İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORTA KARBONLU ÇELİKLER ÜZERİNDE ÇİFT İŞLEM (KAFBB, KRTD-BOR) İLE TiB_2 - Ti - TiC ÇOK KATMANLI KAPLAMALARIN ELDE EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağatay YELKARASI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORTA KARBONLU ÇELİKLER ÜZERİNDE ÇİFT İŞLEM (KAFBB, KRTD-BOR) İLE TiB_2 - Ti - TiC ÇOK KATMANLI KAPLAMALARIN ELDE EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağatay YELKARASI
(521121033)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121033 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çağatay YELKARASI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ORTA KARBONLU ÇELİKLER ÜZERİNDE ÇİFT İŞLEM (KAFBB, KRTD-BOR) İLE TiB_2 - Ti - TiC ÇOK KATMANLI KAPLAMALARIN ELDE EDİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Eş Danışman :	**Prof. Dr. Servet TİMUR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi	.....
	Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **28 Ağustos 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ağustos 2014**

ÖNSÖZ

İlk olarak, eğitim hayatım boyunca maddi ve menevi destekçim olan, şanslı olduğumu hissettiren aileme teşekkür ediyorum, en zorunu siz yaptınız.

Mesleğimi akademik olarak yorumlamayı öğreten, düşünceleri bende yeni ufuklar açan, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e saygılarımı sunarım.

Akademik ya da akademi dışında, istisnasız her türlü durumda kapısını çalabileceğimi bildiğim, sevgili danışman hocam Prof. Dr. İbrahim S. Timur'a öncelikle insanlığı, ardından akademisyenliği ile yanımda bulunduğu için teşekkür ederim.

Yıllarının emeğini, araştırmasını benimle paylaşan; pratik zekasına hayran olduğum, çalışmalarımın başından sonuna birlikte olduğum Sayın Dr. Güldem Kartal Şireli'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmayı en az benim kadar sahiplenen, benimle uykusuz kalan, araştıran, okuyan, tekrar tekrar üstünden geçen, hakkını ödemekte zorlanacağım değerli insan Met. Yük. Müh. Perim Özkalafat'a çok şey borçluyum.

Laboratuvarlardaki cihazları bana sabırla öğreten, kaplamalarımı yapan, hâlâ bir sorun olduğumda arayacağım ilk kişi olan Sayın Arş. Gör. Erkan Kaçar'a böyle iyi bir insan olduğu için teşekkür ederim.

Uzaktan uzanan eli ile bana haftalar kazandıran Sayın Dr. Erdem Şireli'ye ve her iki gruptaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Özgürlüğümün son paragrafında, yarattıkları farklı titreşimler ile yıllar boyu bu toprakların özde nasıl koktuğunu, neler yaşandığını hatırlatan Ruhi Su, Dr. Neşet Ertaş ve Erkan Oğur'un ellerinden öper, selam ederim.

Haziran 2014

Çağatay YELKARASI
(Arş. Gör.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Sert Kaplamalar 3
2.1.1 Metal Borür ve Metal Karbürler 4
2.1.2 Titanyum (Ti), Titanyum Diborür (TiB_2) ve Titanyum Karbür (TiC) 7
2.1.3 Titanyum – Bor – Karbon Sistemleri 10
2.2 Fiziksel Buhar Biriktirme 13
2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Borlama 15
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR **19**
3.1 Titanyum Diborür Kaplama 19
3.2 Titanyum Karbür Kaplama 22
3.3 Çok Katmalı TiB_2 / TiC Kaplamalar 25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
4.1 KAFBB ile Titanyum Kaplama 28
4.2 KRTD-Bor ile Borlama 29
5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE İRDELEMELER **33**
5.1 Faz İncelemeleri 33
5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri 36
5.2.1 Elementel Analiz (EDX) 36
5.2.2 Kesit Görüntüleri 38
5.2.3 Kinetik İncelemeler 43
5.3 Yapışma Testleri 48
5.4 Mikrosertlik İncelemeleri 50
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **51**
KAYNAKLAR **53**
EKLER **57**
EK A.1 59

ÖZGEÇMİŞ 61

KISALTMALAR

ağ.% : Ağırlıkça Yüzde Bileşim
at.% : Atomik Yüzde Bileşim
EDX : Enerji Dağılım X Işını Spektrometresi
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme
HV : Vickers Sertliği
KAFBB : Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme
KRTD-Bor : Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon ile Borlama

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Ti, TiB_2 ve TiC'nin bazı fiziksel özellikleri 7
Çizelge 2.2: Yığın haldeki çok kristalli haldeki TiB_2'nin bazı özellikleri 10
Çizelge 2.3: %50 Karbon içeren yığın çok kristalli haldeki TiC'nin 25 °C'deki bazı özellikleri..... 10
Çizelge 3.1: Şekil 3.7 sonuçları verilen deneylerde kullanılan numunelerin DIN standartına göre içerikleri 25
Çizelge 4.1: AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi..... 27
Çizelge 4.2: KRTD-Bor deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri ... 28
Çizelge 4.3: Yaş kumlama parametreleri..... 30
Çizelge 4.4: Analizlerde kullanılan cihazların marka ve modelleri. 31
Çizelge 5.1: Faz analizinde kullanılan kaynaklar..... 33
Çizelge 5.2: 40 dk. borlanan numunenin mikroyapı ve EDX (%at.) değerlendirmeleri 37
Çizelge 5.3: Literatürde FBB ile doğrudan yapılan TiB_2 kaplama verileri..... 41
Çizelge 5.4: Deneylerde elde edilen hız sabitleri 44
Çizelge 5.5: Karbon kaynağı olarak karon çeliğinin kullanıldığı KBB ile üretilen TiC kaplamaların kalınlığını için geliştirilen metematiksel modele göre hesaplanan TiC kalınlıkları 47
Çizelge 5.6: Mikrosertlik ölçümleri..... 50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Titanyum ve krom bazlı üçlü ve ikili bileşiklerin periyodik tablo üzerinde gösterimi 3
Şekil 2.2 : Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi 6
Şekil 2.3 : (a) TiB_2 birim hücresinin perspektif ($a = b = 3,029$ Å, $c = 3,229$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) 8
Şekil 2.4 : Titanyum matris içerisindeki 2 boyutlu bor ağı 8
Şekil 2.5 : Titanyum – bor ikili faz diyagramı 9
Şekil 2.6 : NaCl tipi TiC'nin kristal yapısı 10
Şekil 2.7 : Ti-C ikili faz diyagramı 11
Şekil 2.8 : (a) TiC_y - TiB_2 bileşikleri ve (b) B_4C_y - TiB_2 yönünden 300 - 3500 K sıcaklık aralığındaki Ti - B - C üçlü faz diyagramları 11
Şekil 2.9 : TiB_2 - TiC_{1-x} ikili faz diyagramı 12
Şekil 2.10 : TiB_2 ve TiC birim hücreleri içerisindeki Ti atomlarının uyumu 12
Şekil 2.11 : Denklem 2.1'de verilen tepkimedeki Gibbs serbest enerji değişiminin grafiği 13
Şekil 2.12 : KA-FBB kaplama cihazının temsili görünümü 14
Şekil 2.13 : DLC kaplamanın yapışması için KA-FBB ile yapılan kolonsal yapıdaki bir titanyum kaplama 15
Şekil 2.14 : TiB_2 ve TiB fazlarının oluşum Gibbs serbest enerji değişimi 17
Şekil 3.1 : Titanyum yüzeyinde oluşan TiB_2 ve TiB fazlarının SEM görüntüsü 20
Şekil 3.2 : 1000 °C'de 30 dk. borlamada akım yoğunluğunun titanyum borür fazlarının kalıklıkları üzerindeki etkisi 21
Şekil 3.3 : Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak yığın titanyum metali üzerinde oluşan TiB_2 tabakasının kalınlığı 22
Şekil 3.4 : Yayınım esaslı TiC kaplama 22
Şekil 3.5 : TiC oluşumu sırasında gözlemlenen karbon profili 23
Şekil 3.6 : FBB ile titanyum kaplanmış yüksek karbonlu çeliklere farklı sıcaklarda aynı süre yapılan ısıl işlem sonucu oluşan TiC kalınlıkları 24
Şekil 3.7 : Farklı miktarlarda karbon içeren ticari karbon çeliklerine uygulanan aynı KBB işlemi ile elde edilen TiC kalınlıkları 25
Şekil 3.8 : İçerisinde farklı alaşım elementleri bulunan çelikleri üzerindeki TiC kalınlıkları 26
Şekil 3.9 : Elektron demeti - FBB ile çok katmanlı kaplanan TiB_2 - TiC 26
Şekil 4.1 : Mekanik olarak parlatılmış 1040 numunesi. 27
Şekil 4.2 : KAFBB vakum odası içerisinde koyulan 5 adet 1040 çeliği ve titanyum katot 28
Şekil 4.3 : KAFBB işemi sonrasında Ti kaplanmış 1040 çeliklerinin görünümü. 29

Şekil 4.4 : 1000°C'de gerçekleştirilen ergimiş tuz elektrolizi (KRTD-Bor) işlemi. 29
Şekil 4.5 : 1000°C'de gerçekleştirilen ergimiş tuz elektrolizi işleminin (a) hemen ardından ve (b) 5 dk. havada soğutma sonrası alınan görüntüsü 30
Şekil 4.6 : 1050°C'de 40 dk. borlanan numunenin suda temizlenme işleminden sonra üzerinde kalan dallantılı kaplama 30
Şekil 4.7 : 1050°C'de 40 dk. borlanan numunenin yaş kumlama işleminin ardından yüzey görüntüsü 31
Şekil 5.1 : 1000°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan Ti kaplanmış numunelerin X ışını sonuçları 34
Şekil 5.2 : 1050°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan numunelerin X ışını sonuçları 34
Şekil 5.3 : 1100°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan numunelerin X ışını sonuçları 35
Şekil 5.4 : 1050°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 36
Şekil 5.5 : 1100°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin çizgi analizleri 37
Şekil 5.6 : 1000°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 38
Şekil 5.7 : 1000°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 39
Şekil 5.8 : 1000°C'de 60 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 39
Şekil 5.9 : 1050°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 40
Şekil 5.10 : 1050°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 40
Şekil 5.11 : 1050°C'de 60 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 40
Şekil 5.12 : 1100°C'de (a) 20 dk., (b) 40 dk. ve (c) 60 dk. süresince borlanan numunelerin yüzey görüntüleri 42
Şekil 5.13 : 1100°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 42
Şekil 5.14 : 1100°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri 42
Şekil 5.15 : TiB_2 kaplama kalınlıklarının zamana göre değişimi 43
Şekil 5.16 : TiB_2 kalınlıklarının karesinin zamana göre değişimi 44
Şekil 5.17 : TiB_2 için lnK - $1/T$ değişimi 45
Şekil 5.18 : TiC kalınlıklarının zamana göre değişimi 46

Şekil 5.19 : TiC kalınlıklarının karesinin zamana göre değişimi..... 46
Şekil 5.20 : TiC için lnK - $1/T$ değişimi..... 47
Şekil 5.21 : TiC için lnK - $1/T$ değişimi..... 48
Şekil 5.22 : Rockwell-C izleri: (a)1000°C, 20 dk., (b)1000°C, 40 dk., (c)1000°C, 60 dk., (d)1050°C, 20 dk., (e)1050°C, 40 dk., (f)1050°C, 60 dk., (g)1100°C, 20 dk., (h)1100°C, 40 dk..... 49
Şekil A.1 : VDI 3198 yapışma testi ve değerlendirme kıstasları..... 60

SEMBOL LİSTESİ

Å	:	Ångström
A	:	Amper
°C	:	Derece Celcius
ΔG	:	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
dk.	:	Dakika
K	:	Kelvin
m	:	Metre
Me	:	Metal
Q	:	Aktivasyon Enerjisi
R	:	Gaz Sabiti
V	:	Volt

ORTA KARBONLU ÇELİKLER ÜZERİNDE ÇİFT İŞLEM (KAFBB, KRTD-BOR) İLE TiB_2 - Ti - TiC ÇOK KATMANLI KAPLAMALARIN ELDE EDİLMESİ

