sample, only oxidation-assisted adhesive wear was observed in the TiC coated samples. Selective corrosion due to galvanic effects was observed in the untreated sample, whereas a more homogeneous form of corrosion combined with pitting was observed in the TiC coatings. The improvement in the wear and corrosion resistance displayed by the presence of the TiC coatings showed that TiC coatings produced by thermo-reactive diffusion can be used for increasing the service life of ductile irons considered for tribo-corrosion applications.

Key Words : Cast iron, Coating, Titanium carbide, Wear, Corrosion
Page Number : 133
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ali GÜNEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında kıymetli bilgi birikimi, fikirleri, tecrübesi ve manevi desteği ile bana daima yol gösteren ve destek olan değerli lisansüstü tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali GÜNEN hocama sonsuz teşekkür eder saygılarımı sunarım. Yüksek lisans yapmam hususunda teşvik eden, bilgi ve tecrübeleri ile desteğini esirgemeyen lisansüstü II. tez danışmanım ve aynı zamanda müdürüm olan Sayın Dr. Özgür KARAKAŞ hocama sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmasının çeşitli aşamalarında bilgi birikimlerinden yararlandığım, tezin kontrol edilmesi ve eksiklerin giderilmesi hususunda desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Mehmet Eyyuphan YAKINCI ve Doç. Dr. Erdoğan KANCA 'İskenderun Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN 'Mustafa Kemal Üniversitesi, Prof. Dr. Melik ÇETİN 'Karabük Üniversitesi' hocalarıma teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemenyen Yüksek Lisans Öğrencileri Ömer Ergin ve Hasan Hüseyin Açıkgöz arkadaşlarıma teşekkür ederim. İskenderun Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar imkânlarından faydalandığım, çalışmakta olduğum MMK Metalurji şirketine ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım boyunca manevi desteği ile her zaman yanımda olan kıymetli eşime, sevgili babama ve anneme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. DÖKME DEMİRLER.....	4
2.1. Dökme Demirlerin Yapı ve Özellikleri.....	4
2.2. Dökme Demirlerin Katılaşma Mekanizmaları.....	6
2.2.1. Ötektik katılaşma.....	9
2.2.2. Ötektik altı katılaşma.....	9
2.2.2. Ötektik üstü katılaşma.....	9
2.3. Dökme Demirlerin Avantaj ve Dezavantajları.....	10
2.4. Dökme Demirlerin Sınıflandırılması.....	12
2.4.1. Beyaz dökme demir.....	13
2.4.2. Gri (Lamel grafitli) dökme demir.....	14
2.4.3. Küresel grafitli dökme demir.....	15
2.4.4. Temper grafitli dökme demir.....	16
2.4.5. Vermiküler (Kompakt) grafitli dökme demir.....	17
2.5. Küresel Grafitli Dökme Demirler (KGDD).....	18
2.5.1. KGDD'lerin genel yapı ve özellikleri.....	19
2.5.2. KGDD'lerin katılaşması.....	20
2.6. KGDD'lerin Mikroyapı Özellikleri.....	22
2.6.1. Ferritik KGDD.....	23
2.6.2. Perlitik KGDD.....	23
2.6.3. Östenitik KGDD.....	24
2.6.4. Ferritik / Perlitik KGDD.....	25

	Sayfa
2.6.5. Martenzitik KGDD	25
2.6.6. Beynitik yapı.....	26
2.7. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Kimyasal Bileşimi	27
2.8. Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Alaşım Elementleri ve Etkileri.....	27
2.9. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Üretimi	28
2.9.1. Ergitme işlemi.....	30
2.9.2. Küreleştirme işlemi.....	30
2.9.3. Aşılama	31
2.10. KGDD' lerin sınıflandırılması	32
2.11. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Kullanım Alanları	33
3. DİFÜZYON OLAYI VE TERMOREAKTİF DİFÜZYON TEKNİĞİ.....	34
3.1. Difüzyon.....	34
3.1.1. Difüzyon mekanizmaları	35
3.1.2. Difüzyon olayında bazalınan kanunlar	36
3.2. Termoreaktif Difüzyon Tekniği	38
3.2.1. İşlem Ortamına Göre Termoreaktif Difüzyon Yöntemleri.....	40
3.2.2. Tuz Banyosunda Termoreaktif Difüzyon Yöntemi	41
3.2.3. Akışkan Yatakta Termoreaktif Difüzyon Yöntemi	43
3.2.4. Kutu sementasyon TRD yöntemi	43
3.3. Termoreaktif Difüzyon Uygulaması Yapılan Malzeme Özellikleri.....	45
3.4. Termoreaktif Difüzyon Tekniğinin Uygulandığı Alanlar	47
3.5. Titanyum Karbür ve Özellikleri	47
3.6. TiC Üretim Yöntemleri	49
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	52
5. MATERYAL METOT	60
5.1. Kaplanan Malzeme	60
5.2. Kaplama Yöntemi ve Kullanılan Fe-Ti Tozu.....	60
5.3. Kaplama Sıcaklık ve Süresinin Belirlenmesi	61
5.4. Kaplama İşlemi Öncesi Numune Hazırlıkları	61
5.5. Kaplanacak Numunelerin Potalara Yerleştirilmesi	62
5.6. Kaplama İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi.....	63
5.7. Metalografik İncelemeler	64

	Sayfa
5.8. XRD Analiz Çalışması	65
5.9. Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi	66
5.10. Mikrosertlik Testi	66
5.11. Nanoindentasyon Testi	67
5.12. Aşınma Testinin Uygulanması	68
5.13. Korozyon Testleri	69
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	71
6.1. Optik ve SEM Görüntüleri	71
6.2. XRD analizleri	80
6.3. Mikrosertlik, Nano-sertlik ve Yüzey Pürüzlülüğü	82
6.4. TiC Kaplamaların Aşınma Davranışı	83
6.4.1. TiC kaplamaların sürtünme katsayısı davranışı	84
6.4.2. TiC kaplamaların aşınma hacim kayıpları	87
6.4.3. TiC kaplamaların aşınma izlerinin SEM ve EDS analizleri	88
6.5. TiC Kaplamaların Elektrokimyasal Korozyon Davranışı	100
6.5.1. TiC kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışı	100
6.5.2. Korozyon testi sonrası numunelerin SEM ve EDS analizleri	104
7. SONUÇLAR	112
8. ÖNERİLER	114
KAYNAKLAR	115
DİZİN	131

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fe-C denge diyagramı.....	5
Şekil 2.2. Dökme demirler ve çelikler için %C-Si bileşim aralıkları	7
Şekil 2.4. Dökme demirlerin mikro yapılarına göre sınıflandırma.....	13
Şekil 2.5. Beyaz dökme demirin optik mikroskop mikro yapı görüntüsü	14
Şekil 2.6. Lamel grafitli dökme demirin a) optik b) taramalı elektron mikroskobu ile alınmış mikro yapı görüntüsü	15
Şekil 2.7. a) Ferritik-perlitik b) ferritik küresel grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüleri.	16
Şekil 2.8. Temper grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü.....	17
Şekil 2.9. Vermiküler grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü.	18
Şekil 2.10. Fe-C-%2Si faz diyagramı	20
Şekil 2.11. Ötektik altı dökme demirlerin katılaşması sırasında oluşan mikro yapılar	21
Şekil 2.12. Ötektik üstü dökme demirlerin katılaşması sırasında oluşan mikroyapıların gösterimi.....	22
Şekil 2.15. Östenitik dökme demirler içerisinde var olması muhtemel yapıların optik mikroskop görüntüleri a) Östenit, martenzit, b) asiküler ferrit, kalıntı östenit c) iğneli ferrit, perlit ve kalıntı östenit	24
Şekil 2.16. Ferritik/Perlitik KGDD'nin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü.	25
Şekil 2.17. Östenitik dökme demirler içerisinde temper ve martenzit fazlarının sertlik gösterimi.....	26
Şekil 2.18. Küresel grafitli dökme demirde ısıl işlemler sonucu elde edilen küresel grafit, üst beynit, alt beynit, kalıntı östenitin görünümü a) 1000X b) 5000X.....	26
Şekil 2.19: Küresel grafitli dökme demirin üretim şeması	29
Şekil 3.1. Difüzyon mekanizmaları (a) direk yer değiştirme (b) boşluk difüzyonu (c) ara yer difüzyonu (d) çevrimli yer değiştirme.	35
Şekil 3.2. Yüksek akı konsantrasyonundaki atomların difüzyonu.....	37
Şekil 3.3. Yüzey konsantrasyonu uzaklık grafiği	38

Şekil	Sayfa
Şekil 3.4. AISI M2 çeliği üzerinde farklı kaplama yöntemleri ile elde edilen kaplamaların 400 kgf (3922,66 N) yük 0.1 m/sn kayma hızın da 5 dk boyunca kuru kayma aşınma testindeki karşılaştırmalı tribolojik özellikleri	46
Şekil 3.5. (a) TiC'nin kristal yapısı, (b) boyunca TiC kristal yapı görünümü, (c) boyunca TiC kristal yapı görünümü.....	48
Şekil 5.1. Kaplama işlemlerinde öncesi belirli boyutlarda kesilmiş numunelerin görünümü ve kaplama öncesi hazırlıklar	62
Şekil 5.2. Numunelerin potalara yerleşimi ve fırından alınıp havada soğumaya bırakılması.....	63
Şekil 5.3. Kaplama işlemi sonrası metalografik ve aşınma test numunelerinin görünümü.....	64
Şekil 5.4. Numunelerin bakalite alınması ve zımparalama sonrası numunelerin görünümü.....	65
Şekil 5.5. VDI 3198 yapışma testine göre hasar mekanizmalarının sınıflandırılması..	66
Şekil 5.6. Oliver-Pharr metoduna göre yük-yerdeğiştirme eğrisinin sistematik gösterimi	67
Şekil 5.7. Deneylede kullanılan ball-on disk aşınma test cihazının görünümü.....	69
Şekil 6.1. İşlemsiz perlitik küresel grafitli dökme demirin optik mikroskop ile alınan mikroyapı görüntüsü.	71
Şekil 6.2. 800°C'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi..	72
Şekil 6.3. 850°C'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS line analizi.....	74
Şekil 6.4. 900°C'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi..	76
Şekil 6.5. 1000°C'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi	77

Şekil	Sayfa
Şekil 6.6. 1100°C’de 2 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi	78
Şekil 6.7. 1100°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin optik görünümü	79
Şekil 6.8. a) işlemsiz KGDD-80 b) 800-4h, c) 850-4h, d)900-4h titanyumlama işlemi uygulanmış küresel grafitli dökme demirlerin yüzeyinde oluşan kaplamaların XRD analizleri.	81
Şekil 6.9. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplanmış numunelerin a)100 m b)250 m Al ₂ O ₃ bilyaya karşı sürtünme katsayısı grafikleri.	85
Şekil 6.10. İşlemsiz KGDD-80 ve TiC kaplanmış numunelerin Al ₂ O ₃ bilyaya karşı a) hacim kayıpları b) aşınma oranları.	87
Şekil 6.11. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü ve EDS analizi.....	89
Çizelge 6.3. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.....	89
Şekil 6.12. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü.....	90
Çizelge 6.4. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.....	90
Şekil 6.13. 800-4h (800°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) numunenin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a) 400X b)1000X c)2000X	92
Şekil 6.14. 800-4h (800°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü... ..	93
Şekil 6.15. 850-4h (850°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a)300X b)1000X c)2500X	95
Şekil 6.16. 850-4h (850°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü... ..	96

Şekil	Sayfa
Şekil 6.17. 900-4h (900°C'de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a)250X b)1000X c)2000X	98
Şekil 6.18. 900-4h (900°C'de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü...	99
Şekil 6.19. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı numunelerin ağ. %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki OCP grafikleri	101
Şekil 6.20. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı numunelerin ağ. %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri.....	102
Şekil 6.21. %3,5 NaCl çözeltisi içinde işlemsiz KGDD-80 numunesinin elektrokimyasal korozyon test alanının SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.	104
Şekil 6.22. 800°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.	106
Şekil 6.23. 850°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.	108
Şekil 6.24. 900°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.	109

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dökme demir çeşitleri ve döküm çelik arasındaki avantaj ve dezavantajları.....	10
Çizelge 2.2. Mikroyapı ve kırılma özelliklerine göre sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2.3: (TS 526) standardına göre KGDD'lerin sınıflandırılması.....	32
Çizelge 6.1. 800°C'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan numunenin SEM kesit görünümü üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal içerikleri.....	73
Çizelge 6.2. Titanyumlama işlem sıcaklığının kaplama tabakası kalınlığı, mikrosertlik ve yüzey pürüzlülük değerlerine etkisi.....	82
Çizelge 6.5. 800-4h (800°C'de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.	93
Çizelge 6.6. 850-4h (850°C'de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.	96
Çizelge 6.7. 900-4h (900°C'de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.	99
Çizelge 6.8. Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon verileri.	103
Çizelge 6.9. Elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD-80 numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri.....	105
Çizelge 6.10. 800°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri..	106
Çizelge 6.11. 850°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri..	108

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 6.12. 900°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri..	110
--	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	Karbon
Fe	Demir
Si	Silisyum
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Mo	Molibden
Ce	Seryum
Mg	Magnezyum
P	Fosfor
Cr	Krom
°C	Santigratderece
µm	Mikrometre

Kisaltmalar

TSE	Türk Standartları Enstitüsü
DDK	Dökme Demir Küresel Grafitli
KGDD	Küresel Grafitli Dökme Demir
TRD	Termo Reaktif Difüzyon Yöntemi
TS	Termal Sprey Kaplamalar
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
Fe-Ti	Ferro Titanyum
OCP	Açık Devre Potansiyeli
E_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
HV	Vickers Sertlik Değeri
800-4h	800 °C'de 4 saat süre ile titanyumlanmış numune
850-4h	850 °C'de 4 saat süre ile titanyumlanmış numune
9000-4h	9000 °C'de 4 saat süre ile titanyumlanmış numune

1. GİRİŞ

Demir esaslı metaller ticari olarak kullanılan en yaygın malzemelerdir. Sanayi devrimi başladığında çelikler öne çıksa da teknolojik gelişmelerle birlikte mekanik özellikleri bakımından çeliklerle rekabet edebilen ve daha uygun maliyetle elde edilebilen dökme demir kullanımı birçok alanda gündeme gelmeye başlamıştır [1-4].

Dökme demirler içerisinde en düşük %2,1 oranında C ve %1-3 Si içeren alaşımlar olarak tanımlanabilir [5-7]. Bu alaşımların içeriğindeki C ve FeC serbest olarak yapıda hareket eder. C ve Si gibi temel alaşım elementleri haricinde Cr, Cu, Nb, Mo ve Ni gibi alaşım elementleri ilave edilerek dökme demirlerin kimyasal bileşimi ve soğuma davranışları değiştirilerek mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri iyileştirilebilir [3,7-9]. Dökme demirlerin süneklik ve toklukları çeliklere göre düşük olduğundan dökme demirlerin kullanım alanını sınırlıdır [1,3]. Buna karşın son 50 yıldaki döküm endüstrisindeki gelişmeler ile çeliğin mekanik özelliklerine yakın ve maliyet gibi üretim üstünlüklerine sahip olan dökme demirlerin (küresel, vermiküler vb.) üretilmesiyle dökme demirlerin kullanımı gün geçtikçe artmaya başlamıştır [3,10,11].

Küresel grafitli dökme demirlerin (KGDD) mukavemet, yorulma direnci, tokluk ve süneklik özellikleri diğer döküm alaşımlarına göre daha yüksek olup çeliklere yakındır. KGDD'lerin mekanik özellikleri çeliklere yakın iken kimyasal ve fiziksel özellikleri ise diğer dökme demirlere yakındır [11]. Bu özellikleri döküm hallerinde ergimiş metale katılan magnezyum ve/veya seryum ilavesi ile grafitin lamel/iğnemsî form yerine küre şeklinde katılaşmalarının bir sonucudur [3,12]. Ayrıca KGDD'lerin çeliğe göre daha ekonomik üretilmesi ve düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında dökme demirin iyi bilinen yüksek dökülebilirlik, titreşimi söndürme, yüklenme kapasitesi özelliklere sahip olması bu alaşım grubunu birçok sektörde çeliklere alternatif olarak kullanılmasını sağlamıştır [2,3,12].

Ancak, KGDD'lere adını veren küresel grafit nodülleri korozyon, yüksek sıcaklık aşınma ve termal yorulmada başlangıç noktaları vazifesi görür [10,12,13]. Bu husus KGDD'lerin kullanım alanlarındaki ömürlerinin azaltan bir etkidir. Ayrıca, iyi süneklik ve tokluğa sahip olmasına karşın düşük sertlik değerlerine sahip olan KGDD'lerin birçok aşındırıcı ortamdaki aşınma direnci tatmin edici değildir [14-19]. Bundan dolayı bu alaşımların

aşındırıcı ortamlardaki kullanımları göz önünde bulundurularak sertlik ve aşınma dirençlerinin iyileştirilmesi gereklidir. Bu amaçla birçok alaşımlama, östemperleme, kaplama ve birçok ısıl işlem ile bu özellikler geliştirilmeye çalışılmıştır. KGDD aşınma ve korozyon dirençlerinin geliştirilmesi amacıyla alaşımlama [20-22], yüzeylerinin fiziksel buhar biriktirme (PVD) [23], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [24], thermal spray [25] lazer yüzey işlemleri [26-28], östemperleme [29,30], borlama [31,32], vanadyumlama-kromlama [10] vb. birçok yöntem çalışılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda KGDD'lerin aşınma, korozyon veya termal yorulma dirençlerinde iyileşme sağlandığı bildirilmiştir.

Çalışılan konular içerisinde hem çok iyi korozyon, termal yorulma ve aşınma dirençlerinin sağlanması [10,33,34], hem de düşük kurulum maliyetleri ile endüstriyel uygulamalara kolaylıkla uygulanabilen Termo-reaktif difüzyon tekniğini (TRD) bir adım öne çıkarmaktadır [35-37]. TRD tekniği malzeme içeriğindeki karbonun yüksek sıcaklık etkisi ile (>700°C) yüzeye doğru difüze olması ve yüzeydeki geçiş elementleri ile (Cr, V, Ti, Nb vb.) karbür oluşturmaları esasına dayanan bir yüzey sertleştirme ısıl işlemidir [35]. Bu yöntemde yüzeyde oluşturulan karbür tabakasının kimyasal bileşimine bağlı olarak 1500 HV üzerinde sertlik sağlayan ince sert bir tabaka elde edilirken yüzeyden iç kısımlara doğru kademeli bir sertlik azalışı ile bulk sertlik korunarak malzemelerin iç kısımlarını değiştirmeden malzemenin dışarıdan gelecek darbelere karşı tok kalması sağlanmış olur. Böylece, malzemelerin mukavemetini ve aşınma dirençlerini artırılırken, tokluk değerlerindeki düşüş minimum seviyede tutulur. TRD uygulamaları ağırlıklı olarak tuz banyosu ortamında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, akışkan yatak ve kutu sementasyon teknikleri ile de gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır [35]. TRD yönteminde uygulanacak numunenin karbon (C) ve azot (içerikleri) önemlidir [35,38]. Bundan dolayı metal dışı alaşımlar, süper alaşımlar, sermetler, Ni₃Al yüksek entropili alaşımlar gibi malzeme gruplarına uygulanması karbürleme gibi birincil bir işlem uygulanmadan doğrudan uygulanması zordur.

Elde edilen karbür esaslı tabakaların özellikleri kullanılan altlık malzemenin kimyasal bileşimi ve C oranına, kullanılan kaplama tozlarının saflık derecesine ve altlık malzemenin kimyasal bileşimine göre yüzeyde oluşan geçiş metalleri karbürlerine bağlı olarak 1600-3800 HV sertlik ve 1-20 µm kalınlıklara sahip kaplama tabakaları elde edilebilir [35]. Elde edilen metal karbürler arasında TiC fazı en yüksek sertlik (3200-3800 HV) ve oda

sıcaklığından 3000°C'ya kadar stabilitesi olan fazdır [39,40]. Aşınma uygulamaları için daha yüksek sertlik çoğu zaman daha iyi aşınma direnci sağladığı için, bu çalışmada perlitik küresel grafitli dökme demir (KGDD-80) üzerine TiC karbür kaplamaların TRD yöntemiyle elde edilebilirliği, TiC kaplamaların karakterizasyonu, aşınma ve korozyon dirençlerine etkisi araştırılmıştır.

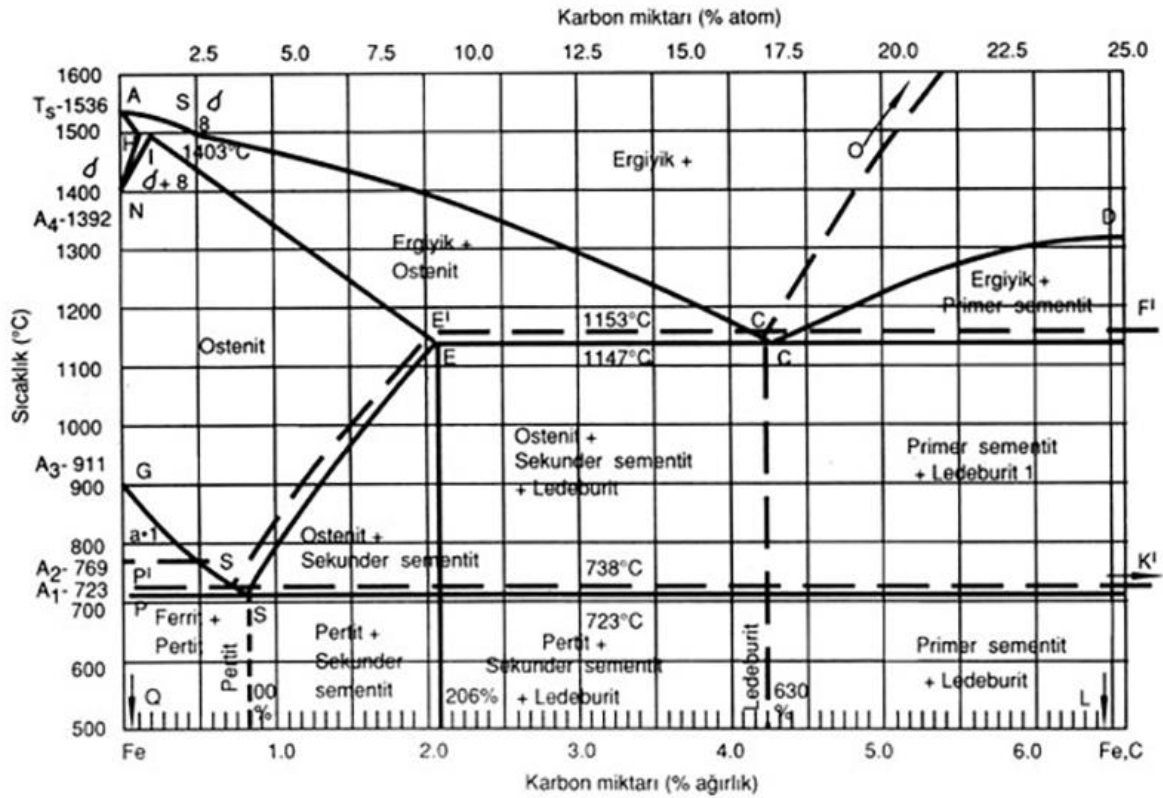


2. DÖKME DEMİRLER

Yüksek fırın veya diğer üretim tesislerde demir cevherinin indirgenmesi (sünger demir) veya ergitilmesi yoluyla elde edilen pik demir içeriğinde, %2,1' den fazla C ve belirli oranlarda Si, Mn, S, P, Cu, Cr gibi diğer alaşım elementleri mevcuttur. Dökme demir ise Fe-C alaşımından oluşan pik demirin, ergitme fırınlarında metalürjik işlemler ile tekrar ergitilerek sıvı hale gelen pik demirle daha önceden hazırlanan kalıp boşluğuna doldurulması ve kalıp boşluğu şeklini alması ve katılaşması yoluyla elde edilir [6,7,41]. Demir içindeki C oranı %2,1'nin altına düştüğünde malzeme çelik, %2,1'nin üzerine çıktığında ise dökme demir olarak adlandırılır. Fe-C diyagramında dökme demirler %2,1-6,7 C aralığında tanımlansa da yüksek C oranı malzemede kırılganlığa sebep olur [4-6]. Bu sebeple genel olarak dökme demirler, ötektik bir reaksiyon ile katılaşan, ağırlıkça %2,1-4,3 C ve %0,5-3,5 arasında Si içeren, çok bileşenli demir karbon alaşımları olarak tanımlanabilir. C ve Si elementlerinden başka Mn, P, S ve elde edilmek istenen dökme demir tipine göre Ni, Cr, Mo, Mg, Al, Ti, Cu gibi elementler de yapıda bulunabilir. [6,42-44].

2.1. Dökme Demirlerin Yapı ve Özellikleri

Dökme demirler, esasında çelikler gibi demir-karbon alaşımlarıdır. Genel olarak demir-çelik entegre tesislerinde üretilen malzemenin içeriğindeki karbon oranı %2,1 ve üzerinde olduğu durumlarda malzeme dökme demir, %2,1'in altında olduğu durumlarda ise çelik olarak adlandırılır. Dökme demirlerde, karbon ve silisyum (Si) Fe'den sonra alaşımın ana yapı elemanlarını oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak Fe-C denge diyagramı (Şekil 2.1) incelendiğinde dökme demirlerin, karbon içeriklerinin %2,1'den %6,67'ye kadar olabildiği görülmekte ise de C oranının artışına paralel olarak Fe-C alaşımlarında C kırılgan yapıyı tetiklediğinden malzeme aşırı derece kırılgan yapar. Dolayısıyla, %4,3 üzerinde C içeren alaşımların ticari bir değeri yoktur. Bu sebeple, endüstriyel uygulamalarda kullanılan dökme demirlerde karbon %2,8-3,3 aralığında ve silisyum %2,5-3,5 aralığında bulunur [6,7].



Şekil 2.1. Fe-C denge diyagramı [45].

Dökme demirler, çok bileşenli demir alaşımlarıdır ve ötektik olarak katılaşırlar. Çelikten daha yüksek C ve Si içeriğine sahip olmakla birlikte, yüksek karbon içeriği nedeniyle dökme demirin yapısı, çeliklere göre karbon fazı bakımından daha zengindir. Dökme demirlerde karbonun büyük bir kısmı katılma işlemi sırasında grafitte ayrışır ve dökme demirlerin mikro yapısında grafit olarak adlandırılan ayrı bir bileşim elemanı olarak görülmektedir. Alaşımın sahip olduğu kimyasal içerik katılma sırasındaki soğuma hızı ve izlenen üretim yöntemine bağlı olarak karbonun oluşturduğu morfoloji ve dökme demirlerin türünü ve özelliklerini belirler [42].

Dökme demirler düşük ergime sıcaklığına (1150- 1300 °C) sahiptir ve kolayca ergitilebilirler. Döküm ve kalıp şeklini alabilme (dökülebilirlik) özelliklerinin yüksek olması dolayısıyla ikincil bir işlem gerektirmeden son nihai boyutlarda ve karmaşık geometrilere dökülebilmektedirler. Dökme demirler, yüksek basma mukavemetleri, iyi aşınma dirençleri ve nispeten iyi korozyona dayanımı gibi özellikleri sebebiyle geniş kullanım alanına sahiptirler. Ancak, karbonun yapıda sementit (Fe_3C) olarak bulunmasından dolayı dökme demirlerin sertlikleri yüksektir ve şekillendirilebilme

kabiliyetleri düşüktür [6,42]. Bu özellikleri onların düşük süneklilik ve tokluk özelliklerine sahip olmasına neden olur. Buna karşın, C'nun yağlayıcı etkisinden dolayı talaşlı imalat tekniğinde iyi işlenebilme sağlar. Dökme demirlerin titreşim sönümleme kabiliyeti yüksektir. Dökme demirler kolaylıkla ergitildiğinden dolayı mükemmel döküm alaşımıdır ve sıvı halde iyi akışkanlık (ötektik bileşime yakın) özellikler gösterirler [1,44]. Yüksek sıcaklıklar, tüm metallerin ve alaşımların akışkanlığını arttırırken, dökümdeki metalik olmayan yabancı maddeler akışkanlığı azaltır ve kalıp içindeki akışı engellemektedir. Dökme demirin akıcılığını ise kükürt, oksijen ve krom miktarı arttırıldığında azalmakta, fosfor, karbon, silisyum, manganez, alüminyum ve bakır miktarı arttırıldığında artmaktadır [1].

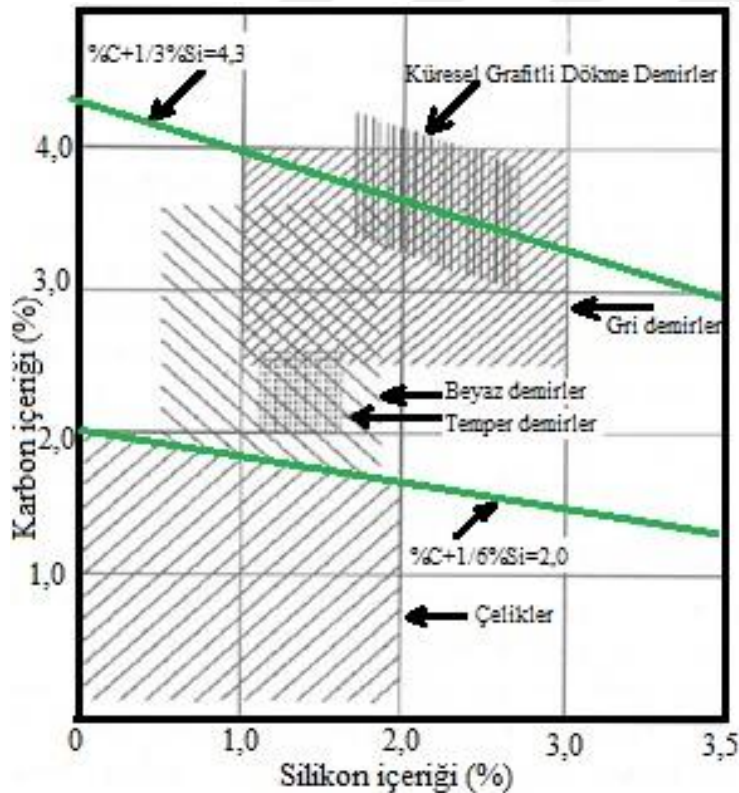
Dökme demirler, geniş bir aralıkta kimyasal bileşimde oluşturulabilmeleri ve döküm proseslerinin kolaylığı sebebiyle çeşitli içyapılar (küresel, lamel, fleyk, vermiküler vb.) şekilde oluşturmaktadır. Döküm alaşımları oluşturdukları grafit yapı şekillerine ve türlerine göre sınıflandırılır. Grafitin katılma şekilleri olan, silindirik (vermiküler), küresel (duktil, nodüler), gri (fleyk, lamel), fibresel (coral), beyaz (white) ve temper (malleable) dökme demirler olarak bilinen bütün türleri iyi döküm kabiliyeti ve tatminkâr mekanik özelliklere sahiptir. Dökme demir içeriğindeki manganez oranı fazla ise karbonun tamamı sementitten oluşur. Bu nedenle alaşım sert yapılı olur. Alaşımın kırık yüzeyi ise alaca beyaz renkli görünür. Bu görünümü sebebiyle beyaz dökme demir olarak adlandırılır. Kimyasal içeriğindeki silisyumu oranı fazla olan dökme demirlerde ise karbonun büyük bir kısmı mikroyapıda grafit halinde yer alır. İçyapıları incelendiğinde ise bu alaşımlar koyu ve siyaha yakın renk içeriğine sahiptirler. Bu nedenle bu alaşım grubu ise gri dökme demir veya esmer dökme demir olarak isimlendirilirler [42].

2.2. Dökme Demirlerin Katılma Mekanizmaları

Dökme demir (Fe-C-Si) sisteminde görülen katılma ve büyüme genel olarak Ötektik (I. bölge), ötektik altı (II. bölge) ve ötektik üstü (III. bölge) bölge olmak üzere 3 kısma ayrılır. Ötektik ve ötektik üstü bileşimdeki dökme demirler benzer katılma davranışı gösterirler. Şöyle ki: Katılma mekanizması, kalıp duvarlarında ilk olarak östenit çekirdeklenmesi ve buna mütekip dendritik büyüme şeklinde gerçekleşir. Ardından, mikroyapıda dentrit kolları arasında C ve alaşımı oluşturan diğer elementler bakımından zenginleşir.

Soğuma işlemiyle sıcaklık belirli bir noktaya düşmesiyle dentrit kolları arasında kalan sıvı ötektik bileşimde katılaştır. Bu şekilde bir katılma şekliyle yarı düzenli/kararlı Fe-Fe₃C ötektiği ya da Fe-grafit ötektiklerinden birini oluşturur. Dentritik ve ötektik östenitlerin perlitte dönüşümleri katı hal dönüşümleri ile gerçekleşir. Yapı, bileşim, aşılama, empüriteler ve soğuma hızına bağlı olarak değişebilir. Soğutma koşullarına bağlı olarak, hızlı soğutma yarı kararlı karbürlerin oluşumunu destekler. Östenit, ötektik reaksiyonda soğuma sırasında katı halden, matrisi oluşturan, alaşım elementlerine ve soğutma hızına bağlı olarak çeşitli yapılardan birine dönüşür.

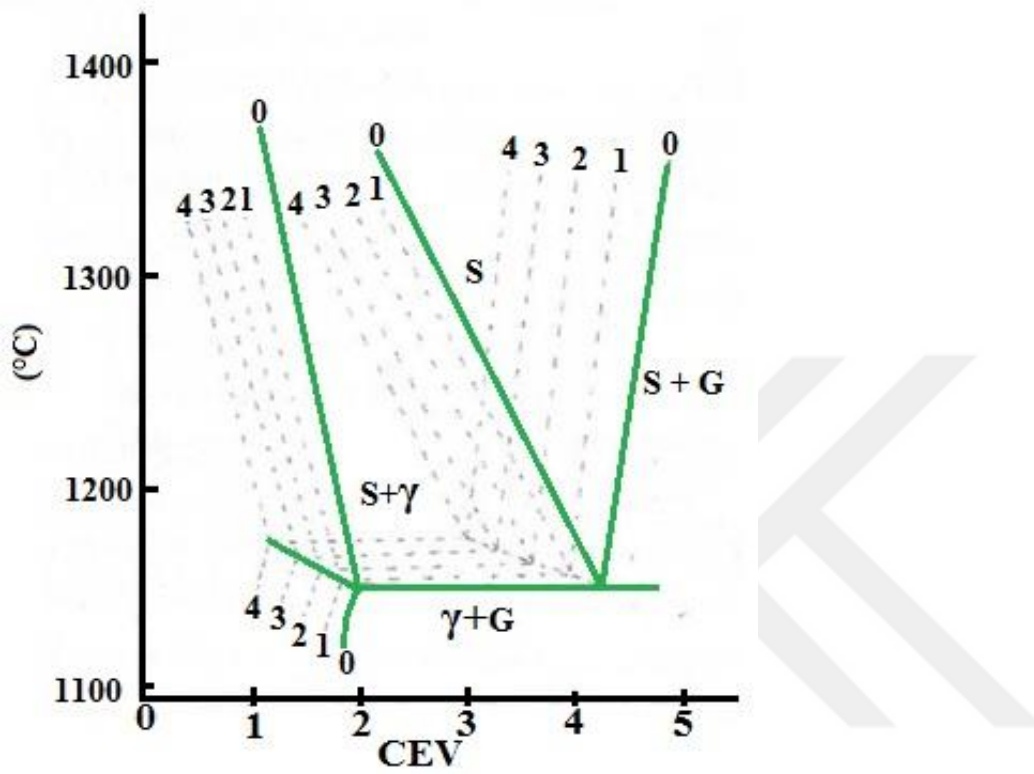
Dökme demirlerde, karbon ve silisyum iki ana alaşım elemanıdır. Karbon içeriği, bir çeliğin ısıtma işlem sıcaklığının seçiminde birincil öneme sahiptir, silisyum ise dökme demir için kritik sıcaklık aralığının belirlenmesinde etkilidir. Şekil 2.2'de yaygın olarak kullanılan dökme demir ve çelikler için karbon ile silisyumun % bileşim aralıkları göstermektedir [7,46,47].



Şekil 2.2. Dökme demirler ve çelikler için %C-Si bileşim aralıkları [7].

Fe-C-Si üçlü faz diyagramı, dökme demirlerin katılma yapı ve şartlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Ötektik bileşime yakın dökme demirlerin,

sıvılaşma (likidüs), katı eriyiklik sınırı, katılaşma (solidüs) ile ötektik bileşimin Si ve C oranına göre nasıl değiştiği Şekil 2.3'te gösterilmiştir [47,48].



Şekil 2.3. Fe-C-Si denge diyagramının % 0-4 silisyum oranına göre değişimi [47].

Si ve P, ötektik bileşimdeki karbon seviyesini düşüren elementlerdir. Karbon eşdeğerliği (CEV) formülü ile alaşımın ötektiklik durumu tespit edilir. CEV değeri %4,25 ise ötektik, %4,25'den az ise ötektik altı, %4,25'in üzerinde ise ötektik üstü yapıda olduğu anlaşılır. Karbon eşdeğerliği formülü (denklem 2.1) ile Si ve P'un etkisi karbon cinsinden yazılabilir. Karbon eşdeğerliği (CEV) formülü aşağıdaki gibi yazılabilir [47].

$$CEV = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3} \quad (2.1)$$

Ötektik altı dökme demirlerde sıvılaşma sıcaklığı kimyasal bileşime bağlı olarak değişir. Sıvılaşma sıcaklığında Si ve P'un etkisi vardır. Bu iki elementin sıvılaşma sıcaklığına olan etkileri sıvılaşma eşdeğerliği (SEV) formülü (denklem 2.2) ile hesaplanır.

$$SEV = \%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{4} \quad (2.2)$$

SEV formülü ile $s_{1v1} + s_{1v1} + X$ sıcaklığı aşağıdaki formül (denklem 2.3) hesaplanabilir [8,35].

$$T = 1664 - 124 \left(\%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{4} \right) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

2.2.1. Ötektik katılaşma

Ötektik nokta liküdü çizgisinden bağımsız olduğu için ötektik bileşimdeki bir alaşım katılaşırken demir ile grafit beraber katılaşır. Sıvı haldeki ötektik bileşimin sıcaklığı 1147°C 'ye gelindiğinde hem östenit hemde grafit yapıda birlikte birden bire çekirdeklenerek katılaşma olayı başlar. Soğuma olayı sonucu sıcaklık 723°C 'ye gelindiğinde ise östenitten ferrite dönüşüm başlar. Oda sıcaklığına inildiğinde yapıda perlit, sementit ve dönüşmüş ledeburit yapı elde oluşmuş olur (Şekil 2.1).

2.2.2. Ötektik altı katılaşma

Ötektik altı bileşimlerde katılaşma önce demir atomlarının daha sonra karbon atomlarının katılaşması şeklinde başlar. Şöyle ki: Liküdü sıcaklığına gelindiğinde östenit dentritleri oluşur. Sıcaklığın düşüşü ile östenit dentritleri büyümeye devam eder. Sıcaklık ötektik çizginin çok az üstündeki bir noktaya düştüğünde östenitik dentritlerinin yapıyı büyük oranda kapladıkları gözlemlenir. Ötektik çizgiye gelindiğinde ise dentrit kolları arasındaki sıvıda var olan grafitlerin dökme demirin türüne bağlı olarak küresel, lamel vb. oluşmaya başladıkları gözlemlenir. $1147-723^\circ\text{C}$ aralığında ise bu kat hal dönüşümü şekilde devam eder. Sıcaklık 723°C ve altına inildiğinde ise %0,83 C'lu östenit fazından ferrit ve ötektoid sementit dönüşümü başlar ve bu olay oda sıcaklığına kadar devam eder (Şekil 2.1).

2.2.2. Ötektik üstü katılaşma

Ötektik üstü bileşimlerde katılaşma önce C atomlarının daha sonrasında ise Fe ve C atomlarının beraber katılaşması şeklinde gerçekleşir. Şöyle ki: Liküdü sıcaklığına

gelindiğinde Primer sementit oluşumları başlar. Sıcaklığın düşüşü ile yapıdaki C atomları sementit şeklinde büyümeye devam eder. Sıcaklık ötektik çizgiye geldiğinde ise yapıdaki Fe ve C atomları ötektik bileşimde olduğu gibi bir katılaşma seyri izler (Şekil 2.1).

2.3. Dökme Demirlerin Avantaj ve Dezavantajları

Dökme demirler çelikler gibi bir demir-karbon alaşımıdır. Dökme demirlerde C ve Si oranı çeliklere göre daha fazladır. Dökme demirlerin çeliklere göre avantajları olmakla beraber bazı dezavantajları da mevcuttur. Çizelge 2.1’de dökme demir alaşımları ve 0,3 C’lu bir çeliğin dökülebilirlik, işlenebilirlik, titreşimi sönümleme, yüzeylerinin sertleştirilebilirliği, darbe direnci, aşınma direnci ve korozyon direnci ve üretim maliyetleri gibi birçok açıdan karşılaştırması verilmiştir [49].

Çizelge 2.1. Dökme demir çeşitleri ve döküm çelik arasındaki avantaj ve dezavantajları [49].

Özellik	Gri dökme demir	Beyaz dökme demir	Temper dökme demir	Küresel grafitli dökme demir	Çelik (%0,3C)
Dökülebilirlik	1	3	2	1	4
İşlenebilirlik	1	-	2	2	3
Güvenilirlik	5	4	3	1	2
Titreşim sönümleme	1	4	2	2	4
Yüzey sertleşebilirliği	1	-	1	1	3
Darbe direnci	5	-	3	2	1
Aşınma direnci	3	1	3	2	5
Korozyon direnci	1	2	2	1	4
Üretim maliyeti	1	1	3	2	4
1: En iyi, 5:En kötü,					

Bu özellikleri açıklamak gerekirse [1,6,7,42]:

İyi dökülebilirlik: Dökme demirler ötektik bileşime ($C_{eşdeğerliği} = \%C+1/3Si$) yakın kimyasal bileşime sahip olmalarından dolayı iyi dökülebilirlik özellikleri göstermektedirler. Ayrıca, düşük ergime sıcaklıklarına (1150 -1300°C) sahiptirler. Ergitme işlemlerinin düşük

sıcaklıklarda olması enerji tasarrufu sağladığından çeliklere göre daha düşük maliyet ile üretilmelerine olanak tanır.

İşlenebilirlik: Yapılarındaki serbest grafitin yağlayıcı özelliğinden dolayı az enerji harcayarak yüksek hız ve üretim kapasitelerinde kolaylıkla işlenebilirler. Ancak, yapıdaki fazla C ve Si (Silisyum temiz/saf ferritin oluşumunu ve sertliği artırır) yapıda sertlik ve gevreklik meydana getirdiğinden şekillendirilebilmeleri düşüktür.

Artık gerilme: Diğer yakın malzemelerle karşılaştırıldığında meydana gelen artık gerilmelerin daha az çarpılmaya neden olduğu gözlemlenir.

Titreşim sönümlenme: Dökme demirlerin en öne çıkan özelliklerinden biri titreşimi sönümlenme özellikleridir. Özellikle gri dökme demirlerin (GDD)den titreşimi sönümlenme özellikleri mükemmeldir. Küresel grafitli dökme demirler (KGDD), GDD'den sonraki en iyi titreşim sönümlenme özelliği olan dökme demir çeşididir. KGDD'ler yapılarındaki grafit yapısı titreşim sönümlenme özelliklerini çeliklere göre %40 daha iyidir. KGDD'den imal edilen dişliler çeliklere göre bu yüzden daha sessiz çalışırlar.

Basma mukavemeti: Dökme demirler sert ve gevrek olduklarından dolayı basma mukavemetleri yüksektir. Bu sayede, iyi mukavemet ve ağırlık oranı gösterirler.

Yoğunluk ve termal iletkenlik: Çeliklere kıyasla aynı mukavemet seviyelerinde daha düşük yoğunluk değeri ve daha yüksek termal iletkenlik özellikleri gösterirler. Ayrıca, KGDD'ler çeliklere göre %10 daha hafiftirler. KGDD'lerin çelikten daha az çentik duyarlılığı vardır.

Korozyon dirençleri: Dökme demirlerin korozyon dirençleri çoğu zaman çeliklerden düşüktür. Ancak, geniş kimyasal kompozisyon aralıklarında üretilebildiklerinden çeşitli elementler yapı içerisine eklenerek korozyon direnci, aşınma ve oksidasyon dirençleri iyileştirilebilir.

Üretimleri: Yüksek dökülebilirlikleri dolayısıyla tasarımdan, nihai üretime kadar karmaşık geometrilerde, farklı kesit kalınlıklarında hızlı geçiş yapılabilir. Dökme demirler 1gr'dan 400 ton'a kadar dökülebilirler.

Hammadde: Hem hammadde temini daha ucuz olmaları hem de daha geniş kimyasal kompozisyon aralıklarda üretilebildiklerinden dökme demirler, çelikler göre daha ucuzdur.

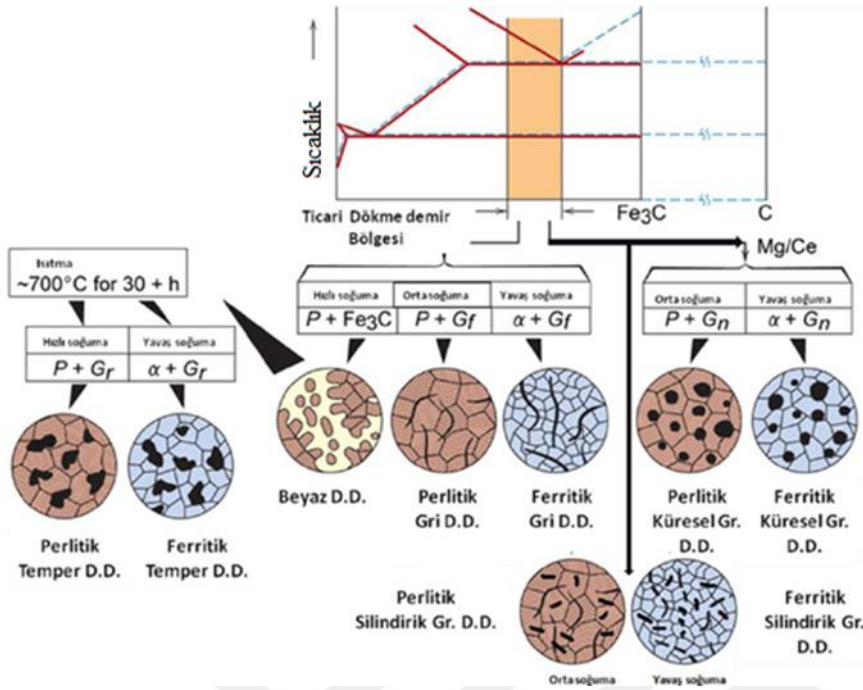
Yüzey sertleştirilebilirliği: İçeriklerindeki yüksek C oranı dolayısıyla çeşitli ısıtma işlemleriyle yüzey sertleştirilmeleri çeliklere göre daha kolaydır.

2.4. Dökme Demirlerin Sınıflandırılması

Dökme demirlerin sınıflandırılması kırılma, mikroyapı, kütle ve yapısal özellikler, kullanım alanı gibi birden fazla spesifik özelliğe göre yapılmaktadır. İlk sınıflandırma kırılma özelliğine göre beyaz dökme demir (BDD) ve gri dökme demir (GDD) olarak yapılmış iken daha sonra mikroyapı ve kütle özelliklerine göre sınıflandırma yapılmıştır ve bu sınıflandırma Çizelge 2.2’de verilmiş, oluşum aşamalarının gösterimi ise Şekil 2.4’de gösterilmiştir [50]. Genel uygulamalar için kullanılan düşük alaşımlı veya alaşımsız geleneksel dökme demirler ve özel uygulama alanlarında kullanılmak üzere yüksek alaşımlı üretilen dökme demirler için de özel dökme demirler şeklinde bir sınıflandırma yapıldığı görülmüştür. Bir diğer dökme demir sınıflandırma türü ise grafitin yapıda bulunma şekline göre yapılmış olup, küresel grafitli dökme demir, lamel grafitli dökme demir, vermiküler grafitli dökme demir ve temper grafitli dökme demir şeklindedir. Sınıflandırma işleminin bir başka türü ise matris yapısına göre olup, ferritik, ferritik+perlitik, perlitik, östenitik, martenzitik ve beynitik dökme demir şeklindedir. Endüstride en yaygın kabul gören ise dökme demirlerin bileşimindeki C un iç yapıda bulunma şekline göre olanı olup bu sınıflandırma, beyaz dökme demir, gri dökme demir, temper grafitli dökme demir, lamel grafitli dökme demir ve küresel grafitli dökme demirdir [47,50,51].