ÖZET

Titanyum diborür (TiB_2), metalik ve seramik malzemelerin özelliklerini tek başına bir arada bulundurabilen bir malzemedir. Yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi seramik malzemelere ait özelliklere sahip olmasının yanında, yüksek elektriksel/ısıl iletkenlik gibi metalik malzemelere özgü özellikleri göstermektedir. Metaloseramik olarak adlandırılabilecek TiB_2, sahip olduğu eşsiz özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta elektriksel/ısıl iletkenlik istenen uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Nükleer endüstride nötron absorblayıcı veya alüminyum elektrolizinde katot olarak kullanıldığı gibi malzeme sınırlarını zorlayacak yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci istenen koşullarda tercih edilmektedir. Bunun yanında TiB_2 kaplı yüzeyler, aşınma ve sürtünme özelliklerini geliştirmek için kullanıldığı gibi kesici takım kaplaması olarak da kullanılmaktadır. Özellikle tribolojik açıdan zor bir malzeme olarak kabul edilen alüminyum ve alaşımlarının işlenmesinde TiB_2 kaplı yüzeyler malzemelerin yaygın olarak kullanılırlar. TiB_2'nin kaplama olarak üretimi endüstiyel alanda kutu ve pasta borlama ile sınırlanmıştır; ancak kutu borlama yöntemindeki 6-12 saat arası ısıl işlem sürelerinin yüksek enerjiye ihtiyaç gerektirmesi ve kullanılan kimyasalların atık miktarının fazla olması, çevresel açıdan sorun teşkil etmektedir. Bunun yanında, vakum esaslı kaplama yöntemleri ile de farklı malzemeler üzerinde biriktirilen TiB_2; KBB yönteminde zehirli gazların kullanılması ile elde edilirken, FBB yönteminde ek maliyet gerektiren sıcak preslenmiş veya sinterlenmiş TiB_2 hedef malzemesi kullanılarak elde edilmektedir. Oksit esaslı elektrolitlerin kullanıldığı bir ergimiş tuz elektrolizi sistemi olan Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon ile Borlama (KRTD-Bor) yöntemi ise, pasta ve kutu borlama ile vakum esaslı borür kaplama yöntemlerine kıyasla hem daha hızlı hem de herhangi bir zararlı katı ya da gaz atığa sebep olmadığından çevre dostu iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır.

TiB_2 gibi mükemmel özellikler gösteren bir diğer malzeme de titanum karbür (TiC)'dür. Kesici uç takımlarında kaplama malzemesi olarak kullanılam TiC. Genellikle KBB ve FBB gibi modern kaplama yöntemleri aracılığı ile kaplanmaktadır. Karbonun altlık olan malzemeden sağlandığı yayınma esaslı TiC üretimi (FBB/KBB) ve KRTD-Bor işlem sıcaklıklarının aynı mertebede olmasından dolayı ($800-1100\,^{\circ}C$) TiB_2 - Ti - TiC çok katmanlı kaplamaların eş zamanlı olarak elde edilmesi mümkündür. Bu çalışma kapsamında çelik üzerinde FBB yöntemi ile kaplanan titanyumun borlanması sırasında taban malzeme kaynaklı karbonun da bu katmanının içerisine yayınarak TiC oluşruracağı verisinden harekletle TiB_2 + Ti + TiC'den oluşan çok katlı kaplamaların oluşturması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada AISI 1040 kalite orta karbonlu çelik, KAFBB yöntemi ile -150 V bias voltajında 30 dk. süresince titanyum kaplanmıştır (7-8 μm). Ardından titanyum kaplanmış numuneler KRTD-Bor yöntemi ile 260 mA/cm^2 akım yoğunluğu

ile borlanırken ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3 bileşimindeki elektrolitten bor, çelikten de karbon atomlarının titanyum kaplama içerisine geçmesi sağlanmış, Ti - çelik arayüzeyinde TiC, eletrolit - Ti arayüzeyinde ise TiB_2 fazları elde edilmiştir. $1000-1100\,^{\circ}C$ sıcaklık aralığında ve 20, 40 ve 60 dk. süresince yapılan borlama ve takiben karakterizasyon işlemlerinin ardından her iki tabakaya ait kinetik yaklaşım yapılmıştır. İki fazın da parabolik hız kanununa göre büyüdüğü tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık ve süre arttıkça TiB_2 ve TiC kalınlıkları artmış, ancak, borlamanın çok hızlı olduğu $1100\,^{\circ}C$ sıcaklığında yapılan deneylerde kaplamanın döküldüğü görülmüştür. Bu durumun muhtemel nedeni TiB_2 - elektrolit arayüzeyinde TiB_{100} gibi borca çok zengin ve gevrek fazların oluşmasından ve borlama sırasından dökülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, titanyum kaplanmış orta karbonlu alaşımsız çeliklerin üzerindeki titanyumun borlanmasında ve eş zamanlı olarak Ti - çelik arayüzeyinde gerçekleşen karbürlenme işleminde geçerli kinetik denklemler sırası ile,

$$d_{TiB_2} = \sqrt{2,69\times10^{-11}\cdot exp(-10647\cdot\tfrac{1}{T})\cdot t},$$

$$d_{TiC} = \sqrt{2,49\times10^{-10}\cdot exp(-14286\cdot\tfrac{1}{T})\cdot t}$$

olarak bulunmuştur ($1273\,K < T < 1373\,K$) (260 mA/cm^2). TiB_2 ve TiC katmanlarının arasında kolonsal yapıdaki fazlar oluştuğu görülmüş, bu bölgelere yapılan EDX incelemelerinde TiB fazının stokiyometrisine uyan yapılar görülmüştür. Borlama sıcaklığı ve süresi arttığında Bu kolonsal yapının inceldiği tespit edilmiştir.

Yüksek akım yoğunluklarında kaplamanın dendritik olduğu ve elektrolizin bu koşullarda devam etmesi durumunda dendritlerin boyunun uzadığı görülmüştür.

Borür ve karbür katmanlarının kesişmesinin ardından eletrolizin devam etmesi durumunda kaplamada dökülmeler meydana gelmiştir; ancak bu koşullar haricindeki kaplanmış numunelere uygulanan Daimler-Benz Rockwell C (VDI 3198) yapışma testi, elde edilen kaplamanın oldukça iyi yapışma sergilediğini açığa çıkartmıştır.

Yaş kumlama ile yüzeydeki metalik borun uzaklaştırılmasının ardından 50 mN yük ile yüzeyden yapılan sertlik analizinde, değerlerin yaklaşık 1500 - 3000 HV arasında değiştiği, ancak yüzey pürüzlülüğünün yüksek olmasından dolayı standart sapmanın da $\pm$800 HV değerine kadar yükseldiği görülmüştür. Yaş kumlamanın görece daha başarılı olduğu numunelerin sertlik değerleri 4000 HV mertebesindedir.

MULTILAYERED COATINGS OF TiB_2 - Ti - TiC ON MEDIUM CARBON STEELS VIA DUAL PROCESS: CAPVD AND CRTD-BOR

SUMMARY

Titanium diboride (TiB_2) is an extraordinary material that exhibits properties from different class of materials. It has high hardness, excellent wear and corrosion resistance similar to ceramics; high electrical and thermal conductivity, similar to metallic materials. These special features allows TiB_2 to be able to be used in extreme conditions, e.g. cathode protector for aluminium molten salt electrolysis and neutron absorber in nuclear industry.

In industry, TiB_2 coatings are achieved via paste or pack boriding. These techniques require high amount of energy caused by long heat treatment time between the range of 6-12 hours. Moreover, waste solid products of the processes prevent these boriding methods to be an environmentally-friendly technique. Modern coating methods, e.g. Physical Vapour Deposition (PVD) and Chemical Vapour Deposition (CVD), can be used to produce TiB_2. However, TiB_2 is a material very hard to sinter, which means that producing TiB_2 for cathode material makes PVD tecnique expesive. Similar to PVD, CVD method has some difficulties like toxic gas emissions, including florides and clorides while obtaining TiB_2 coating. Gas scrubbers are needed to eliminate these toxic gases. Apart from all these costly techniques, a new method based on molten salt electrolysis called Cathodic Reduction Thermal Diffusion (CRTD-Bor) is a promising alternative for those being used in industy. By CRTD-Bor, metal borides can be obtained on the metallic surfaces much faster than industrially used methods. CRTD-Bor is a diffusion-based process where oxide-based electrolytes are used. The electrolyte has infinite amount of boron atoms and they move through the metal matrix by thermal driving forces just after boron atoms are reduced on the cathode surface.

Titanium diboride (TiC) has similar properties with TiB_2 and is able to be deposited on tool steels in order to increase its life and perfomance. TiC can be coated by various PVD and CVD techniques. In diffusion based TiC coatings, substate can be the source of carbon. The temperature range of diffusion-based TiC coating and TiB_2 coating by CRTD-Bor are in the same order ($800-1100\,^{\circ}C$), therefore, in the experiments done in this study, a dual process is applied for obtaining a multilayer structure consist of TiB_2 and TiC.

Firstly, pure titanium is coated for 30 mins on mechinically-mirror-finished AISI 1040 steel specimens by Cathodic Arc Physical Vapour Deposition (CAPVD) under 1×10^{-5} Torr pressure. Coating temperature is approximately $450\,^{\circ}C$. where 7-8*mu*m Ti is obtained on the steel surface as result.

Secondly, CAPVD process is followed by electrolytic boriding from molten salts (CRTD-Bor). A non-toxic oxide-based salt mixture(wei. 90% $Na_2B_4O_7$ + wei. 10% Na_2CO_3) is used as electrolyte with a current density of 260 mA/cm^2 in a temperature-controlled medium-frequency induction furnace. Na_2CO_3 is added

in order to increase the electrical conductivity and decrease the viscosity of the electrolyte. As the boronizing process continues at high temperatures, boron atoms in the electrolyte and carbon atoms in the 1040 steel move thought the titanium coating in the opposite directions to form the intermetallic compounds. The boriding experiments are carried out between the range of $1000-1100\,^{\circ}$C and 20, 40 and 60 minutes.

The characterization results show that TiB_2 phase is obtained at the interface of electrolyte and titanium coating, whereas, TiC phase at the interface of titanium coating and steel substrate. Formation of these phases are proven by XRD and EDX analyses. Moreoever, increasing temperature and time enhance the growth of TiB_2 and TiC phases individually. However, as the boridig process continues, the growth rate decreases at the same time since both boriding and carburizing are diffusion-based processes. The growth of both phases respect the parabolic law. The kinetical approach is done for both TiB_2 and TiC; where the results are;

$d_{TiB_2} = \sqrt{2,69\times10^{-11}\cdot exp(-10647\cdot\frac{1}{T})\cdot t}$ for TiB_2,

$d_{TiC} = \sqrt{2,49\times10^{-10}\cdot exp(-14286\cdot\frac{1}{T})\cdot t}$ for TiC.

Equations given above are valid only for 7-8 μm Ti-coated AISI 1040 steel, and for boronizing parameters of $1273\,K < T < 1373\,K$ and 260 mA/cm^2 current density. In addition, total boride later thickness increases as the CRTD-Bor process continues, due to the transformation of Ti to TiB_2 and TiC, until $1100\,^{\circ}$C. Very high temperetures cause boron-rich titanium boride layers to be obtained at the outer surface. Forming of these brittle compounds, e.g. TiB_{100}, cause spallation and a decrease in the total coating thickness.

Activation energies and pre-exponential factor are calculated for TiB_2 growth as 88,52 kJ/mole and $2{,}69\times10^{-11}m^2/sn.$; for TiC growth as $118,78kJ/mol$ and $2,49\times10^{-10}$, respectively. Results show that TiB_2 growth is faster than industial boriding methods, but slower than bulk titanium boriding by CRTD-Bor. TiC growth rate is almost in the same order with diffusion-based TiC coating for heat treated Ti-coated high-carbon steels. Considering that TiC thickness has a dependence on the carbon content of the steel, it can be said that, in this study, carbon migrates from 1040 steel, as if the substrate is a high-carbon steel.

At high current density, metallic boron with dentritic morphology is deposited on the outer surface and the amount of this structure increse with rising time and temperature. Spallation occurs at the outer surface when boride and carbide laters come acrross in the titanium coating. However, except these conditions, Daimler-Benz Rockwell C (VDI 3198) test indicates that the adhesion of deposition is excelent.

The coatings obtained by CAPVD method have columnar structure, since -150 V bias is applied to the substate. EDX analysis show that some of these coloums are transformed stoichiometric TiB coloums with non-stoichiometric titanium boride/carbide compounds between TiC and TiB_2 layers. Nevertheless, none of these structures are observed in XRD analysis. When diffusion of boron and carbon atoms are enhanced by the time and tempereture, this composite columnar structure at the interface of TiB_2 and TiC dissapears.

Microhardness measurements are carried out with 50 mN load (with the loading/unloading speed of 1 mN/sec.) from wet sandblasted-outer surface of the

specimens. High roughness causes high standard deviation up to $\pm$800 HV. The values are in the range of 1500 - 3000 HV. The hardness values of the specimens with cleaner surfaces obtained by wet sandblasting are close to 4000 HV.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Titanyum diborür (TiB_2), farklı sınıflardaki malzemelerin özelliklerini bir arada gösterebilen bir malzemedir. Yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi seramik malzemelere ait özelliklere sahip olmasının yanında, yüksek elektriksel/ısıl iletkenlik gibi metalik malzemelere özgü özellikleri de göstermektedir [1]. Metaloseramik olarak adlandırılabilecek TiB_2, bu ilginç özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta elektriksel/ısıl iletkenlik istenen uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Alüminyum elektrolizinde katot malzemesi ya da nükleer endüstride nötron absorblayıcı gibi malzeme sınırlarını zorlayacak koşullarda kullanılmaktadır. Ayrıca TiB_2 kaplı yüzeyler, alüminyuma karşı inert olması nedeni ile alüminyum ve alaşımlarının işlenmesi ve şekillendirilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

TiB_2'nin kaplama malzemesi olarak üretilmesinde ya katı TiB_2 hedefler kullanılarak FBB yöntemleri ya da uçucu borür bileşikleri kullanılan KBB yöntemleri kullanılmaktadır. Her iki yöntem de maliyet ve çevresel etkiler nedeni sınırlı olarak kullanılabilmektedir [2, 3]. TiB_2 kaplı yüzeyler oluşturmanın diğer bir yolu ise Ti ve/veya alaşımlarının borlanmasıdır. Bu yöntem sadece Ti ve alaşımlarına uygulanabilmektedir.Titanyumun borlanması için ticari olarak kullanılan iki yöntem kutu ve pasta borlamadır. Her iki yöntem de uzun ve maliyetlidir [4, 5]. Grubumuzda geliştirilen elektrolitik borlama işlemi ise hem çok kısa sürede borlama yapabilme hem de çevreci olması dolayısı ile diğer yöntemlere göre çok daha avantajlıdır [6]. Söz konusu yöntem, yine grubumuzda geliştirilen metodoloji sayesinde FBB yöntemi ile titanyum kaplanan diğer yüzeylere (WC/Co, çelik vb.) başarı ile uygulanmıştır [7].

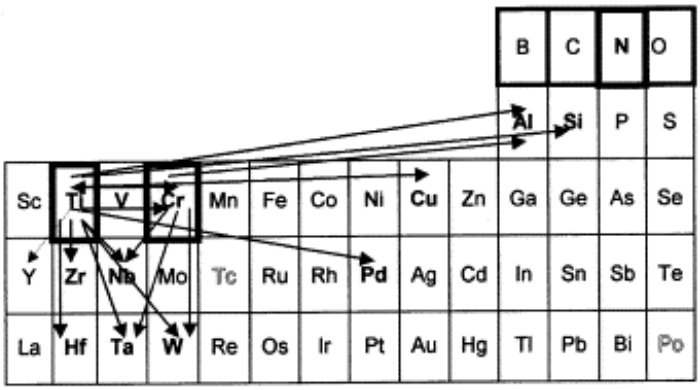
TiC kaplamalar da FBB ve KBB gibi modern kaplama yöntemleri ile üretilebilir. Bu yöntemlerde doğrudan TiC elde edilebildiği gibi taban malzemenin içerdiği karbonun, yüzeyde biriktirilmiş titanyum içerisine yayınması ile de TiC kaplamalar üretilebilir. Yayınma temelli olan yöntem, titanyumun karbona karlı olan yüksek afinitesine dayanır. TiC'nin yayınma yolu ile üretim süreçlerinde kullanılan sıcaklıklar borlama sıcaklıkları ile örtüşmektedir.

Bu çalışma kapsamında çelik yüzeylerine kaplanan titanumun borlanması sırasında yüzeyde eş zamanlı olarak TiC ve TiB_2 oluşacağı noktasından hareketle TiB_2 - Ti - TiC çok katmanlı kaplamaların üretilmesini ve tanımlanması hedeflenmektedir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Sert Kaplamalar

Sünek matris üzerine yapılan sert kaplamaların uygulamaları ile başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Takım çeliklerinde ve otomotiv gibi aşınma ve korozyon dayanımının kilit rol oynadığı sektörlerde, özellikle seramik kaplamalar, yüksek ömürleri ile ön plana çıkmaktadır [8]. Geçiş grubu metallerinin borür, karbür ve nitrürlü bileşikleri, sert kaplamalar olarak kullanılmakta ve endüstride önemli bir konuma sahiptirler. TiN, TiC, (Ti,Al)N, Ti(C,N), TiB, TiB_2, Fe_2B, FeB, CrN, HfN, ZrN, BN gibi bileşikler sert kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler tek faz olarak kaplanabildiği gibi kaplamaya çeşitli metal ya da bu metallerin borür, karbür, nitrür ya da oksit fazları katkılandırılarak kaplamaların özellikleri iyileştirilebilmektedir. Örneğin, (Ti,Al)N, Ti(C,N) bileşikleri, 40 GPa üzerindeki sertlik değerleri ile TiN kaplamalara iyi bir alternatif sunmaktadır [9]. Sert TiN ve CrN kaplamalar ile üçlü ya da ikili denge diyagramı oluşturan bileşikler Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Titanyum ve krom bazlı üçlü ve ikili bileşiklerin periyodik tablo üzerinde gösterimi [9].

Bu bileşikler tek katmanlı olabildiği gibi çok katmanlı olarak da kaplanabilmektedir. Özellikle en iyi yapışma, metal arayüzey üzerine sert kaplama biriktirilmesiyle elde edilir [9]. Sert kaplamaların altındaki görece sünek kaplama, stresi dengeleyerek yük dengesini sağlar, çatlak ilerlemesini engeller; bazı durumlarda altlık ile kimyasal

tepkimeye girerek kaplamanın altlığa kimyasal olarak bağlanmasını da sağlar ve yapışmayı artırır. Ancak bu mekanizmaların tam olarak nasıl çalıştığı tam olarak anlaşılamamıştır [10–12].

Çok katmalı kaplamalar yapılırken temel amaç, kristal yapıları uyumlu, kafes parametreleri yakın farklı malzemeleri birbiri üstüne kaplayabilmektir. Bu sayede kaplamadaki –varsa– kolonsal yapının sürekliliği bozulur, tane sınırı artar, taneler küçülür ve sonuç olarak sertlik artar [12].

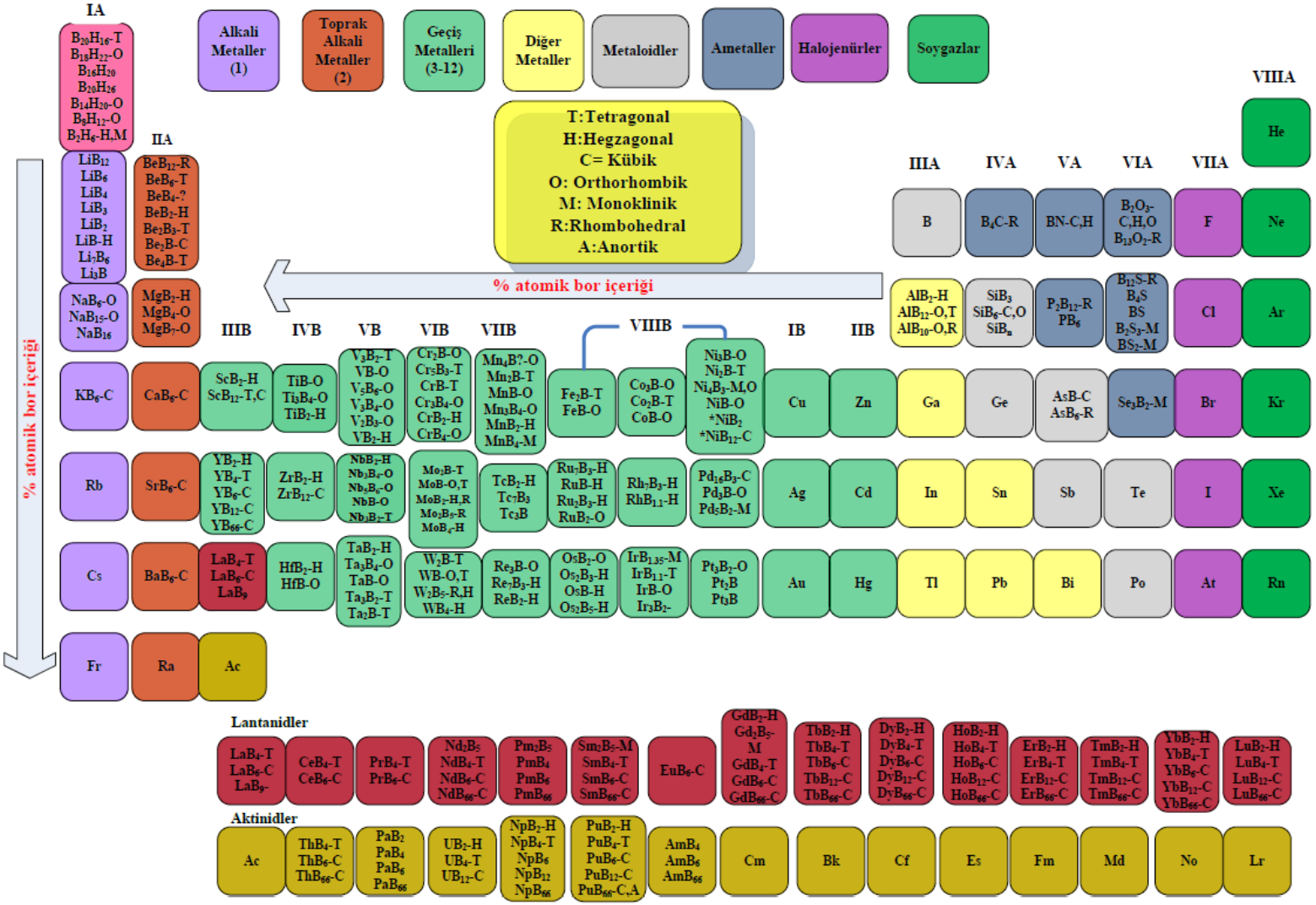
2.1.1 Metal Borür ve Metal Karbürler

19 yy. başlarında keşfedilen bor, 2,47 g/cm^3 yoğunluğu ile hafif, 2076 °C ergime ve 4000 °C'nin üzerinde kaynama sıcaklığına sahip bir yarı-metaldir. Doğada saf halde bulunmaz, oksitli cevherlerinden elde edilir [13]. Fe, Ti, Zr, Hf, Cr gibi birçok geçiş grubu metal ile yüksek sertlikte kararlı borür yapısı oluşturabilir ve bu borür yapıları yüzey sertleştirmede kullanılabilir [14]. Borlanabilen metallar ve bu metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıları Şekil 2.2'de periyodik tablo üzerinde gösterilmiştir.

Bor, 88 pm atomik ve 23 pm iyonik yarıçapa sahiptir [15]. Bor atomlarının atomik yarıçapının düşük olması, özellikle yüksek sıcaklıkta metal matrisin içerisinde yüksek mobiliteye neden olmakta ve bu da metal borür oluşturabilen bir metal üzerinde elementel bor biriktirilmesini güçleştirmektedir.