Çizelge 2.2. Mikroyapı ve kırılma özelliklerine göre sınıflandırılması [50].

Ticari gösterim	C’ca zengin faz	Matris yapısı	Kırık rengi	Üretim şekli
GDD	Lamel grafit	Perlit	Gri	Katılaşma
KGDD	Küresel grafit	Ferrit, Perlit, Östenit	Gümüş grisi	Katılaşma veya ısıl işlem
VGDD	Vermiküler grafit	Ferrit, Perlit	Gri	Katılaşma veya ısıl işlem
TDD	Temper grafit	Ferrit, Perlit	Gümüş grisi	Isıl işlem
BDD	Sementit	Perlit, Martenzit	Beyaz	Katılaşma veya ısıl işlem
ÖKGDD	Küresel grafit	Beynit	Gümüş grisi	Isıl işlem

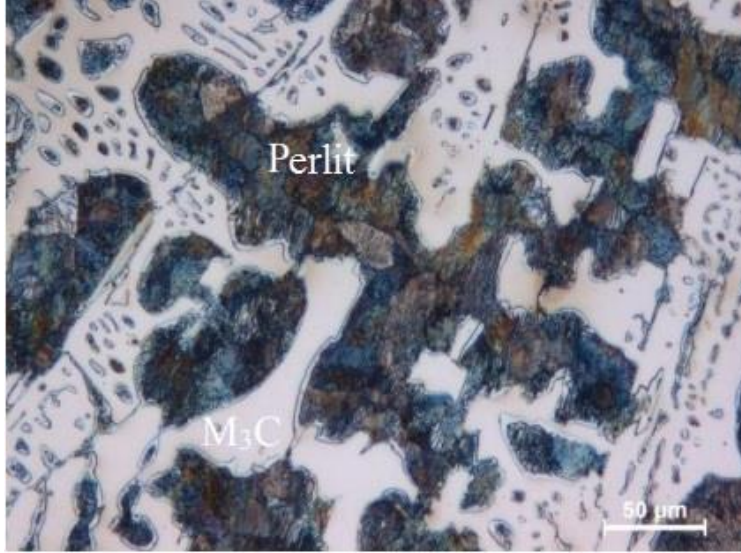


Şekil 2.4. Dökme demirlerin mikro yapılarına göre sınıflandırma [51].

2.4.1. Beyaz dökme demir

Beyaz dökme demirler ötektik altı alaşımlar olup katılaşma sıcaklığında hızlı soğutma ile elde edilirler. Yapıdaki manganezin fazlalığı, karbonun tamamının sementite dönüşmesine neden olur ve nihai yapının rengi beyaz olur. Bu nedenle yapı beyaz dökme demir (BDD) ismini almıştır. Yapıdaki bütün C sementit bileşiği olarak bulunur ve nihai yapı sementit ve perlitten oluşur (Şekil 2.5). BDD'ler düşük oranda silisyum içerirler. BDD'ler katılaşma sıcaklığında hızlı soğutma ile elde edildiğinden sertlikleri oldukça yüksektir ve yapılarındaki yüksek sementit miktarından dolayı da kırılgen yapıya sahiptirler. Geleneksel bir BDD alaşımının sertlik değeri 350 – 550 HB aralığında iken yüksek alaşımlı BDD'ler sertlik değeri 450 – 800 HB gibi yüksek sıcaklıklara kadar ulaşılır [52]. BDD'ler yüksek sertliğe sahip olduklarından aşınma direnci gözetilen alanlarda kullanıma uygun iken kırılgen özelliğe sahip olduklarından işlenebilirlik gerektiren durumlarda kullanımı sınırlıdır. Aşınma direncine dayanım gerektiren ve fakat süneklik özelliğinin önemli olmadığı uygulamalarda BDD'lerin kullanımı uygun iken kötü işlenebilir özelliğe ve düşük darbe direncine sahip olması sebebi ile BDD'lerin kullanım alanı çok geniş olmamaktadır [54-56].

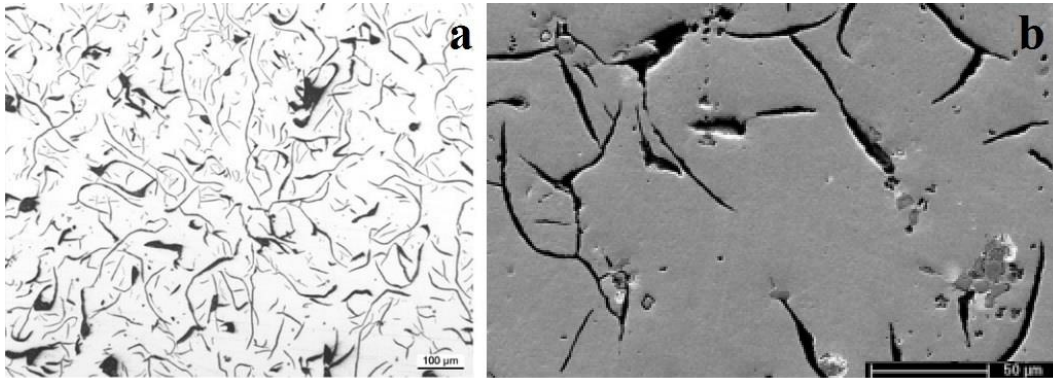
BDD'lerin genel kullanım alanları süneklik gerektirmeyen çimento karıştırıcıları, değirmen bilyeleri, tel çekme kalıpları, ekstrüzyon nozulları gibi aşınmaya dirençli alanlardır [55].



Şekil 2.5. Beyaz dökme demirin optik mikroskop mikro yapı görüntüsü [56].

2.4.2. Gri (Lamel grafitli) dökme demir

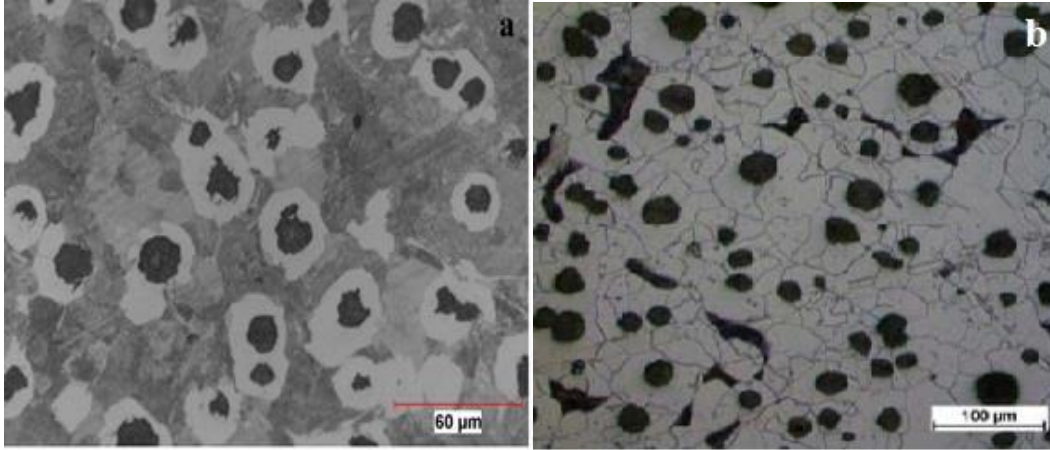
Dökme demirler içerisinde en fazla kullanılan dökme demir çeşididir. Gri dökme demirler (GDD) bileşiminde ağırlıkça %2,1-4,5 C ve %1-3 Si içerir ve ana matrisleri çeliktir. Kimyasal bileşimde bulunan elementler büyük oranda pik demirden gelmektedir. Ötektik sıcaklıkta, östenit ve katı çözelti içinde tutabileceğinden daha fazla C çözünür ve C grafit lamelleri olarak çökler [57]. Genellikle ötektik üstü alaşımlardır. Katı hal dönüşümünde hızlı soğutulursa yapısı perlit-grafit şeklinde oluşurken yavaş soğutulması durumunda ise yapı ferrit-grafit şeklini alır (Şekil2.6). Soğuma şartlarına dolayısıyla yapı durumuna bağlı olarak mekanik özellikler değişiklik arzeder. Ferrit-grafit karışımı bir mikroyapı yumuşak ve düşük mukavemete sahip iken perlit-grafit mikroyapıya sahip olması durumunda ise alaşımın sertlik ve mukavemetinde artış meydana gelir. Ana matris çelik olduğundan dolayı çeliğe uygulanabilen ısıtma işlemleri GDD'lere de uygulanabildiğinden işlenebilirlik, boyut stabilitesinde iyileşme ve temperleme içeren ısıtma işlemlere elde edilir [49,57,58]. Kullanım alanı en fazla olan GDD'lerde karbon artışı mukavemet ve sertlik değerini artırır. GDD'lerin karakteristik özellikleri titreşim sönümlenme kabiliyetlerinin iyi olması, basma mukavemetlerinin yüksek olması ve ucuz olmasıdır [7,49].



Şekil 2.6. Lamel grafitli dökme demirin a) optik b) taramalı elektron mikroskobu ile alınmış mikro yapı görüntüsü [59].

2.4.3. Küresel grafitli dökme demir

Küresel grafitli dökme demirler (KGDD) ergimiş haldeki Fe-C-Si alaşımına az miktarda Mg veya Ce eklenerek yapıdaki grafitlerin yaprak şeklinde çökmesi yerine küresel şekilde çökelmeleri sebebiyle küresel grafitli olarak adlandırılan dökme demir alaşımlarıdır. Ayrıca, küresel grafitli dökme demirler sfero döküm, nodüler dökme demir ve ductil olarak da isimlendirilir. Bu alaşımların TSE'ye göre isimlendirmeleri KGDD şeklindedir. Maliyet etkenli olmaları ve kontrol edilebilir döküm teknolojilerinin gelişimi ile kolay üretilmeleri endüstriyel uygulamalardaki kullanımlarını artırmıştır [12]. KGDD'ler yüksek mekanik dayanıma, aşınma direncine ve kolay dökülebilirlik özelliklerine sahiptir ve karmaşık şekilli yapı parçalarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ferritik ve Perlitik KGDD'nin mikro yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Küresel grafitli dökme demirler ayrıca bölüm 3'te detaylı açıklanacaktır.



Şekil 2.7. a) Ferritik-perlitik b) ferritik küresel grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüleri [12,32].

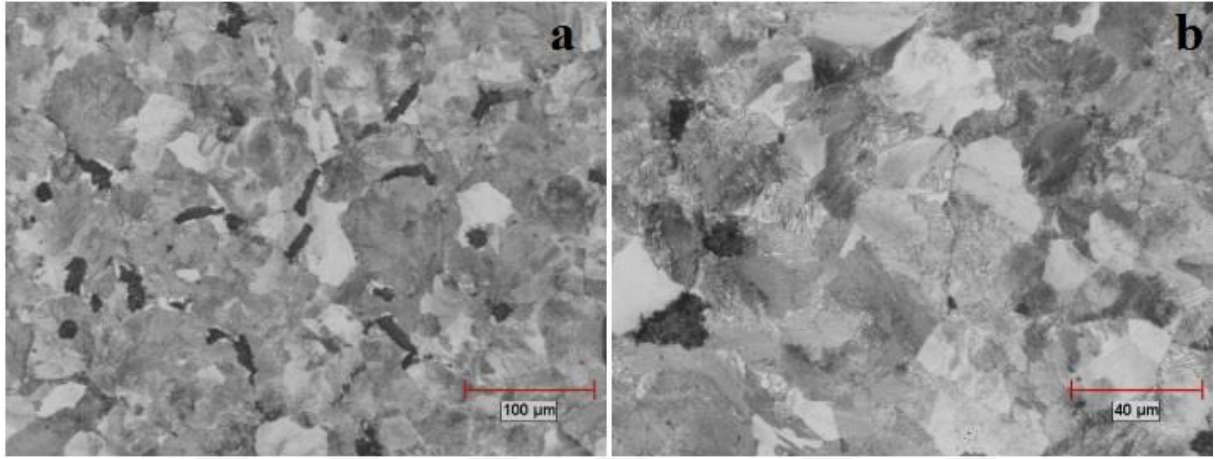
2.4.4. Temper grafitli dökme demir

Sert, kırılğan ve grafitsiz yapıdaki beyaz dökme demirin temperleme ısıl işlemine tabi tutulması ile elde edilen dökme demir türüdür. Temperleme ısıl işlemi ile grafitsiz, sert ve kırılğan yapıly beyaz dökme demirin yapısındaki sementit ve perlitin parçalanması sonucu yapıdaki karbon serbest kalır. Serbest kalan karbon yavaş soğuma ile rozet şeklini alır. Nihai yapı temper sonucu oluşan rozet şeklindeki temper karbonu ve ferritten oluşur (Şekil 2.8).

Temper dökme demirler de kendi içinde sınıflandırılmaktadır. Ferritik temper dökme demirler, beyaz ve siyah temper dökme demirler olarak gruplandırılırken, ikinci grup perlitik temper dökme demirler olarak adlandırılır. Genel ticari uygulamalarda temper dökme demir, ferritik dökme demirler için kullanılan isimlendirme olmuştur. Beyaz temper dökme demirler, beyaz dökme demirlerin oksitleyici ortamda temperleme ısıl işlemine tabi tutulması ile elde edilir. Beyaz dökme demirin nötr bir ortamda tavlanması ile de siyah temper dökme demir elde edilir ve üretim yöntemine göre bir miktar bileşik karbon içerebilir [49,60].

Beyaz temper dökme demirler, daha çok Avrupa'da, elektrikli ergitme ocaklarında oksitleyici bir ortamda karbonun indirgenmesi sonucu 980 – 1050 °C arasında, tavlanan alaşımların Fe_2O_3 veya Fe_2O 'ya gömülmüş halde 3-6 gün arasında tavllanması ile elde edilir. Bu alaşımlar, siyah temper dökme demire kıyasla daha yüksek oranda karbon ve daha düşük oranda silis içerirler. TSE' ye göre adlandırılmaları BTD' dir. Siyah temper dökme demir

ise, daha çok Amerika'da, beyaz dökme demirin nötr bir ortamda, dekarburizasyon ve/veya oksidasyona yol açmayacak ortamlarda tavlama sonucu elde edilir. Tavlama işleminde döküm parçaları kuru silis kumu ile beraber kasalara konumlandırılarak fırına yerleştirilir ve parçaların kesit kalınlıklarına bağlı olarak 2 – 6 gün arasında fırında tutulması ile tavlama işlemi yapılır. Isıl işlemin yöntemine göre perlitik veya ferritik yapı elde edilir [50]. TSE'ye göre STD olarak adlandırılır.

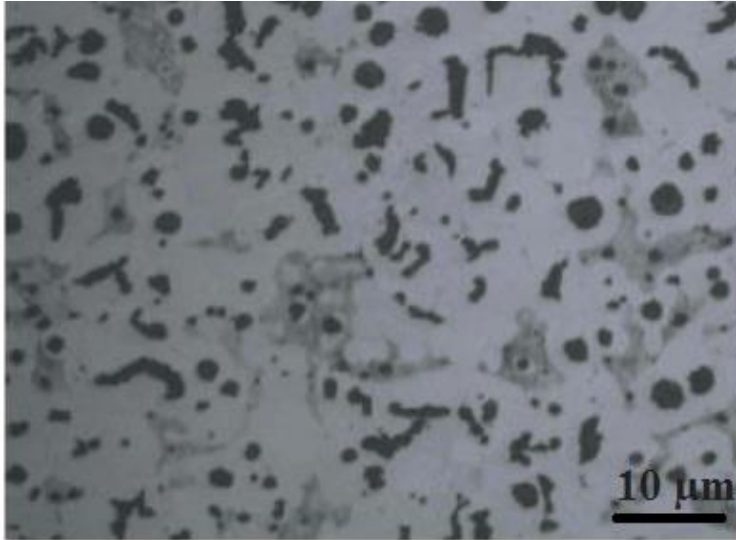


Şekil 2.8. Temper grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü [61].

2.4.5. Vermiküler (Kompakt) grafitli dökme demir

Vermiküler grafitli dökme demirler (VGDD) daha az aşılacağı (ağırlıkça %0.01-0.02) magnezyum ve/veya seryum ilavesi küresel grafitli dökme demirlere benzer bir şekilde üretilirler. Sıkılaştırılmış damarsı ve nodülleri bir arada barındıran grafit yapının elde edilmesi için küreselleştirici (magnezyum, kalsiyum veya nadir toprak metalleri) ile anti-küreselleştirici elementler (titanyum, alüminyum) gibi grafit morfolojisini değiştiren elementler, döküm işlemi esansında ve kontrollü bir şekilde ilave edilmelidir [62-64]. Kompakt grafitli dökme demirde, grafitlerin en az %80'i vermiküler, maksimum %20'si küreseldir, lamel grafitler yoktur. Bu ikili yapı VGDD'lerin, KGDD'ler ile lamel grafitli dökme demirler (LGDD) arasında morfolojik bir yapıya sahip olmasını sağlar [65]. Mikroyapıları lamel grafitli dökme demirlerle karşılaştırıldığında, Şekil 2.9'da görüldüğü gibi vermiküler dökme demirler mevcut yuvarlak hatlara ek olarak daha kısa ve daha kalın damarlar şeklinde grafit içerirler [64].

Bu alaşımlar, dūřuk üretim maliyetlerine ve mükemmel döküm özelliklerine ek olarak, gri dökme demirlere göre daha yüksek çekme mukavemetine ve süneklığe ve küresel grafitli dökme demirlere göre daha iyi titreşim sönümlene özelliklerine, iletkenliğe ve termal yorulma özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, özellikle motor bloğu ve kafalarında, egzoz manifoldlarında, üzenęi demirlerinde, fren bileşenlerinde, pompa gövdelerinde ve desteklerde dizel motor bileşenlerinin imalatıda vermiküler dökme demiri endüstriyel uygulamalar için umut verici malzemeler yapar [62-64,66,67]. Vermiküler grafitli dökme demirlerin (kompakt grafitli) literatürde Quası-flake (yapraksı), Pseudo nodular (sözde-küresel), upgrade chunk (gelişmiş külçe) ve semi-ductil (yarı-sünek) olarak da adlandırıldığı çalışmalar mevcuttur [7,68,69].



şekil 2.9. Vermiküler grafitli dökme demirin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü [70].

2.5. Küresel Grafitli Dökme Demirler (KGDD)

Çelięe göre dūřuk yoğunluk ve üretim maliyetine sahip KGDD'ler dökme demirin iyi bilinen yüksek dökülebilirlik, işlenebilirlik, titreşimi sönüleme, yüklenme kapasitesi ve üretim avantajları gibi özelliklerine ilave olarak diğer dökme demirlere göre mukavemet, yorulma direnci, tokluk ve süneklilik özellikleri daha iyidir [1-3]. Kısaca KGDD'ler mekanik özellikleri çeliklere yakın iken kimyasal ve fiziksel özellikleri ise dökme demirlere yakındır [12]. Bu özellikleri döküm hallerinde ergimiş metale katılan magnezyum ve/veya seryum ilavesi ile grafit lamellerinin küre şeklini almalarına borçludurlar [12,71,72]. Küresel grafitli

dökme demirlerin esas içeriği karbon (C) Silisyum (Si) Mangan (Mn) Fosfor (P) kükürt (S) ve dengeleyici element olarak demir (Fe) oluşturur [2,3,73].

2.5.1. KGDD'lerin genel yapı ve özellikleri

Küresel dökme demirler, Fe bakımından zengin bir matrise gömülü grafit nodüllerinden oluşan kompozit malzemeler olarak da tanımlanır [74]. KGDD'lerin mekanik özellikleri, nodül sayısına ve katılma sırasında grafitle birlikte oluşan yüksek sıcaklıktaki östenitin dönüşümünden kaynaklanan matris yapısına bağlıdır. Döküm halindeki malzemelerde, bu dönüşüm ferrit veya perlitte veya bunların karışımı şeklinde oluşurken küçük kesitlerde dökülen yüksek alaşımlı demirlerde ise martensite şeklinde oluşabilir. Bu alaşımların döküm halinde beynit yapısı görülmez ancak uygun ısıl işlemlerden sonra elde edilebilir [74].

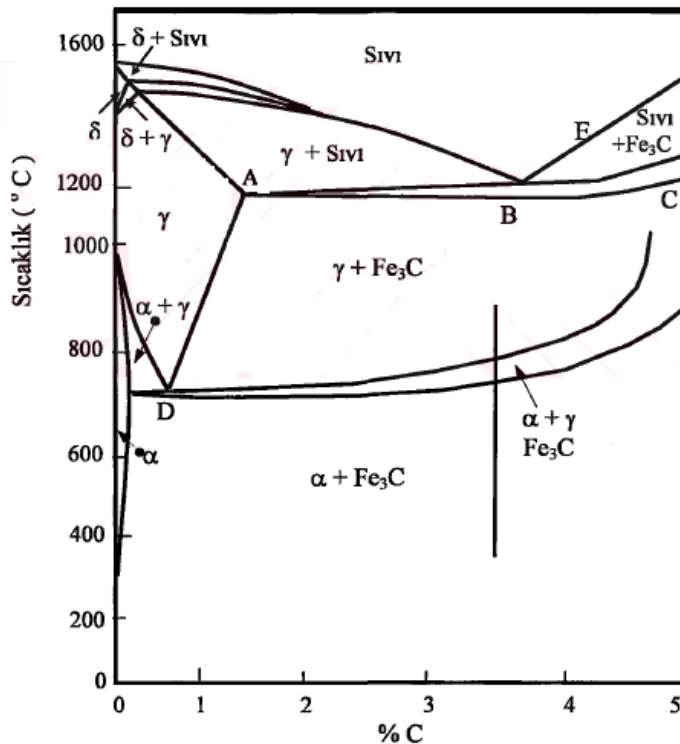
Küresel grafitli dökme demirlerde, diğer isimlendirmeleriyle sfero, nodüler ve duktil dökme demir, demirlerde karbonun büyük bir kısmı, küresel grafitler halinde bulunur. Tipik bir küresel bazık dökme demir bileşimi %3,7 C, %2,5 Si, %0,3 Mn, %0,01 S, %0,01 P ve %0,04 Mg'den oluşmaktadır [6]. Bunu sağlamak için kupol ocaklarından alınan ve potalara dökülen eriyik dökme demir içerisine ergimiş halde Ce (seryum), Mg (magnezyum %0,1 kadar) gibi çekirdekletirici elementlerin sıvı demire eklenmesi yoluyla elde edilir ve genellikle Ferritik tipte [7,53] olmakla beraber perlitik, martenzitik, östenitik ve ferritik/perlitik gibi türleride vardır [49]. Bu elementler, dökme demir içindeki Fe_3C oluşumunu engelleyerek veya parçalayarak küresel şekilde grafit oluşumunu sağlanmaktadır. Küresel yapıdaki sementit fazı gayet homojen bir şekilde dağılmış haldedir [7,49,53]. Isıl işlem uygulanmış Matris, beynit ve stabilize edilmiş östenitin bir kombinasyondan oluşmaktadır. Bu tür bir dökme demir yapı elde etmek için çoğu zaman östemperleme işlemi gerekmektedir. Burada grafit kompakt formda bulunur ve grafit şekli küçük alaşım eklenmesi ile kontrol edilir. [75]. Dökme demir içerisinde grafitin, lamel şeklinde değil de küresel şekilde olmasından dolayı mukavemet ve süneklik özelliklerini geliştirir [1-3,75].

GDD'de grafitler lamel şeklinde ve keskin köşeli olarak bulunur. Malzemeye herhangi bir yük sonucu gerilim uygulandığında bu keskin köşelerde gerilim yoğunlaşması sonucu matriste devamsızlık oluşur [1-3]. Küre şekilli grafitlerde böyle bir gerilim yoğunlaşması

oluşmadığından, KGDD'ler daha yüksek mukavemet değerleri ve tokluk özellikleri gösterirler. [76,77]. KGDD içerisinde nikel ve manganez dövülebilme özelliğini düşürmekle beraber dayanımını yükseltirler. Esmer dökme demirle kıyaslanınca, daha az manganez kullanılır. Çünkü küresel grafitli dökme demirde daha az miktarda kükürt vardır. Silisyum da malzemeye, dayanım, tokluk, aşınma direnci ve elastikiyet kazandırır [53]. Bu üstün mukavemet ve tokluk birçok uygulamada küresel grafitli dökme demiri, lamel ve temper dökme demire göre daha avantajlı hale getirmektedir [76,77]. KGDD beş gruba ayrılabilir, bunlar, Ferritik, Perlitik, Martensitik, Östenitik ve Ferritik/Perlitik küresel grafitli dökme demirler olarak [49].

2.5.2. KGDD'lerin katılaşması

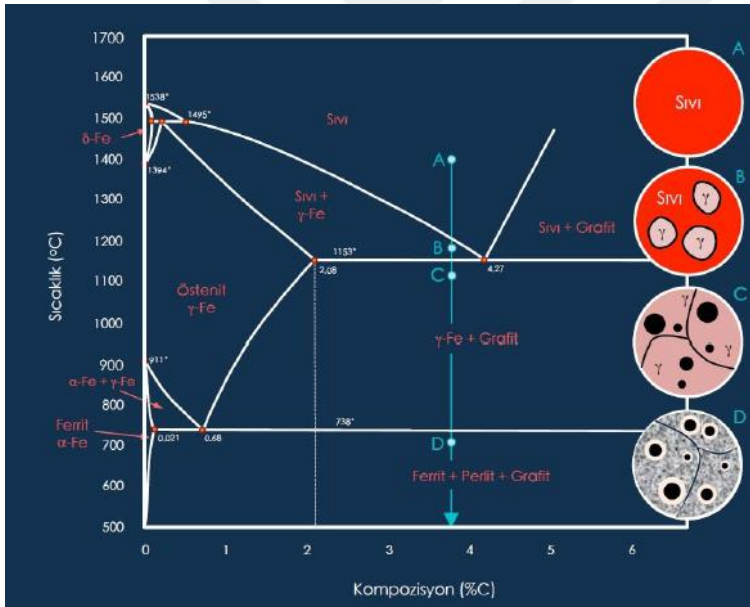
KGDD'ler üçlü Fe-C-Si alaşımlarıdır. Bu alaşımlarda grafitler gri dökme demirdeki lamel şekilde çökmenin aksine Mg veya Ce aşılayıcılar dolayısıyla küreler şeklinde yapıda yer alır. Alaşımın içeriğindeki C ve Si içeriğine bağlı olarak küreselleşme olayı, alaşımın saflık derecesi, küreselleştirici türü ve miktarı ve soğuma şartlarına bağlı olarak kontrol edilir [78]. C ve Si KGDD'lere etkisi Fe-C-Si üçlü faz diyagramından yararlanılarak tespit edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Fe-C-%2Si faz diyagramı [78].

Uygun aşılama işlemi gerçekleştirilmiş bir KGDD'nin katılaşmasının denge şartları altında meydana geldiği kabul edilir. KGDD'ler ötektik ve ötektik üstü olmak üzere iki farklı katılaşma mekanizmasına davranışı sergiler [78].

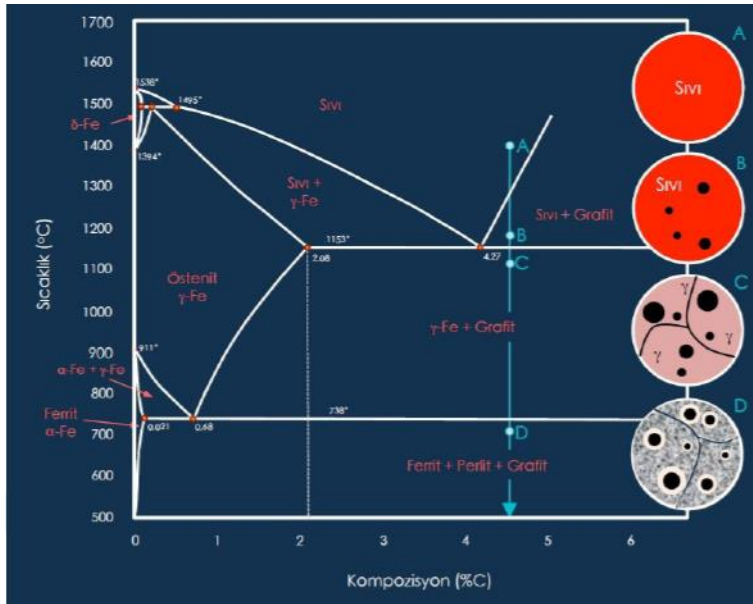
Ötektik altı katılaşma: Ötektik ve ötektik altı KGDD katılaşması olayı primer östenit fazında dendritik yapıların oluşumu ile başlar [78]. Soğuma devam ettikçe ergiyik metal ötektik sıcaklığına ulaşır. Ötektik sıcaklıkta ise östenit ve grafit yapıları beraber büyümeye başlar. Ötektik katılaşma sonucu küresel grafit kısmen kristalleşerek, östenit ise dendritlerin büyümesi ile sağlanır [47]. Şekil 2.11'de ötektik altı katılaşmanın sıcaklık ve mikro yapı değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Ötektik altı dökme demirlerin katılaşması sırasında oluşan mikro yapılar [47].

Katılaşma sırasında östenit yapısı grafitin etrafını sarar. Bu noktada grafit, östenit dendritleri ile temas halindedir. Grafit-östenit çekirdekleri ergiyik demir ile birbirinden ayrılmış, ötektik hücre ya da nüve adı verilen gruplar oluşturur. Katılaşma sonlarına doğru eriyiğin karbonca fakirleşmesinden dolayı, tane sınırlarında katılaşma grafitsiz olur. Bu nedenle döküm parçaları orta bölgelerinde karbürler bulunabilmektedir. Katılaşmanın bu özelliği Fe-C denge diyagramında soğuma eğrisindeki kavisin oluşma nedenini açıklamaktadır [47].

Ötektik üstü katılaşma: Ötektik üstü katılaşma katılaşma küre şekilli grafit fazının oluşumuyla başlar. Grafit partikülleri eriyiğin sıcaklığı ötektik sıcaklığına ulaşınca kadar sıvı demirin karbon atomlarının tükenmesiyle büyümeye devam ederler [78]. Alaşımın sıcaklığı ötektik sıcaklığın altına düştüğünde, demir (östenit ve grafit) beraberce katılaşmaktadır. Katılaşma, kısmen ayrışan östenit (grafitsiz) ve kısmen ayrışan küresel grafitlerin (ötektik östenitle çevrilmiş) bulunduğu taneler tarafından gerçekleşir. Ötektoid sıcaklığına kadar mevcut grafit çökmesi devam eder. Şekil 2.12’de ötektik üstü katılaşmanın sıcaklık ve mikro yapı değişimleri gösterilmektedir.



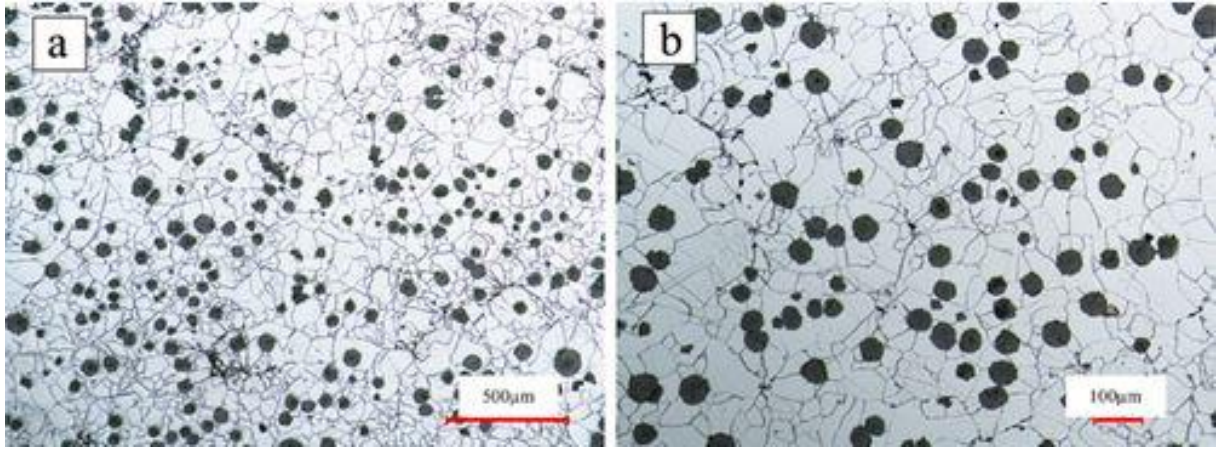
Şekil 2.12. Ötektik üstü dökme demirlerin katılaşması sırasında oluşan mikroyapıların gösterimi [47].

2.6. KGDD'lerin Mikroyapı Özellikleri

KGDD'lerin mikro yapısı, grafit küre sayısı, küreselliği ve döküm içeriğinde bulunan ferit/perlit yüzdesine göre belirlenip, mikroyapı çeşitlerine ayrılarak belirlenmektedir. KGDD'ler, ferritik, perlitik, östenitik, ferritik-perlitik, martenzitik, beynitik olarak mikroyapılara sahip olabilir [49,79].

2.6.1. Ferritik KGDD

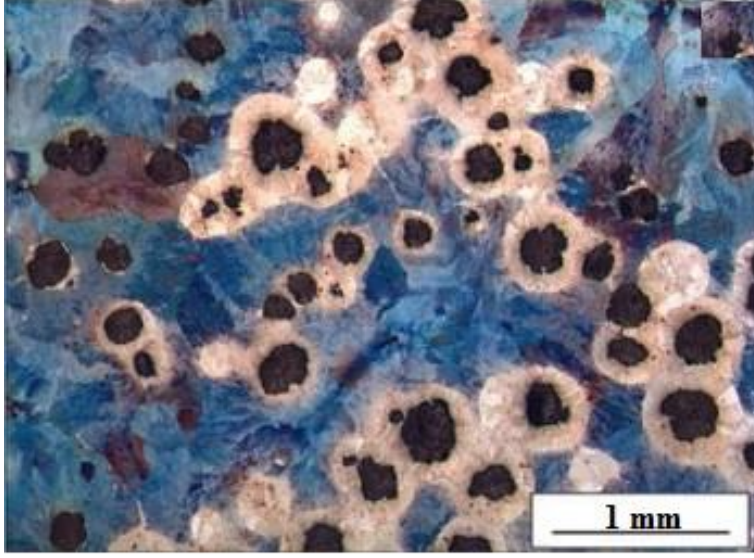
Metalik yapının büyük bir kısmını ferrit ve kalan %10'luk kısmını perlit oluşturmaktadır. Düşük karbonlu çeliğe eşdeğer bir verimde, akma dayanımı ile iyi süneklik, tokluk ve darbe dayanımı olan bir yapı oluşturur. Ferrit oluşumunu destekleyen ana elementlerden bazıları silisyum, titanyum ve alüminyum'dur. Döküm olarak üretilebilir ve demire maksimum süneklik ve düşük sıcaklık tokluğu sağlamak için tavlama ısıl işlem uygulanabilir. Ferritik KGDD'nin mikro yapısı Şekil 2.13' te gösterilmiştir [80,81].



Şekil 2.13. Ferritik KGDD'nin optik mikroskop mikroyapı görüntüleri a)200X b) 500X [82].

2.6.2. Perlitik KGDD

Genellikle, kesit kalınlıkları 5 cm'ye kadar olan döküm parçalarında görülen bir yapıdır. Matris yapısı perlitten oluşmaktadır. Perlitin özelliklerinden dolayı malzeme kolay işlenebilir ve aşınmaya karşı dirençlidir. Perlit oluşumunu destekleyen elementlerden bazıları, bakır, mangan, silisyum ve kalaydır. Perlitik KGDD'nin mikro yapısı Şekil 2.14'e gösterilmiştir [49,81].



Şekil 2.14. Perlitik KGDD'nin optik mikroskop mikroyapı görüntüleri [83].

2.6.3. Östenitik KGDD

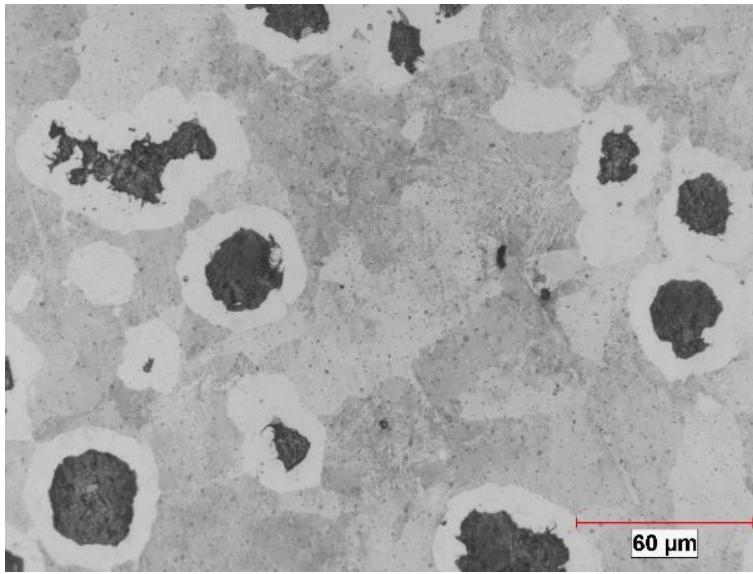
Matris, östenit ve az oranda perlitten meydana gelmiştir. Saf demir özelliklerine sahip olduğundan mukavemeti düşük, sünekliği ve tokluğu yüksektir. Östenitik KGDD'ler %35'e kadar nikel içerebilir. Korozyon direnci, yüksek mekanik mukavemet ve iyi işlenebilirlik özelliğine sahiptir [49,81,]. Şekil 2.15'de östenitik KGDD yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Östenitik dökme demirler içerisinde var olması muhtemel yapıların optik mikroskop mikroyapı görüntüleri a) Östenit, martenzit, b) asiküler ferrit, kalıntı östenit c) iğneli ferrit, perlit ve kalıntı östenit [84].

2.6.4. Ferritik / Perlitik KGDD

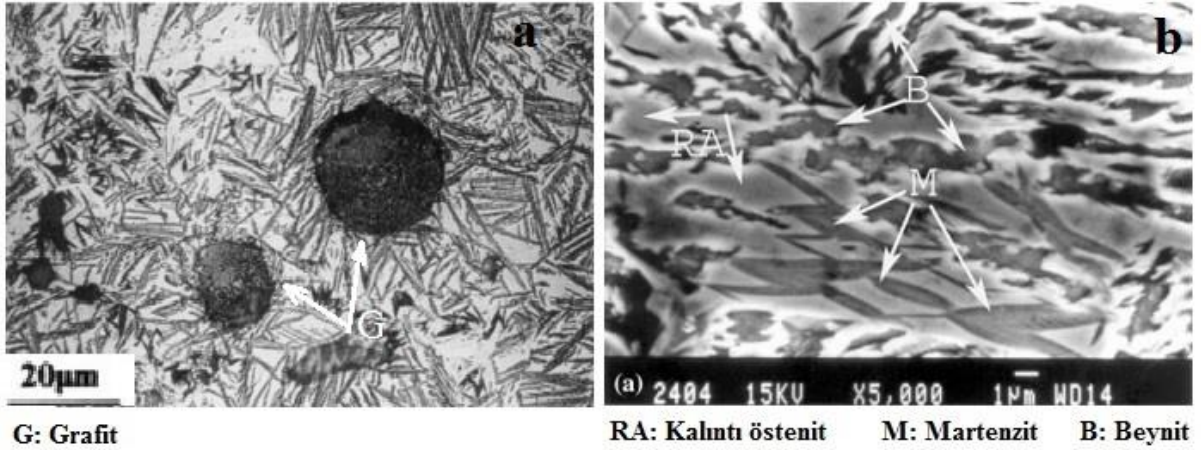
Şekil 2.16'da görüldüğü gibi matris ferrit ve perlitten oluşmaktadır. En yaygın ve kaliteli küresel döküm çeşitidir. Bu küresel grafitli dökme demir ferritten gelen süneklik, darbe dayanımı ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklerin yanı sıra perlitten gelen mukavemet özelliklerini beraber taşımaktadır. İyi işlenebilirlik ve düşük üretim maliyetleri ile ferritik ve perlitik kaliteler arasındadır [49,81,85].



Şekil 2.16. Ferritik/Perlitik KGDD'nin optik mikroskop mikroyapı görüntüsü.

2.6.5. Martenzitik KGDD

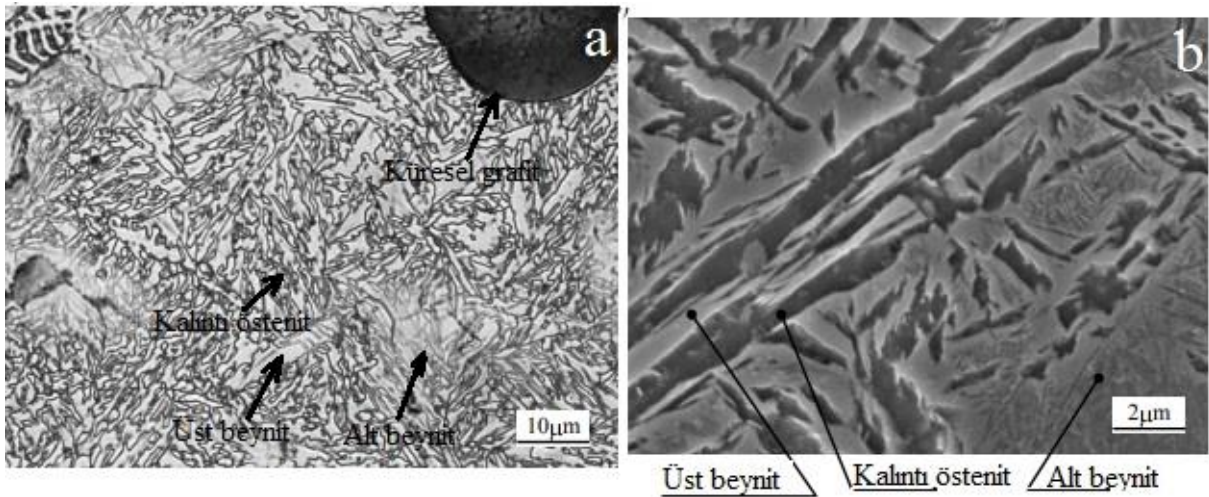
Martenzit doğası gereği çok sert, fakat buna bağlı olarak çok kırılgandır. Östenit sıcaklığından (870-925°C) hızlı soğutularak elde edilir. Düşük süneklik ve tokluk seviyelerine sahiptir. Bunun önüne geçmek için, Fe_3C oluşumunu önlemek için yeterince alaşım ilave edilir ve temper ısıl işlem ile küresel martenzitik demir üretilir. Elde edilen temperli martenzit matrisi çok yüksek dayanım ve aşınma direnci oluşturur [49,81,86].



Şekil 2.17. Östenitik dökme demirler içerisinde temper ve martenzit fazlarının sertlik gösterimi [87].

2.6.6. Beynitik yapı

İzotermal yöntemle veya aşılama tekniği kullanılarak elde edildiğinden dolayı diğer yapılara göre maliyeti daha yüksektir. Aşınma direnci ve işlenebilirliği de oldukça iyidir. Perlite göre sünekliliği ve darbe dayanımı daha düşüktür, fakat mukavemeti daha yüksektir [81,88].



Şekil 2.18. Küresel grafitli dökme demirde ısıl işlemler sonucu elde edilen küresel grafit, üst beynit, alt beynit, kalıntı östenitin görünümü a) 1000X b) 5000X [88].

2.7. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Kimyasal Bileşimi

Genel olarak küresel grafitli dökme demirlerde kimyasal bileşim çok büyük değişiklik göstermezken fiziksel, mekanik özellikler ve mikroyapı, kimyasal bileşimde yapılan az miktarda değişimler ve üretim yöntemleri ile kontrol edilmektedir. C, Mn, Si, P, S, ve Fe içeriğinden oluşan küresel grafitli dökme demirlerde karbon, nodül sayısı ve büyüklüğünü kontrol ederken, süneklige de etki etmektedir. Mg, Ce elementleri ile grafit şekli kontrol edilirken, Sb, Pb, Ti, Te, Bi, Zr gibi küreselleşmeyi önleyen elementlerin zararlı etkileri azaltılır. Cr, Ni, Cu, Mo, B, V gibi alaşım elementlerinin ihtivası ile de karbür oluşumu desteklenir, perlit oluşumu dengelenir ve ferrit oluşumu sağlanır. Ferritik, perlitik ve ferritik-perlitik KGDD'ler ticari KGDD'ler sınıfından olup %1,8-2,8 oranında Si içerirler. Silisyum, sünek-gevrek geçiş sıcaklığını büyük oranda etkilediğinden dolayı ticari, düşük sıcaklık tokluğunun artırılması için Si oranının minimum olmalıdır. Ticari olmayan diğer mikroyapılı KGDD'ler ise %2,8-4,5 oranında Si içerir ve C miktarı ticari KGDD'lere göre, bileşimin ötektik altında kalması ve karbon eş değeri sabit olmak üzere daha düşüktür [51,89,90].

2.8. Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Alaşım Elementleri ve Etkileri

Alaşımın temelindeki amaç malzemelerin kullanım ömürlerinin artırılmasıdır. Bu amaç KGDD'ler içinde geçerlidir. Alaşım elementleri KGDD'lerin mekanik özelliklerini geliştirmek, sertliğini artırmak ve istenilen matris yapısının (ferritik, perlitik vb.) elde edilmesidir. İlaveten uygulanacak ikincil ısı işlere göre alaşım elementlerinde ilaveleri söz konusu olabilir. KGDD'lere ilave edilen elementler önem sırasına göre aşağıda verilmiştir [12,49,51,78].

Karbon: C elementi KGDD'lerin yapısında ana alaşım elementi olarak yer alır. Genellikle %3,6'dan daha az oranda C içeriği uygun katılma koşullarını sağlamaktadır. Artan karbon oranı mekanik özellikleri olumsuz yönde etkiler. Grafit kürelerinin sayısı doğrudan karbon miktarına bağlı olmakla birlikte artan karbon miktarıyla alaşım elementlerinin düzenlenmesi döküm yeteneğini artırır [49,51].

Silisyum: Si elementi KGDD'lere grafit oluşumunu teşvik etmek ve östemperleme sırasında karbür oluşumunu engellemek için aşılavıcı olarak ilave edilir [78]. Karbon KGDD'nin aktivitesini yükseltir, grafiti ayrıştırır. Ötektit dönüşüm ürünü olan ferritin artmasını

sağlayarak sertliğin ve dolayısı ile mukavemetin artışı sağlar [45, 49]. Mukavemet ve sertlik artışı ile abrasif aşınma direncinin geliştirir [78].

Manganez: Mn elementi KGDD'lere sertleştirilebilirliği artırmak amacıyla ilave edilir. Ancak, Mn'nın karbür oluşumunu teşvik edici olması ve segregasyona neden olabilmesinden dolayı ilave miktarının %0,3 ile sınırlandırılması önerilirken bu oranın aşılması durumunda ise segregasyonun giderilmesi için kademeli bir ısıl işlem yapılması gerektiği bildirilmiştir [78]. Mn ilavesi ötektik sıcaklığı düşürmesinin yanı sıra östenit kararlaştırıcı olup ferritin C difüzyonunu azaltır ve perlit oluşumunu artırır [78].

Molibden: Mo elementi KGDD'lerin yüksek sıcaklı özelliklerini iyileştirmek ve sertleştirilebilirliği artırma amacıyla ilave edilir. Mo ilavesi Ni ve Cu ilavesi ile kombineli yapılması durumunda daha iyi ssertleşebilirlik etkisi sağlar. Ancak, Mn elementinde olduğu gibi segregasyona neden olduğundan Mo ilavesinin %0,2-0,3 aralığında tutulması önerilmektedir [78].

Nikel: Ni ilavesi Mn ve Mo'de olduğu gibi sertleştirilebilirliği artırmak amacıyla ilave edilir. Ni elementi ayrıca Östenit-ferrit dönüşüm sıcaklığını düşürür. Dolayısıyla Mn gibi östenit kararlaştırıcıdır. Temperleme, Östemeperleme ve Sertleştirme işlemlerine tutulacak dökme demirlerde yaygın bir şekilde kullanımı söz konusudur [78].

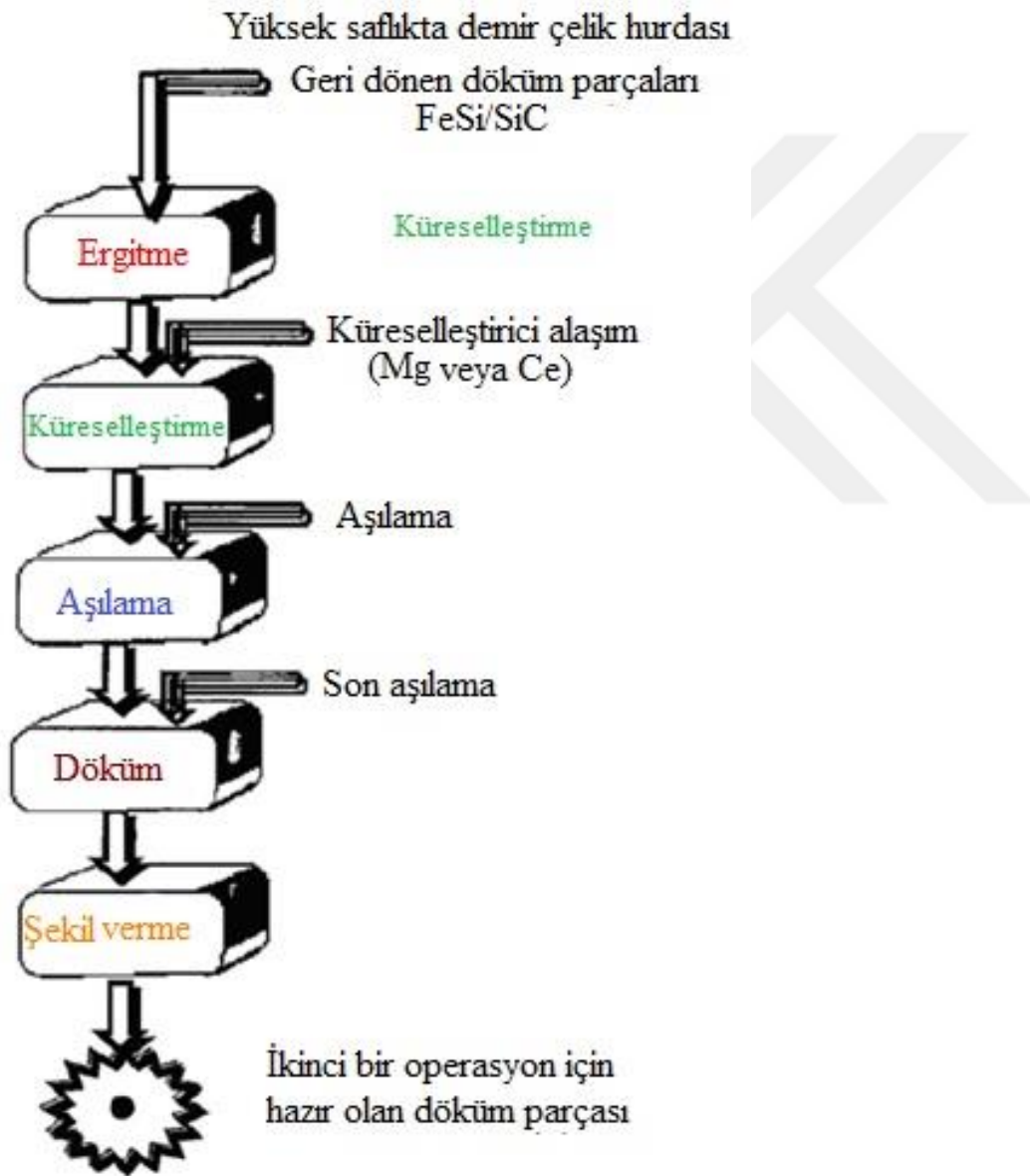
Bakır: Sıvı dökme demir içindeki çözünürlüğü %3,5 olan bakırın çözünürlüğü magnezyum miktarının artması ile düşer. Bakır miktarının artması perlit miktarını arttırarak, yapı tamamen perlit olduktan sonraki bakır artışı ile mekanik özelliklerdeki artma oranı azalır. Yüksek bakır miktarları yapıyı kırılğanlaştırırken akma mukavemeti artar, sertlik ve çekme değeri ise düşer [51,78].

2.9. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Üretimi

Küresel grafitli dökme demirlerin üretimi 1948 yılında birbirinden bağısız geliştirilen iki yöntemle göre yapılmaktadır. Bu yöntemler: INCO (International Nickel Company) yöntemi ve BCIRA (British Cast Iron Research Association) yöntemleridir. BCIRA yönteminde, ötektik üstü bileşimdeki grafitlerin küreler halinde oluşması için, sıvı dökme demire seryum (Ce) eklenmektedir. Eklenen Ce'nin büyük bir kısmı dökme demir bileşimindeki kükürdü (S) giderirken, geri kalan (yaklaşık) %0.02) Ce ise, grafitlerin lamel yerine küre seklinde katılaşmalarını sağlar [78]. INCO yönteminde ise ötektik altı ve ötektik üstü sıvı dökme demire magnezyum (Mg) ilave edilerek, grafitlerin küresel şekilde

olması sağlanmaktadır [12,53]. INCO yönteminde kullanılan Mg'un Ce'a göre daha ucuz olması ve hem ötektik üstü hem de ötektik altı bileşimlere uygulanabilmesi sebebiyle endüstriyel uygulamalarda daha fazla kullanımını sağlamıştır [78].

Optimum dökümün elde edilmesi için Şekil 2.19'de verilen KGDD'in üretim sırasında izlenecek akış şemasına titizlikle uyulması önemlidir.



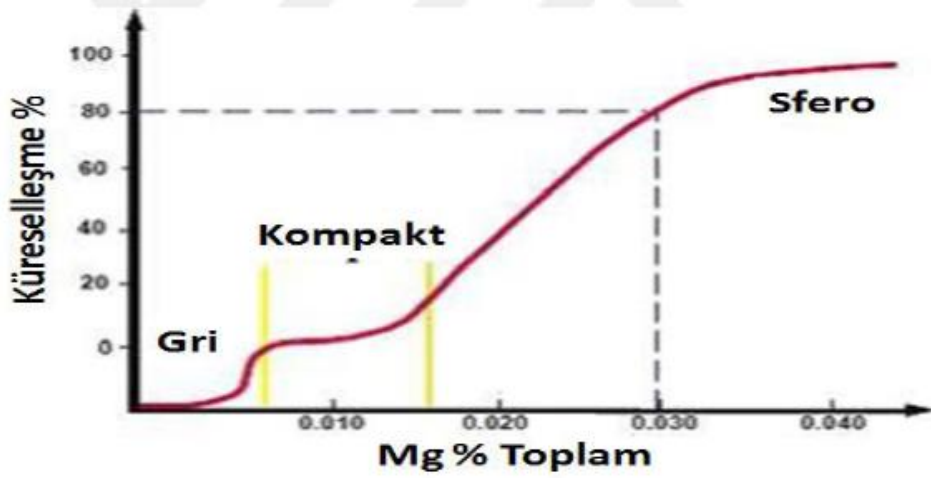
Şekil 2.19: Küresel grafitli dökme demirin üretim şeması [78,91]

2.9.1. Ergitme işlemleri

Küresel grafitli dökme demirlerin üretiminin büyük bir kısmı indüksiyon ocaklarında yapılmakla beraber döner ocaklar ve kupol ocaklarında da yapılabilmektedir. İndüksiyon ocaklarının tercih edilmesinin nedenleri arasında, temiz çalışma koşulları, maliyet etkenli üretim, analiz değerlerinin çok az sapmalar göstermesi, metal bileşiminin ve sıcaklığı yakın kontrol imkânı, kupol ocaklarının aksine istenen yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesi ve %100 çelik hurdasından bile istenen kalitede küresel grafitli dökme demir elde edebilme imkânıdır. Ayrıca, kupol ocağının, koktan oluşacak kükürdün döküm içerisine girmesine bağlı olarak istenen kaliteyi elde edilememesi riski vardır. Bu yüzden kükürdün uzaklaştırılması için ek işlemlere ihtiyaç vardır. İndüksiyon ocaklarında ergitme gücü frekans ile artmaktadır. KGDD üretiminde, genellikle asidik astarlı ve orta frekanslı indüksiyon ocakları kullanılmaktadır [78].

2.9.2. Küreleştirme işlemleri

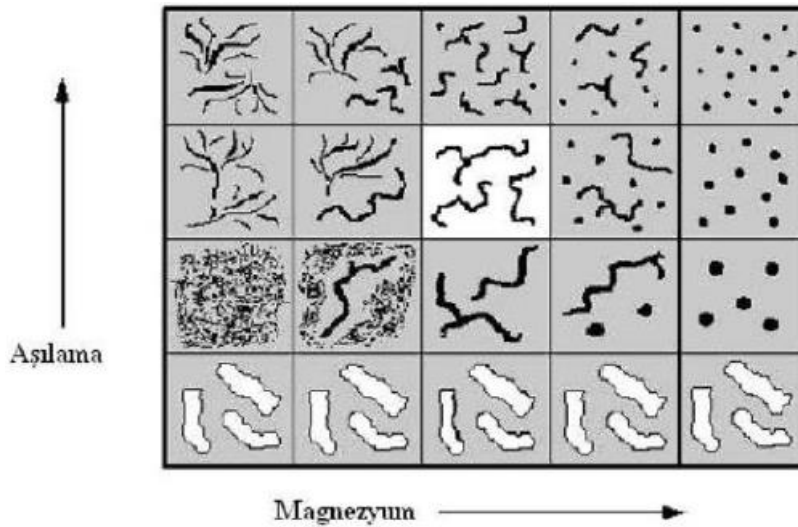
KGDD üretiminde, grafitin küresel şekilde çökmesi için, sıvı haldeki pik demire Ce veya Mg eklenir. Ce/Mg ekleme işlemi, oksijen (O) ve kükürt (S) miktarlarını düşürmek için uygulanmakla beraber grafitin yaprak şekli yerine küresel şekilde çökmesini sağlar [12,71,72]. Çünkü O ve S yapı içerisine katılmasıyla sıvı haldeki dökme demirin yüzey gerilimini azaltır ve buna bağlı olarak grafitin yapraksı biçimde büyümesini sağlarlar. Mg tercih edilmesinin nedenleri arasında, demirle herhangi bir bileşik oluşturmaması, karıştırmaya ihtiyaç olmadan sıvı içerisinde yayılabilmesi ve oksijen ile kükürt ile bileşik oluşturabilmesidir ve toprak alkali Ce'a göre daha ucuz olması sebebiyledir. Şekil 2.20'de magnezyumun küreselleştirmeye etkisi gösterilmektedir. Bu özelliklerine ek olarak, Magnezyumun yüksek denge buhar basıncı işlem sırasında oksijen ve kükürdü temizleyebilir. Ancak magnezyum bu sayede kaynama etkisi ile sıvıdan kaçma eğilimindedir. Bu yüzden, kalıba döküm süresi kısa tutulmalıdır [47].



Şekil 2.20: Magnezyumun küreselleştirmeye etkisi [51].

2.9.3. Aşılama

Aşılama malzemesi sıvı metale içerisinde, grafit yapısının oluşumu ve gelişimini sağlamak, karbür oluşumunu kontrol altında tutmak, mekanik özellikleri iyileştirmek, ötektik yapıyı güçlendirmek ve çoğaltmak, çekirdeklenmeyi sağlamak ve büyümesine yardımcı olmak için ilave edilmektedir. Aşılama genel olarak magnezyum uygulamasının ardından ve dökümden hemen önce gerçekleştirilir. İyi bir sonuç elde etmek için döküm işlemine mümkün olduğu kadar geç aşılama yapmak hem aşılama etkisinin kaybolmamasına hem de ısı kaybını engellemektedir. Azalan ısı ile grafit küre sayısı azalabilmektedir. Kullanılan aşılama malzemeleri arasında en verimli olanı ferro-silisyum (%50- %80) silisyum alaşımlardır. Aşılama malzemesinin hangi oranlarda ilave edileceği, sıvı metalin kimyasal bileşimi, uygulanan döküm sıcaklığı, dökülen parçaların kesit kalınlıkları, dökülen kalıp malzemesinin türü, ergitme şartları ve döküm süresi gibi çok sayıda değişkene bağlıdır [51,92,93]. Şekil 2.21'de magnezyum ve aşılamanın mikroyapıda yaptığı değişim gösterilmektedir [51].



Şekil 2.21. Magnezyum ve aşılamanın mikro yapıda neden olduğu değişimler [51].

2.10. KGDD' lerin sınıflandırılması

KGDD'ler çeşitli normlara göre sınıflandırılmaktadır. Ülkemizde en çok kullanılan norm olan TS 526'ya göre Çizelge 2.3' te KGDD'lerin sınıflandırılması görülmektedir. Bu harflerin sonunda yer alan rakamlar ise kg/mm^2 cinsinden minimum çekme mukavemetlerini göstermektedir [12]. KGDD TSE standartlarına göre DDK (dökme demir küresel grafitli), Avrupa standartlarınsa GSJ ve Alman standartlarında ise GGG ile gösterilir.

Çizelge 2.3: (TS 526) standardına göre KGDD'lerin sınıflandırılması [49].

Adlandırma	% Uzama (min)	Sertlik (BHN)	Akma mukavemeti kg/mm^2	Çekme mukavemeti kg/mm^2	Mikroyapı
DDK 40	12	140-201	28	42	Büyük oranda Ferritik
DDK 50	7	170-241	35	50	Ferritik+Perlitik
DDK 60	3	192-269	40	60	Ferritik+Perlitik
DDK 70	2	229-302	45	70	Daha çok perlitik
DDK 80	2	248-352	50	80	Perlitik
DDK 35,3	22	-	50	35	Ferritik
DDK 40,3	18	-	22	40	Ferritik

2.11. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Kullanım Alanları

KGDD'lerin mukavemet, yorulma direnci, tokluk ve süneklik özellikleri diğer döküm alaşımlarına göre daha yüksek olup çeliklere yakındır. KGDD'lerin mekanik özellikleri çeliklere yakın iken kimyasal ve fiziksel özellikleri ise dökme demirlere yakındır [12]. Bu özellikleri döküm hallerinde ergimiş metale katılan magnezyum ve/veya seryum ilavesi ile grafit lamellerinin küre şeklinde katılaşmalarının bir sonucudur [12]. Ayrıca KGDD'lerin çeliğe göre daha ekonomik üretilebilmesi ve düşük yoğunluğa sahip olmaları ve buna ilaveten dökme demirin iyi bilinen yüksek dökülebilirlik, titreşimi sönüleme, yüklenme kapasitesi özelliklere sahip olması bu alaşım grubunun çeliklere alternatif olarak kullanılmasını günden güne birçok sektörde kullanımını sağlamıştır [12]. KGDD'ler otomotiv, mimari, madencilik, metalürji ve makine imalat sektörlerinde kullanım alanları vardır. Kullanım alanlarını bazılarını örneklendirme gerekirse, KGDD'lerin kullanıldığı uygulamalardan bazılarını sıralanacak olursa sıcak hadde merdaneleri, gaz türbini kompresör kutuları, brülör gövdeleri ve fırın parçalarıdır cam endüstrisi kalıpları, alüminyum ve kurşun ergitme potaları, cüruf potaları, dişliler, diferansiyel dişli kutuları, volanlar, kırıcı gövdeleri, pompa gövdeleri, konveyör dirsekleri, pres makineleri, kalıplama dereceleri, hidrolik presler, silindirler, akslar, traktör parçaları, transmisyon kutuları, pedallar, ön tekerlek çatalları, kren parçaları, beton karıştırıcı parçaları, yol inşaatı makineleri, kurutma silindir tekerlek kalıpları, kompresör gövdeleri, gaz türbini kompresör kutuları, brülör gövdeleri ve fırın parçalarıdır [10,13,94]. Ayrıca KGDD boru endüstrisi, diğer en büyük kullanım alanını teşkil etmektedir [50,95].

3. DİFÜZYON OLAYI VE TERMOREAKTİF DİFÜZYON TEKNİĞİ

3.1. Difüzyon

Difüzyon, geçişme ve yayılma malzemeleri oluşturan elementler içerisindeki kimyasal parçacıkların (atom, molekül veya iyonlar) dağılım oranları (konsantrasyon) arasındaki farkı dengelemek amacıyla, malzemenin faz dönüşümü (katı, sıvı, gaz) sırasında veya ısıl işlem kullanılarak yapı içerisindeki mevcut atomların yer değiştirme hareketlerinin oluşturduğu yerleşme olayları olarak tanımlanabilir [96-98].

Difüzyona olanak sağlayan ana etken yoğunluk farkı olduğundan yapı içerisindeki hareket yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru iki ortamın konsantrasyonları eşitleninceye kadar devam eder. Difüzyon maddenin tüm hallerinde görülmekle birlikte maddenin her bir halindeki difüzyon hızı farklıdır. Difüzyon olayının kayma hareketinden farkı ise atomların izlediği yolun tek bir doğrultuda olmayıp zikzaklar çizerek hareket etmesidir. Bu hareketin gerçekleşmesi için ise belirli bir aktivasyon enerjisine ($Q=Em$) ihtiyaç duyulmaktadır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması difüzyon olayının daha kolay gerçekleşeceği anlamına gelmektedir [99-100].

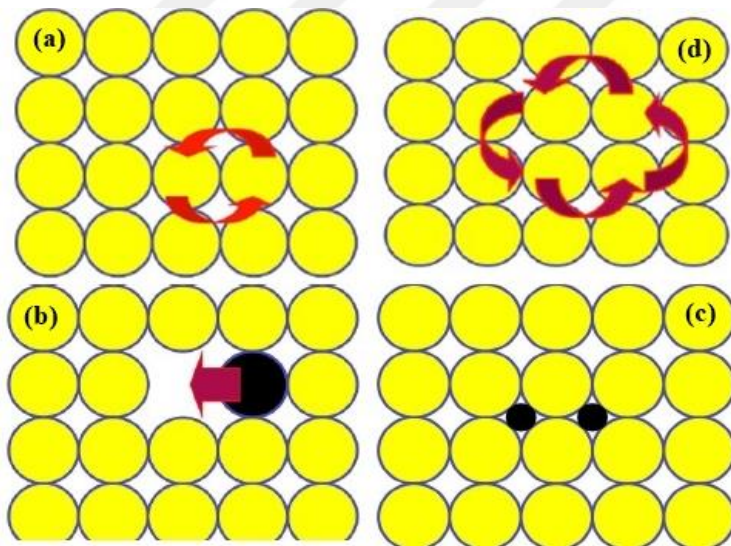
Her türlü ısıl işlem ve hatta oda sıcaklığında gerçekleşen yaşlanma ve gevrekleşme sırasında mikroyapı ve özelliklerde dikkat çekici şekilde meydana gelen değişiklikleri difüzyon olayı ile izah etmek mümkündür. Atomlar, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi sırasında tane sınırları boyunca katılaşmanın neden olduğu segregasyon nedeniyle konsantrasyonlardaki değişimleri, kafes gerilmelerini gidermek amacıyla partiküllerin irileşmesi veya çözünmesi sırasında dislokasyon gerinim alanlarına bir fazdan diğer bir faza doğru hareket ederek geçiş yaparlar [96]. Yapıdaki çoğu değişiklik difüzyon ile meydana geldiğinden dolayı faz değişiklikleri homojenizasyon, sferoidleşme vb. yapısal dönüşümler difüzyon bilgisine dayanmaktadır [97].

Difüzyon mekanizmaları, mutlak sıfır noktasının (-273°C) üzerindeki her sıcaklıkta, katı (kristal ve amorf yapılar), sıvı ve gaz maddelerde gerçekleşebilmektedir. Atomların yer değiştirmesi yapı içerisinde, hem tanelerin içinde (hacimsel yayılım olarak), hem tane sınırlarında (tane sınırları yayılımı olarak) ve hem de malzeme yüzeyinde (yüzey yayılımı olarak) şeklinde gerçekleşebilmektedir [96-98].

Difüzyon yaklaşımlarını atomsal ve fiziksel olarak 2 gruba ayırmak mümkündür. Atomsal yaklaşım mekanizmalarından atomların hareket mekanizmalarının oluşturduğu, çökelme, segregasyon, mikroyapı değişimi örnek gösterilebilir. Fiziksel yaklaşım mekanizmalarında ise yayınma hızı ölçülebilen parametrelerle tanımlanmaktadır. Bu yöntemlere örnek vermek gerekirse karbürizasyon, nitrüleme, borlam ve tez kapsamında çalışılan TRD tekniği örnek olarak gösterilebilir.

3.1.1. Difüzyon mekanizmaları

Difüzyon mekanizmaları saf katı malzemelerde gerçekleştiği gibi farklı atomlar içeren malzemelerde de gerçekleşmektedir. Yapı içerisinde mevcut farklı atomların, alaşımlar içerisinde görülen boşluk ve ara yer difüzyonları yaygın olarak görülmektedir. Bunların dışında nadir de olsa görülen halka difüzyonu (zener modeli)'da yapılar içerisinde görülebilmektedir. Kendi kendine difüzyon ise yine saf katı malzemelerde yaygın olarak görülmektedir. Şekil 4'te meydana gelen difüzyon mekanizmaları gösterilmektedir [99].



Şekil 3.1. Difüzyon mekanizmaları (a) direk yer değiştirme (b) boşluk difüzyonu (c) ara yer difüzyonu (d) çevrimli yer değiştirme.

3.1.2. Difüzyon olayında bazalınan kanunlar

Difüzyon olaylarının temeli Adolf Fick tarafından 1885 yılında difüzyonu tanımlamak ve difüzyon katsayısı (D) çözmek için ileri sürülen Fick difüzyon yasalarına (I. Fick kanunu ve II. Fick kanunu) dayanır.

I. Fick kanunu: Bir malzeme içerisindeki mevcut atomların birim zamanda birim yüzey alanı boyunca içerisinde geçen atom sayısını ifade eder. “J” ile gösterilmektedir ve birimi Akı’dır. I. Fick kanunu net atom sayısını açıklamaktadır. Eşitlik 3.1’deki gibi ifade edilir.

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (3.1)$$

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (3.2)$$

Burada,

J : Atomal yayılım akısı (atom/(m²s))

D: yayılım katsayısı (m²s)

c: atom konsantrasyonu

$\Delta c / \Delta x$: konsantrasyon gradyanı

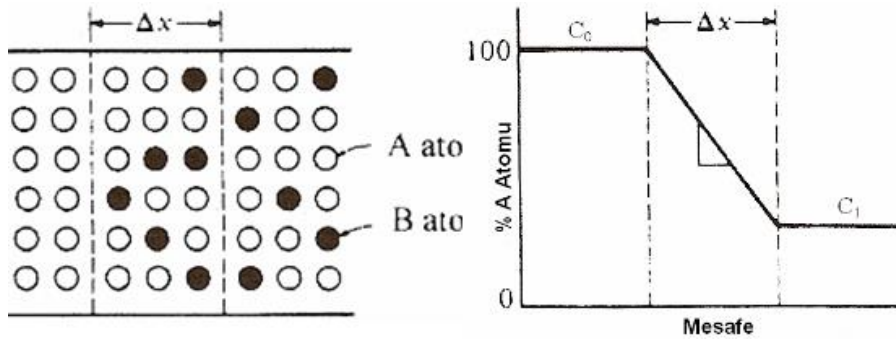
Q aktivasyon enerjisi (kal/mol),

R gaz sabiti (8,314 J / mol.K)

T mutlak sıcaklık (K)

D_0 : sabit

Difüzyon başlangıcında konsantrasyon yüksek olduğundan dolayı akı’da yüksektir. Gradyan azalırken düzenli bir şekilde difüzyon azalmaktadır. Difüzyon sırasında yayılım katsayısının sisteminin türüne, yapısına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Yayılım olayı, hacim yayılımı, yüzey yayılımı ve tane sınırı yayılımı olarak çeşitlere ayrılabilir [96-100].



Şekil 3.2. Yüksek akı konsantrasyonundaki atomların difüzyonu [100].

Denklem 2’de ise sıcaklığa bağlı olarak, yayılım katsayısı elde edilebilmektedir. Difüzyon sistemlerinde küçük atomlar daha kolay yayılmaktadırlar. Sıcaklık yükseldikçe difüzyon katsayısı ve atomların akısı (J) artacağından difüzyon hızı da artmaktadır.

Pratikte difüzyon çoğu zaman kararsız hal ile geliştiğinden kararsız hal difüzyonunda I. Fick kanunu geçersiz olup bunun yerine II. Fick yasası kullanılır.

II. Fick kanunu: Difüzyon sırasında akış ve dağılım zamana bağlı olarak değişiklik arz eder. Bu nedenle I. Fick kanunu bu durumu açıklama yetersiz kalır. Bu amaçla II. Fick kanuna ihtiyaç duyulmuştur. II. Fick kanunu, atomların dinamik veya durağan olmayan hallerini tanımlamada kullanılmaktadır. II. Fick kanunu aslında I. Fick kanununun türevidir. Atom konsantrasyonunun zamanla, yüzeyden içeri doğru değişimi II. Fick kanunu ile eşitlik 3.3 ve 3.4’deki gibi bir diferansiyel eşitlik ile ifade edilir [95-100].

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{-\frac{1}{2}}} \right) \quad (3.4)$$

x: Yüzeyden uzaklık (m)

t: Difüzyon zamanı (sn)

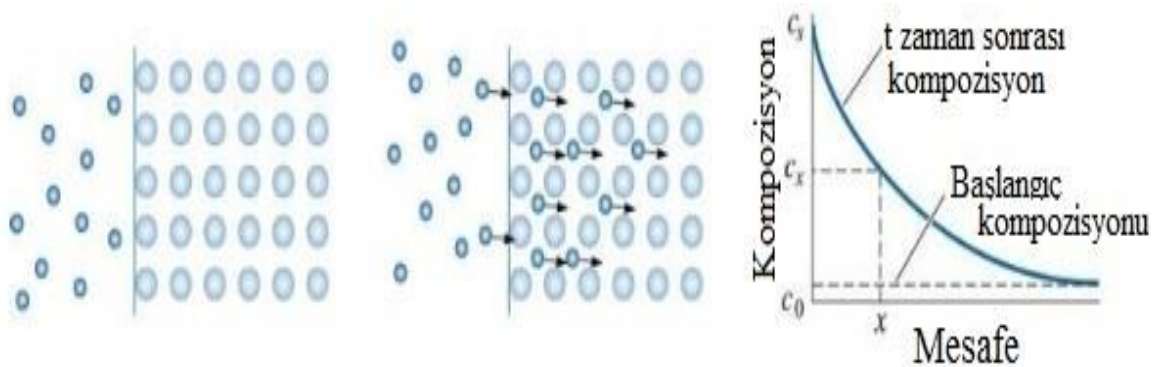
C_s : yüzey konsantrasyonu

C_0 : Hacim konsantrasyonu

C_x : Yüzeyden x uzaklıktaki konsantrasyon

erf: hata fonksiyonu

Eşitlik 3.4'te II. Fick kanununun, yarı sonsuz bir katıya difüzyonu durumunda çözümü ifade edilmektedir. Denklemin çözümü belirli bir durum için sınır kurallarına bağlıdır. Yayınım katsayısı sabit kaldıkça değişik şartlar altında aynı konsantrasyon profili elde edilebilir. Belirli bir ısıl işlemin uygulanması sırasında bize, gerekli zaman üzerine sıcaklığın etkisini belirlemeyi mümkün kılar [95-100].



Şekil 3.3. Yüzey konsantrasyonu uzaklık grafiği [100].

3.2. Termoreaktif Difüzyon Tekniği

Metal esaslı malzemeler makine endüstrisinde yaygın ve sık kullanım alanına sahiptir. Metalik malzemeler, kullanım alanlarına ve koşullarına bağlı olarak aşınabilir ve/veya korozyona uğrayabilirler. Kullanım alanında görülen mekanik etkiler sonunda malzemede aşınma görülürken kimyasal etki ve reaksiyonlar sonucunda korozyon görülmektedir. Aşınan ve korozyona uğrayan birçok malzeme kullanılamaz duruma gelmektedir. Aşınma ve korozyon sonucunda meydana gelen malzeme kayıpları ve bu malzemelerin işlevini kaybederek kullanılamaz hale gelmesi ekonomik alanda birçok ülke için problem teşkil etmektedir. Aşınma ve korozyon sebebi ile oluşan hasarların ekonomik problemlere sebep olması daha dayanıklı ve kullanım ömrü daha uzun olan malzeme üretimi arayışına neden olmuştur. Sert mekanik kaplamalar ve seramik esaslı malzemeler ile yapılan kaplama işlem ve prosesleri kullanım ömrünü artırma arayışında önemli alana sahip olmuştur [1000-105]. Malzemenin yüzey kısımlarında sertlik değerlerinin artırılması amacıyla birçok yüzey kaplama yöntemi ve teknolojisi, altlık malzemenin türü, kullanım alanı, yöntemin getireceği avantaj ve dezavantajlar gibi koşullara göre geliştirilmiştir.

Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [100-105],

- 1- Banyo, plazma ve gaz nitrüleme,
- 2- Fiziksel buhar biriktirme (PVD),
- 3- Kimyasal buhar biriktirme (CVD),
- 4- Jet buhar biriktirme (JVD),
- 5- Lazer Yüzey Modifikasyonları (Sertleştirme ve Ergitme)
- 6- Borlama,
- 7- Karbürleme,
- 8- Termoreaktif Difüzyon Tekniği [55].

Bu yöntemlerden termoreaktif difüzyon tekniği, çelik malzemelerde kullanım alanına bağlı olarak gerçekleşen korozyon, aşınma, sertlikte azalma, süneklik ve yorulma özelliklerinin kötüleşmesi gibi problemlerin çözülmesi için geliştirilmiş ve bu tekniğin geliştirilmesiyle belirtilen problemlerin çözümü için çoğunlukla tercih edilen bir yöntem olmuştur [103,106].

Termokimyasal veya termokimyasal difüzyon işlemlerinin temelinde yüzeyi koruyacak, altlık malzemedan daha sert bir yapı oluşturmak adına nitrüleme, karbürleme, alüminyumlama, borlama, vanadyumlama, titanyumlama, niyobyumlama veya bunların beraber uygulandığı birçok yöntem vardır. Bu yöntemler ile yabancı element atomları iş parçası yüzeyine difüze edilerek, yüzeyde değişim sağlanır ve yüzeyde elde edilen yeni tabakalar sayesinde mevcut kullanım alanları için özel malzemeler ve/veya yüzeyler elde edilir. Karbürleme ve nitrüleme en çok kullanılan yöntemlerdendir. Kromlama, alüminyumlama, niyobyumlama ve karışık vanadyumlama vasıtasıyla malzemelerde karbür tabakası, difüzyon bölgeleri ve karışık kristal yapıları yüzey tabakaları, metal difüzyon yöntemleri ile elde edilebilir. Difüzyonel kaplama proseslerinde kaplama malzemesi olarak metalik Ti, V, Nb alaşım elementleri veya metalik olmayan C, N, B elementleri kullanılır. V, Nb, Ti, Cr gibi alaşım elementleri 800-1250 °C sıcaklık aralığında, tuz banyolarında yüzeye difüze edilerek yüzeyde sert karbür tabakaları oluşturulur. Oluşan yüzey sertlik değerleri altlık malzeme sertliğinden bağımsız olup, yüzeyde oluşan karbür türüne göre değişiklik gösterir ve oluşan TiC, NbC, VC, Cr₂₃C₆ kompozitlerinden en kararlı ve sert yapıya sahip olan karbür 3200 HV değeri ile TiC' dir. Temel prensip kaplama malzemesi ile altlık malzeme arasında element alışverişi gerçekleşmesidir. Verici ve altlık malzeme arasındaki bu geçiş sonunda altlık ve kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşur. Altlık malzemeye difüze edilecek olan element atom çapına bağlı olarak küçük çaplı atomların yüzeye difüzyonu ve

arayer atomlarının katı ergiyik veya harici bir tabaka oluşturması yöntemleri mevcuttur. Yüzeyde harici tabaka yani bileşik oluşturun yöntem nitrürleme ve borlamadır. Karbonitrürleme yöntemi ile arayer katı eriyik oluşur [105,107,108].

TRD yönteminde malzeme yüzeyine ısıl işlem uygulanarak malzemenin yüzey sertliğinin artırılması hedeflenir. Malzeme yüzeyi sertleşirken oluşan yüzey tabakasında oluşan basma gerilmesi ve elik çekirdeğinin yüzeye göre daha yumuşak ve tok olması malzemenin yorulma mukavemetinin ve darbe direncinin artmasını sağlar [12,105,109].

TRD yöntemi ile yüzey sertleştirme prosesinde yüksek sıcaklıklarda işlem yapılması sebebi ile distorsiyon meydana gelmesi mümkün olduğundan dolayı, faz dönüşümü, ısıl işlem ve oluşan kaplamadan doğabilecek boyutsal değişim ve deformasyonların önlenmesi ve işlem süresini minimuma indirmek için malzemeye sertleştirme işlemi uygulanır. Sertleştirme işlem basamakları genellikle ön ısıtma, östenitleme sıcaklığında TRD prosesine tabi tutma ve parçalara havada, tuzda veya yağda su verilmesi ile sert altlık malzeme elde edilmesi şeklinde sıralanabilir. Yüksek sıcaklıkta işlem yapılmasından kaynaklanan boyutsal farklılıktan başka kalıntı östenit miktarına bağlı olarak da boyutsal farklılıklar görölmektedir. Fe₃C tabakaları proste sertliğe sebep olmazken TRD işlemi öncesi ve sonrasında kalıntı östenit miktarının kontrol edilmesi önemlidir [101,105].

3.2.1. İşlem Ortamına Göre Termoreaktif Difüzyon Yöntemleri

Büyük oranda çelikler ve dökme demirlere uygulanan termoreaktif difüzyon teknikleri farklı ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. TRD uygulamaları ağırlıklı olarak tuz banyosu ortamında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen akışkan yatak ve kutu sementasyon teknikleri ile de gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır [36,110-112].

Termoreaktif difüzyon yönteminde kullanılan bu kaplama banyoları/ortamları genellikle element kaynağı, sistem etkinleştiriciler ve dolgu malzemeleri olarak üç ana bileşenden meydana gelir. Element destekleyici metal tozları, ferro alaşım tozları, altlık malzeme yüzeyinde oluşturulmak istenen kaplama tabaka çeşitlerine göre kullanılabilir. Sistem etkinleştirici elemanlar ise amonyum klorür, sodyum borür, amonyum florür gibi aktivatör

malzemelerdir. Tozların birbirine bağlanabilmesi için kullanılan dolgu malzemeleri ise alüminyum oksit, silisyum dioksit gibi tozlardır [103,105,112,113].

3.2.2. Tuz Banyosunda Termoreaktif Difüzyon Yöntemi

Tuz banyosu yönteminde, yüksek uygulama sıcaklıklarında, faz dönüşümü, ısıl işlem ve oluşan kaplamadan dolayı oluşabilecek distorsiyonların engellenmesi ve işlem süresinin azaltılabilmesi için öncelikle 500-700 °C’ de çelik altlık malzemeler ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Tuz banyosu veya gaz ısıtmalı fırınlarda, çelik pota içinde ergitilmiş $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ veya $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (boraks), uygun bir karbür veya nitrür yapıcı element, bor karbür, alüminyum gibi indirgeyici maddeler eklenir. Katkı maddelerinin eklenmesinden sonra işlem sıcaklığı altlık malzemenin sertleşme, östenitleme sıcaklığı göz önüne alınarak 850-1050 °C arasında olacak şekilde yarım saat ile 10 saat arasındaki uygun sürelerde kaplama işlemi gerçekleştirilir. İşlem sıcaklığında, eklenmiş olan ferro alaşımlardaki V, Nb, Cr elementlerinin karbür oluşum serbest enerjileri boraks içindeki B_2O_3 ’ ün karbür oluşum enerjisinden düşük ve oksit oluşum enerjisinden daha büyük olduğundan dolayı V, Nb, Cr elementler banyo içinde oksit olarak kalmaz. Bu elementler banyo içinde çözünür ve altlık malzemedeki karbon veya azotun da altlık malzemedeki kaplama tabakasına yayılması sureti reaksiyon oluşturarak 2-20 μm kalınlıkları arasında karbür kaplama oluşumu sağlanır. Son olarak tuz banyosunda termoreaktif difüzyon yöntemi ile kaplama işleminden sonra malzemelerde oluşabilecek distorsiyon miktarlarını en aza indirmek ve boyutsal kararlılığın sağlanabilmesi için 150-200 °C’de su veya yağda soğutma işlemi yapılır. Distorsiyon miktarını en aza indirmek ve boyutsal kararlılığın sağlanabilmesi için uygulanan diğer bir son işlem de 500-600 °C sıcaklık aralığında tek ya da iki kademeli menevişleme işlemidir. Östenitleme sıcaklığı 1050 °C nin üzerinde olan yüksek hız çeliklerinde TRD işleminden sonra koruyucu atmosfer, tuz ve vakum gibi ortamlarda tam sertlik eldesi için ısıl işlemleri yapılmaktadır. Önceden nitrasyon işlemine tabi tutulan çelikler için karbonitrasyon veya nitrasyon sıcaklıklarındaki düşük banyo sıcaklıklarında da TRD işlemi yapılabilmektedir. Tuz banyosunda yapılacak olan TRD işleminde işlem süresi yüzeyde gerçekleştirilmek istenen kaplama kalınlığına ve altlık malzeme türüne bağlıdır. Yüzeyde elde edilecek kaplama kalınlıklarını etkileyen parametreler ise işlem sıcaklığı, işlem süresi ve altlık çelik malzeme türüdür [101,105,114-118].

Tuz banyosu ortamında elde edilebilecek kaplama tabaksı özellik ve kalitesi kaplama işlemi öncesi ve sonrası çeliklere uygulanabilecek olan ısıtma işlemlere, işlem sıcaklık ve sürelerine, kaplama banyosuna ilave edilecek olan element miktar ve türüne, altlık malzeme tür ve bileşenlerine bağlıdır [102-104].

Tuz banyosunda yapılan TRD işlemlerinin diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları aşağıda belirtilmiştir [35,101,109].

Avantajlar,

- ✓ Tuz banyosunda yapılan TRD işlemlerinde koruyucu atmosfer gerekliliği yoktur.
- ✓ İşlem için basit aletler gereklidir ve diğer yöntemlere göre işlem kolaylığı sağlar.
- ✓ Karbür ve nitrür yapıcı elementlerde değişim yapılması kolaydır.
- ✓ Küçük boyutlu malzemelerin 1 dakikadan kısa sürelerde kaplanabilirliği mümkündür.
- ✓ Banyo işlemi sonrasında tüm parça kesitinde sertleşme sağlanabilir.
- ✓ 1200-1400 HV sertlik değerleri arasında üstün yüzey sertlik değerleri ve yüksek yorulma dayanımı ve tokluk özellikleri elde edilebilir.
- ✓ Agresif, adhesif, titreşimli aşınmalara ve termal şoklara karşı yüksek dayanım sağlanır.
- ✓ Soğuk dövme işleminde kaplamanın yüzeyden kalkmaması sağlanır.
- ✓ Uzun süreli kullanım ömrüne sahip kaplamalı parça eldesi sağlanır.
- ✓ 800 °C ye kadar yüksek korozyon direnci elde edilir.
- ✓ PVD ve CVD teknikleri ile aynı uygulama alanlarında kullanım sağlar. PVD ve CVD yöntemlerinde endüstriyel uygulama alanları TRD yöntemine göre daha kısıtlı olup TRD yöntemi ile makine imalat, otomobil ve pompa parçalarına daha fazla uygulama yapılabilir.
- ✓ Prosesin banyo ömrü uzun olup işlem maliyetleri düşüktür [51,59].

Dezavantajlar,

- ✓ Yüksek sıcaklık işlemlerinin olması sebebi ile büyük ve kompleks parçalarda yüksek çarpılma riski vardır. Ancak, uygun altlık malzeme seçimi ve işlem öncesinde yapılan önleyici işlemlerle çarpılma riski azaltılabilir.

3.2.3. Akışkan Yatakta Termoreaktif Difüzyon Yöntemi

Bu yöntemde karbon içeren temiz yüzeyli altlık malzeme alümina, karbür veya nitrür yapıcı olan ferro alaşım tozları ve aktivatör olan NH_4Cl kullanılmaktadır. Alümina tozları 80 mesh iken ferro alaşım tozları 100-200 mesh arasında değişiklik göstermektedir. İlgili malzemeler 800-1027 °C arasında akışkan sıcaklıkta tutulur. Hava beslemesi tabandan yapılır ve inert gaz beslemesi ile akışkan ortam sağlanır. İşlem sonunda sertleştirme işlemleri uygulanır. Akışkan yatak yöntemi ile elde edilen malzemelerde aşınma özellikleri ve korozyon direnci CVD ve tuzbanyosu TRD yöntemlerine göre daha iyi daha yüksektir.

Akışkan yatakta termoreaktif difüzyon yöntemi ile kaplama, otomasyon sistemine uygun bir yöntem olup klasik yüzey kaplama yöntemlerine göre daha basit ve temiz bir yöntemdir. Makine takımları, basınçlı döküm kalıpları, metal şekillendirme zımbalarında kullanılan parça üretimlerinde akışkan yatakta termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılabilir [35,101,109,113].

3.2.4. Kutu sementasyon TRD yöntemi

Kutu sementasyon yönteminde temel prensip, düşük karbonlu çelik yüzeyine karbon yayılımı yapılmasıdır. Düşük karbonlu çelik üzerine karbon yayılımı bir karbon kaynağından üretilen karbon ile gerçekleştirilir. Kutular içinde baryumkarbonat gibi malzemeler ile karbon kaynağı aktif hale getirilir ve karbondioksit gazı oluşturulur. Gaz karbondioksitteki karbon atomik hale geçerek yüzeye yayılır ve silisyumlama, alüminyumlama, kromlama, borlama gibi işlemlerle difüzyonel kaplamalar elde edilir.

İşlem sıcaklıkları 900-1150 °C olup işlem süreleri 2-16 saat arasında değişmektedir. İşlemi belirtilen koşullarda kapalı veya havalandırılmalı kutu içinde gerçekleştirilir. İşlem sıcaklıkları ve süreleri elde edilmek istenen kaplama kalınlığını etkilemektedir. Soğutma işlemi ise kutu tozları içinde yapılır [35].

Kutu sementasyon mekanizmasında kaplanmak istenen altlık malzeme, yüzeye kaplanmak istenen ve ana alaşım olarak adlandırılan Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti gibi ya da Fe, Cr, Si, Al gibi ferro alaşımlar ya da saf metal tozları gibi element kaynağı, inert dolgu malzemesi ve

aktivatör gereklidir. Burada inert dolgu malzemeleri karışım tozlarının birbirleri ile sinterlenmesini engeller. Dolgu malzemeleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve bu sıcaklıklarda kararlı olmalıdır. bu özellikleri sağlayan maddeler genellikle Al_2O_3 ve SiO_2 dir. Aktivatörler ise yüzeyde birikmesi istenen elementleri buhar fazına taşımakla görevlidir ve genellikle NH_4Cl ya da $Na F$ kullanılır [101,109].

Kutu sementasyon yönteminin avantajları [35,101,109],

- ✓ Ekonomik bir yöntemdir.
- ✓ Kaplanmak istenen maddenin toz karışımı ile temas eden ve temas etmeyen tüm yüzeyler kaplanabilir.
- ✓ Kaplama-yüzey etkileşimi sonunda oluşan kaplama yapışkanlığı yüksektir.
- ✓ Geniş bir malzeme grubuna uygulanabilir.
- ✓ İşlem vakum, inert, açık atmosfer ortamlarında yapılabilir.
- ✓ Kaplama bileşimi ve mikroyapı kontrolü mümkündür.
- ✓ Kutu Sementasyon Yönteminin dezavantajları,
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda işlem gerektirir.
- ✓ Kaplama süresi uzundur.
- ✓ Büyük kütleli toz karışımı gerektirir.

İnert dolgu malzemesinin termal iletkenliği düşüktür bu sebeple işlem sıcaklığına çıkılması uzun süre gerektirir [6,109]. TRD yöntemi ile kaplanan yüzeylerin özelliklerini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bu işlem değişkenleri aşağıda belirtilmiştir.

Kullanılan altlık malzemelerin etkisi: TRD prosesinde çelik, dökme demir, kobalt alaşımları, sementit karbürler, karbür seramikler, karbür ve metal esaslı sermetler gibi birçok karbon içeren altlık malzeme kullanılır. Düşük karbon seviyesine sahip olan demir nikel alaşımları ön sementasyon işleminden sonra karbür kaplama işlemine tabi tutulur [51, 68]. Kaplanmak istenen altlık malzemedeki bulunan karbon miktarına göre metalik tabaka oluşumu düşük karbon miktarlarında, seramik esaslı tabaka oluşumu ise yüksek karbon içeriğinde ve kullanılan ferro alaşıma göre Cr-C, Ti-C, V-C olarak elde edilir [101].

Ferro alaşımların etkisi: Etkin bir yüzey kaplama için mümkün olan en yüksek tenöre sahip olanı seçilmesi gerekmektedir [69,101].

Aktivatör etkisi: İzotermal ısıtma sırasında ferro alaşım elementi il ereaksiyona girerek uçucu metali k halojenürleri oluşturan en önemli karışım bileşeni elemanı aktivatörlerdir. Aktivatörler uçucu metalik halojenürlerinin oluşumu aktif gaz ortamı oluşumunu sağlar. Kaplama yapılması istenen altlık malzeme seçimi ve ferro alaşım cinsi aktivatör seçimini etkiler. Ferro laşımın elementlerinde kısmi basınç aktivatör seçimini etkilemektedir [51,69].

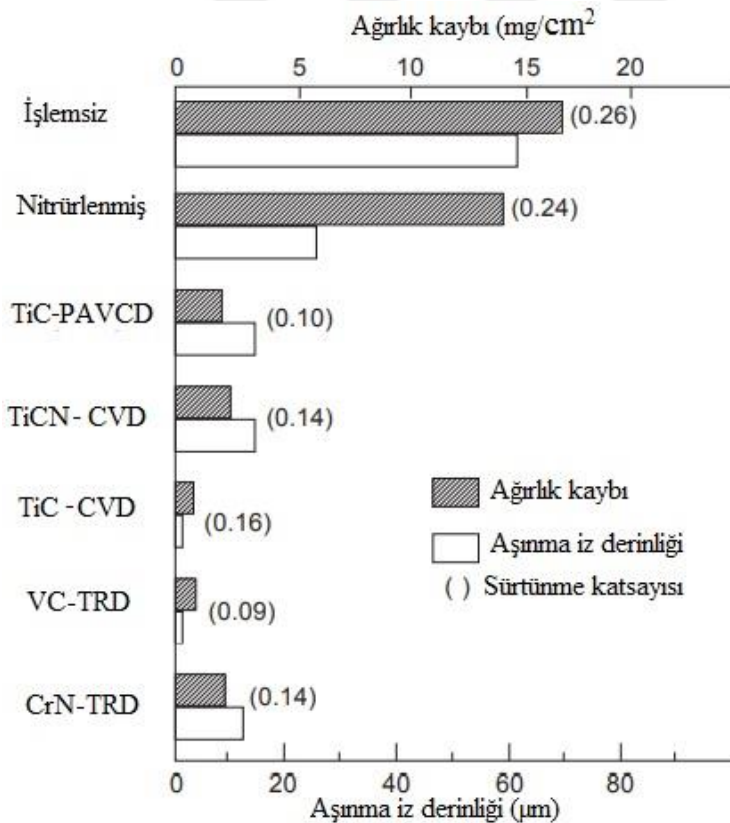
İşlem kutusu tasarımı ve numune pozisyonu: Kaplama yüzeylerinin temizliği kaplama kalitesini etkileyen bir faktördür. İşlem kutusu tasarımında kutu sızdırmazlığı, oksijen girişini engelleyecek biçimde sağlanmalıdır çünkü proses sırasında kutu içine giren oksijen, demir esaslı malzeme yüzeylerinde oksitlenmeye sebebiyet verecektir. Oksit bulunan yüzeylerde kaplama tabakası oluşmama riski veya oluşan tabakanın yüzeye yapışma kuvvetinin düşük olma riski mevcuttur. Kutu sızdırmazlığının sağlanabilmesi için oluşturulan bir tasarım iki kutu içi içe olacak şekilde ve ilk oluşan oksijenin bağlanması için dış kutunun odun kömürü ve demir talaşı ile doldurulmasıdır. Numune pozisyonu da kaplama kalitesini etkileyen bir faktör olduğundan kutu karışımındaki numunelerin alümina katmanı içine gömülerek ve bu katmanın alt ve üst kısımlarına karışım tozu eklenmesi tabaka kalınlığının homojenliğini sağlar [51,69].