Bor atomlarının metal matris içerisinde yayınması esasına dayanan, yüzeyde bir veya birden fazla borür bileşiğinin oluştuğu işleme borlama (boronizing) denir. 19 yy. sonlarına doğru keşfedilen borlama işlemi katı, sıvı ve gaz fazı içeren uygulamalarla gerçekleşebilmektedir [16]. Endüstride genellikle katı fazdan kutu ve pasta borlama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu işlemde bor içeren pasta borlanması, istenen numunenin üzerine kapatılır ve fırın içerisinde $500 - 1000$ °C sıcaklığında 1 – 10 saat bekletilir. Bu işlem sonunda pasta atılır. Dolayısı ile pasta ve kutu borlama, büyük miktarda atık içermesinin yanında yüksek enerji ve zamana da ihtiyaç duymaktadır. Borlama; fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB) gibi gaz/plazma fazlarından da gerçekleştirilebilir. İleri teknoloji ürünü olmalarının yanında, seramik biriktirmede kaplama malzemesi olacak katodu (TiB2) yüksek kalitede üretmek zor olduğundan (FBB) bu yöntemlerin yatırım ve işletim maliyetleri de yüksektir. Ayrıca, düşük hızlarda kaplama yapılabilen bu yöntemlerde

(KBB), sistemden toksik özellikteki florür ve klorür gazları atık olarak uzaklaştırılmalı ya da temizleme kulelerine gönderilmelidir [4].



Şekil 2.2: Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi [4].

2.1.2 Titanyum (Ti), Titanyum Diborür (TiB_2) ve Titanyum Karbür (TiC)

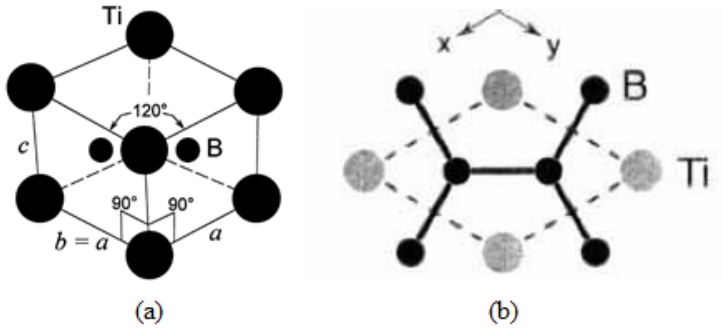
Titanyum, korozyon dayanımı yüksek, biyolojik uyumluluk gösteren bir metaldir; ancak yüksek sürtünme katsayısı ve düşük aşınma direncine sahip olması sebebi ile mekanik mühendislik uygulamalarında kullanılamamaktadır [17]. Titanyumun bu özelliklerini geliştirmek için sertliği yüksek borür, karbür veya nitrürlü bileşikleri tercih edilmektedir. TiB_2 ve TiC bileşikleri yüksek sıcaklığa dayanıklılığının yanında metaller gibi elektriksel ve ısıl iletkenlikleri de oldukça yüksektir. Diğer bir deyişle, metalik ve seramik malzeme özelliklerini bir arada göstermektedirler. Ti, TiB_2 ve TiC'nin çok katmanlı kaplama uygulamalarında öncelikli olarak göz önünde bulundurulması gereken özellikleri Çizelge 2.1'de sıralanmıştır.

Çizelge 2.1: Ti, TiB_2 ve TiC'nin bazı fiziksel özellikleri [18, 19].

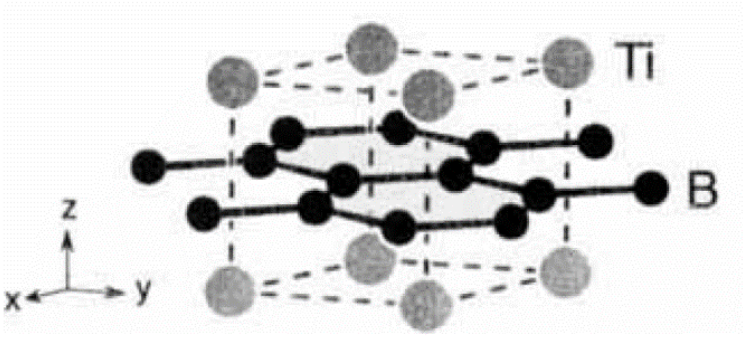
Malzeme	Ti	TiB_2	TiC
Yoğunluk (g/cm^3)	4,54	4,52	4,91
Ergime Sıcaklığı ($^\circ C$)	1660	2980	3067
Isıl İletkenlik (20 $^\circ C$) ($W/m \cdot ^\circ C$)	21,9	96 [20]	21,0
Isıl Uzama (20 $^\circ C$) ($\times 10^{-6}/^\circ C$)	8,5	6,6	7,4

Titanyum diborür; düşük yoğunluğu, yüksek sertlik, yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, aşınma ve korozyon dayanımı, 1700 $^\circ C$'ye kadar kimyasal kararlılığı ile ön plana çıkan mükemmel bir malzemedir [2]. Zırh endüstrisi, takım çelikleri, nükleer enerji endüstrisinde nötron absorblayıcı, potalar, ergimiş tuz sistemlerinde katot malzemesi gibi yüksek sıcaklıkta iletkenlik ve korozyona dayanıklılık gerektiren mühendislik alanlarının yanı sıra aşınma dayanımına ihtiyaç duyulan ortamlarda kullanılmaktadır; ancak ergime noktasının yüksek olması sebebi ile sinterlenmesini güçleştirmekte ve dolayısı ile ekonomik faktörler uygulama alanını daraltmaktadır [2, 18].

TiB_2'nin birim hücresi hegzagonal yapıdadır. Krital yapısı incelendiğinde titanyum atomları (0,0,0), bor atomları (1/3,2/3,1/2) ve (2/3,1/3,1/2) konumlarındadır (Şekil 2.3(a), Şekil 2.3(b)). Pearson sembolü hP3, Struktur-Bericht sembolü C32'dir. P6/mmm uzay simetrisine sahiptir [18, 21, 22]. Bor atomları titanyum matris içinde 2 boyutlu kovalent bağ oluşturması sayesinde metalik karakter göstermesini sağlayacak



Şekil 2.3: (a) TiB_2 birim hücresinin perspektif ($a = b = 3,029$ Å, $c = 3,229$ Å, $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$) [18] ve (b) üstten izdüşüm görünüşü [24].

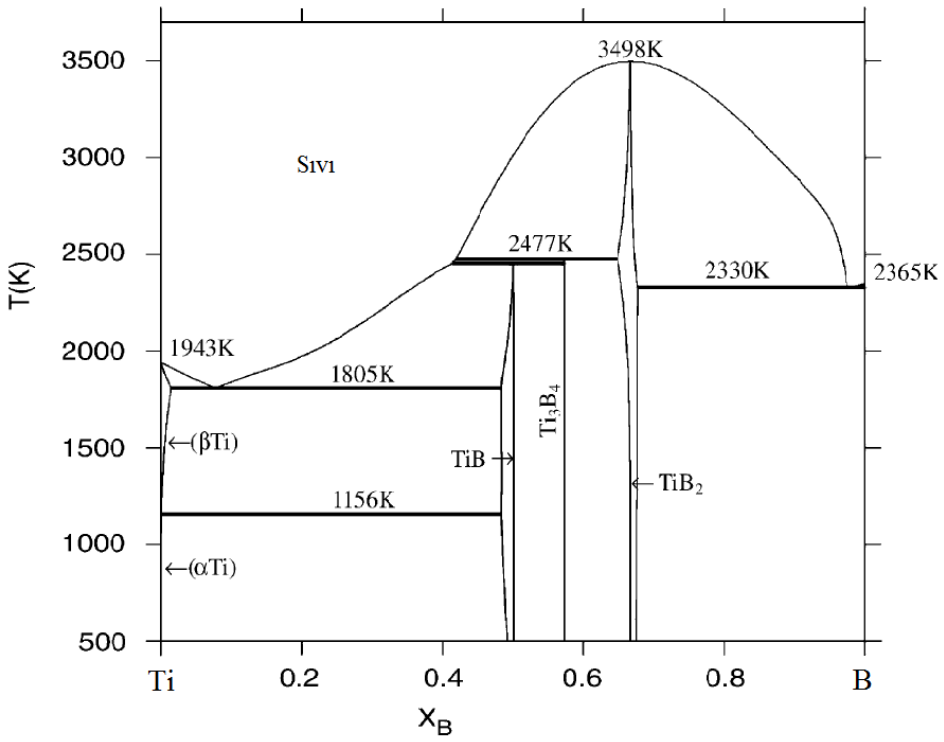


Şekil 2.4: Titanyum matris içerisindeki 2 boyutlu bor ağı [24].

çok sayıda serbest elektronuna sahiptir [23]. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te bor atomlarının oluşturduğu 2 boyutlu (düzlemsel) ağ görülmektedir.

Şekil 2.5'teki faz diyagramı incelendiğinde borun α-Ti ve β-Ti içerisinde çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülür. Titanyum içerisinde bor miktarı arttıkça (çözünürlük sınırını geçtikten sonra) TiB, Ti_3B_4 ve TiB_2 fazlarını oluşturur. TiB ve TiB_2 bileşikleri dar bir aralıkta kararlı iken, Ti_3B_4, 2293 K sıcaklığında peritektik tepkime ile stokiyometrik bir değerde oluşur. Oluşan Ti_3B_4 fazı 2273 K sıcaklığında sıvı faz ile tekrar peritektik tepkimeye girer ve sonuç olarak TiB fazı oluşur. Bu sebeple Ti_3B_4 fazı termodinamik olarak kararlı değildir ve oluşumu bazı çalışmalarda gözlemlenmemiştir [25]. Bunun başka bir sebebi de Ti_3B_4 ve TiB fazlarının stokiyometrisinin birbirine yakın olmasıdır [21]. TiB_2, 3498 K ergime noktasına sahip olduğundan yüksek sıcaklık uygulamaları için daha uygundur. TiB_2 fazının genel özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

TiC, TiB_2 ile benzer özellikler göstermektedir. Kesici uçlarda kaplama malzemesi olarak, nükleer endüstrisinde ve diğer aşınma ve korozyon dayanımı gerektiren kullanım alanına sahiptir.



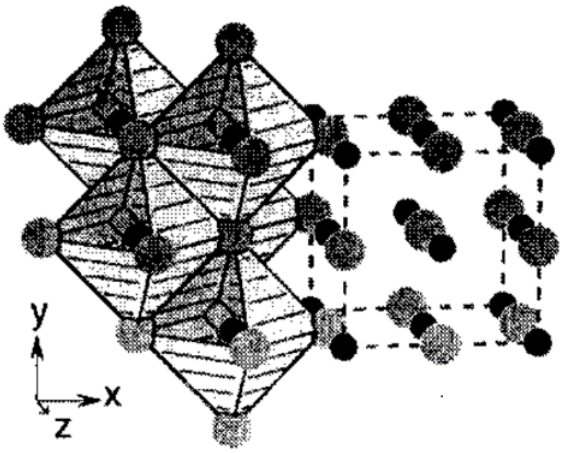
Şekil 2.5: Titanyum – bor ikili faz diyagramı [21].

Bir metal atomunun başka bir metal matrisin arayer konumlarına yerleşebilmesi için bu iki metal atomunun yarıçap oranı 0,59'dan küçük olmalıdır (CrC hariç) [26]. Bu değer TiC bileşiğinde 0,526'dır, dolayısı ile karbon atomları arayer konumlarındadır. Titanyum sıkıpaket hegzagonal yapıdadır ve karbon atomları tetrahedral bölgelere yerleşecek kadar küçük olmadığından dolayı oktohedral boşluklara yerleşir. Hegzagonal yapıda 6 tane oktohedral boşluk olduğu için sonuç olarak stokiyometrik TiC fazı oluşur. Titanyum birim hücresi arayerlerine karbon atomu gelmesi ile atomlar arasındaki mesafe %4,4 oranında genişler ve diğer 4.grup metallerin karbürleri gibi NaCl tipi yüzey merkezli kübik yapıda TiC oluşur (Şekil 2.6). Birim hücre içerisinde karbon atomları bazı durumlarda olması gerekenin yarısı kadar yerleri işgal eder. Bu sebepten karbür yapıları genel olarak geniş ve stokiyometrik olmayan bir aralıkta kararlıdır [2, 27].

Titanyum matris içerisindeki bor atomları gibi karbonun da hem α-Ti ve β-Ti içerisinde çözünürlüğü oldukça düşüktür. Ti-C ikili faz diyagramında ergime sıcaklığı 3068 °C olan TiC, sistemin tek arakatı bileşiğidir (Şekil 2.7). %50 karbon içeren TiC bileşiğinin diğer özellikleri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.2: Yığın haldeki çok kristalli haldeki TiB_2'nin bazı özellikleri [18].