Karışım tozlarının etkisi: Karışım tozlarının tane boyutuna etkisi vardır. Yüksek sıcaklıkta yapılan kaplama işlemi ile tane boyutu arasındaki ilişki şu şekilde belirtilebilir, karışımındaki toz tanelerinin çok küçük olması durumunda metal tozları birbirleri ile kolaylıkla sinterlenerek kaplama yapılacak olan yüzeye taşınması gereken halojen buhar miktarı azalmış olacaktır. Büyük taneli toz karışımında ise aktivatöre bağlanıp buhar faza geçen miktar azalır. Bu durumda en iyi buhar fazı miktarı üretebilecek ve yüzeye difüze olabilecek karışım tozu tane boyutunun 40-60 µm arasında olması istenir [96,118].

3.3. Termoreaktif Difüzyon Uygulaması Yapılan Malzeme Özellikleri

TRD yöntemi ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilecek malzemelerin karbon ve azot içerikleri oldukça önemlidir [35,38]. Karbür kaplamaların oluşturulması için demir esaslı malzemelerin kimyasal içeriklerinde enaz %0,3 C bulunması gerekir. Bundan dolayı metal dışı alaşımlar, süper alaşımlar, sermetler, Ni₃Al, yüksek entropili alaşımlar gibi malzeme gruplarına TRD yönteminin tek bir işlem basamağı ile uygulanması zordur.

Malzemenin türüne göre birçok farklı sertlik değerine sahip karbür tabakaları elde edilebilmekle birlikte TRD işlemi ile Cr-C kaplamalarda 1000-2000 HV, Nb-C kaplamalarda 2000-3000 HV, V-C kaplamalarda ise 3000-4000 HV sertlik değerlerinin elde edildiği söylenebilir. TRD yöntemi ile elde edilen yüzeyler birçok malzemeye kıyasla üstün aşınma dayanımına sahiptir. TRD işlemine tabi tutulan çeliklerin, ıslah çeliklerine ve altlık malzeme değerleri birbirine yakındır fakat altlık malzeme darbe dayanımı yüksek bir malzeme seçilirse TRD işlemi sonrasında kırma ve çentik açma işlemleri daha etkili olmaktadır. Yüksek oksidasyon dayanımı istenen durumlarda Cr-C kaplamalar, 900 °C ye kadar dayanabildiğinden tercih edilir. Difüzyon ile yüzeyde oluşan bağlar, biriktirilmiş veya mekanik bağlı kaplamalara göre daha dayanıklıdır. Difüzyonel kaplamalar altlık malzeme yüzeyi ile metalürjik bağ oluşturur. Sonuç olarak diğer kaplamalardan farklı olarak TRD yöntemi ile oluşturulan kaplamanın yüzeyden kaldırılması daha zordur [101,119]. Bundan dolayı TRD kaplamalar diğer kaplama yöntemlerine göre daha düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hacim kayıpları gösterirler [35].



Şekil 3.4. AISI M2 çeliği üzerinde farklı kaplama yöntemleri ile elde edilen kaplamaların 400 kgf (3922,66 N) yük 0,1 m/sn kayma hızın da 5 dk boyunca kuru kayma aşınma testindeki karşılaştırmalı tribolojik özellikleri [35].

3.4. Termoreaktif Difüzyon Tekniğinin Uygulandığı Alanlar

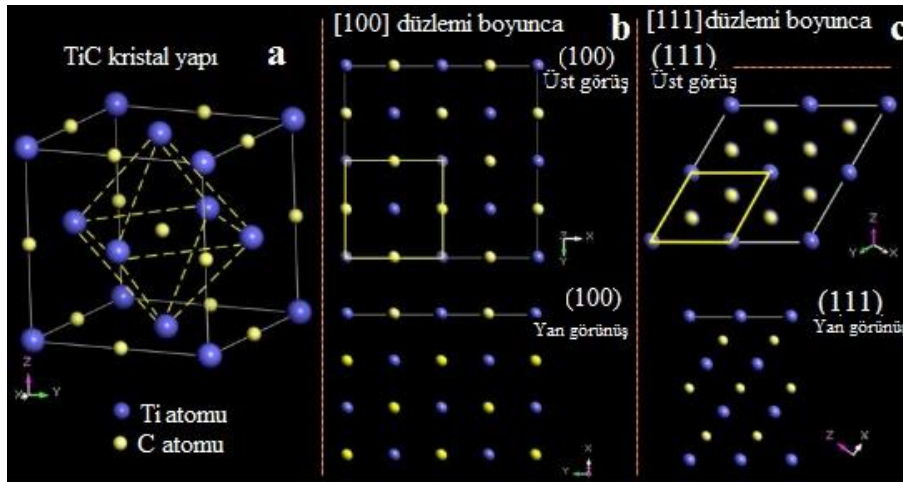
TRD yöntemi endüstride en fazla başvurulan uygulamaların başında tribokorozitif etkenlere maruz kalan makine elemanları gelmekle birlikte birçok sektörde de TRD kaplamalara başvurulduğu bilinmektedir. TRD yönteminin başlıca uygulamalar şu şekilde sıralanabilir [35,108, 113].

- Malzeme işlemede kullanılan kalıplar ve aşınma parçaları gibi üretim araçları, örneğin metal dövme çekiçleri, sac metal damgalama ekipmanları, metal döküm kalıpları,
- Sac şekillendirmede kullanılan kesme bıçakları, derin çekme kalıpları, şekillendirme merdaneleri,
- Boru ve tüp üretimlerinde kullanılan çekme kalıpları, ezme haddeleri, frenleyici merdaneler,
- Tel üretiminde besleme merdaneleri, doğrultma merdaneleri, çekme kalıpları, kesme kalıpları,
- Döküm endüstrisinde maça pimi, maça besleyiciler, basınçlı döküm maça pimi,
- Plastik şekillendirmede enjeksiyon vidaları ve şekillendirme kalıpları,
- Cam şekillendirme kalıpları, pompalar, nozüller,
- Kauçuk, plastik, kil, seramik, kâğıt, kereste, cam ve sentetik lifler dâhil metalik olmayan malzemelerin işlenmesi için ilgili aşındırıcı makine elemanları ve parçaları,
- Metaller ve metalik olmayan malzemelerle işlenmesinde kullanılan çeşitli üretim makinelerinin aşınma parçaları,
- Otomobil, motosiklet ve bisiklet gibi bazı tüketici ekipmanlarının parçaları gibi birçok alanda uygulama alanı bulmuştur.

3.5. Titanyum Karbür ve Özellikleri

Geçiş metallere olan titanyum elementinin ametal karbon elementi ile reaksiyonu sonucu refrakter karbürler Titanyum karbür (TiC) yapısı elde edilir. TiC atomik olarak eşit miktarda Ti ve eşit miktarda C içermekle birlikte TiC önemli önemli refrakter karbürler arasında yer alan açık gri metalik renkli bir karbür çeşididir. Kimyasal olarak birçok ortama karşı kararlı olan TiC, tungsten karbür (WC) ile benzer özellikler gösterir [120-123]. TiC

ikili interstisyel bileşiklere aittir, kübik NaCl tipi kristal yapıya sahiptir (uzay grubu Fm-3m) ve kristal yapısında değişiklik olmaksızın yaklaşık olarak $TiC_{0.49}$ 'dan $TiC_{1.0}$ 'a kadar çok geniş bir C/Ti atom oranı aralığında kristal kafes yapısı olan yüzey merkez kübük yapısını değiştirmez [121,124]. Şekil 3.5'a'da gösterildiği gibi, Ti atomları kübik yapıdaki her köşenin ve her yüzün konumunu işgal ederken, ametal C atomları her bir kenarın merkez konumunu işgal eder.



Şekil 3.5. (a) TiC'nin kristal yapısı, (b) [100] boyunca TiC kristal yapı görünümü, (c) [111] boyunca TiC kristal yapı görünümü [125].

Titanyum karbürler, son yıllarda teorik açıdan araştırmacılar için oldukça çekici olmuştur. Özellikle yüksek sertlik (28~35 GPa), yüksek özgül mukavemet, yüksek Young modülü (300~480 GPa), nispeten düşük yoğunluk (4.92 g/cm^3), yüksek erime noktası (3067~3340 °C), yüksek ısı iletkenlik ve düşük ısı genleşme katsayısı ($6,4 \times 10^{-6}$) ve ayrıca iyi aşınma ve korozyon direncine sahip titanyum karbürler muhteşem beklentiler göstermiştir [125-128]. TiC, sinterlenmiş karbürlerde önemli bir bileşendir ve kesici takımlar ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar için yaygın olarak kullanılır [124]. Ayrıca, TiC yüksek ergime sıcaklığı ve birçok asidik ortama karşı dirençli olması sebebiyle ergimiş malzemelerin taşınmasında kullanılan kap, tank ve ekipmanlarda kullanımı vardır [121,129]. Son yıllarda bilim adamları ve araştırmacılar titanyum karbürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile boyutları, morfolojileri, bileşimleri ve yapıları arasındaki ilişkiyi keşfetmeye odaklandı ve bu da çeşitli endüstrilerdeki uygulamalara yeni ışık tutacaktır [125-128, 130-132].

3.6. TiC Üretim Yöntemleri

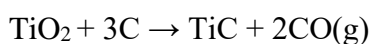
TiC sement karbürleri kesme, basma, pres ekipmanları, bilyeli yataklar, öğütme takımları, ekstrüzyon ve sprej tabanca nozülleri gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bundan dolayı titanyum karbürlerin mevcut üretim yöntemlerinin araştırılması, geliştirilmesi ve kullanım sonucu geri dönüşüm sürecine dâhil edilmesi, titanyum karbürlerin teknik ve ticari anlamda özel bir malzeme olmasından dolayı önem kazanmıştır [120-123].

TiC toz olarak katı-katı ve katı-gaz reaksiyonları ile üretilir. Titanyum karbür eldesi genel olarak titanyum metali, titanyum dioksit ya da titanyum hidrit tozunun vakum ortamında ve uygun basınç altında karbon ile reaksiyona girerek sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Titanyum karbür üretim yöntemini belirleyen en önemli faktörler titanyum kaynağı, üretim sonunda elde edilmek istenen ürün şekli ve üretim miktarıdır [120-123].

Titanyum karbürlerin çeşitli üretim yöntemleri ve bu yöntemlerin açıklamaları aşağıda belirtilmiştir [121,123,133-135].

Karbotermal redüksiyon: Karbotermal redüksiyon ile titanyum dioksit (saf rutil-TiO₂) ve karbondan TiC üretilen yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan hammaddelerin ucuz olması ve üretim sonunda elde edilen toz miktarının fazla olması yöntemin en önemli avantajlarıdır. Ancak, sınırlı reaktan temas yüzeyi ve düzensiz karbon dağılımı sebebi ile tepkimenin termodinamik başlangıç sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşerek yüksek sıcaklıkların tane büyümesine ve düzensiz tane yapısı oluşumuna sebebiyet vermesi ve reaksiyona girmeyen titanyum dioksit ve karbon görülmesi ise yöntemin dezavantajlarıdır. Tepkimenin endotermik olması ve uzun sürüyor olması enerji tüketimini arttırmaktadır.

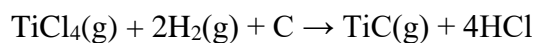
Karbotermal redüksiyonun başlangıç malzemesi TiO₂ ağırlıkça %68,5 ve C ise ağırlıkça % 31,5 oranında toz karışımı olarak hazırlanır. Toz karışımı hazırlama yöntemi olarak kuru veya yaş öğütme kullanılabilir. Kuru, vakum veya koruyucu gaz ortamında H₂ atmosferinde gerçekleşen üretim 935 °C’ de oksit redüksiyonu ile başlar. Redüksiyon gerçekleşme sıcaklığı ise teorik olarak 1289 °C ‘dir. Reaksiyon sonunda serbest kalan C içeriği en fazla % 0,8 ‘ dir. Bu üretimin reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Proses sonunda elde edilen TiC tozunun yüksek kalite olarak nitelendirilebilmesi için toz içeriğindeki titanyum en az %80 ve serbest karbon en fazla %0,1-0,2 arasında olmalıdır [121,123,133-135].

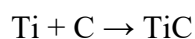
Kimyasal buhar biriktirme (CVD): Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde karbondioksit ve hidrokarbonlar metal flaman yüzeyindeki hidrojen, sert metaller veya karbon ile gaz karışımının eş zamanlı reaksiyonu ve ayrışması işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde kullanılan metal flamlar yüksek ergime sıcaklıklarına sahip tungsten, platin, iridyum, molibden, tantal, niobyum metallere aittir. Sıcak tel üzerinde saf ve yoğun fakat az miktarlarda karbür eldesi bu yöntem ile gerçekleştirilir. Gaz fazından titanyum karbür çöktürme işlemi 1800-2400 °C’ de gerçekleştirilir. Bu sıcaklık aralığı çöktürme sıcaklığıdır. Çöktürme sıcaklığında kılcal damar şeklinde karbürler çöker. Çöken karbürlerin saflaştırılması yüksek vakum altında ısıtma ve çöken metalin buharlaştırılması ile gerçekleştirilebilir. CVD yönteminde karbür oluşum hızı, karbür tabakasındaki karbon ve metal difüzyon hızı, klorür gazı dağılımı, çöken metal miktarı tel sıcaklığına bağlıdır [136].

Titanyum karbürün gaz fazından çöktürme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



CVD yönteminin avantajı yüksek saflıkta ürün eldesinin sağlanması iken en büyük dezavantajı proses sonunda az miktarda ürün elde edilmesidir [120,121,123,136,137].

Doğrudan karbürizasyon: Doğrudan karbürizasyon yönteminde titanyum ve karbon tozları arasında, 2500-3000 °C’ de gaz basıncından faydalanılarak tepkime oluşturulur ve doğrudan karbürizasyon ile titanyum karbür elde edilir [138]. Doğrudan karbürizasyon ile titanyum karbür eldesinde gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir.



Doğrudan karbürizasyon yönteminin dezavantajları başlangıç hammaddesi olan saf titanyumun tozunun pahalı olması, işlem süresinin uzun olması (5-20 saat), işlemin tane büyümesine sebep olması ve işlem sonunda kırma işleminin olmasıdır [121,138].

Kendiliğinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS): İleri seramik malzemeler ve intermetelik bileşimler oluşturmak için geliştirilen SHS yönteminde oksijene afinitesi daha yüksek olan başka bir metalik faz ile metal indirgenir. Buradaki indirgeme türü metalotermik indirgemedir. Bu yöntemde malzemeler arasında oluşan katı alev yanması yüksek sıcaklık oluşturur ve işlem bu sıcaklık ile devam eder. İşlemin katı alev yanma sıcaklığı ile devam etmesi sebebi ile düşük enerji harcanır. Yöntemin avantajı düşük enerjili bir sistem olması, ürünlerde nano boyutta ortalama partikül boyutu olması ve kaynak olarak düşük maliyetli reaktör ve güç kaynağı kullanılabilmesidir [123,137,139].

Mekanik alaşımlama (MA): Mekanik alaşımlama yöntemi bir metal tozu üretim yöntemi olması ile birlikte başka yöntemlerle üretilen kırılmamış tozların da kırılmasını sağlar. Mekanik alaşımlama tekniği ile kırılğan malzeme tozları üretilir. Parçalanacak olan malzeme ile sert bir cisim arasında darbe oluşturulur [121,140].

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

TRD tekniği, C içerikli Fe esaslı malzemelerin yüzeyinde difüzyon yoluyla nitrür, karbür, karbo-nitrür vb. sert ve aşınma karşı yüksek dirence sahip karbür esaslı tabakaların oluşturulduğu bir termokimyasal metottur. Bu yöntem 1970 yılında Japonya'da Toyota tarafından geliştirilmiş ve patenti alınmıştır. TRD yöntemi özellikle takım çelikleri üzerine uygulanmış ve uygulamalar sonucu takım çeliklerinin ömürlerinde 2-20 kat aralığında iyileşme sağlandığı bildirilmiştir [35]. Bu sisteme göre boraks tuz banyosu içine ilave edilen V, Nb, Ti, Ta ve Cr gibi güçlü karbür ve nitrür yapıcı elementler, çelik yüzeyindeki karbon ve azotla birleşerek yüzeylerde metalik karbür, nitrür ve karbo-nitrür tabakalar oluştururlar [35,38,101,116]. Yöntemin ilk başlangıcı çelikler üzerine olduğundan TRD yöntemi ile çeliklerin aşınma ve korozyon dirençlerinin iyileştirildiği birçok çalışma hem ülkemizde [101-109] hem de dünyada [36,38,110,113] birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Literatürde çelikler üzerinde TRD yöntemiyle TiC kaplamaların çeliklerin aşınma dirençlerini iyileştirdiğine dair yayınlar mevcuttur. Bunlardan bazıları: Kurt ve diğerleri (2018) toz paketleme TRD yöntemi aracılığıyla 900, 1000, 1100°C'de 1, 2, 3 saat süresince AISI D2 çeliğine TiC kaplama işlemi uygulamışlardır. Yazarlar, TiC kaplamanın tüm titanyumlama koşullarında AISI D2'nin aşınma direncini iyileştirdiğini, ancak bu artışın belirli bir sıcaklık ve süreye göre artmadığını bildirmişlerdir. Yazarlar aşınma direncindeki iyileşmenin sertlik, elastik modül ve kaplama tabakasının kalınlığına bağlı olarak mekanik özelliklerin ve aşınma direncinin değiştiğini bildirmiştir [37].

TRD yöntemi ile 900 °C'de 3 saat sürede karbürlenmiş AISI 1020 çeliği üzerinde sıvı TRD yöntemini kullanarak 7.5 µm kalınlığında ve 1885 HV sertliğinde TiC kaplama tabakası oluşturulmuştur. Bu çalışmada TiC tabakasının yüzeye yapışma kuvvetinin 52 N olduğu ve TiC kaplamanın işlenmemiş alt tabaka ile karşılaştırıldığında aşınma direncinde %78 oranında iyileşme sağladığı bildirilmiştir [141].

Başka bir çalışmada, AISI D3 çeliği üzerinde 950, 1000, 1050, 1100 °C'de toz paketleme yöntemi ile TRD proses parametrelerine bağlı olarak 6-23 µm aralığında TiC kaplama tabakaları elde edildiği bildirilmiştir. Bu katmanların 1700-2470 HV sertlikte olduğu ve

aktivasyon enerjisinin 249,42 kJ/mol olduğunu belirlenmiştir. Ancak, bu çalışmada, TiC kaplamaların aşınma ve/veya korozyon direnci incelenmemiştir [142].

Bir çalışmada TRD yöntemiyle 3 saat 950 °C' de AISI 52100 ve AISI 440C çelikleri üzerinde oluşturulan TiC kaplamaların TRD yöntemi ile karakterizasyonu Daimler-Benz Rockwell-C, micro Knoop yapışma testleri ve oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar aşınma testleri ile tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda her iki çelik türünde de $Ti_6C_{3.75}$ fazının oluşması sonucu 2400 HK sertlik değerine ulaşıldığı ve oda sıcaklığından 300 °C'ye kadar çeliklere göre daha düşük sürtünme katsayısı sağladığı bildirilmiştir. Ancak, bu çalışmada işlemsiz malzemenin 600 °C'de TiC kaplamalara göre daha yüksek sürtünme katsayısı sergilediği bildirilmiştir [143].

TRD yönteminin dökme demirlere uygulanması ise nispeten son yıllarda uygulanmaya başlanmış [10,13,31,32,60] ve açıklığa kavuşturulması gereken birçok husus bulunmaktadır.

Bir yüksek lisans çalışmasında GGG-40 kaliteye uygulanan çeşitli ısıl işlemlerin (östemperleme, borlama ve borlama-östemperleme) mikroyapı, sertlik, aşınma ve korozyon dirençlerine etkisini incelenmiştir. Östemperleme işlemini 900°C'de 90 dakika östenitleme işlemi uygulanmış ardından 250-400°C sıcaklık aralıklarında 5 ile 640 dakika aralığında 8 farklı sürede uygulanmıştır. Borlama işlemi ise 900°C'de 1,5 saat süre uygulanmış ardından da 250 °C'de 320 dakika, 300°C'de 80 dakika, 350°C'de 10 dakika ve 400°C'de 640 dakika uygulanmıştır. Östemperleme işlemi sonrası GGG-40 morfolojisinin değişen oranlarda beynitik ferrit ve kalıntı östenit içerdiği ve optimum östemperleme işlemi sonucunda esas malzemeye göre 4,5 kat, borlama işlemi sonucu 5 kat ve boro-temperleme işlemi sonrası ise 6,5 kat arttığı rapor edilmiştir. Östemperleme, borlama ve borlama+östemperleme süresine bağlı olarak bazı durumlarda korozyon dirençlerinde artış bazı numunelerde ise azalma meydana geldiği tespit edilmiştir [144].

Bir yüksek lisans çalışmasında alaşımsız küresel grafitli dökme demir numnelerine 900°C'de 1,3 ve 5 saat süre ile borlama ardında da 250-450°C sıcaklık aralıklarında temperleme işlemi uygulanmıştır. Borotemperleme işlemi uygulan numunelere oda sıcaklığında 450°C'ye (25, 150, 300, 450°C) 0,3 m/s kayma hızında 1000 m boyunca Al_2O_3 bilyeye karşı aşınma işlemi uygulanmıştır. Boro-temperleme ile oluşturulan borür kaplama

tabakasının altında matrisin ösferritik bir yapıda olduğu ve aşınma direncinin tüm sıcaklıklarda işlemsiz numuneye göre önemli oranda arttığı rapor edilmiştir. Aşınma mekanizmasının oluşumunun ise borür tabakasının içinde varlığını sürdüren grafit nodüllerinden başladığı ve daha sonra bu aşınma atıklarının abrazif aşınmaya neden olduğu rapor edilmiştir [53].

Cam kalıplarda kullanılan ferritik GGG40.3 küresel grafitli dökme demir kalitesi, EKabor I ticari tozu kutu borlama ortamında 850 °C, 900 °C ve 950 °C’de 1, 2 ve 4 saatlik sürelerde ve EKabor II ortamında 950 °C’de 4 saat süre ile (tek parametre) borlama işlemine tabi tutulmuştur [137]. Ekbor II’nin (92 µm) daha düşük partikül boyutuna sahip olması sebebi ile EKabor I (38-60 µm) tozuna göre daha yüksek kaplama kalınlıkları elde edildiği bildirilmiştir. Elde edilen borür tabakasının FeB + Fe₂B olduğu ve 1170-1820 HV sertlik değerlerinde olduğu ve kırılma tokluğunun 2,79-3,78 MPa.m^{1/2} aralığında olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada borlanmış numunelerin borlanmamış numunelere göre daha düşük aşınma direnci sergilediklerini bildirmiştir [145].

Gri dökme demire 900, 950 ve 1000 °C sıcaklık ve 2, 4, 6 saat süre ile erimiş boraks, ferro vanadyum ve indirgeyici alüminyum tuz banyosunda uygulanan TRD işlemi sonucu gri dökme demir yüzeyinde kompakt, sürekli ve homojen 3-11 µm kalınlıklarında VC kaplama tabakaları elde edilmiştir. Oluşturulan VC tabakasının (111) ve (200) kristal düzlemlerinde ve yüzey merkez kübik yapıda olduğunu tespit edilmiştir. Kaplama tabakası boyunca karışık bir oryantasyonla VC’nin FCC fazı tespit edilmiştir. %3’lük bir NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyonun elektrokimyasal tekniği vasıtasıyla, VC kaplamaların korozyon dirençlerinin işlemsiz numuneye göre daha iyi olduğu bildirilmiştir [146].

Bakır ve bakır ilavesiz iki farklı KGDD kalitesine ağırlıkça %81 boraks, %16 ferronyobyum ve %3 alüminyumdan oluşan bir tuz banyosunda 1000°C’de 4 saat süreyle TRD işlemi uygulanmıştır. XRD yöntemiyle NbC fazı olarak elde edilen kaplamaların mikro sertlik değerlerinin 2000 HV’den daha yüksek olduğu ve kaplama tabakası ile altlık arasında uygulanan vickers ve VDI 3198 adhezyon testleri sonucu kaplamaların iyi bir adhezyona sahip olduğu bildirilmiştir. Mikro-adhesive ve mikro-abrasive aşınma test sonuçlarının, NbC kaplama tabakasının KGDD’lerin aşınma direncini arttırmada çok etkili olduğu bildirilmiştir [13].

KGDD (GGG50) kalite malzeme, yüzeyde TiBC kaplamaları oluşturulmak amacıyla 900 °C, 950 °C ve 1000 °C’de 1, 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde önce titanyumalama sonra borlama olmak üzere iki aşamalı işleme tabi tutulmuştur. Kaplama işlemi sonucunda 7-100µm aralığında ve 1441-2944 HV sertliğinde TiBC tabakaları elde edildiği bildirilmiştir. Artan TRD sıcaklığı ve süresinin kaplama kalınlığında artışa neden olduğu görülmüş fakat sertlik değeri ile bir korelasyon yakalanmamıştır. En yüksek sertlik değerinin 900°C’de 6 saat süre ile dubleks TRD işlemine tabi tutulan numunede meydana geldiği bildirilmiştir. Bu çalışmada, TiBC kaplamaların mikroabrasyon testine göre işlemsiz numuneye göre daha düşük sürtünme katsayısı değerleri sergilediğini bildirilmiştir. Ancak, aşınma dirençleri ile ilgili bir bilgi verilmemiştir [60].

Perlitik, temper martenzitik ve ösfertik yapılı Cu-Ni-Mo alaşımlı küresel grafitli dökme demirin 800°C’de farklı sürelerde (3, 4, 5, 6 saat) borlama işlemine tabi tutulmasının aşınma davranışına etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada borlama işlemi sonunda 37-61µm aralığında tek fazlı Fe₂B tabakasının elde edildiği ve borlama işlemine tabi tutulan yüzeyin işlemsiz malzemeye göre 3 kat ve temper martenzitik yapıya göre ise 2 kat daha iyi aşınma direnci gösterdiği belirtilmiştir [147].

Bir yüksek lisans tez çalışmasında KGDD (GGG70) malzemeyi 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C’de sıcaklıklarda 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile, Ferro Cr, Al₂O₃ ve NH₄Cl tozları ortamında kutu semantasyon tekniği ile TRD kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada 800°C’de yaptığı kaplamalarda herhangi bir kaplama tabakasının oluşumu gözlemlenmemiş iken 900°C, 1000°C ve 1100°C’deki sıcaklıklarda ise 2-29 µm kalınlığında kaplama tabakaları elde edildiği bildirmiştir. Elde edilen kaplamaların CrC, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ fazlarından oluştuğu ve 400 HV civarındaki GGG-70 malzemesinin sertlik değerinin 991-3395 Hv arasında olduğunu bildirilmiştir. TRD işlemindeki artan kaplama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak daha yüksek sertlik değerlerine sahip numunelerin daha yüksek aşınma direnci sağladıklarını bildirilmiştir [148].

Kürsel grafitli dökme demir (NAAMS-D6510) üzerine plazma nitrürleme ve akışkan yatakta nitrürleme uygulamalarının karşıt hareketli aşınma ve pin-on disk aşınma şartlarındaki davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada pin on disk yönteminde daha düşük

gerilme ve karşıt hareket genliğinde daha yüksek gerilme uygulanması sonucunda plazma nitrülenmiş numunlerin yorulma çatlaklarına bağlı olarak akışkan yatakta nitrülen numunlere göre daha fazla aşırı abrasive/adhesiv aşınmaya maruz kaldığı bildirilmiştir. Bu durum nitrür tabakalarının farklı sertlik ve azot oranlarına sahip olmalarına atfedilmiştir. Akışkan yatakta yapılan nitrüleme işlemi sonucunda bileşik tabaka (Nitrür) ile difüzyon bölgesi arasındaki sertlik farklarının daha az olması, yüksek temas yüklerine karşı daha iyi aşınma ve yorulma direnci göstermesini sağladığı bildirilmiştir. Buna karşın pin-on disk aşınma testinde plazma nitrüleme ve akışkan yatakta nitrüleme işlemleri sonucundan bariz bir fark bulunmadığı belirtilmiştir [149].

Biyo dizel yakıtlarla sürekli temas halinde bulunan gri dökme demirden imal edilen valfler, motor blokları ve silindir gömlekleri gibi otomotiv endüstrisinde kullanılan ekipmanların korozyon ve oksidasyon dirençlerinin iyileştirilmesi amacıyla bu alaşımlar üzerine TRD yöntemiyle NbC kaplamalar geliştirilmiştir. Hem kaplanmış hem de kaplanmamış numuneler daldırma testlerine ve 200 °C’de döngüsel oksidasyona ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testine tabi tutularak işlemsiz numuneler ile kıyaslanmışlardır. Bu çalışmada niyobyum karbür ile kaplanmış numunelerdeki korozyon oranının, işlemsiz gri döküm numunelerinden üç kat daha düşük olduğu ve niyobyum karbür kaplamaların, biyoyakıt ile sürekli temas halinde bulunan gri dökme demirin kullanıldığı uygulamalarda palmiye biyodizelinin aşındırıcı etkilerini azaltmak için uygun bir alternatif olabileceği sonucuna varıldığını bildirilmiştir [150].

GGG-500-14 ferritik KGDD alaşımına sıcak daldırma yöntemi kullanılarak alüminyumlama ve ardından östemperleme ısı işlemi uygulanmıştır. Daha sonra yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen numunlerin karakterizasyonu ve %3,5 NaCl ortamında elektro kimyasal korozyon testi davranışları incelenmiştir. Metalografik karakterizasyon sonucunda alüminyumlama işlemi sonrası kaplama tabakasının yüzeyden içlere doğru Al, FeAl₃, ve Fe₂Al₅ fazlarından oluştuğu, alüminyumlama+östemperleme işlemine tabi tutulan numunlerde ise kaplama tabakasının yüzeyinde ince bir Al₂O₃ ve onun altında da Fe₂Al₅+FeAl₂, FeAl ve α-Fe fazlarının oluştuğu belirtilmiştir. Alüminyumlama ve alüminyumla+östemperleme işlemi sonrası işlemsiz malzemeye göre malzemenin mekanik özelliklerinin ve korozyon dirençlerinin önemli ölçüde iyileştiği ancak alüminyumlama işlemi sonrası uygulanan östemperleme işleminin kaplama tabakası kalınlığını 3 kat artırmış

olmasına rağmen korozyon dirençlerinde kayda değer bir artış sağlamadığı belirtilmiştir [151].

KGDD'ler (QT600-3) üzerine termoreaktif difüzyon tekniği ile florür tuz banyosu kullanılarak 850-980°C sıcaklık aralığında 10 dakika ile 40 saat arasında ve argon atmosferinde oluşturulan krom-karbür tabakalarının metalografik karakterizasyonu ve oluşturulan kaplamaların difüzyon kinetikleri incelenmiştir. Kaplama sıcaklığı ve süresinin artışı ile kaplama tabakasında artış meydana geldiği belirtilmiştir. Oluşan kaplama tabakalarının faz analizlerinde kaplama süresinin belirleyici olduğu, 850°C'de 10 dakika süre ile oluşturulan kaplama tabakasının ince bir Cr_7C_3 şeklinde oluştu, 1 saatlik ve üzeri süre kromlama işlemine tabi tutulan numunlerin tamamında ise yüzeyde ince bir $Cr_{23}C_6$ tabakası, bunun altında da M_7C_3 tabası ve en altta ise M_3C tabakalarının oluştuğu belirtilmiştir. Krom karbür kaplamaların proses parametrelerine bağlı olarak 4-16 µm aralığında kaplama kalınlığı, 500-2300 HV sertlik değerlerine sahip olduğu ve bu kaplamaların difüzyon kinetiğinin 129,906 kJ/mol olduğu ve parabolik bir büyüme kinetiği izlediği belirtilmiştir. Ancak, bu çalışmada aşınma ve korozyon ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmadığı görülmüştür [152].

Bir yüksek lisans tez çalışmasında KGDD (GGG70) malzeme, 850°C, 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıklarında 2- 4 saat süre ile Ferro V, Al_2O_3 ve NH_4Cl tozları ortamında kutu semantasyon tekniği ile TRD kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada kaplama işlemleri sonucu VC faz yapısına sahip 2,4-20 µm kalınlığında ve 1876-2517 HV sertliğine sahip kaplamalar elde edildiği bildirilmiştir. Elde edilen kaplama tabakalarının yüzey morfolojisine bağlı olarak 0,16-0,53 aralığında sürtünme katsayısı değerleri elde edildiği bildirilmiştir [153].

Krom karbür-vanadyum karbür kompozit kaplama tabakaları oluşturmak amacıyla KGDD'den bir kalite olan GGG-80 alaşımının yüzeyi 900 °C, 1000 °C ve 1100°C'de 1 saat süre ile Fe-Cr ve Fe-V kullanarak kutu TRD yöntemiyle kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Oluşturulan Cr-V-C kaplama tabakalarının karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS), X-Işınları Difraktometresi (XRD), mikrosertlik, nanoindentasyon, Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi, aşınma testi ve elektrokimyasal korozyon testi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada KGDD'lerin kullanım

alanları göz önünde bulundurularak üç farklı korozitif sıvıda (%3,5 NaCl, %5 H₂SO₄ ve %5 HNO₃) elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulmuştur. Oluşturulan CrVC kaplamaların tribolojik davranışları ise oda sıcaklığı, 250, 500 ve 750 °C’de açık hava ortamında 10 N yük ve 250m kayma mesafesinde WC bilyaya karşı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kaplama işlemi sonunda yüzeydeki küresel grafit nodüllerinin çözündüğü ve kaplama parametrelerine bağlı olarak yüzeyde 12-36µm kalınlığında, 2461-3200 HV_{0.05} sertliğinde ve 198-238 GPa elastite modülüne sahip krom karbür- vanadyum karbür kompozit kaplama tabakalarının elde edildiği bildirilmiştir. Bir makalede ise küresel grafit nodüllerinin çözünmesi ve yüzeyde stabil kompozit karbür kaplamaların eldesi ile NaCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ortamlarında işlemsiz malzemeye göre daha iyi korozyon direnci sağlandığını bildirmişlerdir. Ayrıca kompozit kaplama tabakaları ile yüzeyde meydana gelen sertlik ve elastite modüllerindeki artış ile de oda sıcaklığından 750°C’ye kadar gerçekleştirilen aşınma testlerinde daha yüksek aşınma dirençleri elde edildiğini bildirmişlerdir. Kaplama sıcaklığındaki artış ile kaplama tabakası kalınlığı ve mekanik özelliklerde artış, yüzey pürüzlülük değerlerinde ise azalma meydana getirdiği görülmüş ve en iyi aşınma ve korozyon dirençlerinin 1100°C’de 1 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulan numunede elde edildiği bildirilmiştir [10, 34].

Ağırlıkça 3.47 C, 2.39 Si, 0.55 Mn, 0.15 Ni, 0.65 Cu ve kalan kısmı Fe olan gri dökme demir numunelerine, kutu paket (Fe-Nb, NH₄Cl, Al₂O₃,) ve tuz banyosunda (sıvı erimiş bir sodyum borat ve demir niyobyum banyosu) 900 °C’de 2 saat olmak üzere iki farklı TRD niyobyumlama işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda her iki kaplama yönteminde de elde edilen NbC kaplamaların 2000 HV sertlik değerinde olduğu, kutu TRD yönteminde kaplama tabakasının altında bir geçiş bölgesi elde edilirken sıvı TRD yöntemde bu tabakanın oluşmadığı bildirilmiştir. Bu tabakanın adhezyon kuvvetlerini iyileştirmesi sebebiyle kutu TRD yönteminin sıvı TRD uygulamasına göre daha yüksek aşınma dirençleri sağladığı bildirilmiştir. Bu çalışmada her iki yöntemde de işlemsiz numuneye göre daha iyi aşınma direnci (2-12 kat) sağlandığı tespit edilmiştir [64].

Bir yüksek lisans çalışmasında KGDD (GGG70) malzemesinin yüzeyinde TiC kaplamalar elde etmek amacıyla TRD yöntemi ile, %92 Boraks, %5 Ti, %3 Alüminyum karışımından oluşan tuz banyosu ortamında 850 °C, 900 °C ve 950 °C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonunda Fe_{0.975}Ti_{0.25} faz yapısına sahip 2-8,3

µm kalınlığında ve 804-2087 HV aralığında sertliğe sahip kaplamalar elde edildiği bildirilmiştir. 850°C’de 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde bir kaplama tabakası oluşmadığı bunun dışındaki tüm parametrelerde ise kaplama tabakasının elde edildiği bildirilmiştir. Optimum kaplama koşullarının 950°C’de 6 saat olduğu belirtilmiştir. Ancak, çalışmadan elde edilen kaplamaların aşınma ve/veya korozyon dirençleri ile ilgili herhangi bir husus bildirilmemiştir [105].

Açık literatürden ulaşılan kaynaklardan görüldüğü üzere KGDD’lerin TRD kaplamaları üzerindeki çalışmaların sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan çelikler üzerinde elde edilen TiC kaplamaların yüksek sertlik (28~35 GPa), yüksek özgül mukavemet, yüksek Young modülü (300~480 GPa), nispeten düşük yoğunluk (4.92 g/cm³), yüksek erime noktası (3067~3340 C), yüksek ısıl iletkenlik ve düşük ısıl genleşme katsayısı ($6,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) [120-125] ve ayrıca iyi aşınma [13,16,141, 143] ve korozyon direnci [154-156] göstermelerinden dolayı bu tez çalışmasında KGDD’lerin yüzeyinde elde edilmesi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Yukarıda verilen literatürde yapılmış olan çalışmalarda görülmektedir ki, KGDD’lerin çeliklere bir alternatif olmasını sağlayan (süneklik, tokluk, işlenebilirlik vb.) küresel grafit morfolojisi aynı zamanda aşınma ve korozyon olaylarında bir başlangıç noktası oluşturduğundan bu malzemelerin kullanım ömürlerini düşürmektedir [4,10]. Bundan dolayı uygulanacak yüzey modifikasyon yöntemlerinde, KGDD yüzeyi karbür kaplamalara dönüştürülürken, süneklik ve tokluk için ise iç kısımlarda küresel grafit nodüllerinin varlığını sürdürmesi önemlidir. Bu amaçla, çelikler üzerinde uygulandığı sınırlı çalışmalarda umut verici sonuçlar sunan TiC kaplamalar küresel grafitli dökme demirler üzerinde de elde edilerek, elde edilen kaplamaların aşınma ve korozyon davranışlarına etkisi incelenmiştir.

5. MATERİYAL METOT

5.1. Kaplanan Malzeme

Bu tez çalışmasında altlık malzeme olarak, Bölüm 2.1’de görüldüğü üzere birçok endüstride yaygın kullanım alanı bulunan KGDD’lerden bir kalite olan KGGD-80 (GGG-80) alaşımı kullanılmıştır. Malzemenin kimyasal bileşimi ağırlıkça % 3,70 C, 2,60 Si, 0,98 Cu, 0,40 Mn, 0,052 Mg, 0,045 P ve geri kalan kısmı Fe elementinden oluşmaktadır.

5.2. Kaplama Yöntemi ve Kullanılan Fe-Ti Tozu

DDK-80 alaşımının yüzeyinde metalürjik bağa sahip karbür tabakası (TiC) eldesi hedeflendiğinden kurulum maliyeti ve işletimi CVD ve PVD yöntemlerine göre daha maliyet etkenli olan TRD yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir [35]. TRD yöntemiyle oluşturulması hedeflenen kaplama tabakası TiC olduğundan bu tabakanın oluşumu için Ti (Ti verici), Al₂O₃ (deoksidan) ve NH₄Cl (aktivatör) tozları kullanılmıştır.

Kutu TRD tekniği, dinamik difüzyon atomları oluşturabilen ve büyüyen difüzyon kaplamalarına yol açabilen kimyasal reaksiyonları içerir. Titanyumlama işlemi sırasında dinamik Ti atomlarını oluşturan kimyasal reaksiyonlar aşağıda şekilde oluşması muhtemeldir [157].



ve aktif atom Ti, TiC oluşturmak için C ile reaksiyona girer.

TiC oluşumu için saf Ti kullanılabileceği gibi endüstriyel uygulamalarda daha ekonomik olması ve bulunabilirliği daha kolay olan Ferro-Ti (%70-73 tenörlü) kullanılmıştır [13].

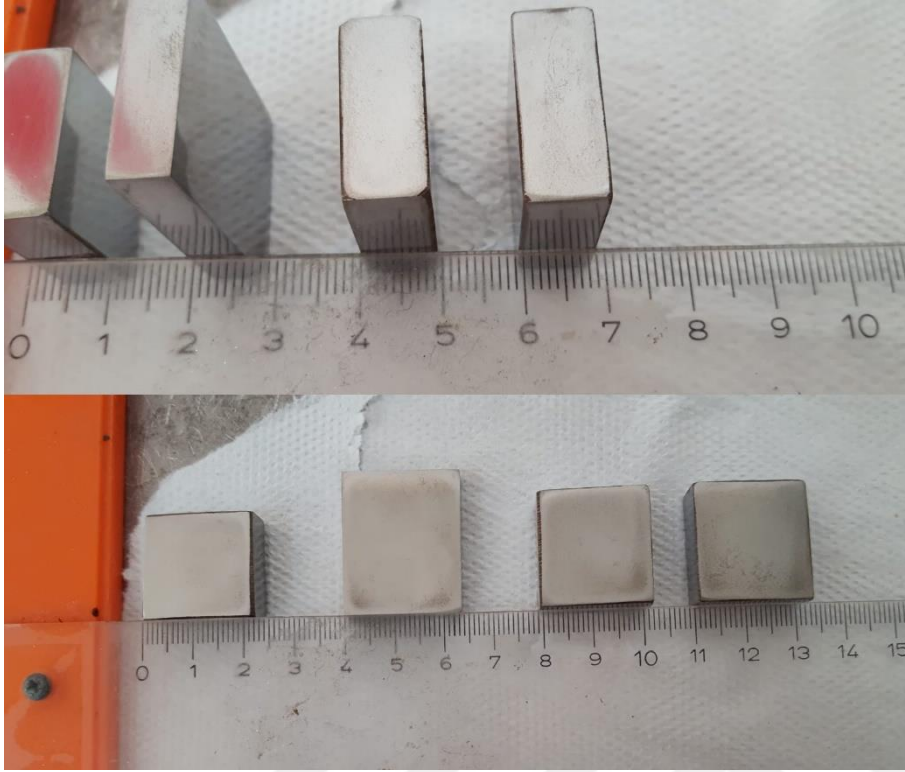
Kullanılan Fe-Ti tozu <43 μm boyutunda ve ağırlıkça %70-73 Ti, 4.0 Al, 0.5 C, 0.25 Si, 0.02 S ve geri kalan Fe elementinden oluşmaktadır.

5.3. Kaplama Sıcaklık ve Süresinin Belirlenmesi

TRD işlemi difüzyonel kontrollü bir işlem olduğundan TRD parametrelerindeki işlem sıcaklığı ve işlem süresi doğrudan kaplama tabakasının karakteristik özelliklerini belirlemektedir. Literatürde dökme demirlerin Titanyum ile TRD işlemine tabi tutulduğu bir çalışmaya rastlanmadığından, Küresel grafitli dökme demirler üzerine gerçekleştirilen Cr-V-C, CrC ve VC kaplamalarından yola çıkarak öncü deneylerin 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de 2 saat şeklinde yapılması kararlaştırılmıştır [10,13,64]. Ancak, yapılan 1000 ve 1100°C’deki deneyler sonucu elde edilen kaplamaların soğuma sırasında bölgesel pul pul atmalar dolayısıyla, kaplama işlemleri nihai testlerde 800 °C, 850 °C ve 900 °C’de 4 saat süre ile yapılması kararlaştırılmıştır. Daha önceki çalışmalardan AISI D2 çeliği üzerinde 20 μm ’ye kadar TiC tabakaların elde edilmesine olanak tanıyan %45 Fe-Ti + %45 Al₂O₃ + %10 NH₄Cl toz karışımı [37] bu tez çalışmasında kullanılması kararlaştırılmıştır.

5.4. Kaplama İşlemi Öncesi Numune Hazırlıkları

Kaplama işlemleri öncesi mikroyapı incelemeleri (Optik, SEM, EDS, XRD,), sertlik ile adhezyon ve korozyon testleri için 20x20x7 mm boyutunda, aşınma deneyleri için ise 25x20x5 mm boyutunda yeterli sayıda numune hassas kesme cihazı ile kesilmiştir. KGDD açık hava ortamındaki oksidasyon direnci düşük olduğundan (oksitlendiğinden) numuneler kaplama işlemi öncesi kesilmiştir. Kaplama yapılacak numunelerin yüzeydeki kesme sırasında oluşan deformasyonların, yağ, kir vb. kaplamayı olumsuz etkileyecek etmenlerin ortadan kaldırılması için numuneler 320-800 mesh aralıklarında SiC zımparalar ile zımparalanmış, 60°C’de CH₃OH sıvısında ultrasonik olarak 15 dk süre temizlenmiş ve ardından damıtılmış saf su ile durulama ve hava ile kurutularak kaplama işlemlerine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.1. Kaplama işlemlerinde öncesi belirli boyutlarda kesilmiş numunelerin görünümü ve kaplama öncesi hazırlıklar

5.5. Kaplanacak Numunelerin Potalara Yerleştirilmesi

TRD prosesinde çalışılacak olan sıcaklıklar 800 °C, 850 °C ve 900 °C olduğundan paslanmaz çelikten imal edilmiş ve sızdırmazlık özellikleri için ters dişler açılmış potalar kullanılmıştır. Sızdırma ihtimaline ve kaplama tozu olan Fe-Ti'nin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci zayıf olduğundan kaplama işlemi esnasında karşılaşılabilecek oksitlenme gibi etkileri ortadan kaldırmak için kaplama tozları içerisine gömülen numunenin her tarafı >1cm olacak şekilde gömülmüş ve her tarafına 1cm kalınlığında Al_2O_3 gelecek şekilde konumlanmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Numunelerin potalara yerleşimi ve fırından alınıp havada soğumaya bırakılması

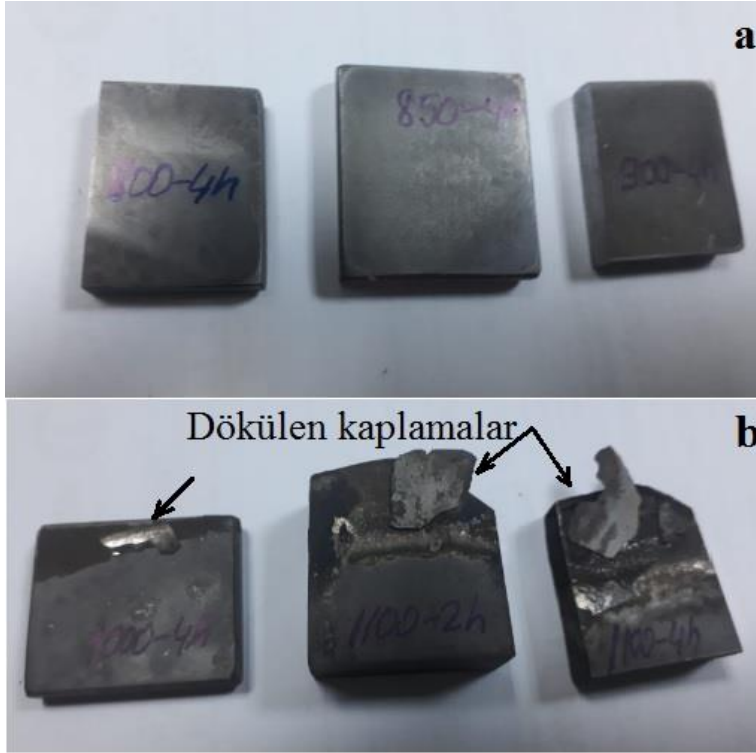
5.6. Kaplama İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi

Nihai kaplama işlemleri öncü deneyler sonucunda 800 °C, 850 °C ve 900 °C’de 4 saat olarak belirlenmiştir. Yukarıda belirtildiği şekilde doldurulan potalar TRD işlem sıcaklığında bekletilen Atmosferik kontrollü fırın içerisine yerleştirilmiş ve soğuk pota dolayısıyla fırınlarda 45-50°C bir düşüş meydana gelmesinden dolayı fırının işlem sıcaklığına çıkması için yaklaşık 10 dk beklenilmiştir. İşlem sıcaklığına fırının çıkması ile TRD işlem süresi olan 4 saatlik süre başlatılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda kolaylık ve maliyet bakımından daha uygun olması sebebiyle kaplama işlemleri açık hava ortamında herhangi bir gaz koruması olmaksızın gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonunda fırından çıkarılan potalar açık hava ortamında kapalı bir odada soğumaya bırakılmıştır.

Numunelerin isimlendirilmesi aşağıdaki şekilde yapılmıştır: 800°C’de 4 saat süre ile titanyumlanan numune 800-4h, 850°C’de 4 saat süre ile titanyumlanan numune 850-4h,

900°C’de 4 saat süre ile titanyumlanan numune 900-4h ve işlemsiz numune ise KGDD-80 olarak isimlendirilmiştir.

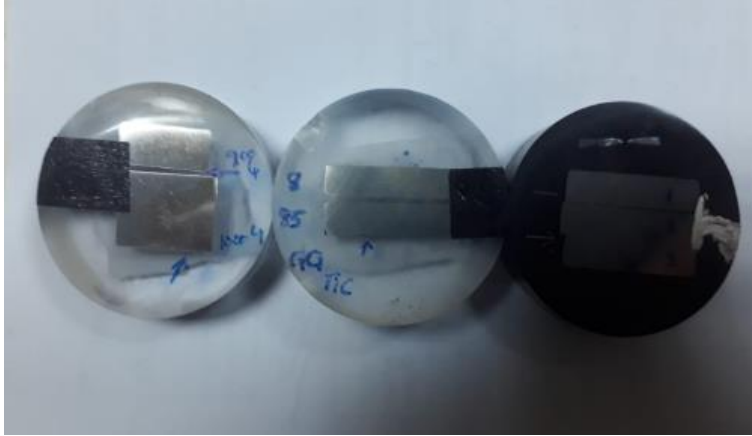
Kaplama işlemleri sonucu elde edilen numunlerin görünümü Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Kaplama işlemi sonrası metalografik ve aşınma test numunlerinin görünümü

5.7. Metalografik İncelemeler

TiC kaplı numuneler, mikroyapı incelemeleri, XRD analizleri, adhezyon testi, sertlik, nanoindentasyon, aşınma ve korozyon testleri için uygun ebatlara kesilmiştir. Mikroskobik inceleme yapılacak olan numuneler sıcak bakalite alma yöntemiyle bakalite alınmıştır. Mikroyapı incelemeleri için numunelerin kesit yüzeyleri 320-2500 arasındaki SiC zımparalar ile zımparalanmış ve ardından ardından 1 ve 0.25 mikronluk elmas solüsyonlar kullanılarak hassas parlatılmıştır. Parlatma işleminden hemen sonra sonra kaplama tabakalarının ve tane sınırlarının daha net görünmesi amacıyla numuneler %3’lük Nital çözeltisi ile 6 sn boyunca dağlanmıştır. Böylece numuneler optik mikroskop ve SEM incelemeleri için hazır hale getirilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Numunelerin bakalite alınması ve zımparalama sonrası numunelerin görünümü.

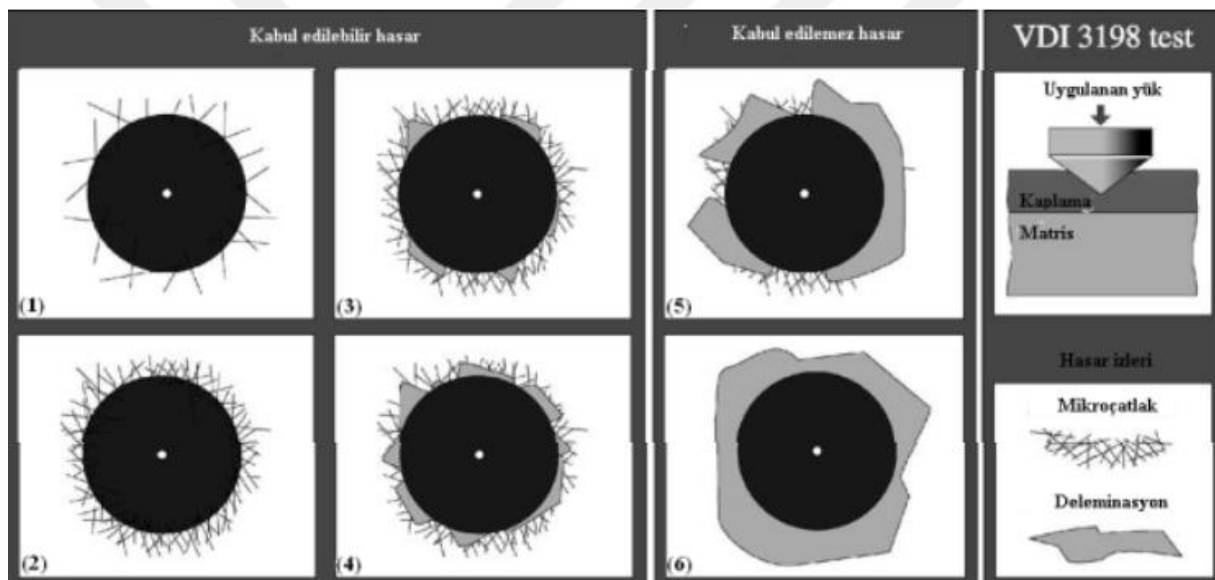
TiC kaplı numunelerin optik incelemeleri MMK Metalurji A.Ş. Metalografi Laboratuvarı'nda, SEM, EDS analizleri ise üniversitemizin Merkezi Laboratuvarlarında, XRD analizleri Mustafa Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan cihazlardan hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. Optik çalışmalarında Nikon MA-200 ters metal mikroskobu ve Clemex analiz sistemi kullanılmıştır. SEM analizleri için ise FEI-Thermo Scientific Apreo S marka SEM cihazı kullanılmıştır. SEM incelemelerinde ayrıca kaplama tabakaları ve ara bölgelerde oluşmuş olan faz ve karbürlerin tespiti için EDS analizleri de yapılmıştır.

5.8. XRD Analiz Çalışması

Farklı sıcaklıklar ile kaplanmış numunelerin yüzeyinde oluşan kaplamaların faz yapılarının tespiti için numunelere XRD analizi gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım analizleri oda sıcaklığında Cu K- α radyasyonu ile 40kV ve 30mA'lık voltaj ve akım değerlerinde Rigaku SmartLab X-ışını difraktometresi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kırınım deseni 10-90° açı aralığında, 2°/dakika hız ve 0,02° adım genişliği ile alınmış olup sabit bir grazing açısı (0,8°) kullanılarak güçlü sinyaller elde edilmiştir. Örneklerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra PDXL (Integrated X-Ray Powder Diffraction Software) yazılımı kullanılarak yapıya karşılık gelen fazlar kütüphane taramasıyla belirlenmiştir.

5.9. Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi

TiC kaplamalar ve altlık malzeme arasındaki adhezyon davranışı, Daimler-Benz Rockwell-C girinti testi (VDI 3198) ile belirlendi (Şekil 5.5). Bu yöntemde konik elmas uc üzerine 150 kg'lık bir yük uygulanmıştır. Uygulanan yük sonucunda yüzeyde oluşan çatlakların optik ve SEM görüntülerinin test kriterlerinde belirtilen haritalara göre sınıflandırılarak yorumlanmıştır. Bu yöntemde, test sonucu oluşan hasar görünümlerinin haritaları 1'den 6'ya kadar sınıflandırılır. Bu haritaya göre 1-4 arası şekillerdeki görünümler adhezyon açısından kabul edilebilir, 5 ve 6 ise kabul edilemez olarak değerlendirilir.



Şekil 5.5. VDI 3198 yapışma testine göre hasar mekanizmalarının sınıflandırılması [158].

Numuneler uygulanan VDI 3198 test sonrası ortaya çıkan hasar görüntülerinin haritaları optik ve SEM ile incelenerek hasar mekanizmalarının hangi sınıfa uydukları rapor edilmiştir.

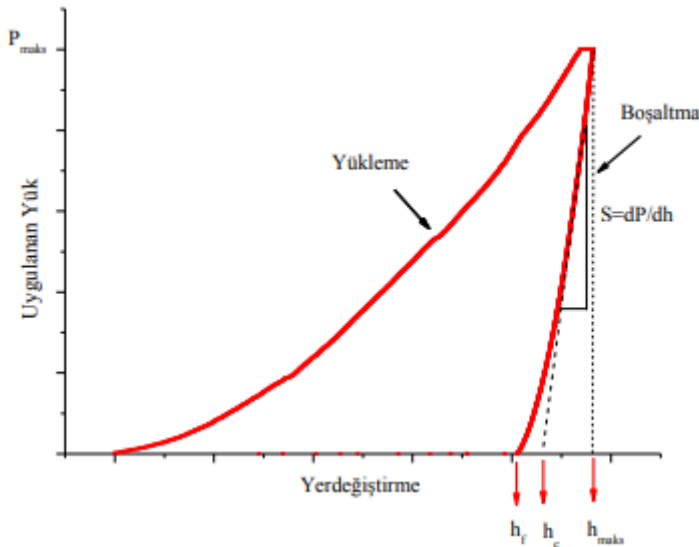
5.10. Mikrosertlik Testi

Numunelerin mikrosertlik ölçümleri, Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı ile elmas piramit uç kullanılarak 50 gf yük ve 15 sn süre beklenilerek gerçekleştirilmiştir. 800°C'de 4 saat ve 850°C'de 4 saat süre ile titanyumlanan numunelerin yüzeyinden oluşan kaplama tabakaları 10 µm kalınlıktan küçük olması sebebiyle mikrosertlik testi ile sertlik değerleri

sağlıklı belirlenemediğinden bu numunlerin sertlik değerleri nanoindentasyon ile belirlenmiştir. 900-4h numunesindeki TiC tabakasının kesitsel olarak ortasından alınan 5 sertlik değerinin ortamlaması baz alınarak ortalama sertlik değeri belirlenmiştir.

5.11. Nanoindentasyon Testi

Nanoindentasyon (Nanosertlik) testinden elde edilen yük-yer değiştirme eğrilerini analiz etmek için kullanılan birçok analitik yöntem bulunmasına rağmen [159-164], bunlar arasında literatürde en yaygın kullanılan Oliver-Pharr yöntemi çalışmada kullanılmıştır. Bu yöntemde göre sertlik ve elastite modül, yükleme ve boşalma eğrisinden belirlenmektedir [162]. Oliver-Pharr yöntemine göre sistematik bir nanoindentasyon testinin yük-yer değiştirme eğrisi Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Oliver-Pharr metoduna göre yük-yer değiştirme eğrisinin sistematik gösterimi [1162].

Bir malzemenin nanosertlik değeri (H_N), eşitlik 5.1 ile verilen uygulanan maksimum yükün kontak alanına bölümü ile bulunur [12,162,163].

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (5.1.)$$

Burada P_{maks} uygulanan maksimum yükü, A_c ise kontak alanını ifade eder. Kontak derinliği h_c ise denklem 5.2 kullanılarak hesaplanır.

$$h_c = h_{max} - \beta \frac{P_{max}}{s} \quad (5.2.)$$

Burada, h_{maks} maksimum derinliği, S boşalma eğrisinin eğimini ($S=dP/dh$) ve kontak katılığını ifade eder. β ise ucun geometrisine bağlı bir sabittir. Bu çalışmada Berkovich uç kullanıldığı için β 'nın değeri 1,034 olarak alınmıştır. İndirgenmiş elastik modülü E_r ise denklem 5.3 ile gösterilmiştir.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5.3.)$$

Burada E ve ν , sırasıyla, Young modülü ve Poisson oranıdır. Alt indis olarak kullanılan s numunenin, i ise Berkovich ucun Young modülü ve Poisson oranını ifade eder. Dolayısıyla, geleneksel bir nanoindentasyon ölçümünde, indirgenmiş elastite modülü, eşitlik 5.4'de gösterildiği gibi maksimum yükte boşaltma eğrisinin eğiminden belirlenir.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} x \frac{s}{A_c} \quad (5.4.)$$

5.12. Aşınma Testinin Uygulanması

KGDD-80 alaşımı üzerinde oluşan sert ancak ince olan TiC kaplamanın 100 m ve 250 m kayma mesafesi boyunca oda sıcaklığındaki tribolojik davranışının belirlenmesi amacıyla 20 N yük altında 250 mm/sn hızda 6,3 mm çapında Al_2O_3 bilyaya karşı ball-on disk tipi adhesiv aşınma cihazı ile aşınma deneylerine tabi tutulmuştur (Şekil 5.7). 100 m ve 250 m kayma mesafesi seçilmesinin sebebi kısa kayma mesafesi ve nispeten daha uzun kayma mesafesinde TiC tabakalarının varlıklarını sürdürüp sürdüremeyeceklerinin belirlenmesi amacıyla seçilmiştir.

Deney sonuçlarının doğruluğunun sağlanması amacıyla her bir test üç kez tekrar edilmiş ve sürtünme katsayısı ve hacim kayıplarında bu testlerden elde edilen verilerin aritmetik ortalamaları baz alınarak excelde hazırlanmıştır. Aşınma testleri sonrası dairesel olan aşınma izi üzerinde meydana gelen izlerin genişlik ve derinlikleri 2D profilometre ve optik mikroskop ile dairenin 0, 90, 270 ve 360° lik kısımlarında olacak şekilde her bir numune üzerinden en az 4 izin ortalaması olacak şekilde alınmıştır. Meydana gelen aşınma izinin

yarım bir elips şeklinde olduğu değerlendirilmiş olup daha önceki çalışmalardan yola çıkarak aşağıdaki formüle göre excel vasıtasıyla hesaplanmıştır [144].

$$L = 2\pi r \quad (5.5)$$

$$V = 0.25\pi WD \quad (5.6)$$

$$Wr = V/FS \quad (5.7)$$

Burada L: Aşınma izinin uzunluğu (mm), V: Aşınma iz hacmi (mm³), r: Aşınma izin yarıçapı (mm) W: ortalama aşınma izi genişliği (µm), D: Ortalama aşınma iz derinliği(µm), F: uygulanan yük (N), S: Kayma mesafesi (m), and Wr: Aşınma oranı (mm³/Nm) dır.



Şekil 5.7. Deneilerde kullanılan ball-on disk aşınma test cihazının görünümü.

5.13. Korozyon Testleri

İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı KGDD numunlerin korozyon davranışları CHI Instruments 608 E marka korozyon cihazı kullanılarak elektrokimyasal yöntem şeklinde %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde ve oda sıcaklığında belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot korozyon hücresi şeklinde (referans elektrot ve karşıt elektrot haricinde solüsyon içerisindeki teflon tutucuya yerleştirilen numune çalışma elektrodu) gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyeli 60 dk süresince ölçülmüştür. Stabilleşme gözlemlendikten sonra açık

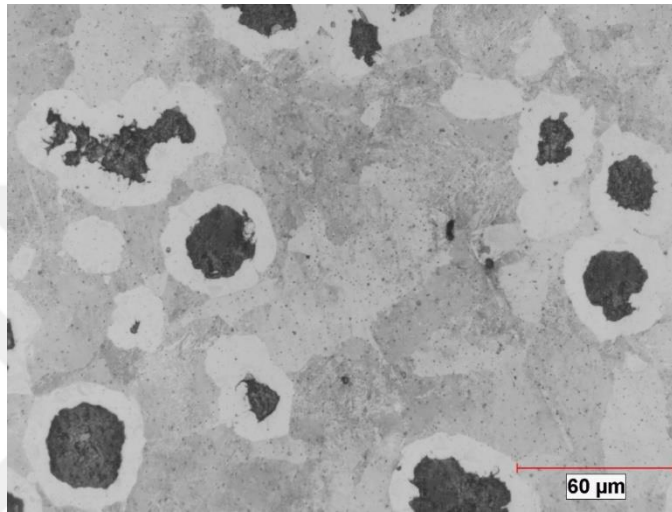
devre potansiyeli E_{kor} , zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüş ve grafiklendirilmiştir. Potansiyodinamik ölçümler 0,1 mV potansiyel tarama hızında E_{kor} değerinin -250 mV altında ve üstünde olacak şekilde alınmıştır. Her numune için ölçümler üç kez tekrarlanmış ve bu ölçümlerin ortalamaları alınarak korozyon parametreleri çizelge ve grafikler ile gösterilmiştir. Korozyon deneylerinden sonra numunelerin yüzeylerinden SEM görüntüleri ile EDS analizleri alınmıştır.



6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

6.1. Optik ve SEM Görüntüleri

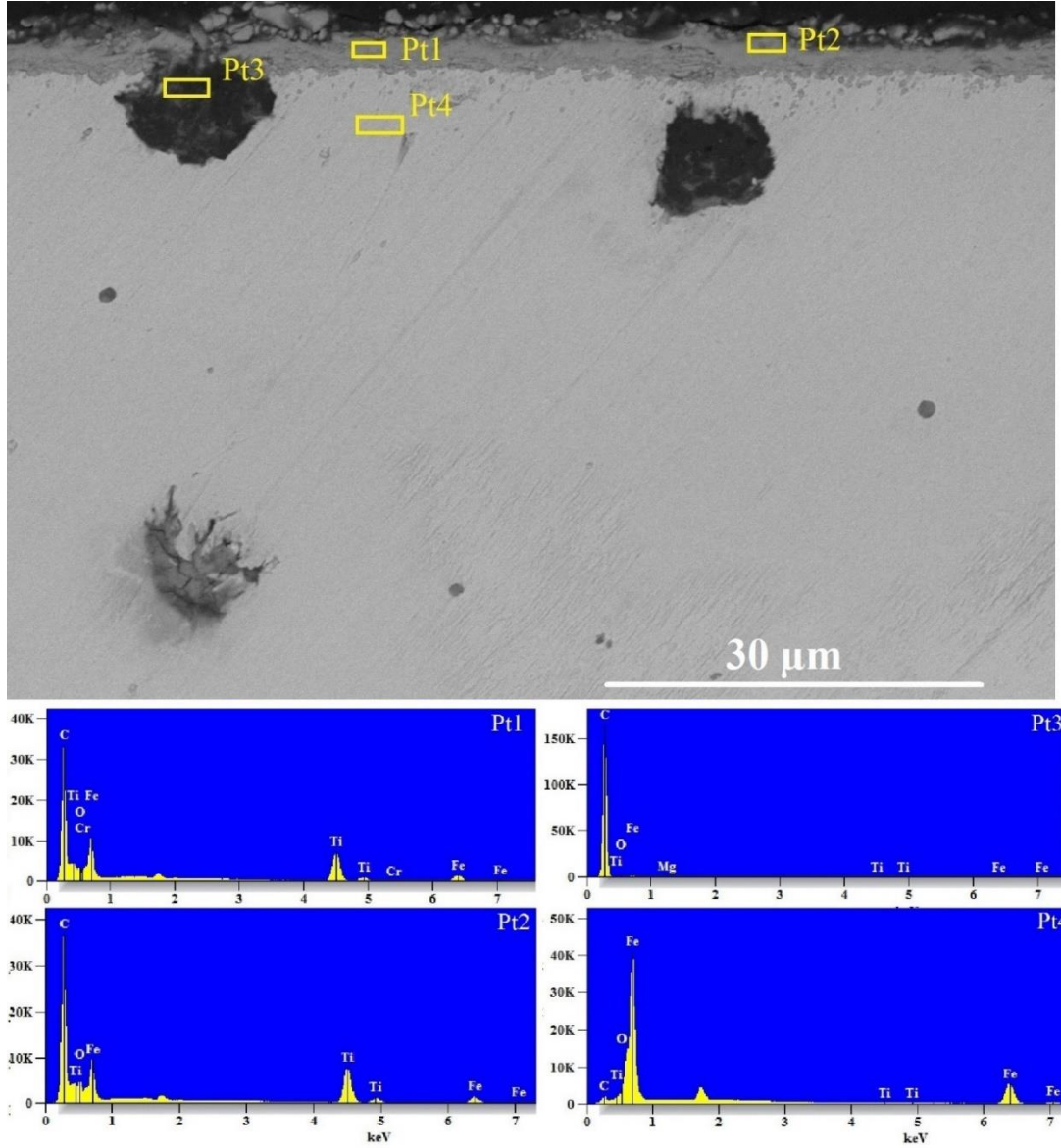
Şekil 6.1’ de küresel grafitli dökme demir kesit görünümünden alınan mikroyapı resmi verilmiştir.



Şekil 6.1. İşlemsiz perlitik küresel grafitli dökme demirin optik mikroskop ile alınan mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6.1’de görüldüğü üzere perlitik KGDD’nin mikroyapı resmi incelendiğinde grafit nodüllerinin etrafına bilezik şeklinde geçmiş ferrit ve bunu çevreleyen perlitten oluşmuş bir matris görülmektedir. Küresel grafit nodülleri ile ferritik yapının oluşturmuş olduğu bu yapı literatürde “dana gözü” olarak adlandırılır [164-166]. Matris yapısındaki ferrit ve perlit hacim oranları alaşım elementlerin içeriğine, grafit miktarına ve dökümün soğuma hızına bağlı olarak değişiklik gösterir. Dana gözü yapısının mikroyapının her yerinde homojen bir görünüme sahip olmadığı görülmektedir. Bu durum döküm şartlarının tam ideal olmamasına bağlı olarak döküm kalıplarının soğuma hızı ve kullanılan şarj malzemesinin saflığına bağlanmıştır [167]. Ayrıca, döküm prosesinde her zaman segregasyonların meydana gelebileceğini bildirmiştir [167]. Homojensizliğe neden olan segregasyon ve karbür oluşumlarını en düşük düzeyde tutmanın yolu şarj girdilerinin optimizasyonunun sağlanmasıdır. Böylece üretilen alaşımda istenmeyen bileşiklerin en düşük düzeyde kalması ve dolayısıyla hedeflenen mekanik özelliklere ulaşılması sağlanır [78].

800 °C’de 4 saat süre ile oluşturulan TiC kaplama tabakasının SEM mikroyapı resmi ve EDS analizi Şekil 6.2’de verilmiştir. Şekil 6.2’i incelendiğinde yüzeyde 4-5 µm kalınlığında yüzeyde pürüz gibi görünen ve yer yer sürekliliği olmayan bir kaplama tabakası elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.2. 800°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi.

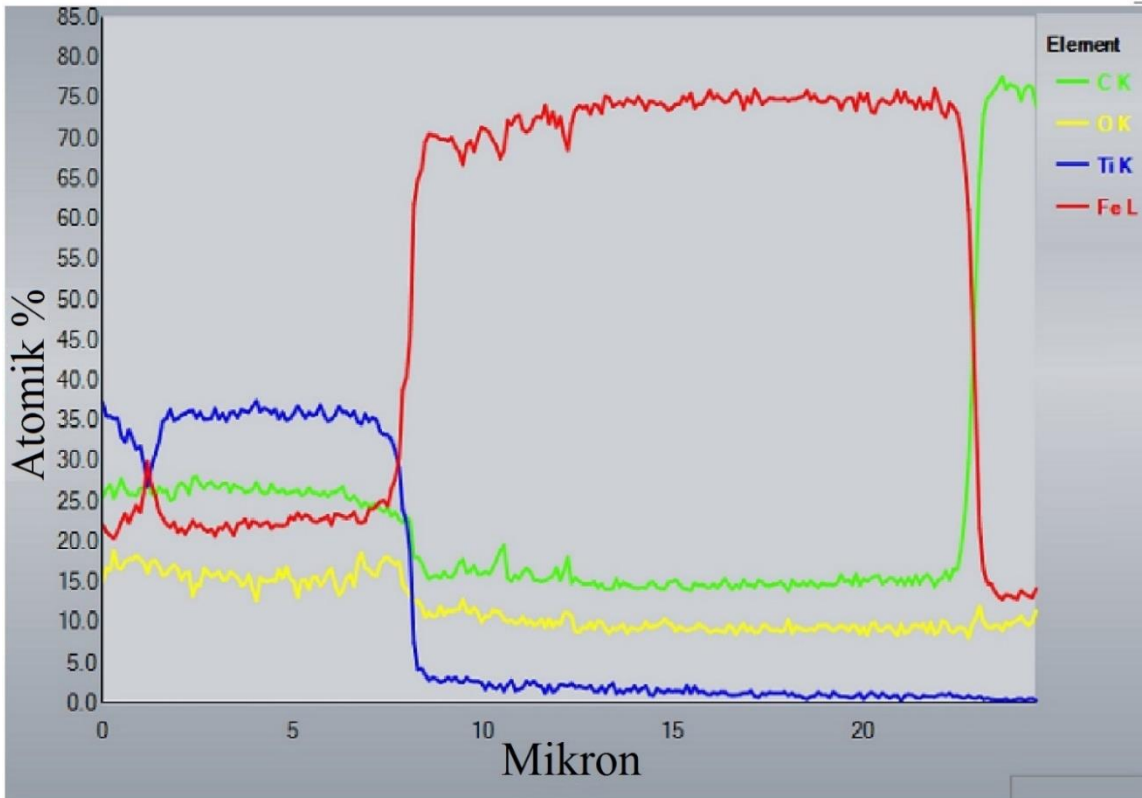
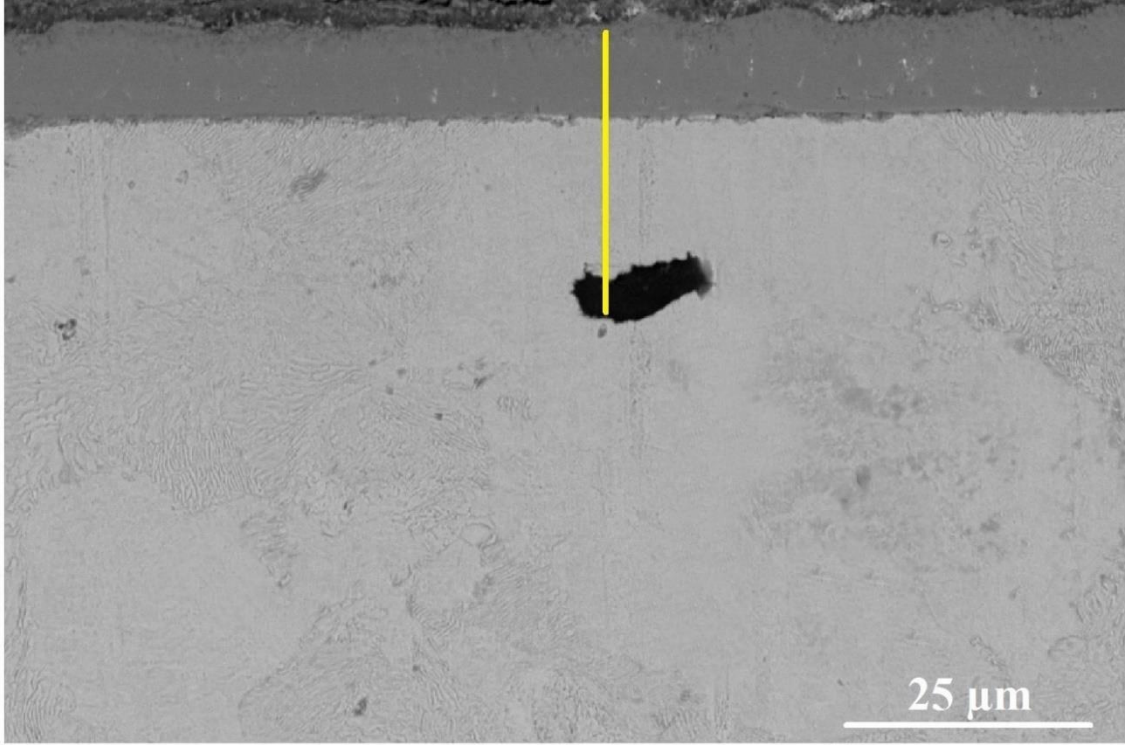
Elde edilen kaplama tabakasının EDS analizi incelendiğinde (Çizelge 6.1 Pt1 ve Pt 2) atomik olarak %50 C, %23 Ti ve %24 Fe civarında elementlerden oluştuğu dolayısıyla, oluşan tabakanın (Ti, Fe)C tabakası olduğu sonucuna varılmıştır. Pt3 olarak alınan analizde ise %95,42 oranında C bulunması bu alanın küresel grafit nodülü olduğunu göstermektedir. Pt4

bölgesi ise KGDD-80 kalitesinin sahip olduğu kimyasal bileşime yakın bir içeriğe sahip olup altlık malzemesinin bu bölgesinin kaplama işleminden etkilenmediğini göstermektedir.

Çizelge 6.1. 800°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan numunenin SEM kesit görünümü üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal içerikleri

Atom %	C	O	Si	Ti	Fe
Pt1	51,83 ±0,26	0,18±0,20	0,16±0,02	23,49±0,13	24,34±0,16
Pt2	50,23±0,25	6,17±0,37	0,01±0,01	23,35±0,13	20,24±0,15
Pt3	95,42±0,42	1,42±0,19	0,10±0,01	0,03±0,01	3,03±0,07
Pt4	5,14±0,11	0,04±0,09	4,89±0,05	0,04±0,04	89,89±0,34

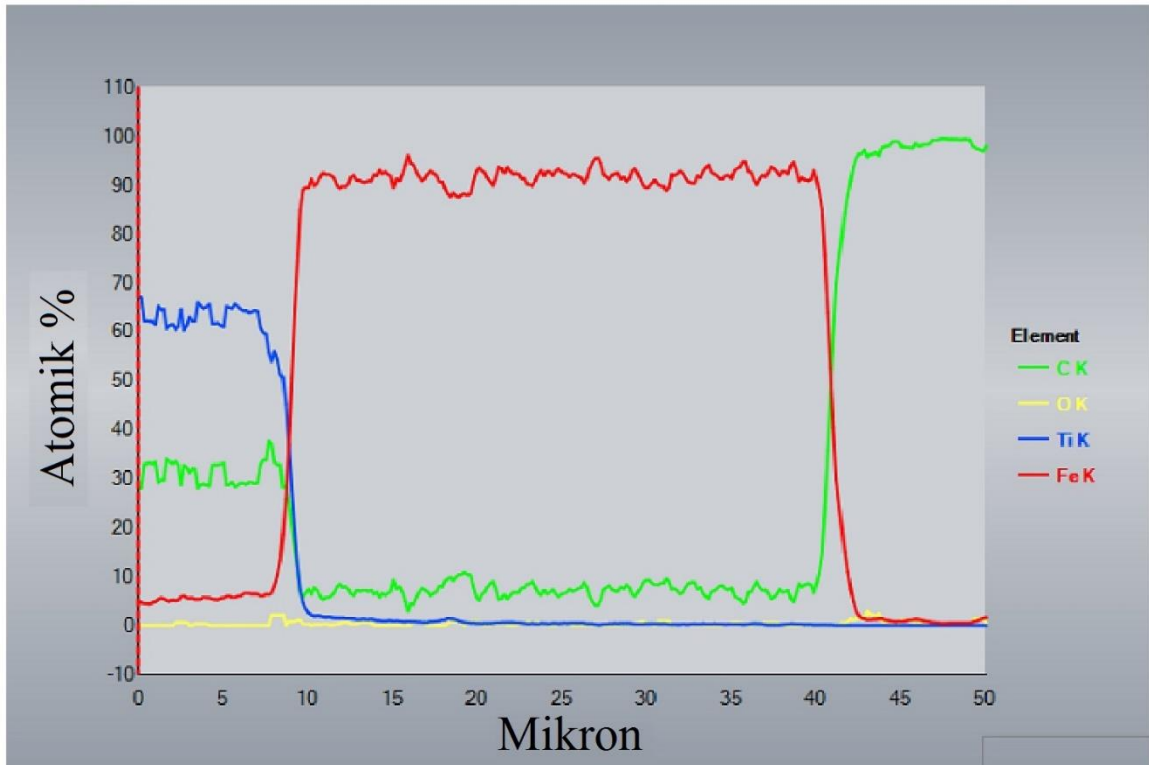
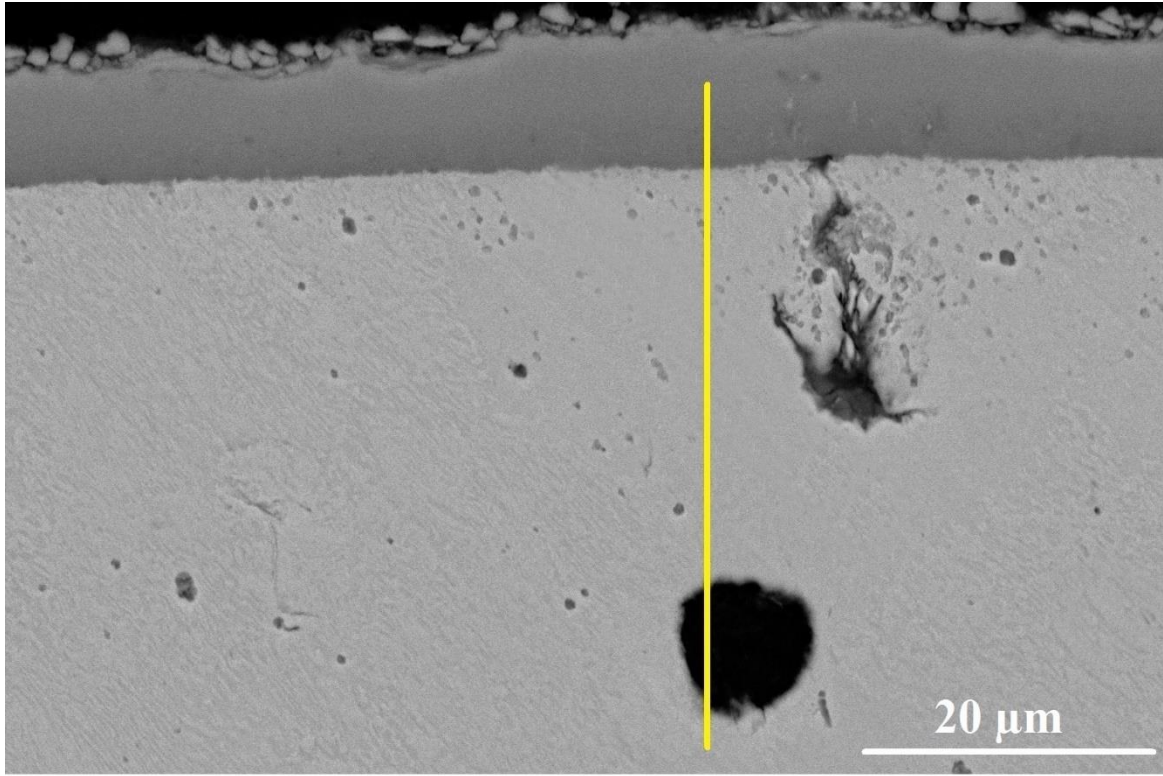
850°C’de 4 saat süre ile TRD yöntemiyle oluşturulan kaplama tabakasının Şekil 6.3’deki SEM mikroyapı resmi incelendiğinde ise 800°C’de gerçekleştirilen kaplama tabakasına göre çok daha uniform ve yüzeyde sürekliliği bulunan 7-8 µm civarında bir kaplama tabakasının olduğu bu kaplama tabakasının altında ise yer yer küresel grafit nodüllerinin çözüldüğü veya küresel şekilden farklı çokgensel şekillere dönüşerek altlık tabakadaki varlıklarını korudukları gözlemlenmiştir. EDS line analizinde ise kaplama tabakası içerisinde Ti, C ve Fe oranlarının %35, %25 ve %20 şeklinde sıralandığı ve bu oranın kaplama tabakası boyunca sürekliliğini sürdürdüğü görülmektedir. Kaplama tabakasının bitiş çizgisinde ise borlamanın aksine herhangi bir geçiş bölgesi gözlemlenmemiş ve yapıdaki Ti oranı %0 düşerken Fe oranı ise %80’ler civarına çıkmıştır.



Şekil 6.3. 850°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS line analizi

900 °C’de 4 saat süre ile TRD yöntemiyle oluşturulan kaplama tabakasının Şekil 6.4’deki SEM mikroyapı resmi incelendiğinde ise 850°C’de gerçekleştirilen kaplama tabakasına benzer bir kaplama tabakası elde edilmiş olmakla birlikte kaplama tabakası kalınlığının bir miktar daha arttığı gözlemlenmiştir. Bu husus titanyunlama işlemi difüzyonel bir ısıl işlem olması sebebiyle beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıcaklığın artışı ile C’nun yüzeye doğru difüze olması sonucunda yüzeydeki Ti atomlarının difüzyon hızlarında artış meydana getirecektir. Nitekim bu numunede kabul edilebilir kaplamalar arasında en yüksek kaplama tabakasına (Çizelge 6.2) ulaşılmıştır.

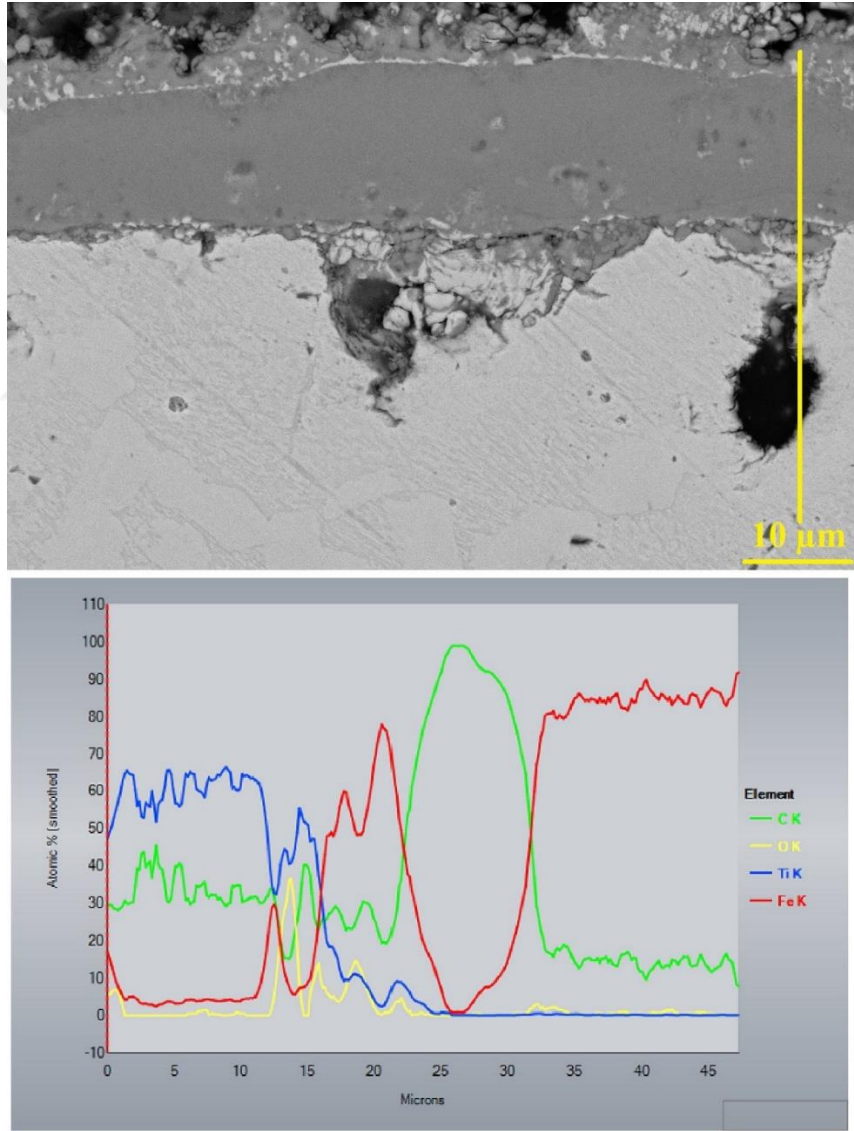




Şekil 6.4. 900°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi

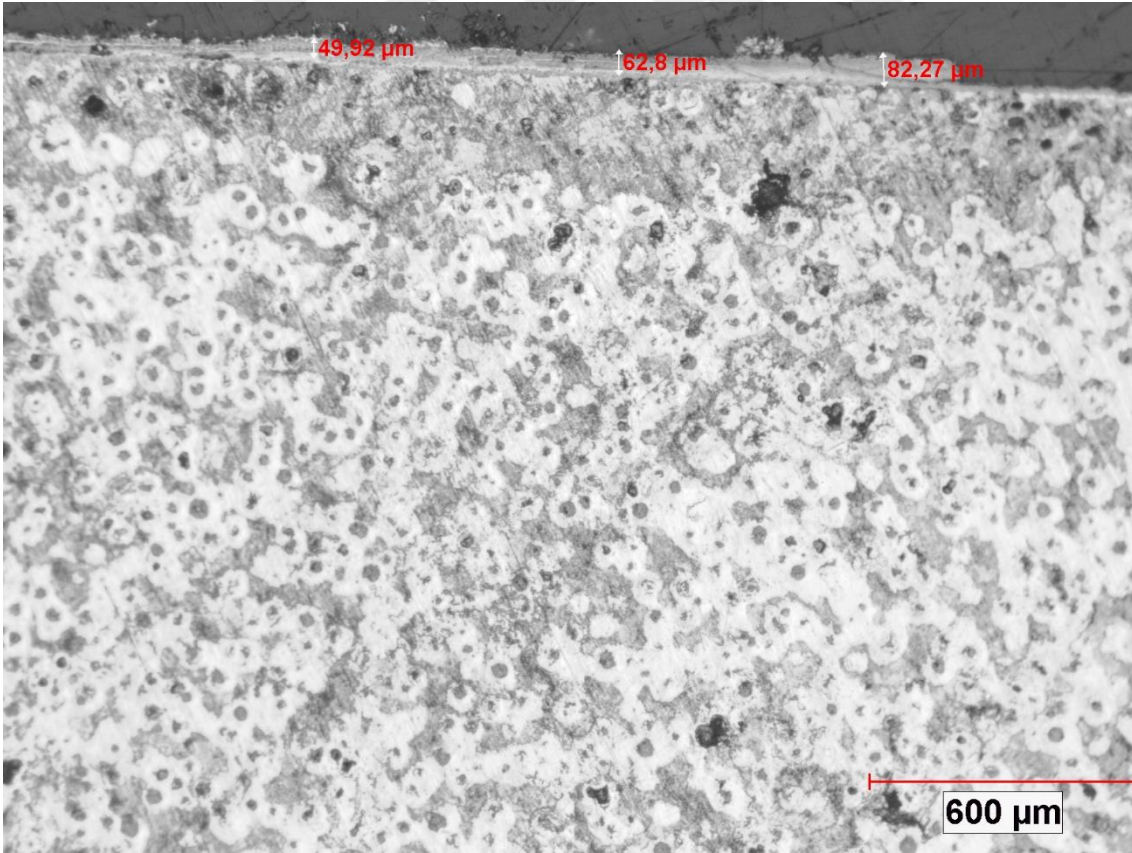
1000 °C’de 4 saat süre ile TRD yöntemiyle oluşturulan kaplama tabakasının Şekil 6.5’de SEM mikroyapı resmi incelendiğinde ise 900 °C’de gerçekleştirilen kaplama tabakasına

kısmen benzer bir kaplama tabakasının elde edildiği görülmektedir. Ancak, elde edilen 20 μm civarındaki kaplama tabakasının 5 μm aralığındaki kısmının oksit oluşumları şeklinde yüzeyde bir bozunmaya başladığı gözlemlenmiştir. Yapılan EDS line analizinde ise elde edilen kaplama tabakasının 800 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat süre ile titanyumlanan kaplama tabakasından farklı olarak kaplama bölgesinde sadece Ti-ve C'den oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak, elde edilen kaplam tabakasının üst kısmında ve alt kısmındaki bozunmalar bu sıcaklık ve sürenin 900 $^{\circ}\text{C}$ 'deki numuneye göre adhezyon bakımından daha zayıf bir kaplama tabakasının elde edildiği izlenimini yansıtmaktadır.



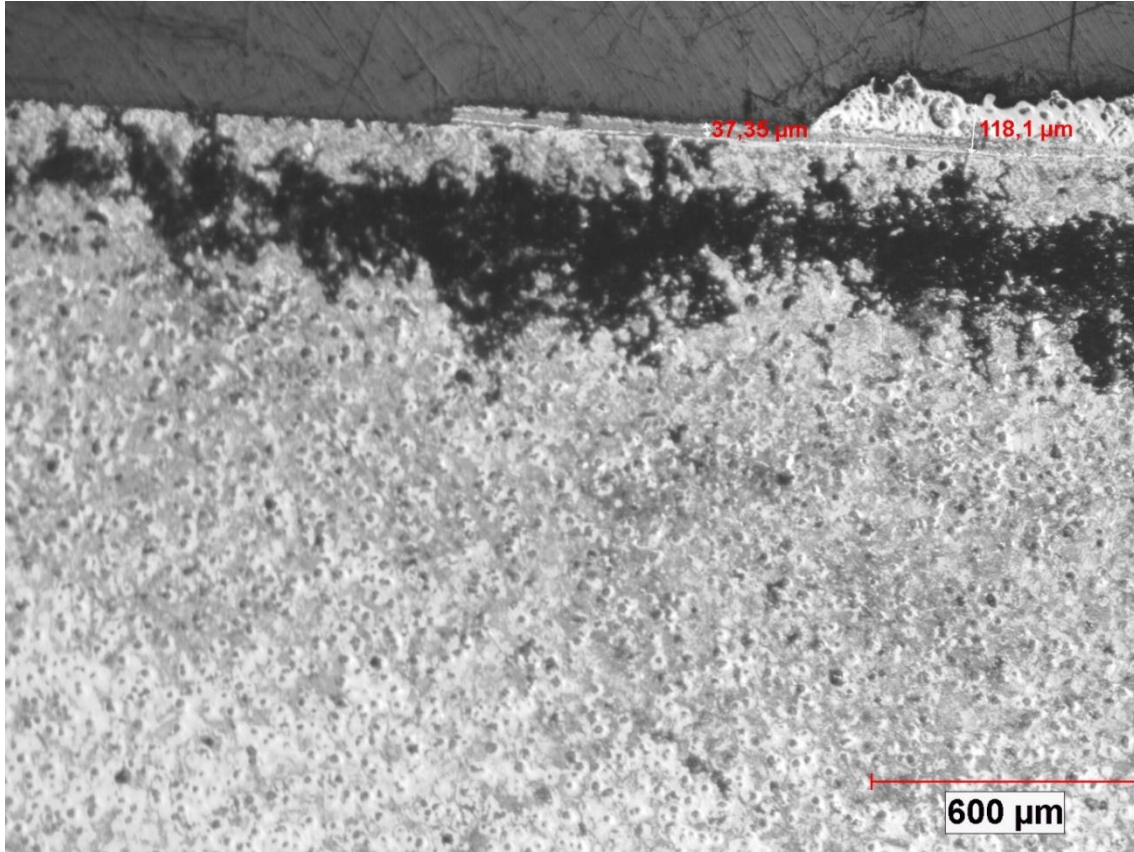
Şekil 6.5. 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi

Titanyumlama sıcaklığı 1100 °C’de 2 saat süre olarak uygulanan numunede oluşturulan kaplama tabakasının Şekil 6.6’daki optik mikroyapı resmi incelendiğinde ise 60-70 µm aralığında bir kaplama tabakasının olduğu ancak, yüzeyin belirli kısımlarında bu tabakanın yüzeyden kalktığı görülmektedir. Elde edilen kapla tabakasının dökülmeyen kısımlarında da yatay çatlak oluşmaları gözlemlenmiştir. Bu durum TiC kaplama tabakası ile altlık arasındaki farklı termal genişleme katsayılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamalardaki dökülmenin 800°C, 850°C ve 900°C’de olmamasının sebebi bu sıcaklıklarda elde edilen kaplama kalınlıklarının daha düşük olması sebebiyledir. Çünkü kaplama tabakası kalınlığı arttıkça kaplama tabakası ile altlık malzeme arasındaki soğuma süresi uzar. Bu durum termal genişleme hasarının daha tahrip edici boyutta olmasına neden olur. Nitekim 1000°C’de 4 saat süre ile kaplanan numunede dökülmenin kaplama ile altlık arasında yatay çatlaklar şeklinde sınırlı olduğu, buna karşın 1100°C’de dökülmenin ise kaplama tabakasının tamamen döküldüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6.6. 1100°C’de 2 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin SEM kesit görünümü ve EDS bölge analizi

Titanyumlama sıcaklığı 1100 °C’de 4 saat süre olarak uygulanan numunde oluşturulan kaplama tabakasının optik mikroyapı resmi incelendiğinde (Şekil 6.7) ise oldukça kalın bir kaplama tabakasının (100 µm’yi aşan) elde edilmiş olmasına karşın kaplama tabakasının yüzeyin büyük bir kısmında varlığını sürdürmeyerek kırıldığı dolayısıyla bu sıcaklıklarda arzu edilen kaplama tabakasına ulaşılmadığı söylenebilir. Bu duruma yüksek sıcaklıklarda C’nun çok hızlı yüzeye yayınması ve yüksek sıcaklıklarda difüzyon olayının hızlı gerçekleşmesi sonucu altlık malzemede meydana gelen dekarbürizasyon bölgesi ile TiC kaplama arasında farklı termal genişleme katsayılarına bağlı olarak kaplama tabakası ile altlık arasında dökülmelere yol açtığı ileri sürülebilir.