Özellik	Sıcaklık			
	20 °C		1000 °C	
Yoğunluk (g/cm^3)	4,5		4,389	
Young Modülü (GPa)	565		534	
Sertlik (GPa) (5 N)	25		4,6	
Kafes Parametesi (Å)	(a)	3,029	(a)	3,052
	(c)	3,229	(c)	3,262
Isıl genleşme ($\times 10^{-6}$/°C)	(a)	6,4	(a)	7,7
	(c)	9,2	(c)	10,4
Isıl İletkenlik (W/m. °C)	96		78,1	
Elektrik Direnci ($\mu\Omega$. cm)	20,4 (25 °C) [2]		46 (700 °C) [2]	



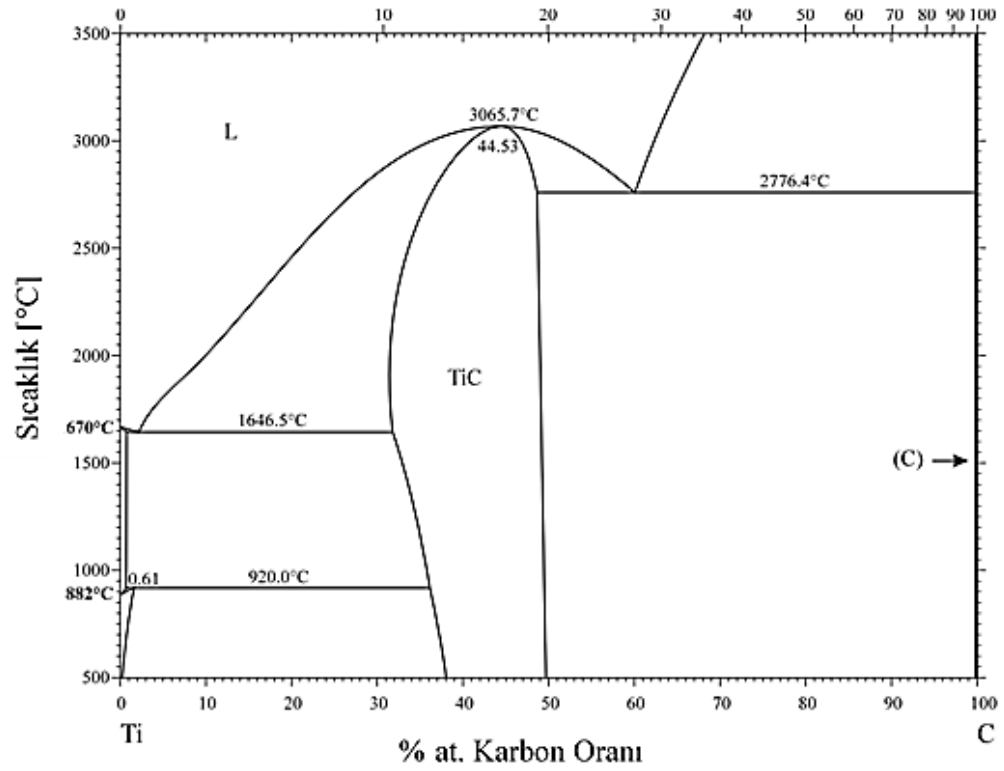
Şekil 2.6: NaCl tipi TiC'nin kristal yapısı [24].

Çizelge 2.3: %50 Karbon içeren yığın çok kristalli haldeki TiC'nin 25 °C'deki bazı özellikleri [2].

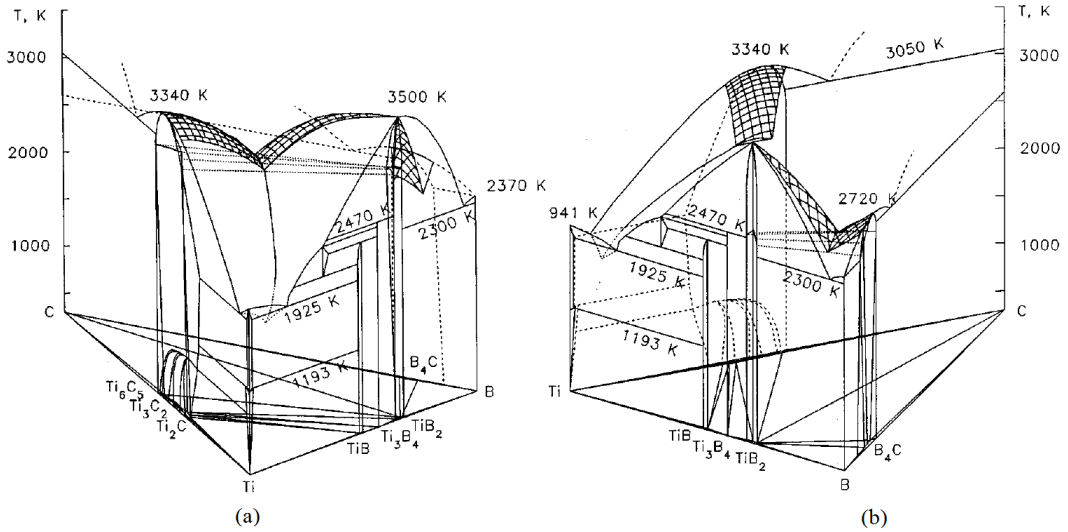
Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm^3)	4,93
Young Modülü	450
Kafes Parametresi Å	4,3
Isıl Uzama ($\times 10^{-6}$/°C)	8,5
Isıl İletkenlik (W/m. °C)	28,9
Elektrik Direnci ($\mu\Omega$. cm)	100

2.1.3 Titanyum – Bor – Karbon Sistemleri

Titanyum, bor ve karbon elementlerinin üçlü bileşiği bulunmaz, sadece ikili dengeler mevcuttur [2, 29]. Şekil 2.8(a) 2.8(b)'de bu elementlerin üçlü faz diyagramları verilmiştir.



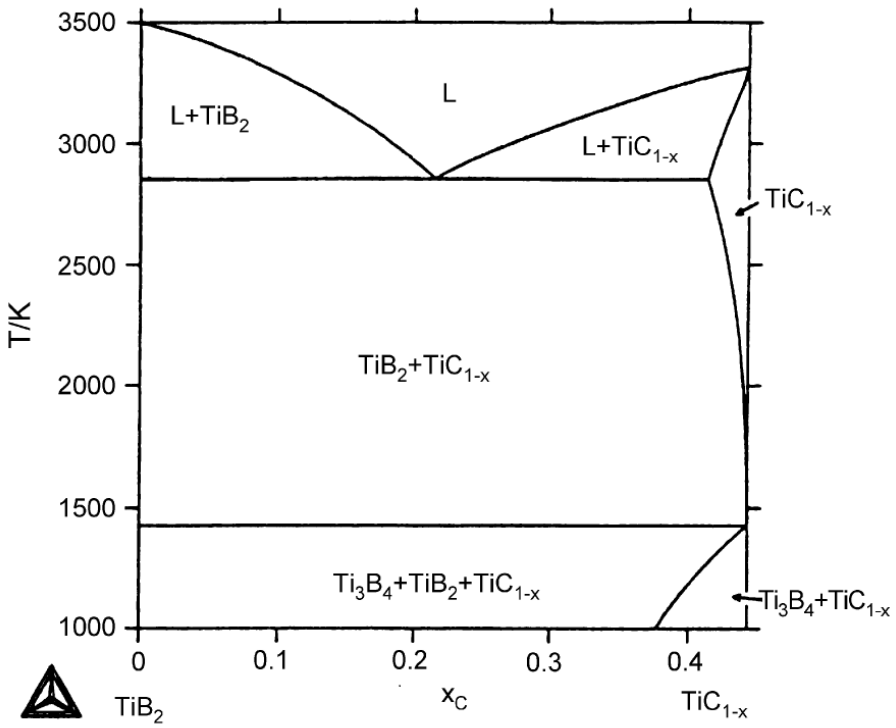
Şekil 2.7: Ti-C ikili faz diyagramı [28].



Şekil 2.8: (a) TiC_y - TiB_2 bileşikleri ve (b) B_4C_y - TiB_2 yönünden 300 - 3500 K sıcaklık aralığındaki Ti - B - C üçlü faz diyagramları [29].

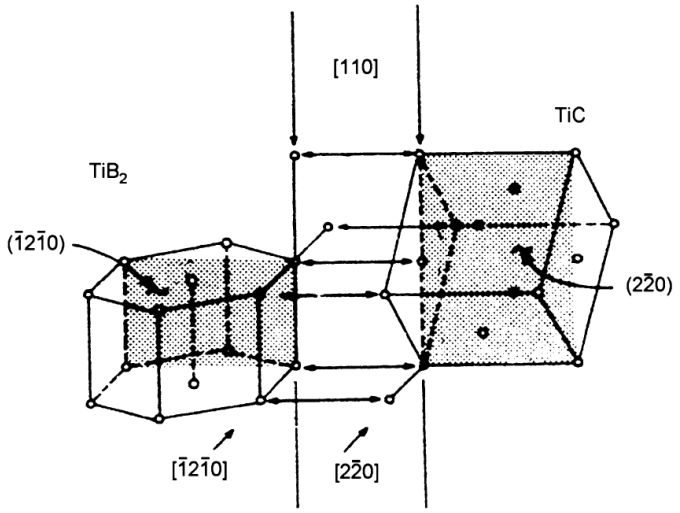
TiB_2 ve TiC sisteminin denge diyagramı ise Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Ölçülen ve hesaplanan TiB_2 – TiC ikili faz diyagramları ötektik sıcaklıklarında bu fazların birbiri içerisindeki çözünürlüklerinde farklılıklar göstermektedir.

TiB_2 hegzagonal yapıda olması sebebi ile anizotropik özellikler gösterir. Bu sebeple mikroçatlak olmadan sinterlenmesi güçtür. Metal matris ya da arayüzey uyumu



Şekil 2.9: TiB_2 - TiC_{1-x} ikili faz diyagramı [2].

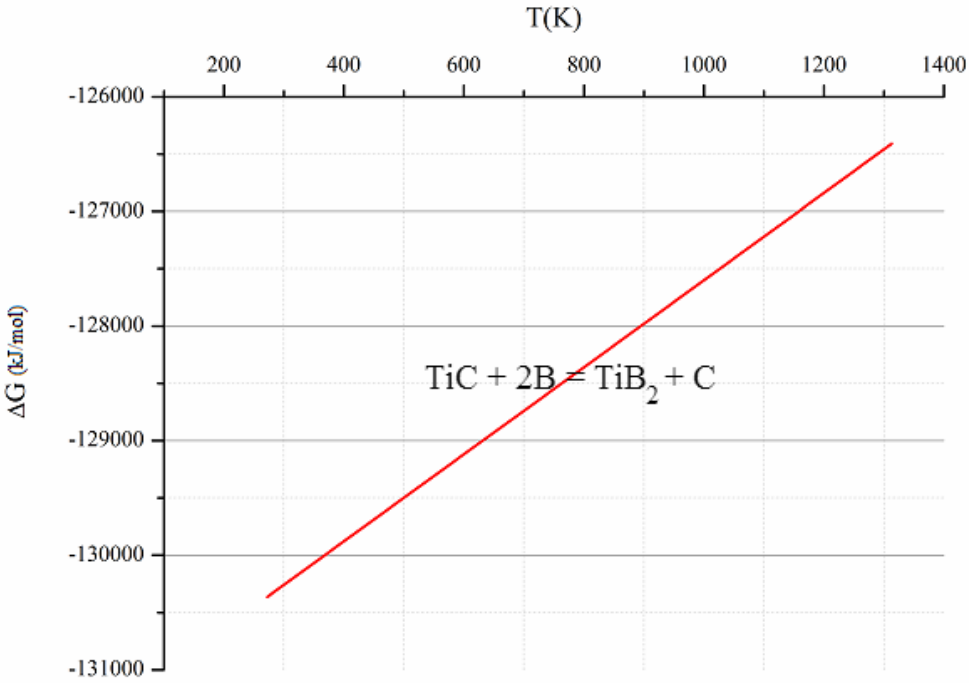
(coherency) gösteren başka bir malzeme ile sinterlenmesi ise daha kolaydır. Arayüzey oluşturan herhangi iki fazın birbirleri ile yarı uyumlu (semi-coherent) olabilmesi için bu iki fazın da kafes parametrelerinin oranı %16'dan düşük olmalıdır. TiC ve TiB_2 fazlarının sıkıpaket düzlemleri olan (111)TiC ve (0001)TiB_2 düzlemlerinde bu uyum mevcuttur (Şekil 2.10); ayrıca TiB_2 ve TiC fazlarının kafes parametreleri oranı %1,6'dır. Bu sebeple sinterlemede yüksek yoğunlaşma, dolayısı ile yüksek faz sınırı tokluğu görülür. Sonuç olarak TiC – TiB_2 sinteri mükemmel aşınma direnci gösterir.