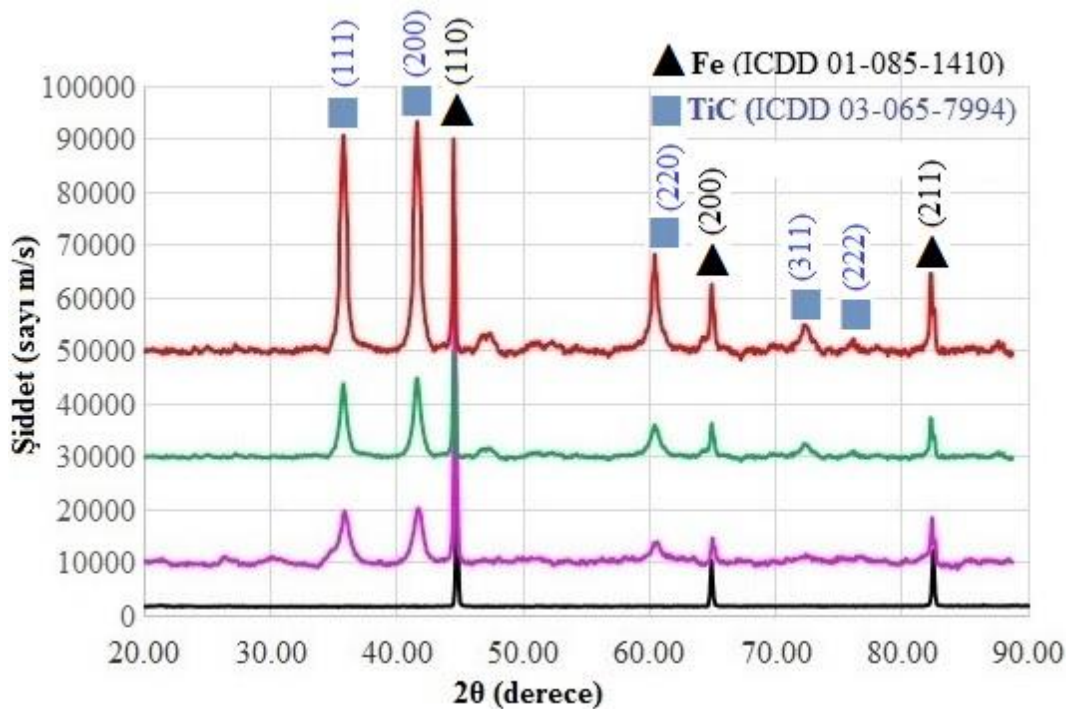
Şekil 6.7. 1100°C’de 4 saat süre ile titanyumlama işlemine tabi tutulan küresel grafitli dökme demir numunesinin optik görünümü

Literatürdeki çalışmalar incelendiği dökme demirler üzerinde TiC kaplamaların elde edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çelikler üzerinde ise en iyi kaplama tabakası kalınlık, sertlik ve aşınma dirençlerine 1000°C’de ve 1100°C’de gerçekleştirilen titanyulama çalışmalarında elde edildiği bildirilmiştir [13,37,141]. KGDD’lerde 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda

hedeflenen kaplama tabakalarına ulaşılmamasının sebebi KGDD'nin içeriğindeki C oranının yüksek olması ve 723°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıda östenit bulunmasına atfedilebilir. Çünkü fazla C bulunması yüzeyde yüksek konsantrasyon etkisi dolayısıyla TiC kaplamaların oluşum hızını artırmıştır. Öte yandan 723 °C'nin üzerinde yapının bir kısmının östenite dönüşmesi C çözünürlüğünü artırmıştır. Bu da yapıda TiC oluşumu hızlandırmıştır. 800°C-1100 °C arasında yapılan kaplama işlemlerinde sıcaklık artışı ile kaplama tabakasının katlı oranlar şeklinde arttığı ancak, kaplama tabakasındaki artış gevrekliğide beraberinde meydana getirdiği için 1100°C'de gerçekleştirilen kaplama tabakalarının yüzeyin büyük bir kısmında döküldüğü tespit edilmiştir. Her 4 kaplama sıcaklığında dikkat çeken husus, kaplama tabakası içerisinde borlamanın aksine küresel grafit nodülleri yer almamıştır. Ayrıca, kaplama tabasının altındaki bölgede (geçiş bölgesi) küresel grafit nodüllerinin büyük oranda çözünerek mikroyapıda yer almadıkları artan titanyumlama sıcaklığına bağlı olarak bu bölgenin daha da genişlediği tespit edilmiştir. Bu durum termo-reaktif difüzyon tekniğinin doğası gereğidir. Çünkü Termoreaktif difüzyon tekniğinde (borlamadan farklı olarak) malzemenin içerisindeki C ısının etkisi ile malzeme içerisinden yüzeye doğru hareket eder [35]. Karbon ve/veya azot bulunduran altlık malzeme, aktivatörler ile yüksek sıcaklıkta temas ettiğinde, karbür ve nitrür oluşturu elementler düşük serbest enerjilerinden dolayı aktivatörlerle birleşirler.

6.2. XRD analizleri

SEM ve EDS analizi belirlenen kaplamaların faz yapısının desteklenmesi amacıyla ayrıca XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçları Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



Şekil 6.8. a) işlemsiz KGDD-80 b) 800-4h, c) 850-4h, d)900-4h titanyumlama işlemi uygulanmış küresel grafitli dökme demirlerin yüzeyinde oluşan kaplamaların XRD analizleri.

Şekil 6.8'de görüldüğü üzere işlemsiz KGDD-80 numunesinin 44.77, 65.00 ve 82.46 2-teta derecede Fe fazı (ICDD 01-085-1410) olduğu belirlendi. Öte yandan, titanyumlanmış numunelerin tamamında 35.74, 41.52, 60.33, 72.20 ve 76.08 2-theta derecelerde TiC fazı oluşumu ve 44,77 2-teta derecelerde Fe fazı tespit edilmiştir. Elde edilen fazlar aynı olsada Titanyumlama sıcaklığının artışı ile TiC oluşum fazı piklerinin yoğunluğunda artış Fe fazında ise azalma olduğu görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla beraber yüzeyde daha kalın kaplama tabakası oluşmasının bir sonucu X ışınlarının altlık malzemeye daha az ulaşmış olmasının bir sonucudur. Bu, X ışınlarının yüzeyden belirli bir mesafeye kadar ulaşabildiklerini gösterir. Bu nedenle X ışınlarının ince kaplamalarda (10 μm altı) kaplamadaki fazların yanı sıra altlıktaki fazları da algılayabildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Elde edilen TiC ve Fe fazları, Zhang ve diğerleri (2010) tarafından AISI 1020 çeliği üzerine önce karbonlama ve ardından titanlama uygulanmış numunede elde edilen fazlar ile tam olarak eşleşmiştir [141].

6.3. Mikrosertlik, Nano-sertlik ve Yüzey Pürüzlülüğü

TRD işlem parametrelerine bağlı olarak elde edilen TiC kaplamaların karakteristik özelliklerinin tespiti amacıyla kaplama tabakası kalınlığı, mikrosertlik, nanosertlik ve yüzey pürüzlülüğü değerleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Titanyumlama işlem sıcaklığının kaplama tabakası kalınlığı, mikrosertlik ve yüzey pürüzlülük değerlerine etkisi.

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Kaplama kalınlığı (µm)	Mikrosertlik (HV _{0.05})	Nanosertlik (GPa)	Yüzey pürüzlülüğü (Ra, µm)
800-4h	800	4	5±0,4	-	27,96±2.3	0,49
850-4h	850	4	8±0,3	3093±413	29,57±2.1	0,55
900-4h	900	4	11±0,4	3158±489	32,45±1.8	0,67
İşlemsiz KGDD80	-	-	-	300±52	3,45±0.4	0,24

Çizelge 6.2. incelendiğinde kaplama tabakası kalınlıklarının 5±0,4 ile 11±0,4 aralığında olduğu görülmektedir. Literatürde KGDD üzerine yapılan çalışmalarda Ferveren (2021) tuz banyosu ortamında 850 °C, 900 °C ve 950 °C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat süre ile TRD yöntemi sonucu 2-8,3 µm kalınlığında kaplama tabakaları elde ettiğini ancak bu tabakaların Fe_{0,975}Ti_{0,25} faz yapısında olduğunu bildirmiştir [105]. Tablo 6.1'deki mikrosertlik değerleri incelendiğinde ise 800°C'de elde edilen kaplama tabakasının çok ince olmasından dolayı sertlik değerleri net ölçülemedi. 850 ve 900°C'de kaplanan numunelerde ise kaplama tabakası sertlik değerlerinin 3093 ile 3158 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. Sertlik ölçümü yapılamayan 800°C'de 4 saat süre ile kaplanan numune ve 850-4h ile 900-4h numunelerin nanoindentasyon sertlik değerleri ölçümünde ise sırasıyla 27.96, 29.57 ve 32.45 GPa sertlik değerleri elde edilmiş olup nanosertlik değerleri ile mikro sertlik değerlerinin birbirlerine yakın oldukları tespit edilmiştir. 800-4h numunesinde bir miktar daha düşük sertlik değerlerinin elde edilmiş olması Şekil 6.1'de görüldüğü üzere TiC tabakası içeriğinde 850-4h ve 900-4h (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3) numunelerine göre daha yüksek oranda Fe içeriğinin bulunmasına atfedilebilir. Çünkü C/Ti oranının 1 olması durumunda en yüksek sertlik değeri elde edilir [124,125]. TiC sertlik değerinin 3200-3800 HV aralığında elde edilebileceği belirtilse de literatürde TRD ile yapılan çalışmalarda genellikle 1800-3000

HV sertlik değerine ulaşıldığı bildirilmiştir [16,37,141,154]. Dolayısıyla, çalışmada elde edilen sertlik değerleri literatürle uyumludur.

Titanyumla işleme sonucu numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinde bir artış meydana gelmiş olup bu artış artan titanyumlama sıcaklığı ile bir miktar artmıştır. TRD esaslı işlemler sonucu yüzey pürüzlülük değerlerinde büyük oranda artış meydana gelirken bazı çalışmalarda düşüş de meydana gelebilir [112,168-172]. Bir çalışmada borlanmış çelikler için kritik bir yüzey pürüzlülük değeri önermiş ve borlama öncesi başlangıç yüzey pürüzlülüğünün bu eşiğin altında olması durumunda borlama işleminin sonunda yüzey pürüzlülüğünün artacağını, eğer borlama işlemi öncesi kaplama işleminden önceki yüzey pürüzlülüğü bu eşiğin altında ise azalacağını öngörmüştür [168].

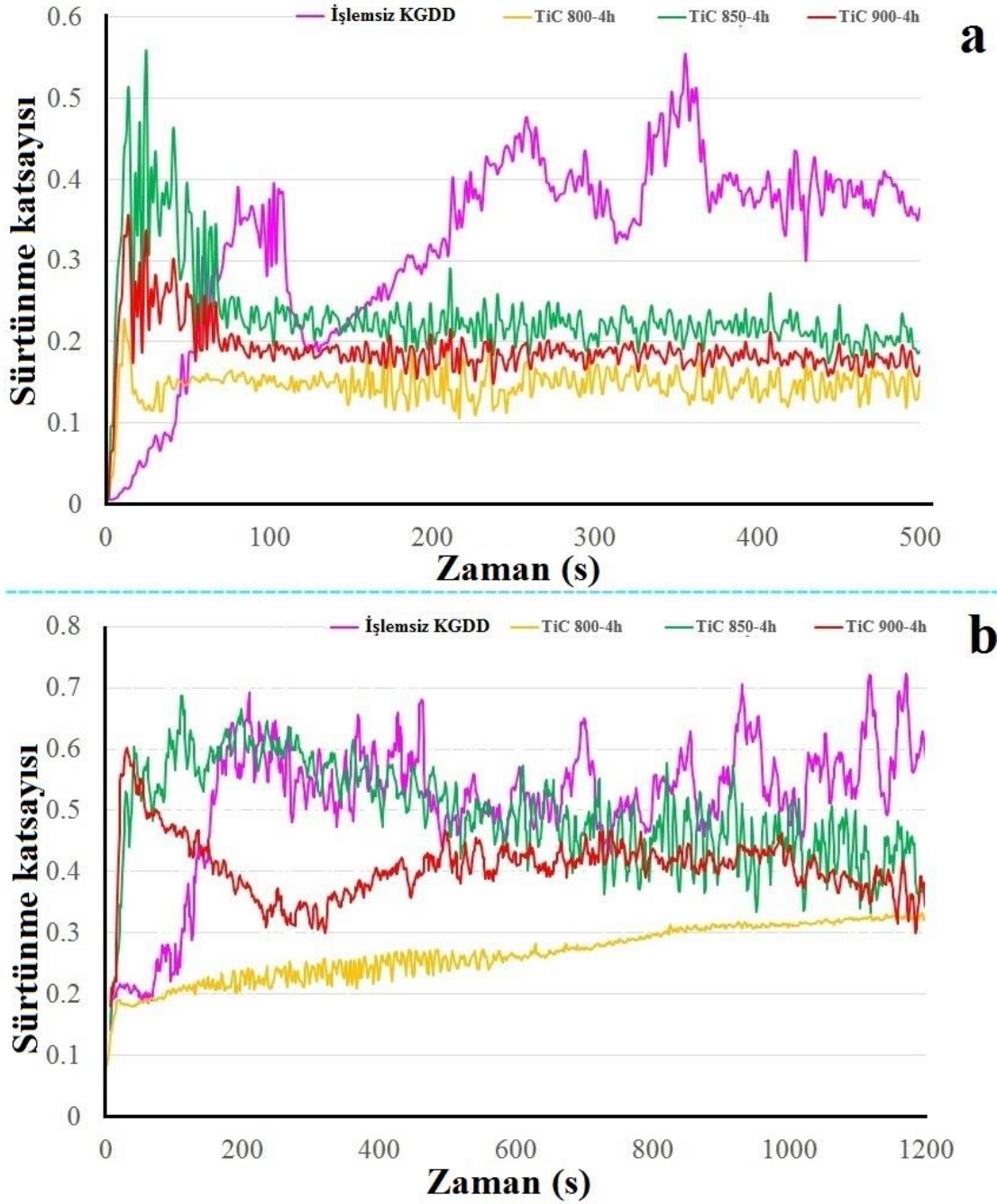
6.4. TiC Kaplamaların Aşınma Davranışı

KGDD'lerin geniş endüstriyel uygulamaları arasında aşındırıcı ortamlarda bulunmaktadır. Dolayısıyla diğer alaşımlarda olduğu gibi KGDD'lerde kullanıldıkları aşındırıcı ortamlardan dolayı sürekli aşınma tehdidi altındadır. KGD'lerin temas ettiği makine elemanlarıyla teması sonucu harekete zorlanmaları durumunda iki cisim arasında sürtünme olayı kaçınılmazdır. Çünkü birbirlerine göre izafi hareket eden ve etkileşim halinde bulunan yüzeyler arasında sürtünme hareketi meydana gelir. Makine elemanlarının kısmi bölgelerinde başlayan bu olay sonrası daha sert olan malzeme daha yumuşak olan malzemeyi çizer, kopartır veya delaminasyona uğratar. Kopan aşınma partikülleri ya sistemden uzaklaşır ya da bazı durumlarda daha yumuşak malzemeye batma veya yapışma davranışı gösterir. Bu husus malzemenin yüzey özelliklerini değiştirdiğinden malzemenin bir sonraki aşamada farklı bir sürtünme davranışı göstermesine neden olur. Sürtünme katsayısı tek başına bir belirleyici olmasa da çoğu zaman malzemelerin aşınma davranışı hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Sürtünme kuvveti zorlayıcı ve uygulanan kuvvete zıt yönde olduğundan malzemelerin aşınarak ömürlerini tamamlamalarına neden olur. Bundan dolayı genellikle yüksek sürtünme katsayısı düşük aşınma direnci demektir. Aşınmadan kaynaklı hasarlar makine elemanlarının hizmet ömrü veya performansında azalmaya neden olur. Dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda ekonomik kayıplar ve iş verimliğinde düşüşler meydana gelir.

5-11 μm kalınlığında ve 3000 HV sertliğinde KGDD yüzeyinde elde edilen ince TiC kaplamaların aşınma davranışını belirlemek amacıyla 100 m (kısa mesafe) ve 250 m (orta mesafe) aşınma testleri uygulanmıştır. Bu kaplamaların aşınma sırasındaki sürtünme katsayısı davranışı ve aşınma sonrası hacim kayıpları ile aşınmış yüzeylerin SEM-EDS karakterizasyonu incelenmiştir. Aşınma testleri 10N yük, 200 mm/s hız (477,48 rpm), 8 mm aşınma iz çapı, 100 m (4000 tur) ve 250 m (10.000 tur) kayma mesafesi boyunca 6,3 mm çapında Al_2O_3 bilyaya karşı gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. TiC kaplamaların sürtünme katsayısı davranışı

TiC kaplamaların sürtünme katsayısı davranışı hakkında bilgi edinmek için aşınma deneyleri sırasında sürtünme katsayıları da ölçülmüştür ve elde edilen grafikler excel programı ile üst üste konumlandırılarak Şekil 6.9'da arasında gösterilmiştir.



Şekil 6.9. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplanmış numunelerin a)100 m b)250 m Al_2O_3 bilyaya karşı sürtünme katsayısı grafikleri.

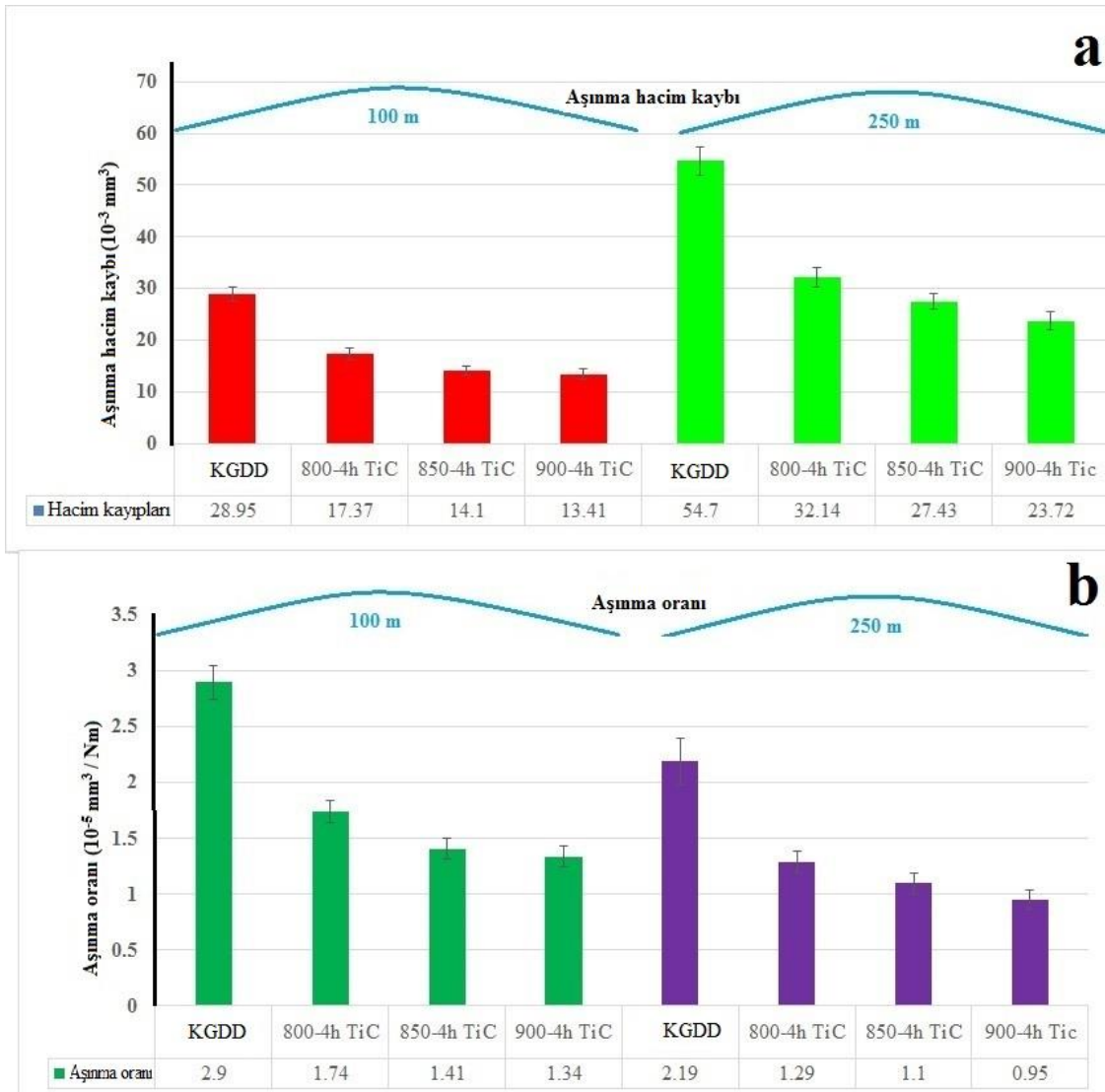
100 m kayma mesafesi sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde küresel grafitli dökme demir numunenin 0'dan başlayarak 75 sn kadar artan bir seyir izlediği buna müteakip 75-100 sn aralığında durağan bir seyir izlediği ve ardından düşüş seyrine girdiği görülmektedir. 100 sn'den sonra tekrar hızlı bir artış ile 200 s'yede 0,4 seviyelerine kadar çıkmış. Deney sonuna kadar zikzaklı bir seyir izlemiştir. Kayma mesafesinin 250 m'ye çıkarıldığı deney

koşullarında da benzer bir stabil olmayan bir sürtünme katsayısı seyri izlemiştir. İşlemsiz numunedeki zikzaklı seyir küresel grafit dökme demir içerisinde farklı sertlik değerlerine sahip bölgeler (grafit nodülleri, ferrit ve perlitik 3 farklı bölge) bulunmasına atfedilebilir. Çünkü küresel grafit kürelerinin, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklar ve düşük kayma mesafelerinde, temas yüzeylerini azaltacak şekilde sürtünme katsayısını azaltan katı bir yağlayıcı olarak görev yaptığı birçok çalışmada bildirilmiştir [85,173]. Ancak, 400 °C'de grafitin oksitlenerek uzaklaşması [14,15,33] ve aşınma işlemine bağlı olarak küresel grafit nodüllerinin delaminasyona uğraması nedeniyle katı yağlayıcılık etkisinin kaybolacağı belirtilmektedir [85,173]. Küresel grafit nodüllerinin 400°C'nin üzerinde oksitlenmesi ve delaminasyona uğraması bu alaşımlara küresel grafit yapılarını kazandıran yapılarındaki Mg etkisinden dolayısıdır. Avery ve diğerleri (2015) bu durumu 400 °C civarında tane sınırlarında magnezyum birikiminin bir sonucu olarak bozulmuş süneklikten kaynaklanmasına bağlamıştır [174]. Ayrıca yapıdaki ferrit ve perlitik fazların sahip olduğu farklı mekanik özellikler sürtünme katsayısı grafiklerinin dalgalı olmasını sağlamıştır.

TiC kaplı numunelerin 100 m'lik kayma mesafesinde ise yüzeydeki pürüzlülük değerlerine bağlı olarak aşınma testi başlangıcında hızlı bir artış sonrası düşüş ile sürtünme katsayısı değerlerinin 0.2 civarında stabil ve işlemsiz numuneye göre daha düşük bir sürtünme katsayısı seyri izledikleri görülmektedir. Kayma mesafesinin 250 m'ye olarak uygulandığı numunelerde ise işlemsiz küresel grafitli dökme demir numunesinden daha düşük bir değerde olmakla birlikte 100 m'ye göre biraz daha yüksek ve karmaşık sürtünme katsayısı seyri izlemişlerdir. Şöyle ki 800-4h numunesi oda sıcaklığından beri sürekli artan bir seyir izlemiş iken 850-4h ve 900-4h numunelerinin önce artan bir sürtünme katsayısı artışı ardından da bir düşüş trendi ile stabile yakın bir seyir izlemişlerdir. Aşınma testlerinin başlangıcında sürtünme katsayısındaki artış şekilde açıklanabilir. Başlangıçta kaplama tabakası yüzeydeki pürüzler, gevreklikler kaplama yüzeyinden hızlı bir şekilde koparılır. Yüksek sertliğe sahip olan bu atıkların bir kısmı merkezkaç kuvveti etkisi ile ortamdaki uzaklaşırken bir kısmı ise bilya ile altlık arasına sıkışarak sahip olduğu yüksek yüzey sertliklerinden dolayı kaplamalarda aşındırıcı bir etki yapar. Bu da sürtünme katsayısını artırır. Yüzeydeki pürüz, gevreklikler giderilince kaplama tabakasından kopan enkazlar azalır ve bir kısmı ise yüzeye sıvanması sonucu sürtünme katsayısı değerlerinde azalma sağlar. Nitekim 100 m'de aşınma oranlarının 250 m'ye göre daha daha yüksek olması bu iddai destekler niteliktedir.

6.4.2. TiC kaplamaların aşınma hacim kayıpları

TiC kaplamaların aşınma dirençlerine etkisinin incelenmesi amacıyla aşındırılan numunelerin yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin genişlikleri optik mikroskop aşınma iz derinlikleri ise 2D profilometre ile belirlenmiştir. Bölüm 2' de verilen formül baz alınarak belirlenen hacim kayıpları ve aşınma oranları Şekil 6.10'de verilmiştir.



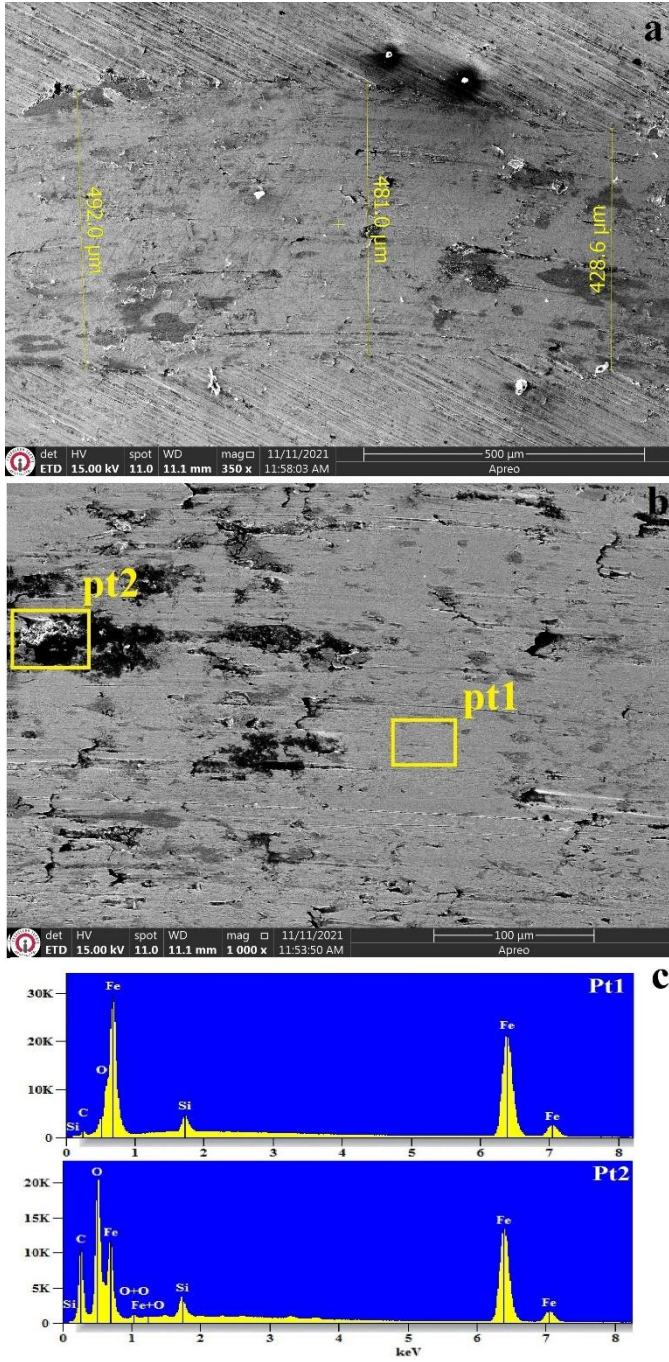
Şekil 6.10. İşlemsiz KGDD-80 ve TiC kaplanmış numunelerin Al₂O₃ bilyaya karşı a) hacim kayıpları b) aşınma oranları.

Şekil 6.10a'de görüldüğü üzere işlemsiz KGDD ve TiC kaplı KGDD numunelerin aşınma hacim kayıplarının artan kayma mesafesi ile arttığı görülmektedir. Ancak, aşınma oranları grafiğinde de görüldüğü üzere (Şekil 10b) kayma mesafesinin artışına bağlı olarak hem

işlemsiz KGDD numunesinin hem de TiC kaplı numunelerin aşınma oranları kayma mesafesinin artışı ile azalmıştır. Bu durum işlemsiz KGDD numunesinde kayma mesafesinin artışına bağlı olarak altlık malzemede deformasyon sertleşmesi meydana gelmesi sonucu altlık malzeme aşındırıcı bilyaya daha yüksek direnç göstererek aşınma oranlarında artış sağlamıştır. Artan kayma mesafesine bağlı olarak perlit fazının yüksek adhesif aşınma direnci sağlamanın yanı sıra ferrit fazının gösterdiği deformasyon nedeniyle meydana gelen sertleşmeye bağlı olarak aşınma hacim kayıplarının artan kayma mesafesine göre azaldığını bildirilmiştir [173]. Çalışmamızda da benzer durum söz konusudur. 100 m'lik aşınma testinde İşlemsiz KGDD numunesin aşınma oranı $2,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ iken 250 m'lik aşınma testi sonrası ise bu değer $2,19 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak ölçülmüştür. Ancak, daha yüksek kayma mesafelerinde ise deformasyon sertleşmesine uğrayan ferrit fazının aşırı pekleşme göstermesi durumunda ise delaminasyon mekanizmasına uğraması sonucu aşınma oranlarında artış olabilir olsa da ilk başlangıçtaki aşınma oranlarında daha düşük olacağını bildirilmiştir [85,173]. TiC kaplı numunelerde meydana gelen aşınma oranlarındaki azalma ise şu şekilde açıklanabilir. Uygulanan TRD yöntemleri difüzyonel esaslı yöntemler olduğundan yüzey pürüzlülükleri, oksit kalıntıları, aşırı gevreklik gibi kaplamanın iç kısımlarına göre daha dezavantajlı bir kısım bulunabilir. Bu dezavantajlı kısımlar aşınma işleminin ilk etabında daha fazla aşınma hacim kayıplarına neden olabilir. Bu kısımların giderilmesi ile esas kaplama bölgesine ulaşıldığında ise yüksek sertliğe sahip kaplama tabakasının aşındırıcı bilyaya karşı response daha iyi olacaktır. Nitekim 100m lik aşınma teslerinde aşınma hacim oranları TiC kaplı numuneleri için $1,74-1,34 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ aralığında iken 250m'lik aşınma testlerindeki aşınma hacim oranları ise $1,29-0,95 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla, aşınma oranları kayma mesafesi arttıkça hem işlemsiz KGDD hem de TiC kaplı numunelerin aşınma oranlarında azalma meydana gelmiştir.

6.4.3. TiC kaplamaların aşınma izlerinin SEM ve EDS analizleri

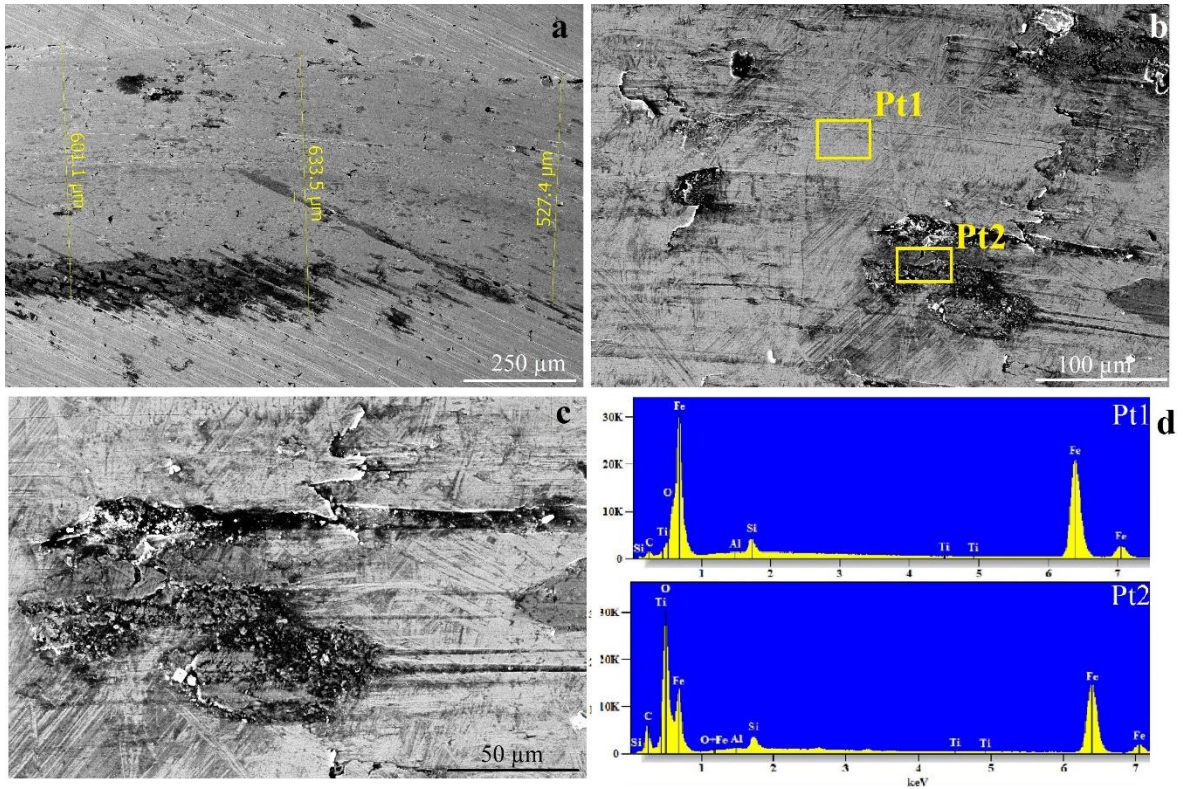
Farklı kayma mesafelerine göre işlemsiz ve Titanyumlanmış KGDD alaşımına uygulanan aşınma deneyleri sonrasında numunelerin yüzeylerinde oluşan aşınma izleri SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilerek aşınma mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.11-6.18'de verilerek yorumlanmıştır.



Şekil 6.11. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü ve EDS analizi

Çizelge 6.3. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.

Atom%	C-K	O-K	Si-K	Fe-K
Pt1	4,51±0,26	3,11±0,15	4,81±0,07	87,57±0,31
Pt2	34,16±0,30	29,88±0,34	1,96±0,04	33,99±0,15



Şekil 6.12. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü.

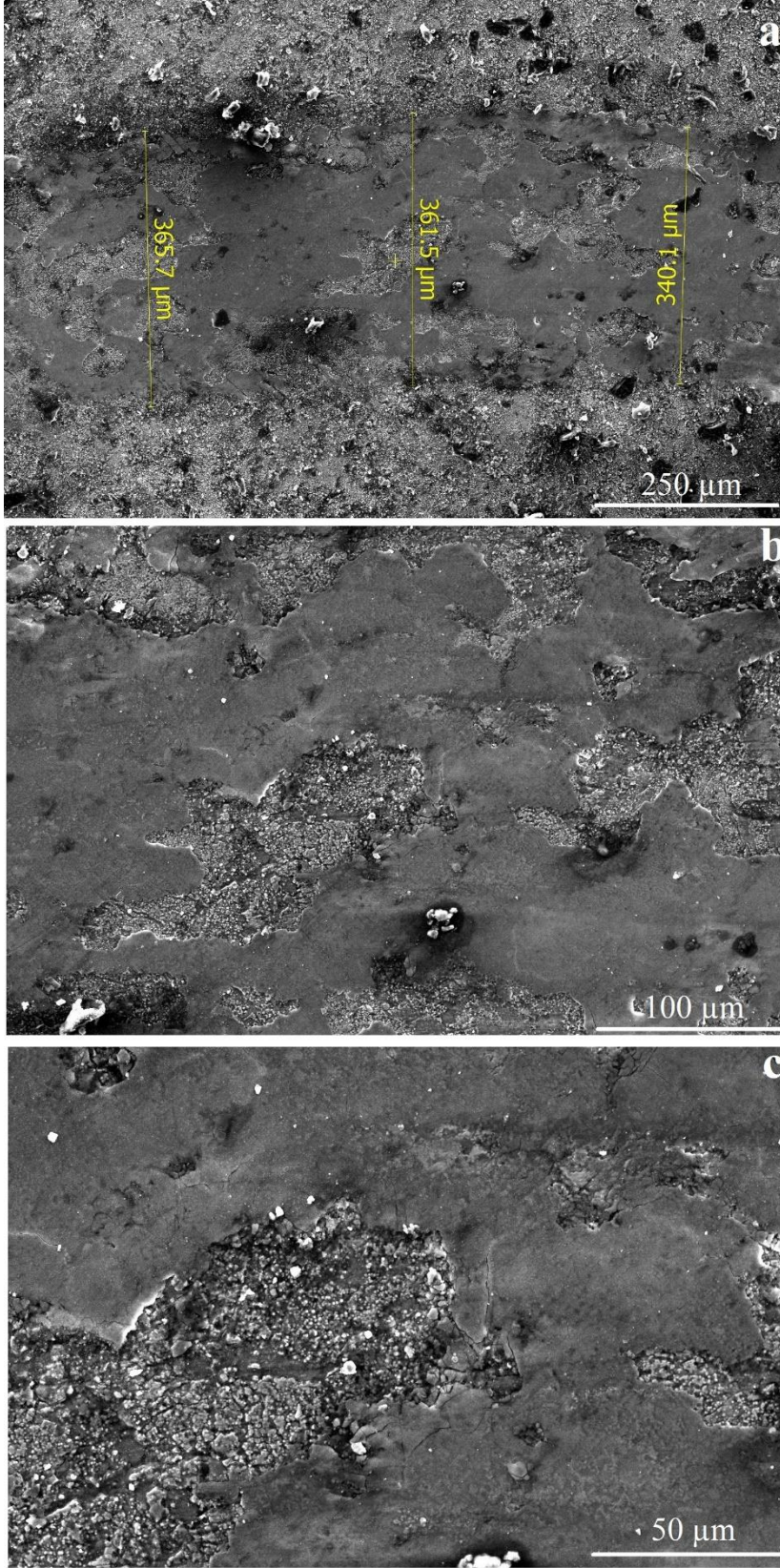
Çizelge 6.4. İşlemsiz KGDD-80 numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.

Atom %	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Ti-K	Fe-K
Pt1	5,84±0,26	0,00±0,00	0,29±0,04	4,59±0,08	0,07±0,03	89,21±0,32
Pt2	20,72±0,30	37,74±0,40	0,33±0,02	2,38±0,05	0,01±0,02	38,82±0,17

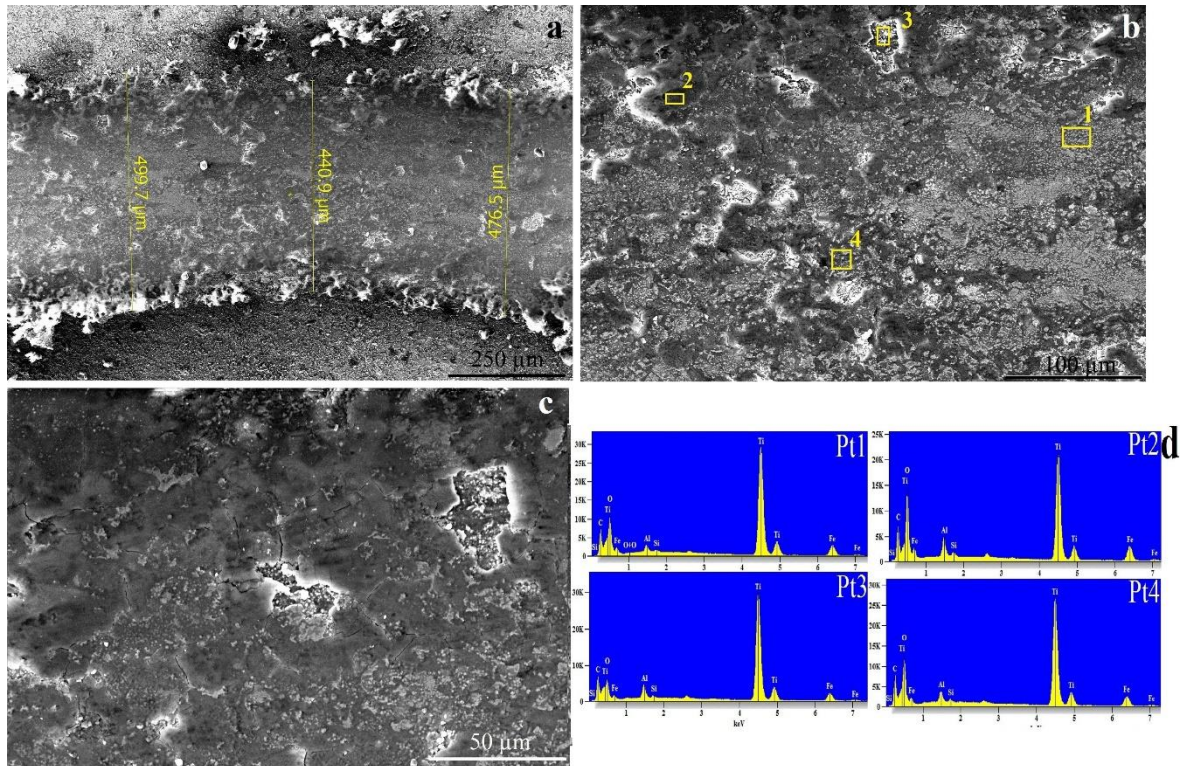
Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'deki dökülmüş haldeki işlemsiz KGDD malzemenin aşınma yüzeyi SEM görüntüsü incelendiğinde, 100m lik aşınma testi kayma mesafesinde oluşan aşınma izi genişliği 467 μm civarında iken 250 m'lik kayma mesafesinde ise bu değer 587 μm civarındadır. 1000X-2500X SEM resimleri incelendiğinde yüzeydeki hasar mekanizmalarının daha çok küresel grafit nodülleri ve bu nodüllerin hemen bitişiğindeki bölgelerden meydana geldikleri görülmüştür. Bu durum küresel grafit nodüllerinin ve onu halka şeklinde çevreleyen ferrit matris yapısının (dana gözü yapısının) genel mikroyapıdaki perlitik yapıdan daha düşük sertlikte olmaları sebebiyledir. Nitekim ferrit fazının içerisinde bulunan grafit fazının kararsızlığı ve yüzeye doğru çatlak oluşturması sonucunda küresel grafit nodülü bölgelerinde delaminasyonun meydana gelirken daha düşük sertlikteki ferrit

fazının ise abrasive aşınma çizikleri şeklinde aşındığı açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, küresel grafit nodülü bölgelerinden alınan EDS analizlerinden de görüldüğü üzere (Şekil 6.11 ve Çizelge 6.3, Pt2 ve Şekil 12 Çizelge 6.4, Pt2) yüksek oranda O tespit edilmiş olması oksidas tipi aşınmanın meydana geldiğini göstermektedir. Literatürde KGDD'ler üzerinde gerçekleştirilen aşınma çalışmalarının bir çoğunda grafit matriks arayüzeyinde gerilim yığılmasının gözlenen delaminasyonun oluşumunun ana sebebi olduğu ifade edilmektedir [34,85,173].





Şekil 6.13. 800-4h (800°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) numunenin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a) 400X b)1000X c)2000X



Şekil 6.14. 800-4h (800°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü.

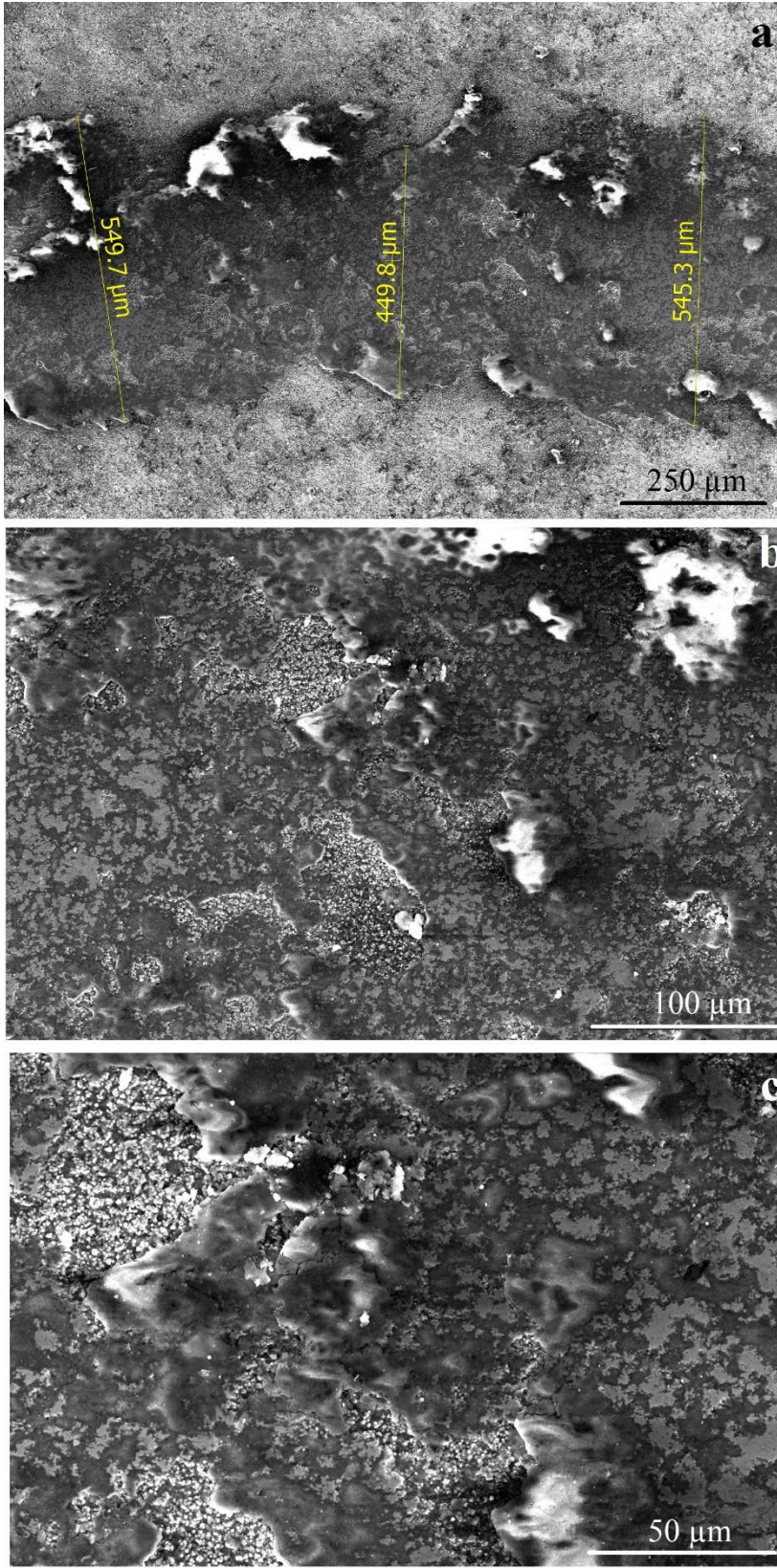
Çizelge 6.5. 800-4h (800°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.

Atom%	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Ti-K	Fe-K
Pt1	15,71±0,16	42,85±0,52	1,12±0,02	0,32±0,01	33,25±0,13	6,75±0,08
Pt2	15,75±0,16	50,64±0,45	2,25±0,02	0,51±0,03	23,86±0,10	7,00±0,07
Pt3	15,56±0,19	42,31±1,33	2,35±0,04	0,38±0,03	33,91±0,13	5,48±0,07
Pt4	15,81±0,15	47,44±0,44	1,65±0,03	0,33±0,01	29,07±0,12	5,71±0,07

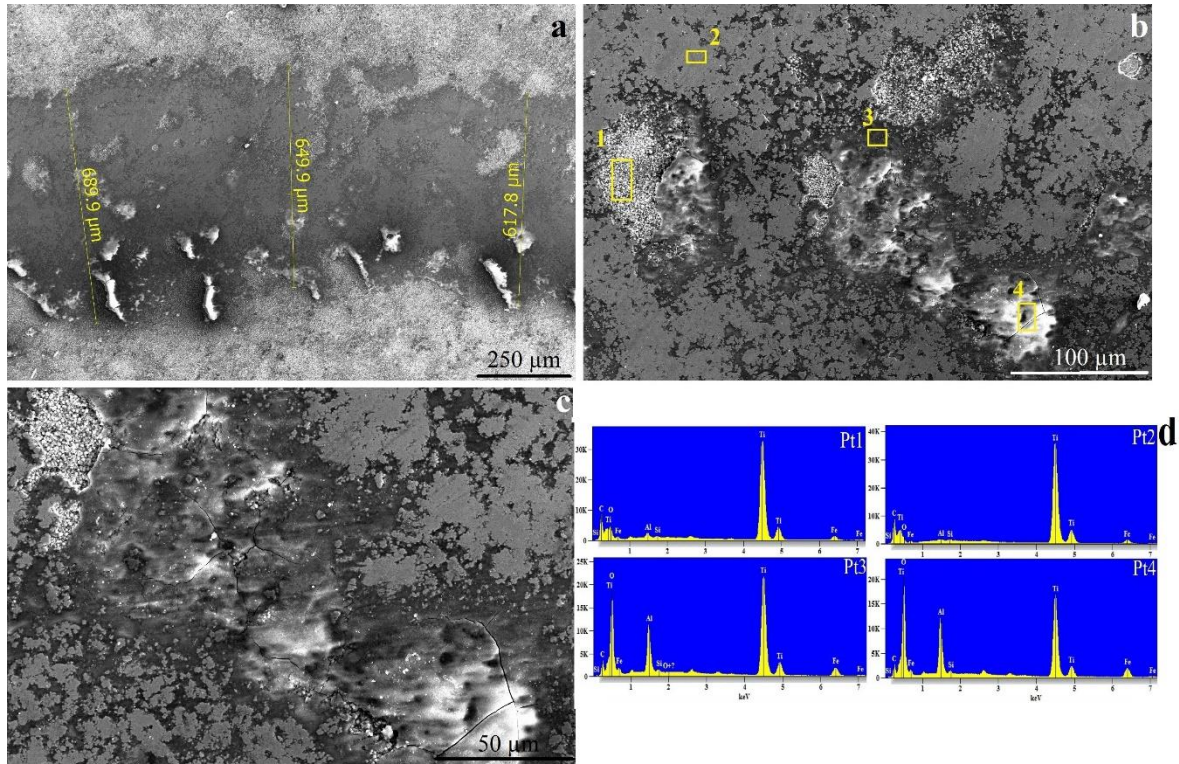
850 °C’de TiC kaplı numunelerin aşınma izleri incelendiğinde ise 100 m’lik mesafede 355 μm 250 m’lik mesafede ise 471 μm genişlikleri olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, her iki kayma mesafesinde benzer aşınma izleri ve kalıntıları gözlemlenmiştir. Numunelerin aşınma izleri incelendiğinde ise pürüzlü bir yapıya sahip TiC kaplamalardan daha düz bir yapıda, ancak bazı bölgelerinde mikro çatlak, kırılma ve kopmaların olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum, aşınma işlemi sırasında yüzeyden kopan TiC kaplamaların altlık ile bilya arasındaki baskıdan dolayı yüzeye sıvanarak yapıştığını göstermektedir. Aşınma işlemi sırasında sıvanmış bu yapıların bazı bölgelerden kalktığı gözlemlenmiştir. Nitekim

bu sıvanma sonucunda TiC kaplı numuneler daha düşük sürtünme katsayısı seyri izlemişlerdir. 250 m'lik aşınmış numunenin yüzeyinden alınan 4 farklı EDS noktasında da (Şekil 6.14 ve Çizelge 6.5) mikroyapı kısmında verilen SEM resimlerinde (Şekil 6.1- Şekil 6.3) olduğu gibi %30 civarında Ti oranının tespit edilmiş olması TiC kaplamaların hem sıvanmış bölgelerde hem de sıvamının kırılmış olduğu bölgelerde varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. EDS analizlerinde dikkat çeken diğer bir husus ise yüksek oranda Ti ve O₂ elementlerinin varlığıdır. Bu durum aşınma mekanizmasının oksidatif destekli adhesiv aşınma mekanizması şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir.





Şekil 6.15. 850-4h (850°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a)300X b)1000X c)2500X



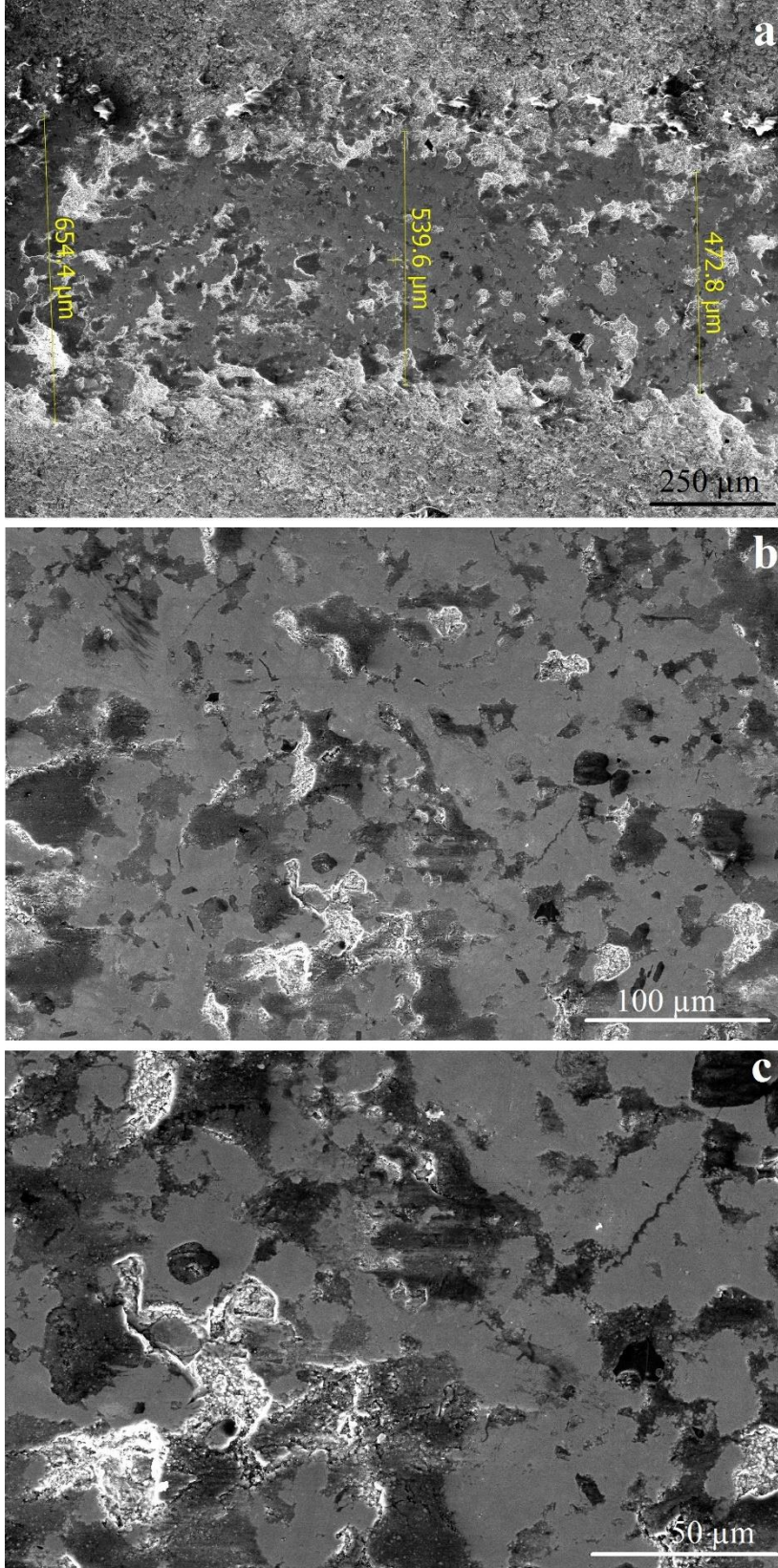
Şekil 6.16. 850-4h (850°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü.

Çizelge 6.6. 850-4h (850°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.

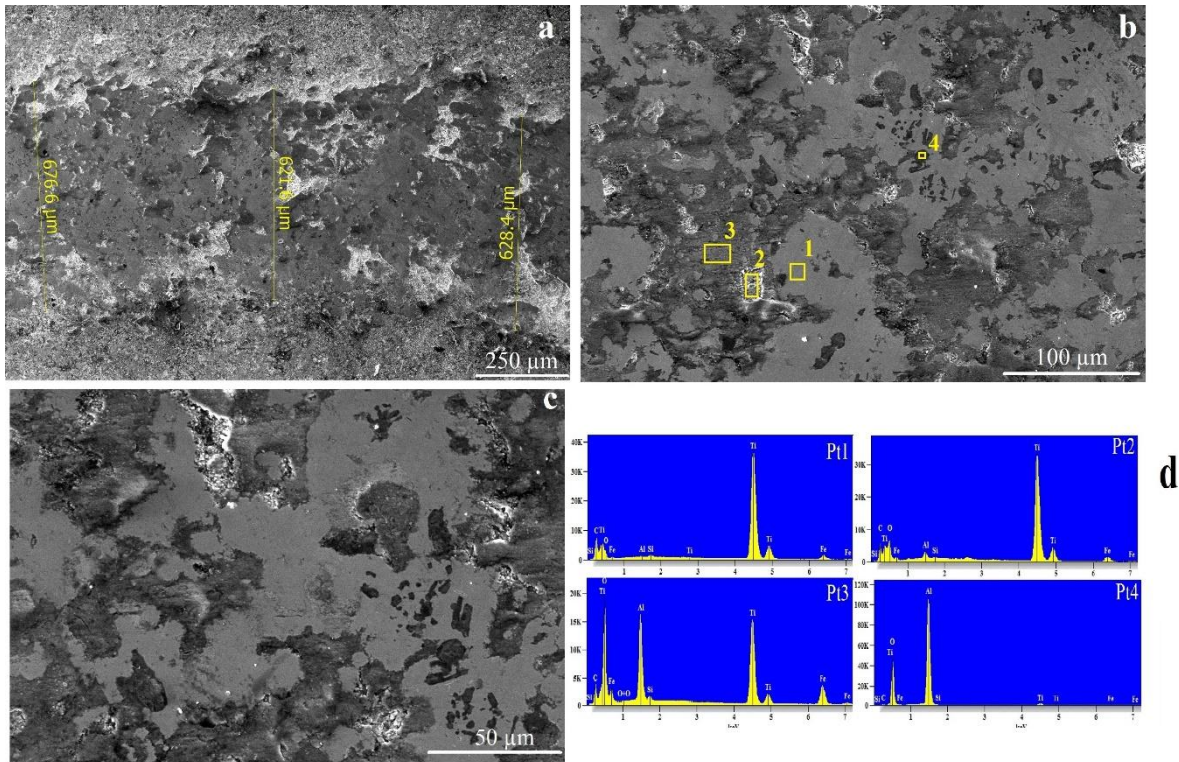
Atom%	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Ti-K	Fe-K
Pt1	23,59±0,23	24,72±0,87	1,14±0,05	0,29±0,05	46,18±0,18	4,07±0,09
Pt2	23,97±0,27	18,75±2,79	0,33±0,03	0,19±0,02	52,65±0,20	4,10±0,09
Pt3	6,78±0,13	60,72±0,46	5,51±0,04	0,15±0,01	22,82±0,10	4,01±0,06
Pt4	5,23±0,12	63,85±0,42	6,67±0,04	0,26±0,03	19,42±0,09	4,57±0,06

850-4h numunesinin aşınmış yüzey SEM resmi incelendiğinde ise 800-4h numunesindeki aşınma davranışına benzer bir aşınma davranışı sergilemekle birlikte sıvanmış yüzeydeki kırılma bölgelerinin ise daha küçük oldukları gözlemlenmiştir. Kayma mesafesinin 250 olarak uygulandığı (Şekil 16b ve Çizelge 6.6) numunede ise tekrarlı yüklemeye bağlı olarak tabakalardaki mikroçatlakların varlığı net bir şekilde görülmektedir. Tekrarlı yüklere bağlı olarak meydana gelen mikro çatlakların ilerlemesi durumunda yorulma tipi aşınma hasarları meydana gelir. Ancak, numunelerde hasarın büyük oranda mikro çatlak şeklinde kaldığı anlaşılmaktadır. Bu bölgelerdeki yüksek O₂ oranı aynı şekilde aşınma mekanizmasının oksidasyon olayı tarafından desteklendiğini göstermektedir. Pt3 ve Pt4

bölgelerinden alınan EDS analizlerinde Al tespit edilmiş olması bu numunenin sahip olduğu yüksek sertlikten dolayı aşındırıcı bilyayı (Al_2O_3)'da bir miktar aşındırdığını göstermektedir. Alınan EDS analizleri sonucunda yapıda TiC tabakasının varlığını sürdürdüğü ve Ti ortamdaki O_2 reaksiyonu sonucu yağlayıcı bir tabaka oluşturduğu anlamına gelmektedir. Şekil 6.15'teki 100 m'lik aşınma testine tabi tutulan numunelerin yüzeylerinin Şekil 6.16'daki 250 m'lik aşınma testine tabi tutulan numunelere göre daha fazla hasara uğramış gibi görülmektedir. Bu durum, yüzeye yakın kaplama tabakasında yüzey pürüzlülüğü, porozite vb. nispeten kaplama tabakasının en zayıf kısımlarının kırılabilirlik nedeniyle başlangıçta bu tabakanın aşınıp daha sonra geride bulunan kusursuz TiC daha yüksek aşınma direnci sergilemesi sebebiyledir.



Şekil 6.17. 900-4h (900°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü a)250X b)1000X c)2000X



Şekil 6.18. 900-4h (900°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 100 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzey görünümü.

Çizelge 6.7. 900-4h (900°C’de 4 saat süre ile TiC kaplama uygulanmış) KGDD numunesinin 250 m kayma mesafesi sonrası aşınmış yüzeyi üzerinde belirlenen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimi.

Atom%	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>Fe-K</i>
Pt1	21,04±0,26	21,97±2,56	0,09±0,02	0,30±0,02	52,40±0,20	4,20±0,08
Pt2	16,86±0,15	28,50±0,78	1,69±0,05	0,33±0,02	48,15±0,19	4,47±0,09
Pt3	9,42±0,17	56,03±0,44	9,12±0,05	0,23±0,02	17,20±0,08	8,01±0,08
Pt4	3,92±0,07	57,77±0,28	36,49±0,13	0,00±0,00	1,26±0,02	0,55±0,03

900-4h numunesinin Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de aşınmış yüzey SEM resmi incelendiğinde ise 800-4h ve 850-4h numunesinden daha farklı bir görünüme sahip olduğu görülmektedir. Aşınmış yüzey SEM resimlerinde gri, siyah ve parlak üç farklı renk konsantrasyonuna sahip bölge görülmektedir. Alınan EDS analizlerinde gri bölgelerin Çizelge 6.7’de görüldüğü üzere (Pt1) %52 oranında Ti, %21 oranında C ve %21 oranında O₂ içerdiği dolayısıyla TiC kaplama tabakaları olduğunu göstermektedir. Siyah bölgelerin (Pt3 ve pt4) EDS analizinde ise yüksek oranda %56 civarında O₂, düşük oranda Ti (1.16-17.20) ve yüksek oranda Al’dan (%9-36) oluştuğu görülmüştür. Parlak bölgenin ise (Pt 2) %48 Ti, %28,5 O₂ ve %16,86

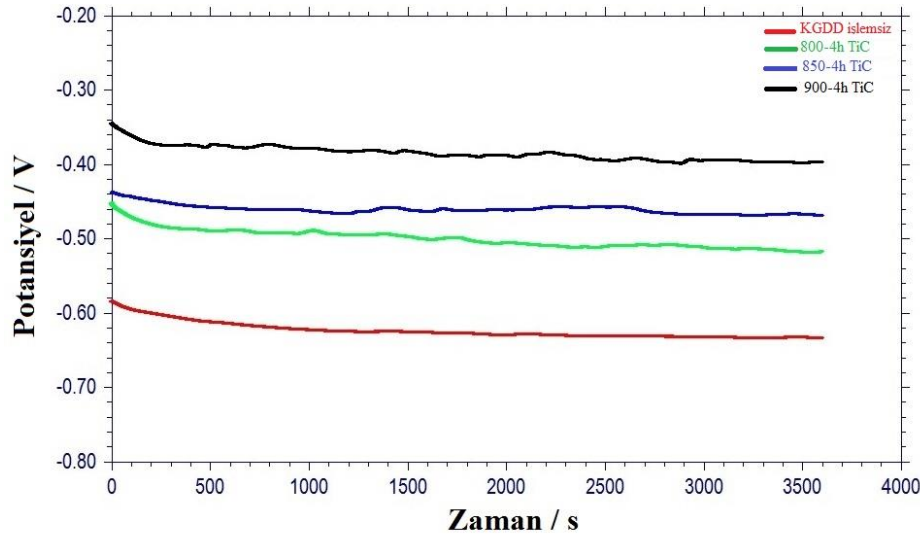
C'dan oluştuğu dolayısıyla bu bölgeninde kırılmış TiC tabakası olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla aşınma mekanizması olarak bu bölgenin de diğer 800-4h ve 850-4h numunelerinde olduğu gibi oksidatif destekli adhesiv aşınmaya maruz kaldığı tespit edilmiştir.

6.5. TiC Kaplamaların Elektrokimyasal Korozyon Davranışı

İşlemsiz KGDD ve farklı sıcaklıklarda TiC kaplı numunelerin korozyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla elektrokimyasal korozyon testlerinde numunelerin anodik ve katodik tepkimelerin denge potansiyeli olan açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri ve yarı logaritmik akım yoğunluğu ile potansiyel grafiği eğrileri (Tafel ekstrapolasyon) ölçümleri yapılmıştır. Tafel grafiklerinin yardımıyla da korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon kayıpları (gr/saat) belirlenmiştir (Şekil 6.19).

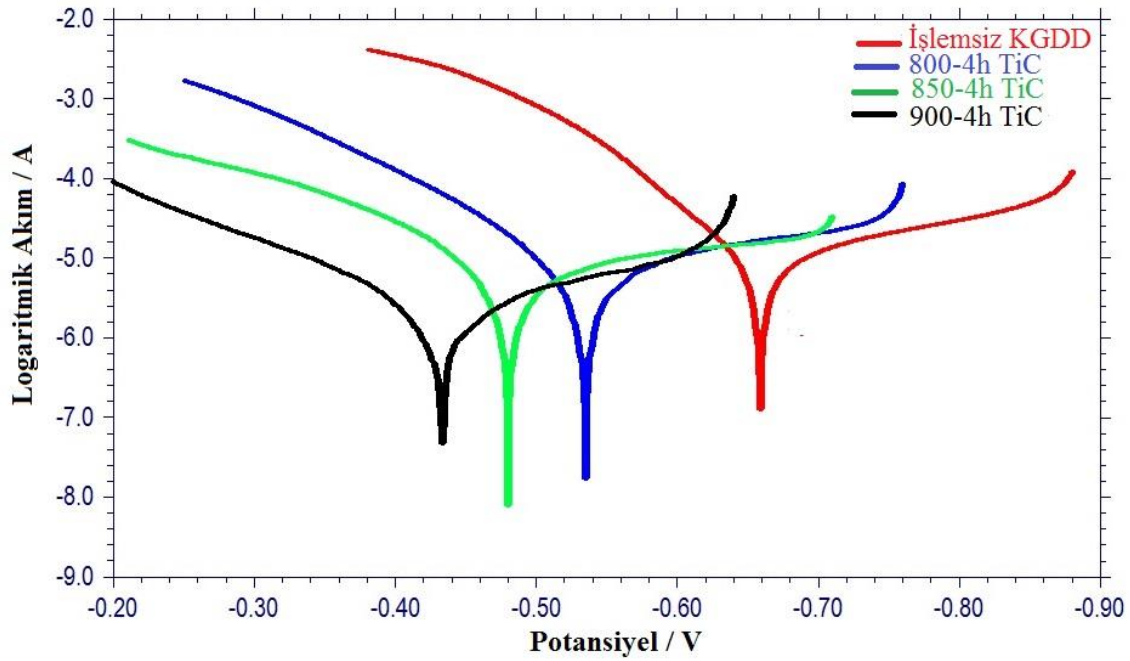
6.5.1. TiC kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışı

OCP ölçümleri, malzemenin korozyon direncini doğrudan vermeyen ancak malzemenin korozyona duyarlılığı hakkında bilgi veren termodinamik bir parametredir. Çözeltinin korozif özellik taşıması durumunda OCP grafiğinde negatif tarafa doğru bir seyir izler ve bu durum numunenin korozyon potansiyeli olarak kabul edebiliriz [10]. Yani OCP açısından numunenin daha pozitif tarafta olması numunenin korozyona daha dayanıklı olduğu anlamına gelir [175].



Şekil 6.19. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı numunelerin ağı. %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki OCP grafikleri

Şekil 6.19. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı numunelerin ağı. %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki OCP eğrileri incelendiğinde TiC kaplama numunelerinin (-0,433 ile 0,535 V) işlenmemiş KGDD (-0,659 V) numunesine göre daha pozitif tarafta konumlandıkları görülmektedir. TiC kaplı numunelerin OCP grafikleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise, titanyumlama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak OCP diyagramlarının pozitif yöne kaydığı ve dolayısıyla korozyon potansiyellerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, Şekil 6.2-Şekil 6.4 SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, yüzeyde daha sürekli kaplama katmanlarının oluşumu ve artan kaplama kalınlığının bir sonucudur. (Şekil 6.1 – Şekil 6.3). Böylece aşındırıcı sıvının alt tabakaya ulaşması engellenir. Dolayısıyla, tüm kaplama parametreleri işlemsiz numuneye göre korozyon potansiyelini azaltmıştır. Ayrıca, artan kaplama sıcaklığı da korozyon potansiyelini azaltmıştır.



Şekil 6.20. İşlemsiz KGDD ve TiC kaplı numunelerin ağ. %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri

Şekil 6.20'deki Tafel ekstrapolasyon eğrileri, TiC kaplamalarının potansiyel olarak daha pozitif tarafta ve logaritmik akımların daha negatif tarafta bulunduğunu göstermektedir. İşlemsiz KGDD ile karşılaştırıldığında, TiC karbür kaplamaların korozyon direncinde belirgin bir gelişme sağladığı kaydedilmiştir. Çünkü TiC kaplamalar daha büyük bir pasif bölge ve daha pozitif potansiyeller için yer değiştirmiş korozyon potansiyelleri sunarlar [176]. Aynı zamanda pozitif bölgeye doğru kaydıkça logaritmik eğrilerin y eksenini boyunca daha negatif bölgelere doğru indiği yani 900-4h örneğinin hem daha pozitif bir potansiyel değerine ulaştığı hem de daha düşük bir korozyon akımı, onu en yüksek korozyon direncine sahip numune olms adayı yapar. Bu iki değer sonucunda 900-4 saatlik numunenin korozyon hızlarının da en düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, daha önce OCP ölçümlerinde elde ettiğimiz korozyon eğilimi sonuçları ile tutarlıdır. Ayrıca, OCP ve Tafel grafiklerinden TiC karbür kaplama eğrilerinde hiçbir pasivasyon bölgesi gözlemlenmemiştir. Nitekim korozyon kayıpları hesaplamalarında görüldüğü üzere (Çizelge 6.8) TiC kaplamalar, işlemsiz KGDD numunesine göre daha yüksek korozyon direnci göstermişlerdir.

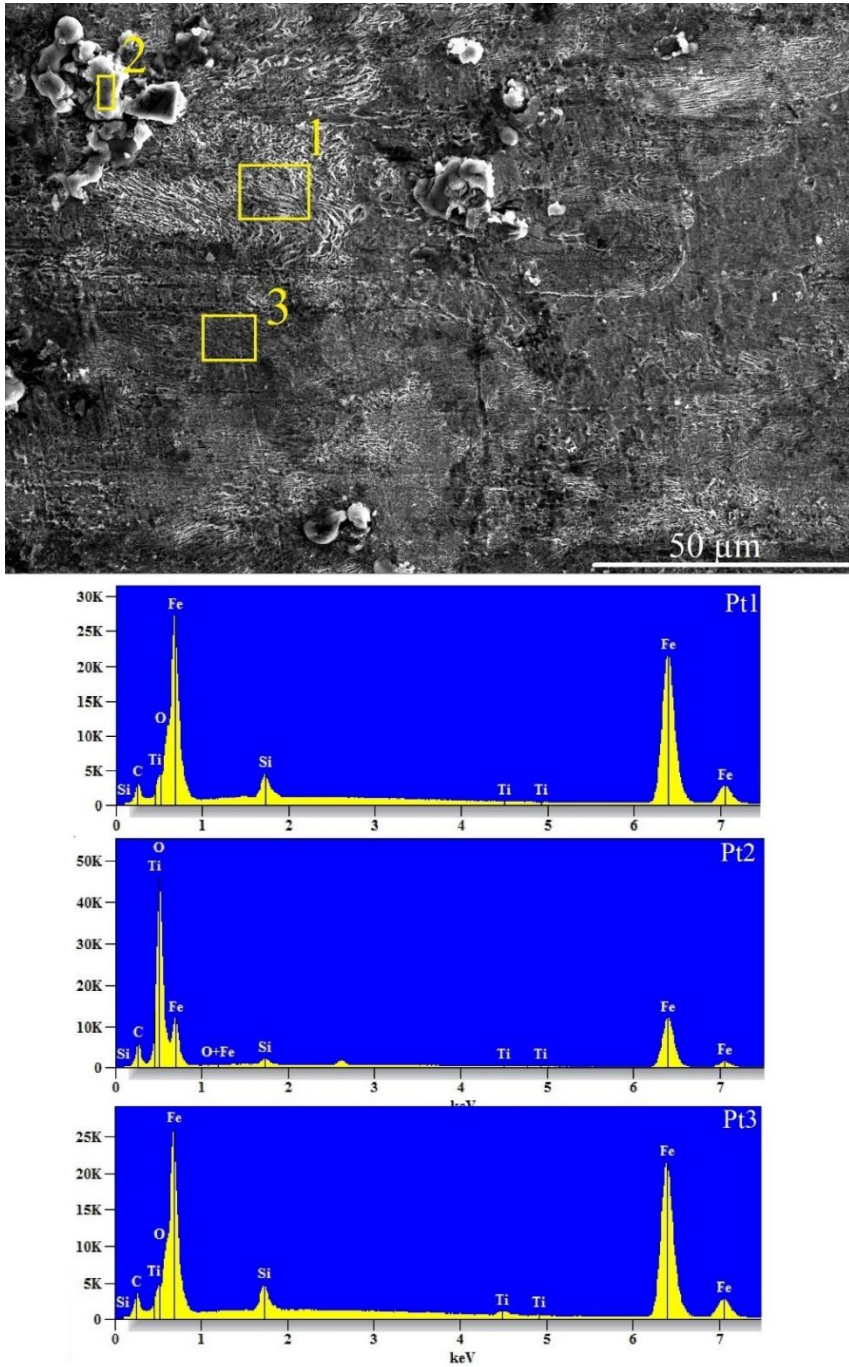
Çizelge 6.8. Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon verileri.

Numune	Solution	E_{corr} (V)	I_{corr} (μAcm^{-2})	Korozyon oranı (gr/h)
800-4h	3.5% NaCl	-0,535	$6,131 \times 10^{-6}$	$6,405 \times 10^{-6}$
850-4h		-0,480	$7,413 \times 10^{-6}$	$7,740 \times 10^{-6}$
900-4h		-0,433	$3,224 \times 10^{-6}$	$3,368 \times 10^{-6}$
KGDD-80		-0,659	$11,58 \times 10^{-6}$	$12,10 \times 10^{-6}$

Çizelge 6.8 incelendiğinde, TiC kaplamanın KGDD-80 alaşımının korozyon direncini iyileştirdiği teyit etmektedir, işlemsiz KGDD-80 numunesindeki korozyon oranları $12,10 \times 10^{-6}$ iken, TiC kaplı numunelerdeki korozyon oranları $3,368 \times 10^{-6}$ ila $7,74 \times 10^{-6}$ arasındadır. TiC kaplamaların korozyon direnci kendi aralarında karşılaştırıldığında ise 800-4h ve 850-4h saatlik numunelerin yakın I_{corr} değerleri gösterdiği, 900-4h numunelerin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yüzeydeki süreklilik, O_2 içeriği, kaplama tabakası kalınlığı, gözeneklilik ve mikro çatlaklar gibi belirli kaplama özelliklerinin farklı olmasıdır. Kaplamanın korozyon direnci, kaplamadaki gözeneklerin ve mikro çatlakların oranına bağlı olduğundan, korozyon test verilerinde farklılıklar kaçınılmazdır [177-179]. Çünkü aşındırıcı sıvının altlık içine nüfuz etmesi ve altlık ile kaplama tabakası arasındaki korozyon ürünlerinin etkileşimi, yüzeydeki çatlak ve gözenekler gibi kusurlar vasıtasıyla meydana gelmektedir [180]. En iyi korozyon direnci 900-4h KGDD numunesinde elde edilmiş olup, işlemsiz KGDD numuneye göre numuneye göre 3,59 kat daha iyi korozyon direnci elde edilmiştir. Sonuçlar, TiC kaplamanın korozyona karşı bir bariyer görevi gördüğünü ve TiC kaplamanın kalınlığının artırılmasının korozyon direncini daha da iyileştirdiğini göstermektedir. Birçok termokimyasal kaplama çalışmasında, artan kalınlık nedeniyle kaplamalarda mikro çatlaklar oluşmadıkça daha kalın kaplamaların daha iyi bariyer görevi ile koruma sağladığı belirtilmiştir [10,170,178,180]. Korozyon direncindeki iyileşmenin bir diğer sebebi ise yapıdaki küresel grafit nodüllerinin TiC karbürlere dönüştürülmesiyle galvanik korozyon oluşumu engellendiği için korozyon direnci iyileşmiş olduğu daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [10].

6.5.2. Korozyon testi sonrası numunelerin SEM ve EDS analizleri

%3,5 NaCl çözeltilerinde elektro kimyasak korozyon testine tabi tutulan numunelerin korozyona uğrayan bölgelerinden alınan SEM ve EDS resimleri Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de gösterilmiştir.

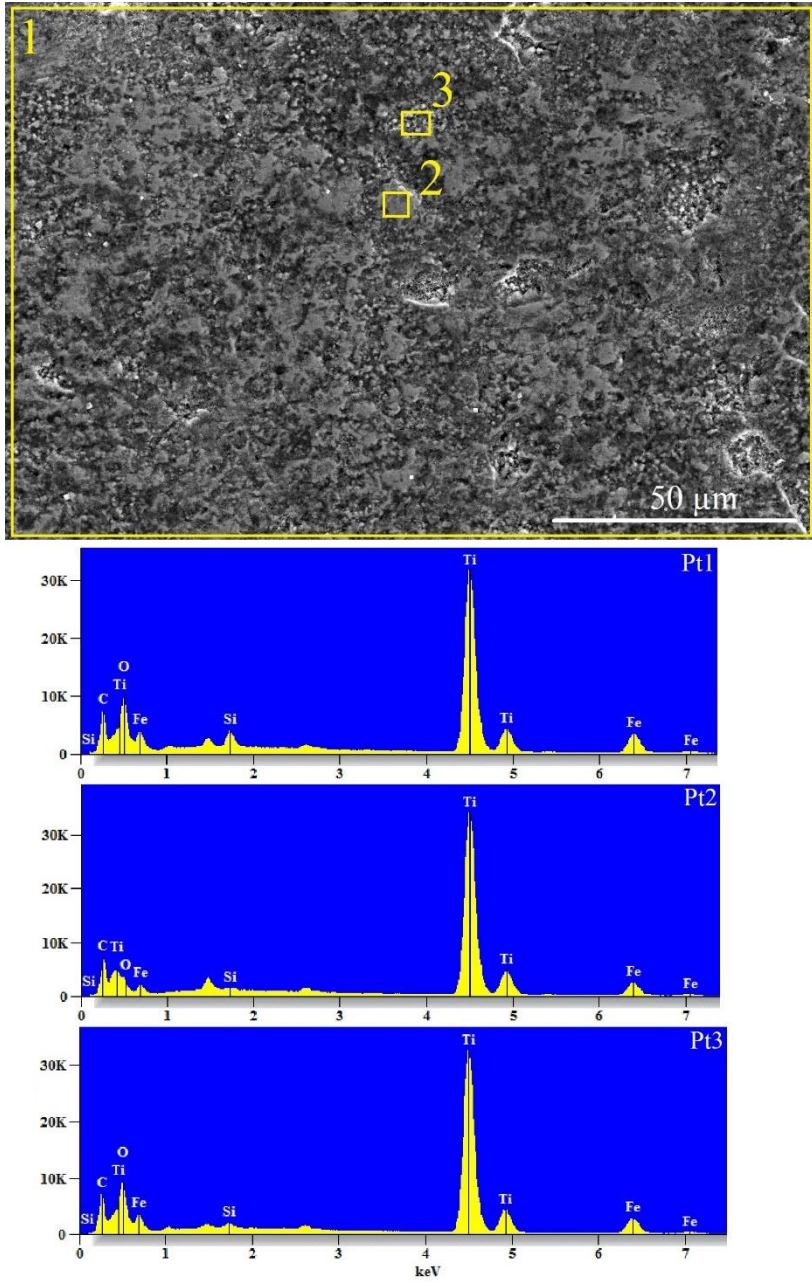


Şekil 6.21. %3,5 NaCl çözeltisi içinde işlemsiz KGDD-80 numunesinin elektrokimyasal korozyon test alanının SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.

Çizelge 6.9. Elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD-80 numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri.

Atom %	C	O	Si	Ti	Fe
Pt1	16,31 ±0,33	0,00±0,00	4,15±0,07	0,00±0,00	79,54±0,29
Pt2	17,17±0,26	55,15±0,38	0,74±0,03	0,05±0,01	26,89±0,12
Pt3	19,97±0,28	5,48±0,25	3,99±0,05	0,59±0,04	69,97±0,24

İşlemsiz KGDD numunesinin aşınmış yüzeyinin, %3,5 NaCl' çözeltisinde test edilen numunelerde geniş yüzey hasarı belirtileri gösterdiği, çukurlaşma ve korozyon kalıntılarının belirgin olduğu görülmektedir (Şekil 6.21). Yapıda önceden var olan küresel grafit nodülleri, galvanik korozyon için başlangıç noktaları olarak hizmet etmiş olabilir [10]. Çünkü demir matris (ferrit ve perlit) ile küresel grafit nodülleri arasındaki kimyasal fark, yapıda galvanik korozyonu tetikler [10,181,182]. İşlemsiz KGDD üzerinde alınan Pt1, Pt2, Pt3 aşınmış yüzeylerinin EDS analizleri yapıda Fe, O, C ve Si'nin varlığını göstermiştir. Bu bölgelerde görüldüğü gibi, korozyonun küresel grafit nodüllerinden (Pt2) başladığı açıkça görülmektedir. Nitekim Tablo 6.9'da görüldüğü üzere bu bölgede (Pt2) %55 O₂ ve %17 C oranları belirlenmiş ve Fe oranı %25 civarında olmuştur. Diğer bölgelerdeki (Pt1 ve Pt3) O'nin varlığının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yapıda görülen 3 farklı bölge küresel grafit yapısındaki grafit, ferrit ve perlit mikroyapıları dolayısıyla galvanik korozyon oluşumu potansiyelinin seçici korozyon şeklinde uğradığı ve en fazla grafitin etkilendiğini göstermektedir.



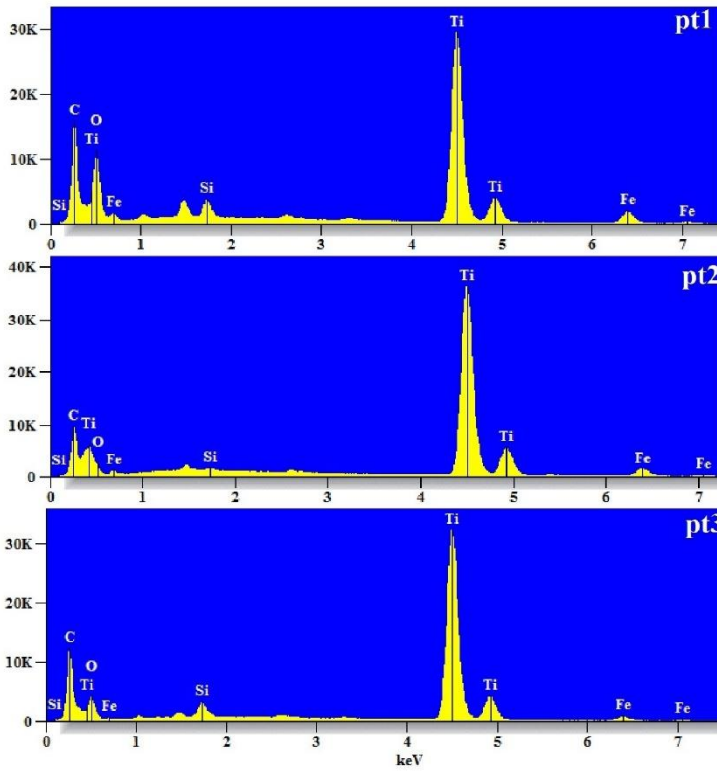
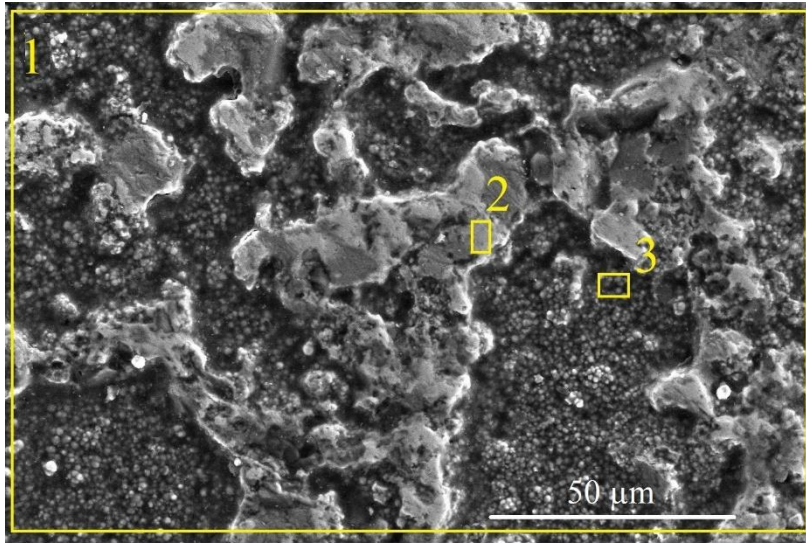
Şekil 6.22. 800°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.

Çizelge 6.10. 800°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri.

Atom %	C	O	Si	Ti	Fe
Pt1	17,30 ±0,17	41,09±0,50	1,44±0,03	32,66±0,13	7,51±0,08
Pt2	18,11±0,24	35,98±0,32	0,42±0,01	39,63±0,15	5,86±0,08
Pt3	17,17±0,17	43,00±0,38	0,33±0,03	33,52±0,13	5,99±0,08

Şekil 6.22 incelendiğinde 800-4h numunesinin korozyona uğrayan yüzeyinden alınan SEM görüntüleri, işlemsiz KGDD numunesine göre daha az hasarlı bir yüzey görünümüne ve homojen bir görünüme sahip olduğu görülmektedir. 800-4h numunesinin bazı kısımlarında kaplama tabakasında lokal kırıkların varlığı gözlemlenmiştir. Bu bölgelerde çukurcuk (pitting) tipi korozyon mekanizmalarının meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.22). Çukurcuk bölgesinden (Pt3) alınan EDS analizleri ile herhangi bir hasarın gözlemlenmediği bölgeden alınan (Pt2) bölgesinde Ti oranlarının (yaklaşık %30) birbirine yakın olması çukurcuk oluşumlarının gözlemlendiği bölgelerde de TiC kaplamaların varlığını sürdürdüğü görülmektedir (Çizelge 6.10). Bu durum TiC kaplama tabakası içinde oyuk oluşumlarının olduğunu ve aşındırıcı sıvının henüz alt tabakaya ulaşmadığını gösterir.



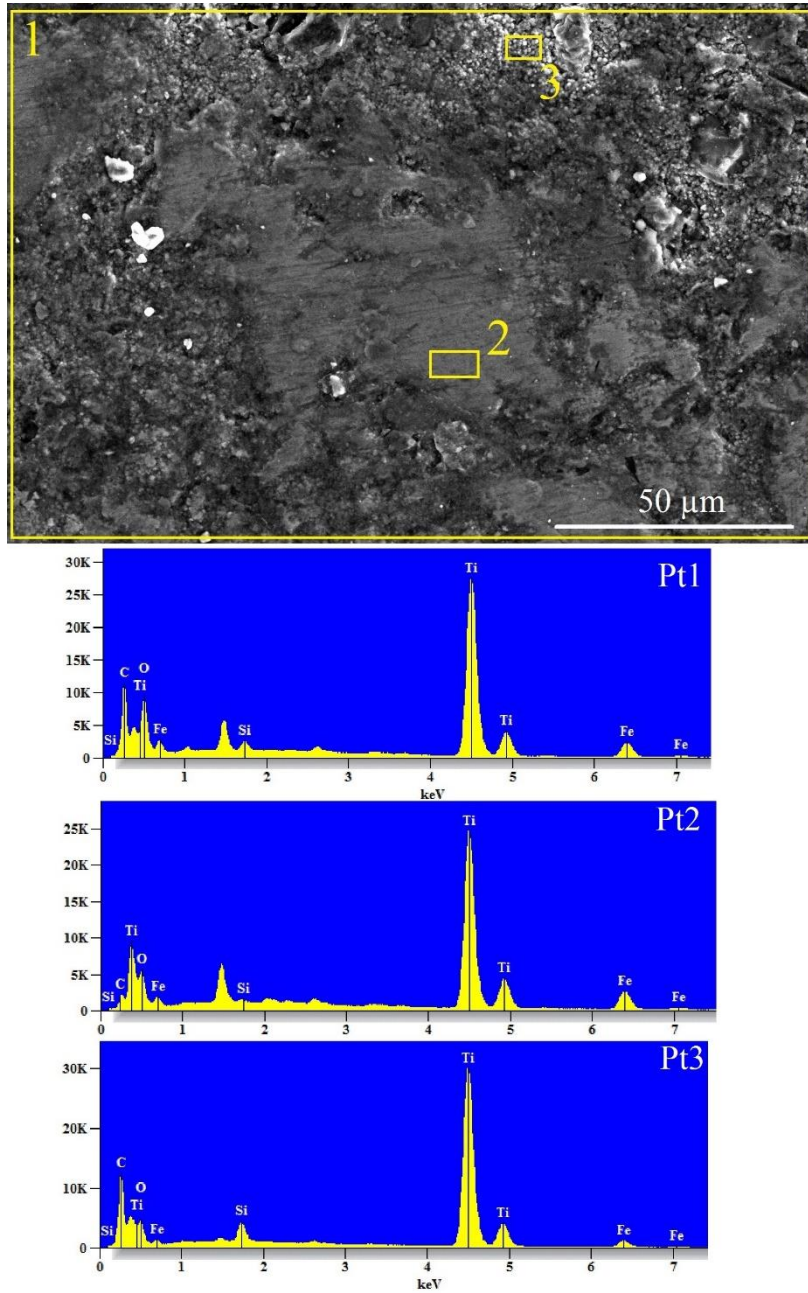


Şekil 6.23. 850°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.

Çizelge 6.11. 850°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri.

Atom %	C	O	Si	Ti	Fe
Pt1	28,22 ±0,19	41,55±0,51	0,89±0,02	26,18±0,10	3,16±0,05
Pt2	32,87±0,33	00,00±0,00	0,44±0,02	61,41±0,23	5,29±0,10
Pt3	31,44±0,23	27,25±0,37	1,23±0,03	38,15±0,15	1,93±0,07

Şekil 6.23 incelendiğinde 850-4h TiC numunesinin SEM görünümünde ise 800-4h numunesine göre daha homojen olmayan bir yüzey görünümüne sahiptir. Nitekim TiC kaplamalar arasında en fazla korozyona uğrayan bu numune olmuştur. EDS analizlerinde Pt1 ve Pt3 bölgelerinde sırasıyla %26 ve %38 civarında Ti ve %28 ve %31 C tespit edildi. Öte yandan Pt2 bölgesinde %61 Ti tespit edildi (Çizelge 6.11).



Şekil 6.24. 900°C 4 saat süre ile titanyumlanan KGDD numunesinin elektrokimyasal korozyon test sonrası SEM yüzey görünümü ve EDS analizi.

Çizelge 6.12. 900°C 4 saat süre ile titanyumlanan ve ardından elektrokimyasal korozyon testine tabi tutulan işlemsiz KGDD numunesi yüzeyi üzerinde belirtilen bölgelerin EDS analizine göre kimyasal bileşimleri.

Atom %	C	O	Si	Ti	Fe
Pt1	25,76 ±0,21	35,12±0,61	0,24±0,03	33,34±0,13	5,54±0,08
Pt2	14,89±0,30	00,00±0,00	1,17±0,03	68,75±0,28	15,19±0,18
Pt3	39,06±0,30	8,06±0,99	2,51±0,04	46,83±0,19	3,55±0,09

Şekil 6.24 incelendiğinde 900-4h TiC kaplamanın SEM görüntülerinde korozyona uğrayan bazı bölgelerde küçük oyuk oluşumu ve korozyon kalıntısı gözlemlenmiş iken bazı bölgelerin ise uniform yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca korozyona uğramış yüzeyde titanyumlama sıcaklığındaki artışın Ti miktarını arttırdığı, O₂ miktarında ise azalma olduğu tespit edilmiştir. Nitekim Pt2 bölgesinde %68 Ti oranı belirlenirken, bu bölgede O₂ oranı %0 olarak belirlendi (Çizelge 6.12). Korozyon testleri sonrasında yüzeydeki yüksek Ti ve C seviyesi, tüm titanyumlama koşulları için testlerden sonra TiC kaplamaların yüzeydeki varlığını sürdürdüğünü göstermektedir.