Şekil 2.10: TiB_2 ve TiC birim hücreleri içerisindeki Ti atomlarının uyumu [2].

TiC fazının bor atomu ile termodinamik ilişkisi Denklem 2.1'de verilmiş ve $0-1100\,^{\circ}C$ sıcaklık aralığındaki Gibbs serbest enerji değişimi grafiği çizilmiştir (Şekil 2.11). Şekil 2.11'de görüldüğü üzere, serbest enerji değişimi, çalışılan sıcaklık aralığında sadece negatif değerler almaktadır. Dolayısı ile bor atomunun bulunduğu ortamlarda TiC kararlı faz olarak bulunamaz.

$$TiC + 2B = TiB_2 + C \qquad \Delta G^{\circ} = -131400 + 3,8T\,(J/mol) \tag{2.1}$$

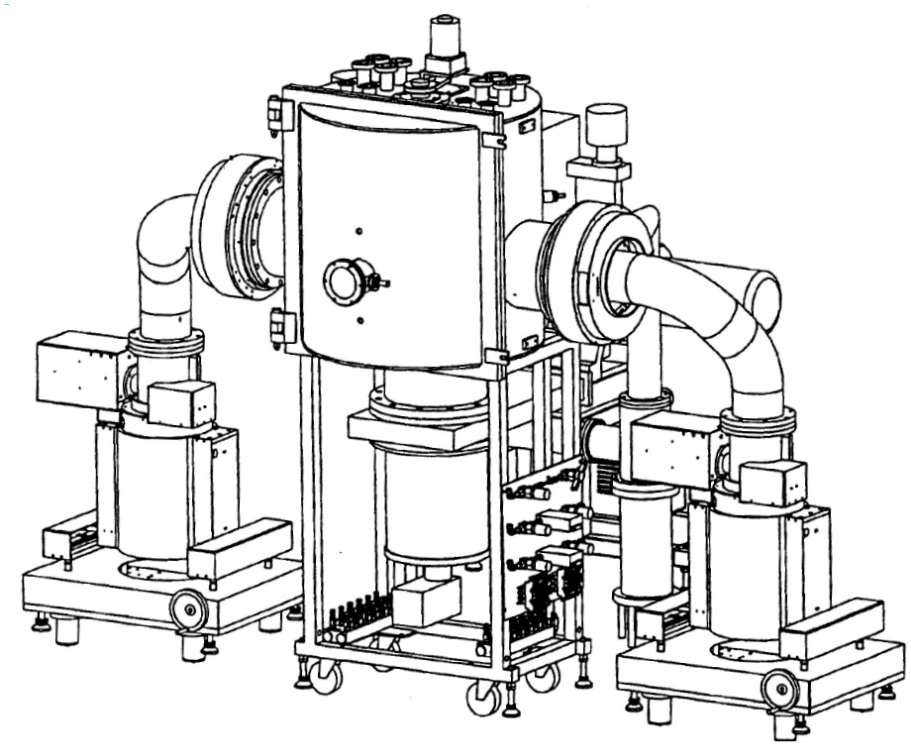


Şekil 2.11: Denklem 2.1'de verilen tepkimedeki Gibbs serbest enerji değişiminin grafiği.

Bununla birlikte bu durum kinetik etkiler ile birlikte incelendiğinde titanyum, karbon ve bor atomlarının bir arada bulunduğu ortamlarda öncelikli olarak TiC fazı oluşur ve TiB_2 oluşumu zamanla gerçekleşir. Bu durumun sebebi karbon atomlarının yayınımının bor atomlarına göre daha hızlı olmasıdır [2].

2.2 Fiziksel Buhar Biriktirme

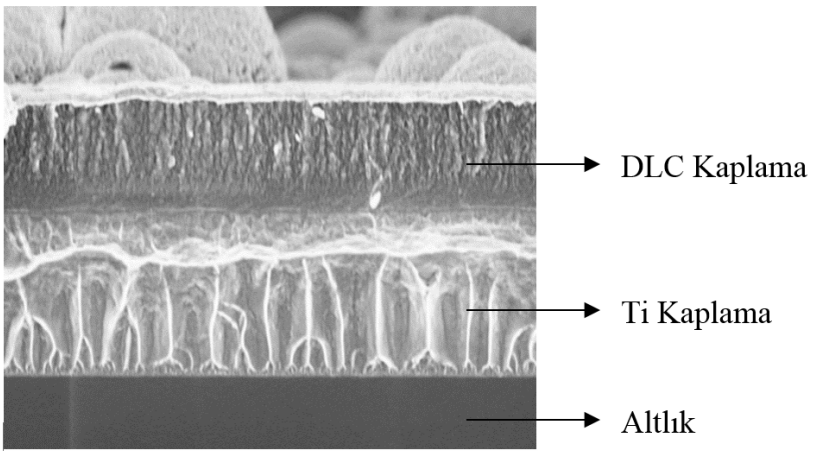
Modern kaplama yöntemlerinden biri olan FBB, kaplama yapılması istenen metalin ısıl, elektron bombardımanı veya elektrik ark gibi yöntemlerle buharlaştırılması ve/veya plazma haline geçirilmesini takiben altlık malzeme üzerinde biriktirilmesi prensibine dayanır [30].



Şekil 2.12: KA-FBB kaplama cihazının temsili görünümü [31].

Vakum altında katot olarak polarize edilen metal ile topraklanmış vakum odasının arasında oluşturulacak elektrik arkı sayesinde metalin buharlaştırılması ve/veya plazma haline geçirilmesinin ardından altlık üzerine biriktirilmesi prensibine dayanır. Bu yöntemde altlık malzemeye uygulanan bias voltajı, kaplama morfolojisini etkileyebileceği gibi kaplama yapılmaksınız sadece altlık numuneyi ısıtmada ya da iyonların altlık içerisine doğrudan aşılanmasını mümkün kılmakta veya bu 3 işlemi bir arada yapabilmeye de olanak vermektedir. Genel olarak düşük bias voltajlarında poroz kaplama olurken voltaj artırıldığında kaplama morfolojisi kolonsal yapıya dönmektedir. Şekil 2.13'te kolonsal yapıda büyütülmüş bir titanyum kaplamanın kesit görüntüsü mevcuttur.

Kaplamanın yığın haldeki bir malzemeden çok farklı bir morfolojiye sahip olması, kaplama içerisinde yayınması istenen olası bir malzemenin yayınma kinetiğinin farklı olmasına sebep olur. Morfolojinin farklı olmasının kaplama özelliklerine bir diğer etkisi de kaplama üzerinde basma gerilmeleri oluşturmasıdır. Basma gerilmelerinin oluşması sertliği artırır ve aynı zamanda yorulma çatlaklarını azaltabilir; ancak gerilmenin artması yapışma özelliklerini negatif yönde etkilediği için kalın film kaplama oluşturmaya engel teşkil eder [23, 32].



Şekil 2.13: DLC kaplamanın yapışması için KA-FBB ile yapılan kolonsal yapıdaki bir titanyum kaplama [17].

2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Borlama

Ergimiş tuz sistemleri alüminyum ve magnezyum gibi bazik metallerin üretiminde kullanıldığı gibi borlama sistemleri ile metal borür oluşturmak için de tercih edilmiştir. Ergimiş tuz sistemlerinden metal borür eldesi elektrolitik olarak mümkün olduğu gibi akımsız olarak da mümkündür.

Ergimiş tuz elektrolizi ile bor içeren oksitli veya halojenürlü tuzlardan katot üzerinde sadece bor indirgenebildiği gibi bu tuzlara metal içeren tuzların da eklenmesi ile metal ve bor birlikte redüklenerek metal borür oluşturabilir [33]. Elektrolit olarak, en çok tercih edilen bor kaynağı olan KBF_4 gibi florürlü çevreye zararlı tuzlar ile sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7$) esaslı çevre dostu oksitli tuzlar kullanılmaktadır [34–36]. Elektrolit içerisine iletlenliği artırması ve/veya viskoziteyi düşürmesi için Na_2CO_3 ve NaCl gibi bileşikler de eklenebilmektedir [4, 36, 37].

$$E^{sentez}_{Me_xB_y} = E^{intert}_{B} - \frac{\Delta_f G^{\circ}_{Me_xB_y}}{3 \cdot y \cdot F} \tag{2.2}$$

$E^{sentez}_{Me_xB_y}$: Me_xB_y fazının sentezlenmesi için gerekli potansiyel
E^{intert}_{B} : B^{+3} iyonlarının inert katot üzerinde borür fazı oluşmaksızın indirgenmesi için gereki potansiyel
$\Delta_f G^{\circ}_{Me_xB_y}$: Me_xB_y fazının standart oluşum Gibbs serbest enerjisi
F : Faraday sabiti

Metalin birden fazla borür fazı mevcut ise Denklem 2.2'den görüldüğü üzere bor, en düşük bor içeren metal üzerinde tercihli olarak toplanacaktır [33]. Sonuç olarak borlama süresince ilk olarak en düşük bor miktarını içeren faz oluşacak ve katot

yüzeyinde bor indirgenmesinin devam etmesi durumunda bor, hali hazırda oluşmuş borür fazı içerisine difüze olmaya devam ederek daha yüksek bor içeren borür fazlarını oluşturacaktır.

Ergimiş boraks tuzundan elektroliz tepkimelerinde bir kesinlik mevcut değildir; ancak olası tepkimelerle ilgili tahminler yürütülmüştür [34]. Öncelikle boraks, Denklem 2.3'teki tepkime ile ısıl ayrışmaya uğrar [35].

$$2Na_2B_4O_7 = 2Na_2B_2O_4 + 2B_2O_3 \tag{2.3}$$

Ayrışma ürünü olan $Na_2B_2O_4$, Denklem 2.4 ile elektrolitik olarak anyon ve katyonlarına ayrışır [35].

$$Na_2B_2O_4 = 2Na^+ + {B_2O_4}^{2-} \tag{2.4}$$

Anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyon tepkimeleri ise Denklem 2.5 ve 2.6'de sırası ile verilmiştir [35, 37].

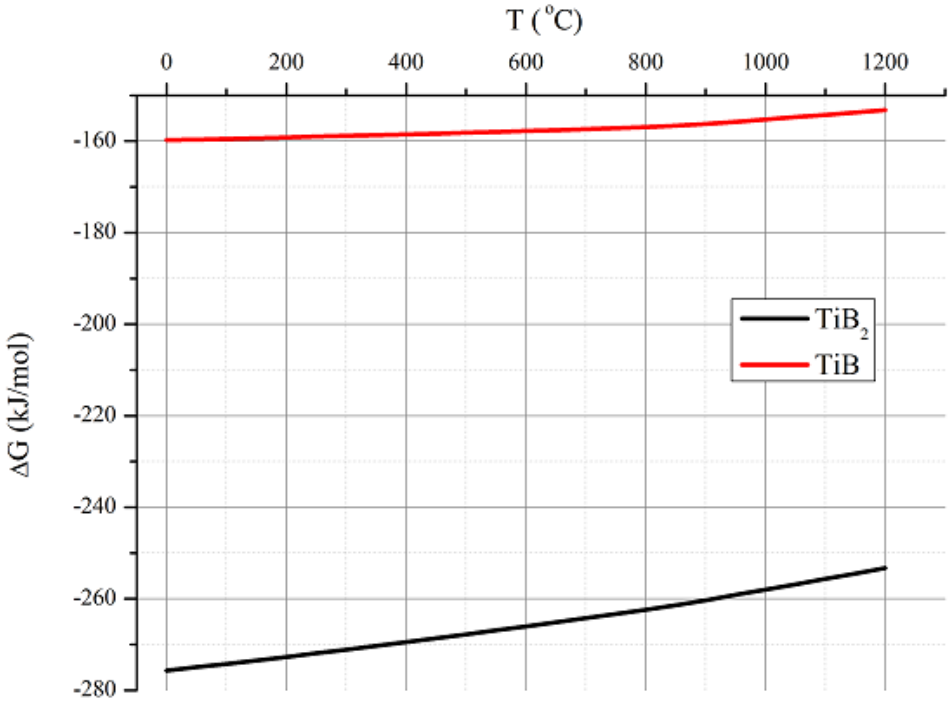
$${B_2O_4}^{2-} = B_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{2.5}$$

$$2Na^+ + 2e^- = 2Na^0 \tag{2.6}$$

Bu durumda, katot yüzeyinde metalik sodyum birikmesi beklenmektedir; ancak metalik bor, metalik sodyumdan daha soydur, bu sebeple katot yüzeyinde biriken soydum hali hazırda elektrot içerisindeki B_2O_3 ile Denklem 2.7'ye göre sementasyon tepkimesine girer [4, 35–37].

$$6Na + 2B_2O_3 = 3Na_2O_2^* + 4B \tag{2.7}$$

Tepkimeler sürekli bir şekilde elementel bor oluşturarak devam eder. Elementel bor oluşumunun yanında gerçekleşen diğer bir reaksiyon ise, sementasyon tepkimesinden çıkan Na_2O_2'ın, elektrolit içerisindeki B_2O_3 ile Denklem 2.8'deki tepkimeye girmesiyle Denklem 2.4'in girdisi olan $Na_2B_2O_4$ bileşiğinin boraksın ısıl ayrışmasına ek olarak oluşmasıdır [35].



Şekil 2.14: TiB_2 ve TiB fazlarının oluşum Gibbs serbest enerji değişimi [HCS Chemistry 6].

$$2Na_2O_2^* + 2B_2O_3 = 2Na_2B_2O_4 + O_2 \tag{2.8}$$

Sonuç olarak, katot yüzeyinde metalik bor indirgenmesi gerçekleşir ve yüzeyde biriken bor işleminde yüksek sıcaklıkta yapılıyor olması sebebiyle sıcaklığın itici gücü ile katot matris içerisinde ilerlemektedir Denklem 2.3 - 2.7 [37]. Katot malzemesinin işlem sıcaklığında borür oluşturabilme kabiliyetine göre malzeme içerisine yayınan bor atomları Denklem 2.9'a göre borür yapısını oluşturur.

$$xMe + yB = Me_xB_y \tag{2.9}$$

Titanyum metali için HCS Chemistry programı kullanılarak çizilen borlama serbest enerji grafiği aşağıdaki Şekil 2.14'te verilmiştir. Şekil 2.14'te görüldüğü üzere $850-1200\,^{\circ}C$ arasında titanyum ve bor atomlarının TiB_2 ve TiB fazlarını oluşturması için gerçekleştirdiği tepkimenin Gibbs serbest enerji değeri negatiftir ve termodinamik olarak mümkündür. Dolayısı ile Denklem 2.9, $850-1200\,^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında titanyum metali için gerçekleşebilir bir tepkimedir.

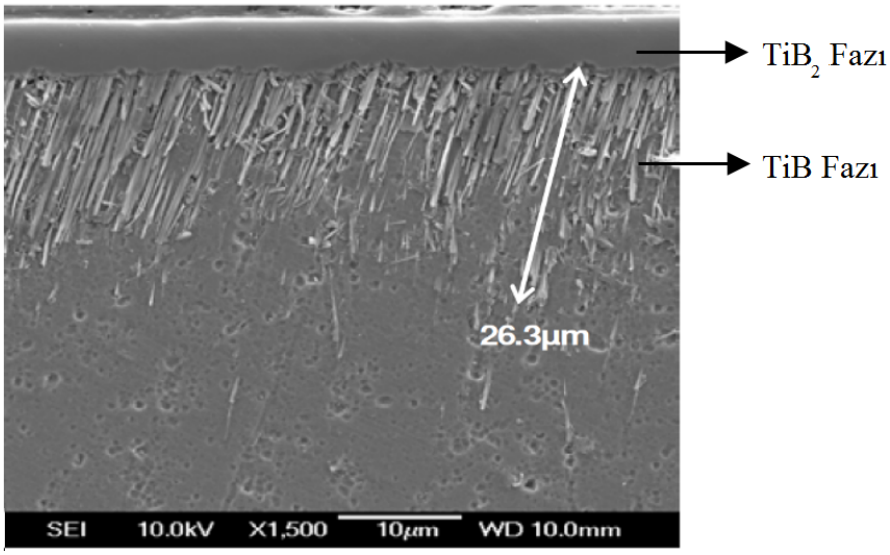
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1 Titanyum Diborür Kaplama

Ergimiş tuz elektrolizi ile bazı metaller üzerinde metal borür fazı oluşturmak mümkündür ve literatürde titanyum metalinin ve alaşımlarının elektrolitik olarak borlanması ile TiB_2 oluşumu üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur [4, 38–40]. Benzer şekilde, ergimiş tuz elektrolizi ile katot üzerinde bor ve titanyum atomlarının ortak indirgenmesi sağlanarak yüzeyde TiB_2 biriktirilmesi gerçekleştirilebilir [20, 33]. Ayrıca, FBB yöntemi ile titanyum kaplamanın ardından ergimiş tuz elektrolizi ile gerçekleştirilen borlama ile WC-Co kesici uç üzerinde TiB_2 biriktirilmesi üzerine patentli bir çalışma da mevcuttur [7]. Yapılan çalışmalarda genellikle akım yoğunluğu, sıcaklık, kaplama süresinin, kaplama kalınlığı ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Borlama işleminde elektrolit, klorür ve florürlü bileşenler içerebildiği gibi tamamen çevreci boraks esaslı oksitli bileşenlerden oluşan elektrolitlerden de oluşabilir. Boraks içerisine elektrolit viskozitesini düşürücü ve iletkenliği artırıcı özellikte sodyum karbonat (ağ. % 10-15) eklenerek yapılan borlama işlemi "Katodik Redüksüyon - Termal Difüzyon" (KRTD-Bor)" olarak isimlendirilmiş ve patent ile koruma altına alınmıştır [6].

KRTD-Bor işlemi ile titanyum altlık üzerinde farklı akım yoğunlukları ile yapılan incelemelerde TiB ve TiB_2 fazları olmak üzere 2 farklı titanum borür fazı oluştuğu görülmüştür [40]. Şekil 3.1'de görüldüğü üzere TiB_2 fazı sürekli bir büyüme gösterirken TiB fazı Whisker tipinde büyümektedir.

TiB_2 düzgün tabaka halinde olurken, TiB'nin Whiskers tipinde olmasının sebebi bor atomlarının TiB içerisinde [010], TiB_2 içerisinden $< 1\bar{1}00 >$ yönlerinde ilerlemesidir. [010] tek yönlü ve doğrusal, $< 1\bar{1}00 >$ ise düzlemsel büyümeye sebep olmaktadır [4]. Borlama süresi arttıkça uzayan Whisker tipi TiB kılcallarının boyu sıcaklık arttıkça kısalır, kalınlığı ise artar [40]. Oluşan iğnesel morfolojiye sahip TiB kılcalları, altlık malzemesinin derinlerine nüfuz etmesi sayesinde arzu edilen TiB_2 fazının da



Şekil 3.1: Titanyum yüzeyinde oluşan TiB_2 ve TiB fazlarının SEM görüntüsü [950°C, %15 Na_2CO_3 + %85 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 4 sa.] [40].

yapışmasını artırır [39]. TiB ve TiB_2 fazlarının akım yoğunluğuna bağlı olarak verilen kalınlık değişimi Şekil 3.2'de verilmiştir.

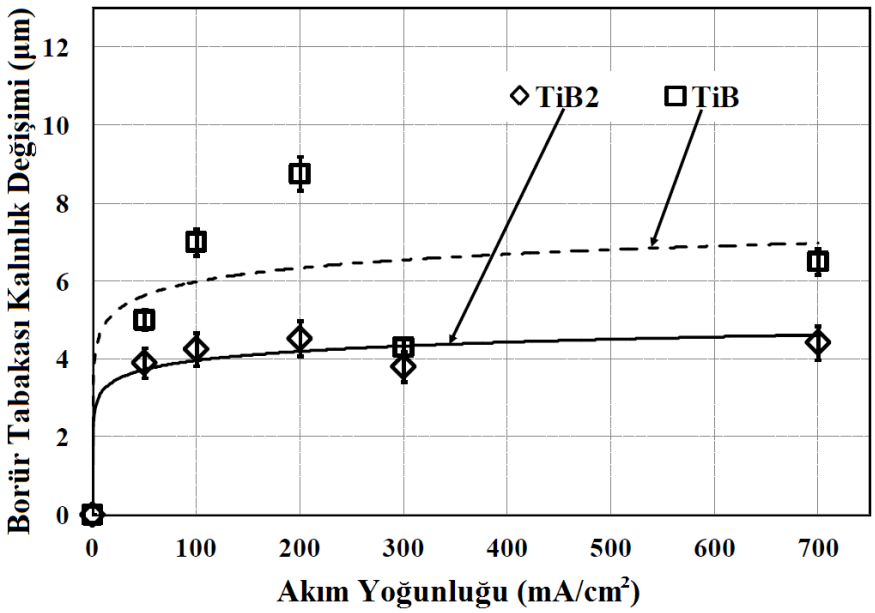
1000°C'de 30 dk yapılan borlama işleminde, Şekil 3.2'de açıkça görüldüğü üzere, kaplama kalınlığı 100 mA/cm^2'ye kadar doğrusal olarak artmakta, daha yüksek akım yoğunluklarında kalınlığın artma miktarı azalmaktadır. Bunun sebebinin katot yüzeyinin 100 mA/cm^2'de tamamen metalik bora doyması ve kaplamanın ilerleme mekanizmasının yayınma kontrollü olmaya başlamasıdır. 200 mA/cm^2 akım yoğunluğun ile yapılan deneylerde en yüksek verim elde edilmiştir [40].

Titanyumun borlanmasında sıcaklık arttıkça bor yayınımının artmasıyla toplam borür tabakasının kalınlığı da artmaktadır. Benzer şekilde borlama süresinin artması da borür tabakasının kalınlığını artırmaktadır. Yayınma esaslı kaplamaların büyümesi, parabolik hız kanununa göre hesaplanır (Denklem 3.1).

$$d^2 = K \cdot t \tag{3.1}$$

d : Kaplama kalınlığı
k : Hız sabiti
t : Süre

Borlama, yayınma esaslı bir işlem oluğundan yığın haldeki titanyum metali üzerinde borür tabakasının oluşum kinetiği de parabolik hız kanununa uyar. Hız sabiti ise



Şekil 3.2: 1000°C'de 30 dk. borlamada akım yoğunluğunun titanyum borür fazlarının kalıklıkları üzerindeki etkisi [39].

sıcaklığa bağlı bir parametredir ve sıcaklığa bağlılığı Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (Denklem 3.2).