Korozyon testi sonrası SEM ve EDS incelemeleri OCP ve Tafel grafiklerinde olduğu, TiC kaplamaların işlemsiz KGDD numunesine göre daha iyi korozyon direnci gösterdiğini doğrular niteliktedir. Şekil 6.21-Şekil 6.24'de gösterildiği gibi, TiC kaplamanın yüzeyinde yüksek bir Ti konsantrasyonu (%60'a kadar atm.) ve O₂ varlığı TiC kaplı numunlerin yüzeyinde bariyer TiO₂ pasif film oluşmuştur. Buna karşın işlemsiz KGDD yüzeyinde ise Fe₂O₃ pasif film oluşturulmuştur.

Alaşımın korozyon davranışı büyük ölçüde yüzey özelliklerine bağlıken, kaplanmış alaşımların korozyon direnci ise kaplamaların yüzey özellikleri, katı-hal özellikleri ve kaplama ile altlık arasındaki adhezyona bağlıdır. Yani, kaplamaların örgü enerjisi, bağ enerjileri, oluşum ısısı, bant aralığı vb. katı hal özellikleri, korozyon işlemi sırasında genel çözünme hızını önemli ölçüde etkiler [183]. Kaplama tabakalarındaki çukurlar, kusurlar, çatlaklar, çukurlar ve diğer süreksizlikler gibi yapısal heterojenlikler de anodik çözünme davranışını etkiler [184]. Birçok araştırma, çok düşük elektronik iletkenlik veya yalıtım özelliklerine sahip TiO₂, SiO₂, Cr₂O₃ ve Al₂O₃ gibi katmanların alaşımları korozif ortamdan etkili bir şekilde koruduğunu bildirmişlerdir [185-187]. Özellikle Titanyum dioksit (TiO₂), geniş bant aralığı ve düşük anodik çözünme hızı ile mükemmel bir pasifleştirici yüzeye

sahiptir, bu da onu diğer korozyon koruma katmanlarından daha iyi korozyon direnci sergilemesini sağlar [188-190]. Ayrıca TiO_2 , Fe_2O_3 'ten daha yüksek bir kafes oluşturma enerjisine sahiptir ve F_2O_3 'ten daha kapsamlı bir potansiyel aralığında termodinamik olarak daha kararlıdır [40]. Bu, TiC kaplı numunelerin, işlenmemiş numuneye göre 3,6 kat'a kadar daha yüksek korozyon direnci sergilemesini sağlamıştır.

Dökme demirlerin TiC kaplama işlemi sonrası korozyon direnci konulu bir çalışmanın şimdiye kadar çalışılmamış olduğu görülmüştür. Ancak, literatürde farklı karbürlerin, dökme demirlerde korozyon direncini iyileştirdiğine dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda TRD yöntemi ile vermiküler dökme demire uygulanan Nb-V kaplama işleminin aşınma ve korozyon direncinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır [64]. Bu çalışmalarda, bizim yapmış olduğumuz çalışmalarda olduğu gibi %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon kullanan Nb-V katmanları analiz edilmiştir. NbC, NbVC₂ ve VC katmanlarının daha büyük bir pasif bölge sunarak vermiküler dökme demirin korozyon direncini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Başka bir çalışmada, küresel grafitli dökme demirlerin yüzeyinde oluşan CrVC kaplamaların, yapıdaki küresel grafit küreciklerini karbürlere dönüştürmesi sonucunda %3,5 NaCl, %5 HCl ve %5 H₂SO₄ korozitif ortamlarda korozyon direncini iyileştirdiği bildirilmiştir [10]. Literatürdeki çalışmalardan ve çalışmamızdan da anlaşılacağı gibi, dökme demirlerde korozyon direncini arttırmanın yolu, serbest grafitin karbürlere dönüştürülmesi ve mikro yapıdaki faz farklılıklarının ortadan kaldırılması ile sağlanmaktadır.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında KGDD'lerden bir kalite olan KGDD-80 numunelerine TRD tekniği ile 800°C, 850°C ve 900°C'de 4 saat süre titanyumlama işlemi uygulanmıştır. Ardından TiC kaplamaların KGDD'lere etkisinin incelenmesi amacıyla SEM, EDS, Sertlik, yüzey pürüzlülüğü, aşınma ve korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Tez çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

- 1- Çeliklerin aksine TRD, KGDD için 800–900 °C aralığında uygulanmalıdır.
- 2- 800 °C'de büyütülen kaplamalar hem titanyum hem de demir karbürleri içerirken, 850 ve 900 °C'de elde edilen kaplama katmanları esas olarak TiC'den oluştuğu tespit edilmiştir. Artan TRD işlem sıcaklığının, kaplamadaki Ti konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür.
- 3- KGDD'lerin yapısındaki grafit nodülleri titanyum ile reaksiyona girmeleri sonucunda çözülmüşlerdir. Bu durum korozyon ve aşınmanın olaylarında başlangıç vazifesi gören kusurların ortadan kaldırıldığı anlamına gelmektedir.
- 4- TiC kaplamalar 5-11 µm kalınlık ve 27.96-32.45 GPa sertlik değerlerindedir. Oluşan kaplamaların yüzeyde süreklilik arz ettiği, pürüzsüz olduğu ve mikro çatlak içermediği tespit edilmiştir.
- 5- Elde edilen kaplamaların altlık ile adhezyonlarının, VDI 3198'e göre HF1 sınıfında yer aldığı dolayısıyla oldukça iyi adhezyon kuvvetleri sergilemiştir.
- 6- TiC kaplamalar sahip olduğu yüksek sertlik değerleri ve iç yapılarından dolayı, işlemsiz KGDD kıyasla daha düşük sürtünme katsayısı ve daha yüksek aşınma direnci sergilemişlerdir.
- 7- İşlemsiz KGDD numunede abrasif aşınma mekanizması baskın olup bunu oksidasyon ve delaminasyon aşınma mekanizmaları etken iken TiC kaplı numunelerin aşınma mekanizması ise oksidasyon destekli adhesiv aşınma mekanizmasına dönüşmüştür.
- 8- TiC kaplamaların yüzeyinde oluşan TiO₂ pasif film, Fe₂O₃ filme göre daha yüksek kafes oluşturma enerjisine sahip olduğundan genellikle daha kapsamlı bir potansiyel aralığında daha kararlıdır. Bu durum TiC kaplamaların işlemsiz numuneye göre 3.59kata kadar daha iyi korozyon direnci sergilemesini sağlamıştır.
- 9- KGDD'lerde genellikle korozyon ve aşınmanın başlangıç yerleri olarak görev yapan küresel grafit nodüllerinin, TRD işlemi sırasında titanyum ile reaksiyona girerek TiC kaplamalarını oluştururken altlığın TRD ısı işleminden etkilenmemesi, çekirdeğin tokluğu

aynen korunması, KGDD'lerin süneklilik ve tokluktan ödün vermeden korozyon ve aşınma direncinin TRD işlemleriyle geliştirilebileceğini göstermektedir.

10- TiC kaplamaların yüksek sertlik, adhezyon, aşınma ve korozyon açısından büyük avantajı, tribo-korozyon ortamlarına maruz kalan mekanik bileşenlerde kullanılabileceklerini göstermiştir.

8. ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda Tic kaplamaların KGDD'lerin aşınma ve korozyon dirençlerini oda sıcaklığında önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. TiC kaplamaların 3000 °C aşan sıcaklıklara kadar varlıklarını korumaları sebebiyle bundan sonraki çalışmalarda aşağıdaki öneriler çalışılabilir.

1. KGDD'lere uygulanan temperleme ve östemperleme işlemlerinin TiC kaplamaların mekanik özellikleri, aşınma dirençleri ve korozyon dirençlerine etkisi incelenebilir.
2. TiC kaplamaların titanyumlama kinetikleri çalışılabilir.
3. KGDD'lerin yüksek sıcaklık uygulamalarına göz önünde TiC kaplamaların 1000°C'ye kadar yüksek sıcaklık aşınma dirençleri çalışılabilir.
4. TiC kaplamaların oksidasyon ve termal yorulma dirençleri incelenebilir
5. TiC karbür kaplamaların yüksek sıcaklık korozyon dirençleri incelenerek Termal bariyer kaplamalar için bir alternatif olup olmayacakları belirlenebilir.
6. Yapılan bu çalışma KGDD'lerin kalıp endüstrisindeki kullanımları göz önünde bulundurularak aşındırıcı ortamlar için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Hodok, D. (2005). Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM Metals Handbook, 1, 25–29.
2. ASM international (2010). Ductile Iron Handbook, American Foundry Society, 1, 277, ISBN: 978-0-87433-364-0.
3. Labrecque, C., and Gagne, M. (1998). Ductile iron: Fifty years of continuous development. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 37(5), 343-378.
4. Berns, H., and Theisen, W., (2008). Ferrous Materials. Steel and Cast Iron, Springer, Berlin.
5. Elorz, J. A. P. S., González, D. F., and Verdeja, L. F. (2018). Physical metallurgy of cast irons. Springer.
6. Elliott, R. (1988). Cast iron technology.
7. Angus, H. T. (2013). Cast iron: physical and engineering properties. Elsevier.
8. Zhi, X., Xing, J., Fu, H., and Xiao, B. (2008). Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. *Materials letters*, 62(6-7), 857-860.
9. Babakr, A. M., Al-Ahmari, A., Al-Jumayyah, K., and Habiby, F. (2008). Sigma phase formation and embrittlement of cast iron-chromium-nickel (Fe-Cr-Ni) alloys. *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 7(02), 127.
10. Günen, A., Kalkandelen, M., Karahan, İ. H., Kurt, B., Kanca, E., Gök, M. S., and Serdar Karakaş, M. (2020). Properties and Corrosion Behavior of Chromium and Vanadium Carbide Composite Coatings Produced on Ductile Cast Iron by Thermoreactive Diffusion Technique. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 142(4).
11. Wu, X. (2020). Microstructure-Fatigue Relationships for Cast Irons (No. 2020-01-0187). SAE Technical Paper.
12. Kalkandelen M. (2020). Termoreaktif Difüzyon Tekniği ile Küresel Grafitli Dökme Demirin Yüzeyinde Oluşan Cr-V-C Kaplamaların Aşınma ve Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Hatay.

13. Soares, C., Mariani, F. E., Casteletti, L. C., Lombardi, A. N., and Totten, G. E. (2017). Characterization of Niobium Carbide Layers Produced in Ductile Cast Iron Using Thermo-Reactive Treatments. *Materials Performance and Characterization*, 6(4), 607-616.
14. Matteis, P., Scavino, G., Castello, A., and Firrao, D. (2015). High-cycle fatigue resistance of Si-Mo ductile cast iron as affected by Temperature and strain rate. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(9), 4086-4094.
15. Zou, C. L., Pang, J. C., Zhang, M. X., Qiu, Y., Li, S. X., Chen, L. J., and Zhang, Z. F. (2018). The high cycle fatigue, deformation and fracture of compacted graphite iron: influence of temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 724, 606-615.
16. Asi, O. (2006). Failure analysis of a crankshaft made from ductile cast iron. *Engineering Failure Analysis*, 13(8), 1260-1267.
17. Witek, L., Sikora, M., Stachowicz, F., and Trzepiecinski, T. (2017). Stress and failure analysis of the crankshaft of diesel engine. *Engineering Failure Analysis*, 82, 703-712.
18. Forrest, P. G. (2013). *Fatigue of metals*. Elsevier.
19. Xu, Z. Y., and Jiang, Y. J. (2012). Study on the Thermal Fatigue Resistance of Ductile Iron. *In Advanced Materials Research*, 512, 2093-2096.
20. Konca, E., Tur, K., and Koç, E. (2017). Effects of alloying elements (Mo, Ni, and Cu) on the austemperability of GGG-60 ductile cast iron. *Metals*, 7(8), 320.
21. Çelik, G. A., Tzini, M. I. T., Polat, Ş., Atapek, Ş. H., and Haidemenopoulos, G. N. (2020). Thermal and microstructural characterization of a novel ductile cast iron modified by aluminum addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(2), 190-199.
22. Boulifa, I., and Hadji, A. (2021). Study of the influence of alloying elements on the mechanical characteristics and wear behavior of a ductile cast iron. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 15(56), 74-83.
23. Elosegui, I., Alonso, U., and de Lacalle, L. N. L. (2017). PVD coatings for thread tapping of austempered ductile iron. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91(5), 2663-2672.
24. Kostylev, A., Pokrovsky, Y., Lumpov, A., and Bryskin, B. (2012). Advanced Chromium Carbide Coatings on Piston Rings by CVD: A Highly Adaptable new method with relatively low cost. *Advanced materials and processes*, 170(7), 22-27.

25. Ksiazek, M., Boron, L., and Tchorz, A. (2019). Microstructure, Mechanical Properties and Wear Behavior of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Sprayed (Cr₃C₂-NiCr+ Al) Composite Coating on Ductile Cast Iron. *Coatings*, 9(12), 840.
26. Weng, Z., Wang, A., Wang, Y., Xiong, D., and Tang, H., (2016), "Diode Laser Cladding of Fe-Based Alloy on Ductile Cast Iron and Related Interfacial Behavior," *Surf. Coat. Technol.*, 286, 64-71.
27. Ceschini, L., Campana, G., Pagano, N., and Angelini, V., (2016). Effect of Laser Surface Treatment on the Dry Sliding Behaviour of the EN-GJS400-12 Ductile Cast Iron, *Tribol. Int.*, 104, 342–351.
28. Zammit, A., Abela, S., Betts, J. C., Michalczewski, R., Kalbarczyk, M., and Grech, M., (2019). Scuffing and Rolling Contact Fatigue Resistance of Discrete Laser Spot Hardened Austempered Ductile Iron, *Wear*, 422, 100-107.
29. Akinribide, O. J., Akinwamide, S. O., Ajibola, O. O., Obadele, B. A., Oluwagbenga Olusunle, S. O., and Olubambi, P. A., (2019). Corrosion Behavior of Ductile and Austempered Ductile Cast Iron in 0.01 M and 0.05 M NaCl Environments. *Procedia Manuf.*, 30, 167–172.
30. Dueñas, J. R., Hormaza, W., and Güiza, G. C., (2019). Abrasion Resistance and Toughness of a Ductile Iron Produced by Two Molding Processes With a Short Austempering, *J. Mater. Res. Technol.*, 8(3), 2605–2612.
31. Azouani, O., Keddami, M., Allaoui, O., and Sehisseh, A. (2017). Characterization of boride coatings on a ductile cast iron. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(2), 306-311.
32. Kayali, Y., and Yalcin, Y. (2011). The effects of boro-tempering heat treatment on microstructural properties of ductile iron. *Materials and Design*, 32(3), 1414-1419.
33. Günen, A., Kanca, E., Karakaş, M. S., Gök, M. S., Kalkandelen, M., Kurt, B., and Karahan, I. H. (2021). Effect of thermal degradation on the properties and wear behavior of Cr–V–C composite coatings grown on ductile iron. *Surface and Coatings Technology*, 419, 127305.
34. Günen, A., Kalkandelen, M., Gök, M. S., Kanca, E., Kurt, B., Karakaş, M. S., and Cetin, M. (2020). Characteristics and high temperature wear behavior of chrome vanadium carbide composite coatings produced by thermo-reactive diffusion. *Surface and Coatings Technology*, 402, 126402.
35. Arai, T. (2015). The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance. *Thermochemical surface engineering of steels*, 703-735.

36. Ganji, O., Sajjadi, S. A., Yang, Z. G., Mirjalili, M., and Najari, M. R. (2020). On the formation and properties of chromium carbide and vanadium carbide coatings produced on W1 tool steel through thermal reactive diffusion (TRD). *Ceramics International*, 46(16), 25320-25329.
37. Kurt, B., Günen, A., Kanca, Y., Koç, V., Gök, M. S., Kırar, E., and Askerov, K. (2018). Properties and tribologic behavior of titanium carbide coatings on AISI D2 steel deposited by thermoreactive diffusion. *Jom*, 70(11), 2650-2659.
38. Christiansen, T. L., Bottoli, F., Dahl, K., Gammeltoft-Hansen, N. B., Laursen, M. B., and Somers, M. A. (2017). Hard surface layers by pack boriding and gaseous thermo-reactive deposition and diffusion treatments. *Materials Performance and Characterization*, 6(4), 475-491.
39. Monteleone, C., Poges, S., Petroski, K., Kerns, P., Tobin, Z., Policandriotes, T., and Suib, S. L. (2020). Atmospheric pressure chemical vapor infiltration of a titanium carbide interphase coating on carbon fiber. *Ceramics International*, 46(10), 15084-15091.
40. Pierson, H. O. (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. William Andrew.
41. Fredrikson, H. A.U. A. (2006). Materials Processing During Casting. John Wiley and Sons Inc.
42. Davis, J. R. (1996). ASM Speciality handbook cast irons. ASM International.
43. Kaya, S. (2019). Küresel grafitli dökme demir dökümünde aşılacağı ve döküm sıcaklığının akıcılık özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bayburt Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim Enstitüsü*, Bayburt.
44. Eisenmann, D. J. (2015). Effects of Alloying Elements on the Microstructure and Fatigue Properties of Cast Iron For Internal Combustion Engine Exhaust Manifolds. Doctoral dissertation, *Iowa State University Materials Science and Engineering*, Amerika Birleşik Devletleri
45. Pollack, H. W. (1988). Materials Science and Metallurgy. 4 th ed. Prentice-Hall.
46. Lux B., K. W. (1968). Eutectic growth of Fe-C-Si alloys. Journal of Iron and Steel Institute Pub. No:110,193.
47. Yılmaz A.Y., (2019), "Küresel Grafitli Dökme Demir Dökme Demirlerde Termal Analiz Yöntemi ile Karbon Eşdeğerliliğinin Tayini, Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi" Yüksek Lisan Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

48. Mullins, J.D. (2006). Basic Ductile Iron Alloying. *Sorel metal*.
49. Kaya S. (2019). Küresel Grafitli Dökme Demir Dökümünde Aşılmalı ve Döküm Sıcaklığının Akıcılık Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Bayburt.
50. Şen U., (1997). Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Borlanması ve Özellikleri. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
51. Ertürk S., (2021). Katı Çözelti Sertleşmeli Küresel Grafitli Dökme Demirin Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Östempereleme Isıl İşlemiyle İyileştirilmesi Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
52. Standard ASTM A532 (2019). standard specification for abrasion resistant cast iron.
53. Döngel, A. (2008). Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Yüksek Sıcaklık Aşınma Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar.
54. Kazdal, G. (2011). Maden Kırıcılarında Kullanılan Beyaz Dökme Demirlerde Bor Katkısının Ve Isıl İşlemin Mekanik Özelliklere Etkisi. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
55. Koç, F. G., and Çöl M., (2018). Yüksek Alaşımli Beyaz Dökme Demirde Titanyum Katkısının Mikroyapı ve Sertlik Üzerine Etkisi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(3), 669-675.
56. Koç, A., Akay, B., Kılıçlı, V. ve Erdoğan, M. (2014). Östempereleme Isıl İşleminin Düşük Alaşımli Beyaz Dökme Demirin Aşınma Davranışı Üzerine Etkisi. *Proceedings of IMSP*, 893.
57. Herring, D. H. (2004). Heat Treatment of Cast Iron. *Industrial Heating*.
58. Ghosh, S. (1994). Heat Treatment of Cast Iron. In Heat Treatment of Iron and Steel and Surface Engineering Workshop (THIS-94), 11-13 May, NML, Jamshedpur.
59. Moumeni, E., Stefanescu, D. M., Tiedje, N. S., Larrañaga, P., and Hattel, J. H. (2013). Investigation on the effect of sulfur and titanium on the microstructure of lamellar graphite iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(11), 5134-5146.
60. Pehlivan, E. (2017). Küresel grafitli dökme demir yüzeyinin TiBC tabakasıyla kaplanabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir.

61. Schade, C., Murphy, T., Lawley, A., and Doherty, R. (2012). Microstructure and Mechanical Properties of PM Steels Alloyed with Silicon and Vanadium. *International Journal of Powder Metallurgy*, 48(6).
62. Sun, X. J., Li, Y. X., and Chen, X. (2008). Identification and evaluation of modification level for compacted graphite cast iron. *Journal of materials processing technology*, 200(1-3), 471-480.
63. Guo, Q., Zhong, Y., Dong, T., Gao, P., Guo, Y., and Li, J. (2018). Effects of vermicular graphite rate on the oxidation resistance and mechanical properties of vermicular graphite iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 765, 213-220.
64. Mariani, F. E., Takeya, G. S., Lombardi, A. N., Picone, C. A., and Casteletti, L. C. (2020). Wear and corrosion resistance of Nb-V carbide layers produced in vermicular cast iron using TRD treatments. *Surface and Coatings Technology*, 397, 126050.
65. Stefanescu, D. M. (1990). Classification and basic metallurgy of cast iron. ASM International, Metals Handbook. Tenth Edition., 1, 3-11.
66. Ma, Z. J., Tao, D., Yang, Z., Guo, Y. C., Li, J. P., Liang, M. X., and Yeung, L. T. L. (2016). The effect of vermicularity on the thermal conductivity of vermicular graphite cast iron. *Materials and Design*, 93, 418-422.
67. Qiu, Y., Pang, J. C., Zhang, M. X., Zou, C. L., Li, S. X., and Zhang, Z. F. (2018). Influence of temperature on the high-cycle fatigue properties of compacted graphite iron. *International Journal of Fatigue*, 112, 84-93.
68. Baer, W. (2020). Chunky graphite in ferritic spheroidal graphite cast iron: formation, prevention, characterization, impact on properties: an overview. *International Journal of Metalcasting*, 14(2), 454-488.
69. Zanardi, F., Mapelli, C., and Barella, S. (2020). Reclassification of spheroidal graphite ductile cast irons grades according to design needs. *International Journal of Metalcasting*, 14, 622-655.
70. Vermicular Graphite Cast Iron, Total Materia <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=263> Son Erişim tarihi: 08.01.2022.
71. Brown, J.R. (2000). Foseco Ferrous Foundryman's Handbook. Butterworth-Heinemann, ISBN: 075064284X.
72. Cavallini, M., Di Bartolomeo, O., and Iacoviello, F., (2008). Fatigue Crack Propagation Damaging Micromechanisms in Ductile Cast Irons. *Eng. Fract. Mech.*, 75(3-4), 694-704.

73. Yürektürk, Y., (2018). Effect of austempering and aluminizing processes on properties of high silicon spheroidal graphite ductile irons. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
74. Lacaze, J., Sertucha, J., and Åberg, L. M. (2016). Microstructure of as-cast ferritic-pearlitic nodular cast irons. *ISIJ international*, 56(9), 1606-1615.
75. Bramfitt, B. L., and Benschoter, A. O. (2001). Metallographer's guide: practice and procedures for irons and steels. Asm International.
76. Toptaş, M. (2009). Farklı Isıl İşlemlerin Küresel Grafitli Dökme Demirin Yorulma Davranışlarına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar.
77. Baydoğan, M., (1996). GGG -60 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demirde Östemperleme Isıl İşleminin Çekme, Yorulma ve Aşınma Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
78. Çetin, M. (2005). Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Aşınma Davranışlarının Geliştirilmesi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
79. Godbole, S., and Jayashree, V. (2014). Microstructure Analysis of Spheroidal Graphite Iron (SGI) Using Hybrid Image Processing Approach. *International Journal of Advanced Research in Computer Engineering and Technology*, 3(7).
80. Kshemendranath, A., Patil, P., Bajaj, P., and Poddar, V. (2012). Two Cycle Heat Treatment (Austempering+ Tempering) of Low C Equivalent Ductile Iron. Bitirme Tezi, *Visvesvaraya National Institute of Technology*, Hindistan.
81. Kızgın, M., (2021). GGG-50 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demir Malzemeye Bakır İhtivasının Yorulma Dayanımına Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
82. Borsato, T., Ferro, P., Berto, F., and Carollo, C. (2016). Mechanical and fatigue properties of heavy section solution strengthened ferritic ductile iron castings. *Advanced Engineering Materials*, 18(12), 2070-2075.
83. Foglio, E., Gelfi, M., Pola, A., Goffelli, S., and Lusuardi, D. (2017). Fatigue characterization and optimization of the production process of heavy section ductile iron castings. *International Journal of Metalcasting*, 11(1), 33-43.
84. Medyński, D., and Janus, A. (2018). Effect of heat treatment parameters on abrasive wear and corrosion resistance of austenitic nodular cast iron Ni–Mn–Cu. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 18(2), 515-521.

85. Abedi, H. R., Fareghi, A., Saghafian, H., and Kheirandish, S. H. (2010). Sliding wear behavior of a ferritic–pearlitic ductile cast iron with different nodule count. *Wear*, 268(3-4), 622-628.
86. Santos, H., Duarte, A., and Seabra, J. (2002). Austempered ductile iron with tempered martensite. *International Journal of Cast Metals Research*, 15(2), 117-124.
87. Daber, S., Ravishankar, K. S., and Rao, P. P. (2008). Influence of austenitising temperature on the formation of strain induced martensite in austempered ductile iron. *Journal of materials science*, 43(14), 4929-4937.
88. Gumienny, G. (2010). Bainitic-martensitic nodular cast iron with carbides. *Archives of Foundry Engineering*, 10(2), 63-68.
89. Sofia, W. (2018). Influence of nitrocarburization on thermo-mechanical fatigue properties: Material characterization of ductile cast iron for exhaust components.
90. Eric, O., Rajnovic, D., Zec, S., Sidjanin, L., Jovanovic, T., M. (2006). Microstructure and fracture of alloyed austempered ductile iron, *Materials Characterization*, 57, 211-217.
91. Walton, C.F. (1981). Mechanical Properties of ductile iron, Iron Casting Handbook, Iron Casting Society Inc., 323-376.
92. Campbell. J. (2003). Castings Second Edition. University of Birmingham. UK.
93. Skaland. T. (2001). Inoculation Materials Improves Graphite Formation in Ductile Iron, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway.
94. Zeng, D., Lu, L., Zhang, N., Zhang, Y., and Zhang, J. (2017). Investigation on the scuffing resistance of ductile cast iron as affected by fine particle bombardment to produce surface hardened layer and micro-dimpled surface. *Wear*, 378, 174-182.
95. Tuncer, R. (2018). Hvf Yöntemiyle Kaplanmış Küresel Grafitli Dökme Demirin Sıcak Korozyon Davranışının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
96. Krauss, G. (2015). Steels: processing, structure, and performance. Asm International.
97. Shewmon, P. (2016). Diffusion in solids. Springer.
98. Callister, William D., ve David D. Rethwisch. (2013). Malzeme bilimi ve Mühendisliği. Nobel, 2013.

99. Difüzyon Teorisi. <https://docplayer.biz.tr/43149623-Icindekiler-1-difuzyonun-tanimi-2-difuzyon-mekanizmalari-3-fick-kanunlari-4-difuzyona-etki-eden-faktorler.html> Son Erişim Tarihi: 15.02.2022
100. Mekanizma ve etkileyen faktörler Difüzyon. <https://docplayer.biz.tr/14635721-Malzeme-bilgisi-prof-dr-akgun-alsaran-mekanizma-ve-etkileyen-faktorler-difuzyon.html> Son Erişim Tarihi: 15.02.2022
101. Kekik, İ. F. (2015). Termo-reaktif difüzyon (TRD) tekniği ile Cr-Ti-N esaslı kaplamaların gerçekleştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
102. Çeğil, Ö. (2002). AISI 8620 çeliğinin bor-vanadyumlanması ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
103. Ünal, E. (2021). Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) Yöntemiyle Çelik Yüzeyinde Cr (C, B, N) Esaslı Kaplamaların Oluşturulması Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
104. Abakay, E. (2013). Termo-Reaktif difüzyon (TRD) yöntemi ile çeliklerin Nb-Al-N kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
105. Ferveren, Ç., and Kurt, B. (2021). Küresel grafitli dökme demirin tuz banyosu TRD yöntemiyle TiC kaplanabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir.
106. Yıldırım, Y. (2016). Termoreaktif Difüzyon (Trd) Yöntemiyle Ferro Titanyum Kaplanan Orta Karbonlu Çeliğin Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
107. Sinoplu, Ömer. (2012). Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) Yöntemiyle Titantum Karbür Kaplanan AISI D3 Seri Soğuk İş Takım Çeliğinin Mikroyapı ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın.
108. Yılmaz, E. (2008). Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Çeliklerin Demir Alüminid Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
109. Üstel F. (1998). Kutu Sementasyon Tekniği ile Yüksek Hız Çeliğinin yüzeyine TiCx N1-x Türü sert Tabakaların Üretilebilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
110. Ganji, O., Sajjadi, S. A., Yang, Z. G., and Mirjalili, M. (2021). Tribological properties of duplex coatings of chromium-vanadium carbide produced by thermo-reactive diffusion (TRD). *Ceramics International*, 48(6), 7475-7490.

111. Ariati, M., Putra, W. N., and Aryowiwoko, A. (2019). Effect of FeCr/FeV Ratio During Thermo-Reactive Deposition (TRD) Process on Mechanical Properties and Characteristics of Carbide Layer of SUJ2 Steel. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1736-1742.
112. Önder, E. (2012). Termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemiyle krom karbür ve vanadyum karbür kaplanan AISI D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın.
113. Özcan, E. (2019). Cıvata ve Somun İmalatında Soğuk Şekillendirme İşlemlerinde Kullanılan Yüksek Hız Takım Çeliklerine Termo-Reaktif Difüzyon Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
114. Oliveira, C. K. N., Riofano, R. M., and Casteletti, L. C. (2005). Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe-Nb and Fe-Ti powders. *Materials Letters*, 59(14-15), 1719- 1722.
115. Üstel, F.(2006). Çelik Yüzeylerinin Kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, 5:102-106.
116. Abakay, E. (2013). Termo-reaktif difüzyon (TRD) yöntemi ile çeliklerin Nb-Al-N kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
117. Arai, T. (1979). Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan. *Journal of Heat Treating*, 1(2), 15-22.
118. Çapan, L., Öktem, Z., Çep, H., (1994). Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çelik yüzeylerin karbür kaplanması, *Metal Dünyası Dergisi*, 19(2).
119. Davis, J. R. (2001). Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM international.
120. Schwarzkopf, P. and Kieffer, R., (1953). Refractory Hard Metals - Borides, Carbides, Nitrides and Silicides, Macmillan, New York.
121. Duman, D. (2010). Titanyum Talaşından Titanyum Karbür Üretimi Ve Sert Metal Üretiminde Kullanımı Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
122. Ergul, T., Cinarli, U., Bugdayci, M., and Turan, A. (2019). Self-propagating high-temperature synthesis of titanium carbide. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. XV.
123. Ergül, T. (2021). Kendiliğinden-İlerleyen Yüksek-Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi ile Titanyum Karbür (TiC) Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yalova Üniversitesi*, Yalova.

124. Strzęciwilk, D., Wokulski, Z., and Tkacz, P. (2003). Microstructure of TiC crystals obtained from high temperature nickel solution. *Journal of alloys and compounds*, 350(1-2), 256-263.
125. Dong, B. X., Qiu, F., Li, Q., Shu, S. L., Yang, H. Y., and Jiang, Q. C. (2019). The synthesis, structure, morphology characterizations and evolution mechanisms of nanosized titanium carbides and their further applications. *Nanomaterials*, 9(8), 1152.
126. Yang, H.B., Gao, T., Wu, Y.Y., Zhang, H.N., Nie, J.J. and Liu, X.F. (2018). Microstructure and mechanical properties at both room and high temperature of in-situ TiC reinforced Al-4.5Cu matrix nanocomposite. *J. Alloys Compd.*, 767, 606–616
127. Li, Q., Qiu, F., Gao, Y.Y., Dong, B.X., Shu, S.L., Lv, M.M., Yang, H.Y., Zhao, Q.L. and Jiang, Q.C. (2019). Microstructure refinement and strengthening mechanisms of bimodal-sized and dual-phased (TiCn-Al3Tim)/Al hybrid composites assisted ultrasonic vibration. *J. Alloys Compd.*, 788, 1309–1321.
128. Geng, R., Qiu, F. and Jiang, Q.C. (2018) Reinforcement in Al Matrix composites: A review of strengthening behavior of nano-sized particles. *Adv. Eng. Mater.*, 20, 1701089.
129. Weimer, A.W., (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, 333, Chapman and Hall, London.
130. Zhang, D.D., Liu, H.L., Sun, L.P., Bai, F., Wang, Y. and Wang, J.G. (2017). Shape-controlled TiCx particles fabricated by combustion synthesis in the Cu-Ti-C system. *Crystals*, 7, 205.
131. He, P., Cao, M.S., Shu, J.C., Cai, Y.Z., Wang, X.X., Zhao, Q.L. and Yuan, J. (2019). Atomic layer tailoring titanium carbide MXene to tune transport and polarization for utilization of electromagnetic energy beyond solar and chemical energy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 12535–12543.
132. Saba, F., Sajjadi, S.A., Haddad-Sabzevar, M. and Zhang, F.M. (2018). TiC-modified carbon nanotubes, TiC nanotubes and TiC nanorods: Synthesis and characterization. *Ceram. Int.*, 44, 7949–7954.
133. Froes, F.H. (1984). Production of Titanium Powder, in *Metals Handbooks*, 9th edition, 7, 164.
134. Eloff, C.P. (1984). Production of Metal Carbides, *Metals Handbooks*, 9th Edition., 7, 158.
135. Goetzel, G.C. (1984). Cermets, *Metals Handbooks*, 9th edition, 7, 806.

136. US 6.977.225 B2, (2005). Chemical Vapor Deposition of Titanium from Titanium Tetrachloride and Hydrocarbon Reactants, United States Patents, ABD.
137. S. Niyomwas, (2011). Synthesis and Characterization of TiC and TiC-Al₂O₃ Composite from Wood Dust by Self-Propagating High Temperature Synthesis. *Energy Procedia*, 9, 522 – 531.
138. Holt, J.B. and Munir Z.A. (1986). Combustion Synthesis of Titanium carbide: Theory and Experiment. *Journal of Material Science*, 21, 251-259.
139. A. Varma ve ark. (1998). Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24, 79-226.
140. Suryanarayana, C., (2001). Mechanical alloying and milling, *Materials and Science*, 46, 1-184.
141. Zhang, J., Li, S., Lu, C., Sun, C., Pu, S., Xue, Q. and Huang, M. (2019). Anti-wear titanium carbide coating on low-carbon steel by thermo-reactive diffusion. *Surface and Coatings Technology*, 364, 265-272.
142. 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. *Practical Metallography*, 51(2), 95-106.
143. Taktak, S., and Ulu, S. (2010). Wear behaviour of TRD carbide coatings at elevated temperatures. *Industrial lubrication and tribology*.
144. Akray, S. İ. (2007). Küresel Grafitli Dökme Demirlere Uygulanan Yüzey İşlemlerinin Aşınma Direncine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
145. Ünal, F. (2013). Cam kalıplarında kullanılan küresel grafitli dökme demirlerin (KGDD) borlanması. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
146. Amaya Avila, A. A., Piamba Tulcan, O. E., and Olaya Florez, J. J. (2015). Vanadium carbide coatings produced on gray cast iron using the thermo-reactive deposition/diffusion technique. *Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo*, 5(3), 333-338.
147. Toktaş, G., Toktaş, A., and Gülsün, K. (2017). Matris yapısının ve borlama süresinin Cu-Ni-Mo alaşımlı Kggd'in aşınma davranışına etkisinin incelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2).

148. Kandiran, M. (2017). GGG70 dökme demirin aşınmaya dayanıklı CrC ile kaplanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir.
149. Zhao, C., Zhang, J., and Nie, X. (2018). Tribological behavior of nitrided ductile iron D6510 under different contacting conditions. *Tribology Online*, 13(3), 101-107.
150. Amaya, A., Piamba, O., and Olaya, J. (2018). Improvement of corrosion resistance for gray cast iron in palm biodiesel application using thermoreactive diffusion niobium carbide (NbC) coating. *Coatings*, 8(6), 216.
151. Yürektürk, Y., and Baydoğan, M. (2018). Effect of aluminizing and austempering processes on structural, mechanical and wear properties of a SSF ductile iron. *Materials Research Express*, 6(1), 016550.
152. Su, X., Zhao, S., Sun, H., Yang, X., Zhang, P., and Xie, L. (2019). Chromium carbide coatings produced on ductile cast iron QT600-3 by thermal reactive diffusion in fluoride salt bath: Growth behavior, microstructure evolution and kinetics. *Ceramics International*, 45(1), 1196-1201.
153. Duran, S. (2019). GGG-70 Dökme demir yüzeyinin kutu sementasyon tekniği ile ve kaplanabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir.
154. Mohazzab, B. F., Jaleh, B., Fattah-alhosseini, A., Mahmoudi, F., and Momeni, A. (2020). Laser surface treatment of pure titanium: Microstructural analysis, wear properties, and corrosion behavior of titanium carbide coatings in Hank's physiological solution. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100597.
155. Xue, Q., Li, J., Fan, P., Xin, R., and Zhang, J. (2015). Study on corrosion and wear resistance of titanizing coating on steel surface. The Twenty-fifth International Ocean and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers.
156. Günen, A., Kanca, Y., Karahan, İ. H., Karakaş, M. S., Gök, M. S., Kanca, E., and Çürük, A. (2018). A comparative study on the effects of different thermochemical coating techniques on corrosion resistance of STKM-13A steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(11), 5833-5847.
157. Lin, N., Zhao, L., Liu, Q., Zou, J., Xie, R., Yuan, S. and Tang, B. (2019). Preparation of titanizing coating on AISI 316 stainless steel by pack cementation to mitigate surface damage: Estimations of corrosion resistance and tribological behavior. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129, 387-400.
158. Verein Deutscher Ingenieure Normen. (1991). VDI 3198.

159. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7 (6): 1564-1583.
160. Cheng, Y.T. and Cheng, C.M., (2000). What is indentation hardness?. *Surface and Coatings Technology*, 133, 417-424.
161. Bull, S. J. (2005). Nanoindentation of coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(24), 393.
162. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research*, 19 (1): 3-20.
163. Demir, M., Kanca, E., and Karahan, İ. H. (2020). Characterization of electrodeposited Ni–Cr/hBN composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 155511.
164. Akinribide, O. J., Olusunle, S. O. O., Akinwamide, S. O., Babalola, B. J., and Olubambi, P. A. (2021). Impact of heat treatment on mechanical and tribological behaviour of unalloyed and alloyed ductile iron. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 1809-1819.
165. Panneerselvam, S., Putatunda, S. K., Gundlach, R., and Boileau, J. (2017). Influence of intercritical austempering on the microstructure and mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI). *Materials Science and Engineering: A*, 694, 72-80.
166. Jordan, S., DeBruin, M., Brown, C., and Gasvoda, H. (2020). Design Considerations for Lightweighting with Ductile Iron Castings (No. 2020-01-0656). SAE Technical Paper.
167. Kuş, R. (2007). Düşük karbonlu çelik tel takviyeli kır dökme demir kompozitlerin mekanik özelliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
168. Şahin, S. (2009). Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714. *Journal of materials processing technology*, 209(4), 1736-1741.
169. Günen, A. (2020). Properties and corrosion resistance of borided AISI H11 tool steel. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 142(1).
170. Turgut, S., and Günen, A. (2020). Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Borosintered Distaloy Steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(11), 6997-7010.

171. Biesuz, M., and Sglavo, V. M. (2016). Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel. *Surface and Coatings Technology*, 286, 319-326.
172. Ganji, O., Sajjadi, S. A., Yang, Z. G., and Mirjalili, M. (2021). Tribological properties of duplex coatings of chromium-vanadium carbide produced by thermo-reactive diffusion (TRD). *Ceramics International*.
173. Gul, F. (2010). Effect of boronizing surface treatment on the adhesive wear behavior of ferritic-pearlitic ductile iron, *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.*, 25(2), 389-395.
174. Avery, K., Pan, J., and Engler-Pinto, C. (2015). Effect of Temperature Cycle on Thermomechanical Fatigue Life of a High Silicon Molybdenum Ductile Cast Iron (No. 2015-01-0557). SAE Technical Paper.
175. Karahan, İ. H. (2019). Effect of current density on the corrosion protection performance of polyaniline coated AISI 4140 steel. *Transactions of the IMF*, 97(1), 48-52.
176. Afroukhteh, S., Dehghanian, C., and Emany, M. (2012). Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property. *Applied Surface Science*, 258(7), 2597-2601.
177. Castillejo, F. E., Marulanda, D. M., Olaya, J. J., and Alfonso, J. E. (2014). Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD. *Surface and Coatings Technology*, 254, 104-111.
178. Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R., Martinez, J. (2006). Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2438-2442.
179. Kayali, Y., and Anaturk, B. (2013). Investigation of electrochemical corrosion behavior in a 3.5 wt.% NaCl solution of boronized dual-phase steel. *Materials and Design*, 46, 776-783.
180. Attarzadeh, N., Molaei, M., Babaei, K., and Fattahhosseini, A. (2021). New Promising Ceramic Coatings for Corrosion and Wear Protection of Steels: A Review. *Surfaces and Interfaces*, 100997.
181. Sun, C., Xue, Q., Zhang, J., Wan, S., Tieu, A. K., and Tran, B. H. (2018). Growth behavior and mechanical properties of Cr-V composite surface layer on AISI D3 steel by thermal reactive deposition. *Vacuum*, 148, 158-167.
182. Wang, Q. Y., Behnamian, Y., Luo, H., Wang, X. Z., Leitch, M., Zeng, H., and Luo, J. L. (2017). Anticorrosion performance of chromized coating prepared by pack cementation in simulated solution with H₂S and CO₂. *Applied Surface Science*, 419, 197-205.

183. Padhy, N., Kamal, S., Chandra, R., Mudali, U. K., and Raj, B. (2010). Corrosion performance of TiO₂ coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. *Surface and Coatings Technology*, 204(16-17), 2782-2788.
184. Courtright, E. L. (1987). The need for microstructural control in coatings exposed to severe environments. *Surface and Coatings Technology*, 33, 327-340.
185. Kazarin, D. A., Volkotrub, N. P., and Prilutskii, M. I. (2014). Effect of the dispersion of charge materials on aluminothermic processes in melting of ferrotitanium. 1(12), 65.
186. Pöttgen, R., Huppertz, H., and Hoffmann, R. D. (2008). Structural Chemistry of Ceramics. *Ceramics Science and Technology*, 1(71).
187. Tiwari, A., and Hihara, L. H. (2010). Novel silicone ceramer coatings for aluminum protection. *High Performance Coatings for Automotive and Aerospace Industries*, Nova Publishers, New York, 413.
188. Krishna, D. S. R., and Sun, Y. (2005). Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement. *Applied Surface Science*, 252(4), 1107-1116.
189. Bamoulid, L., Maurette, M. T., De Caro, D., Guenbour, A., Bachir, A. B., Aries, L. and Ansart, F. (2008). An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit. *Surface and Coatings Technology*, 202(20), 5020-5026.
190. Yun, H., Li, J., Chen, H. B., and Lin, C. J. (2007). A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6679-6685.

DİZİN

A

Abstract · iii
 adhezyon · ii, 19, 29, 31, 32, 41, 43, 44, 57, 59, 103
 Aktivatör · 21, 22
 Alman DIN 1693 · 16
 Anahtar Kelimeler · ii
 Aşınma · ii, iv, 19, 28, 30, 34, 37, 46, 47, 77, 82, 83, 104

B

Beyaz dökme demir · 10
 borür · 19, 27, 28

C

COF · 80, 81, 82
 CrV · 46, 48, 49, 50, 51, 55, 60, 69, 78, 81, 82, 103
 CrVC · 21, 37, 42, 48, 50, 51, 52, 53, 55, 56, 58, 59, 62,
 65, 67, 69, 72, 73, 74, 75, 76, 79, 84, 103
 CVD · xii, 19

Ç

Çizelge · xi, 6, 15, 16, 39, 49, 56, 61, 62, 65, 68, 69, 74,
 76, 80, 81, 82
 Çizelgelerin Listesi · xi

D

Danışman · i, ii
 Demir · ii, xii, 15, 19, 25
 difüzyon · ii, 20, 21, 32, 34, 52, 56, 57
 Difüzyon · ii, 18, 20, 21
 DÖKME DEMİR · 4
 Dökme demirler · 8, 18

E

EDS · iii, 30, 36, 41, 43, 44, 46, 47, 50, 52, 53, 55, 69,
 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89,
 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102,
 103
 EN 1563 · 16
 Etik Beyan · i

F

Fe-C Denge diyagramı · 5
 Ferro Cr · 25
 Ferro V · 25
 Fosfor · 6

G

geçiş bölgesi · 51, 55, 103
 GGG-80 · ii, iii, 39, 42, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 55, 56,
 62, 64, 65, 67, 69, 72, 73, 74, 75, 76, 79, 81, 82, 85,
 86, 87, 94, 103, 104
 Giriş · 1
 grafit nodülleri · 37, 87, 104
 Gri dökme demir · 9

H

hacim kaybı · 83

İ

iç yapı · 30
 İşlemsiz GGG-80 · 65
 işlenebilirlik · 37

K

Kalıntı Östenit · xii
 Kaplama · ii, 21, 32, 33, 34, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44,
 48, 49, 51, 54, 55, 56, 62, 64, 77, 103, 104
 karbon · 17, 20, 21, 22, 25, 26, 36, 52, 87, 103
 karbür · ii, 19, 20, 22, 23, 24, 35, 37, 41, 52, 80, 81, 103,
 105
 Key Words · iii
 KGDD · 14, 15, 30
 Kısıltmalar · xii
 kompozit kaplama · ii, 19, 21, 37, 47, 103
 korozyon · ii, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31,
 32, 33, 34, 35, 37, 39, 43, 46, 52, 62, 63, 64, 65, 67,
 68, 69, 72, 74, 75, 76, 103, 104, 105
 Korozyon · ii, iv, 18, 27, 46, 62, 67, 68, 69, 72
 Krom · xii, 24, 35, 105
 Kükürt · 6
 Küresel grafitli dökme demirler · 12

L

LC · 19

M

Mangan · 6
 martenzit · 28, 30
 MATERYAL METOT · 39
 mikrosertlik · ii, 29, 33, 44, 55, 59, 62, 103
 Mikrosertlik · 55, 56
 mikroyapı · 8, 11, 27, 28, 31, 34, 41, 69, 74, 80, 103

N

Nanoindentasyon · 44, 59, 62, 104
 Nikel · 29
 nitür · 19, 20, 32, 52

O

oksit · 20, 37, 64, 67, 79, 80, 81, 82, 88, 89, 94

Oliver-Pharr metoduna · 45

Ö

östenitleme · 19, 27, 28, 29, 30, 34, 36
 ÖZET · ii

P

PVD · xii, 19

S

SEM · ii, iii, 28, 30, 35, 36, 39, 40, 41, 43, 44, 46, 47,
 48, 49, 50, 51, 57, 58, 65, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75,
 76, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94,
 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103
 sertlik · ii, 11, 16, 19, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 36,
 41, 43, 44, 55, 56, 59, 61, 62, 83, 93, 103, 104
 silisyum · 22, 29
 Simgeler · xii

Ş

Şekil · vii, viii, ix, 5, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 23, 39, 40, 41,
 42, 43, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57,
 58, 59, 60, 61, 64, 65, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75,
 76, 77, 78, 79, 81, 82, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91,
 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102
 ŞEKİLLERİN LİSTESİ · vii

T

Tafel · 62, 65, 67, 69
 Temper dökme demir · 11
 Termoreaktif Difüzyon Yöntemi · 20

TEŞEKKÜR · iv

TRD · iii, xii, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37,
38, 50, 52, 74, 80, 93, 103, 104, 105

TS · xii, 19, 30

TSE · xii

V

Vanadyum · xii, 25, 27

Vickers · 30

W

WC · ii, iii, 47, 89, 102, 104

X

XRD · ii, iii, 32, 34, 36, 41, 43, 46, 52, 53, 56, 103

XRD Analiz Çalışması · 46

Y

Yüksek Karbonlu Östenit · xii

yüksek sıcaklık aşınma · 103

yüzey · ii, 10, 17, 18, 19, 20, 28, 29, 30, 33, 37, 47, 48,
49, 52, 55, 67, 69, 77, 80, 81, 87, 88, 93, 97, 101, 102,
103, 104

yüzey pürüzlülüğü · 81, 103

Yüzey sertleştirme · 19



TEKNOVERSITE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