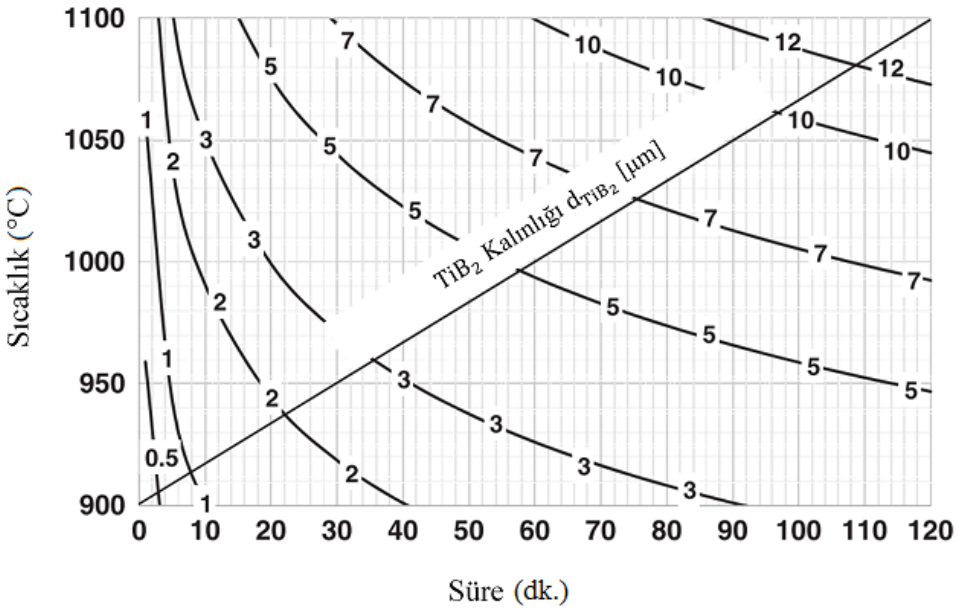
$$K = K_{\circ} \cdot exp(-\frac{Q}{R.T}) \tag{3.2}$$

$K_{\circ}\cdot$: Sıcaklıktan bağımsız hız sabiti
Q : Aktivasyon Enerjisi
R : Gaz sabiti
T : Sıcaklık

Yığın haldeki titanyumun 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak ergimiş tuz elektrolizi ile 1173 K – 1373 K sıcaklıkları arasında borlamasında hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 189,9 kJ/mol, $K_{\circ}\cdot$ değeri ise $4{,}66\times10^{-7}$ m^{2}sn.$^{-1}$'dir [39]. Bu değerler, parabolik hız kanununa yerleştirildiğinde, 200 mA/cm^2'de yapılan ergimiş tuz elektrolizi ile titanyum borlama işleminde TiB_2 tabakasının kalınlığının, sıcaklığa ve süreye bağlılığını veren deneysel denkleme ulaşılır (Denklem 3.3)

$$d = 682{,}67 \cdot \sqrt{-\frac{22833}{T} \cdot t} \tag{3.3}$$

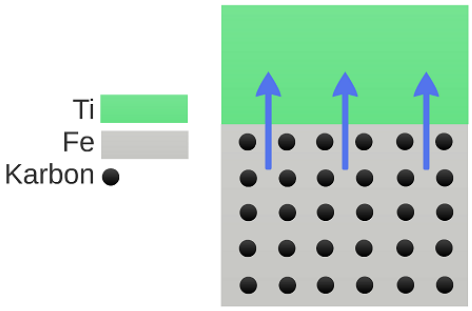
Denklem 3.3'te verilen eşitlik Şekil 3.3'deki uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak oluşacak TiB_2 tabakasının kalınlığı hakkında bilgi veren Contour diyagramı ile grafikleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak yığın titanyum metali üzerinde oluşan TiB_2 tabakasının kalınlığı [200 mA/cm^2] [39].

3.2 Titanyum Karbür Kaplama

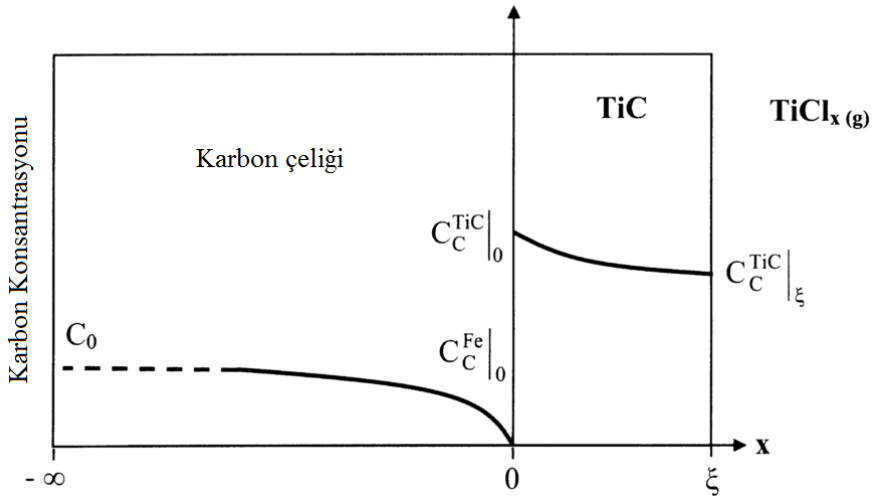
Literatürde, titanyum karbür ince film kaplama üzerine yapılan çalışmalarda FBB, KBB yöntemleri üzerine incelemeler yapılmıştır [41–43]. KBB'de karbon kaynağı olarak hidrokarbonlar kullanılabileceği gibi üzerine kaplama yapılan metalin içerisindeki karbon da kullanılabilir [41]. FBB işleminde ise TiC oluşumu doğrudan TiC hedef katot kullanılarak ya da titanyum kaplamanın ardından ısıl işlem ile elde edilebilir (Şekil 3.4) [43].



Şekil 3.4: Yayınım esaslı TiC kaplama (Karbon yayınımı KBB'de Ti kaplama ile eş zamanlı; FBB'de, Ti kaplama işleminin ardından yapılan ısıl işlem aracılığı ile olmaktadır).

Karbon kaynağının altlık olarak kullanıldığı sistemlerde karbür oluşumu, karbon yayınımına bağlı olduğundan, kaplama işleminin ve –varsa– ısıl işlemin yapıldığı sıcaklık önemli bir parametredir. Titanyum kaplanmış yüksek karbonlu çelikler 700°C'nin üzerinde ısıl işlem gördüğünde çelik içerisindeki karbon atomları titanyum – çelik arayüzeyinden kaplama içerisine doğru ilerlerler [42]. Benzer sonuçlar 850°C'de KBB ile saf titanyum kaplama sırasında da görülür [41]. Her iki durumda da Şekil 2.7'de verilen Ti – C faz diyagramından görüleceği üzere karbon ile doymuşluk sınırına ulaşan Ti – çelik arayüzeyindeki titanyum, karbon difüzyonunun devam etmesi durumumda kararlı TiC fazını oluşturmaktadır. Titanyum matris içine karbon ilerlemesinin difüzyon kontrollü olması durumunda arayüzeyde oluşan TiC fazının kalınlığı zamanın fonksiyonu ile doğrusal olarak artar [42, 44].

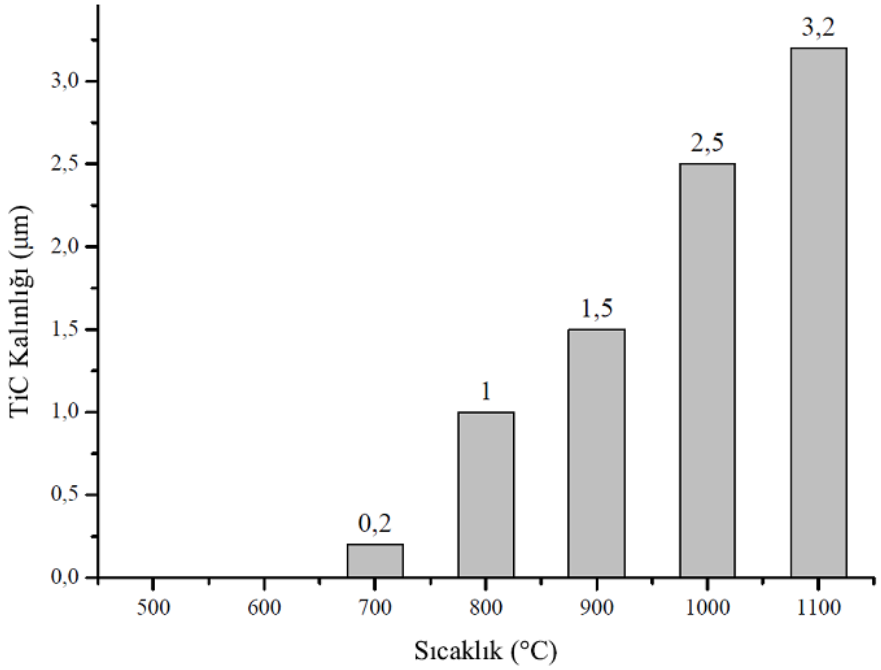
Karbon, titanyum içerisine yayındıkça Ti - çelik arayüzeyinin altlık tarafında belirli zaman sonrasında azalır, kaplama içerisinde de artar. İşlem sırasındaki karbon profili Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: TiC oluşumu sırasında gözlemlenen karbon profili [44].

Titanyum kaplama işlemi olarak manyetik sıçratmalı FBB yönteminin kullanıldığı durumlarda ($T_{kaplama}$= 200°C), yüksek karbonlu (% 1,2 C, % 1 Cr) çelik üzerinde 700°C üzerinde yapılan ısıl işlemlerde TiC fazı elde edilebilir. (101) yönünde kaplama Ti_α, ısıl işlem ile (002) yönüne de yönlenir. Isıl işlem sıcaklığının 700°C üzerine çıkması ile (111) yönünde oluşan TiC kalınlığı, ısıl işlem sıcaklığı artar (Şekil 3.6).

Karbon yayınmasının TiC içerisinde titanyum metali içerisine nazaran daha hızlı olduğu kabul edilir. Ayrıca oluşan TiC kalınlığı, çelik içerisindeki karbonun mol oranı



Şekil 3.6: FBB ile titanyum kaplanmış yüksek karbonlu çeliklere farklı sıcaklarda aynı süre yapılan ısıl işlem sonucu oluşan TiC kalınlıkları [42].

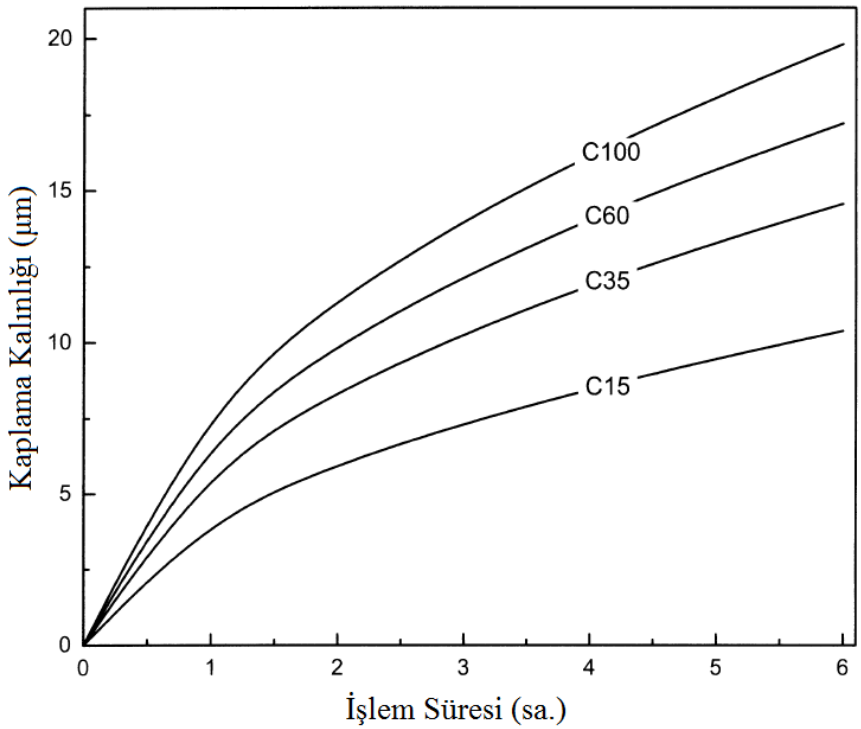
ile doğru orantılıdır [44]. Dolayısı ile düşük karbonlu ya da karbonsuz çelikte etkin bir TiC oluşumu beklenmez. Şekil 3.7'da farklı karbon çelikleri üzerinde oluşan TiC kalınlıklarının zamana bağlı değişimlerinden görüldüğü gibi çelik içerisindeki karbon miktarının artmasıyla oluşan TiC kalınlığı da artar.

Alaşımsız çeliklerde karbonun yayınması Denklem 3.4 ve 3.5'teki matematiksel modele göre ilerler [44].

$$d = 2K\sqrt{D_C^{TiC} \cdot t} \tag{3.4}$$

$$\frac{K}{exp(-K^2)} = \sqrt{\frac{D_{Fe}^C}{D_{TiC}^C}} \cdot \frac{C_\circ}{C_{TiC}^C|_d} \cdot \frac{1}{\pi} \tag{3.5}$$

Alaşım elementleri karbon yayınımını bir miktar yavaşlatır. Şekil 3.8'de Çizelge 3.1'te içerdiği element miktarları verilen çeliklerin üzerinde aynı koşullarda yapılan KBB işlemi sonrasında oluşan TiC katmanının kalınklıkları verilmiştir.



Şekil 3.7: Farklı miktarlarda karbon içeren ticari karbon çeliklerine uygulanan aynı KBB işlemi ile elde edilen TiC kalınlıkları [44].

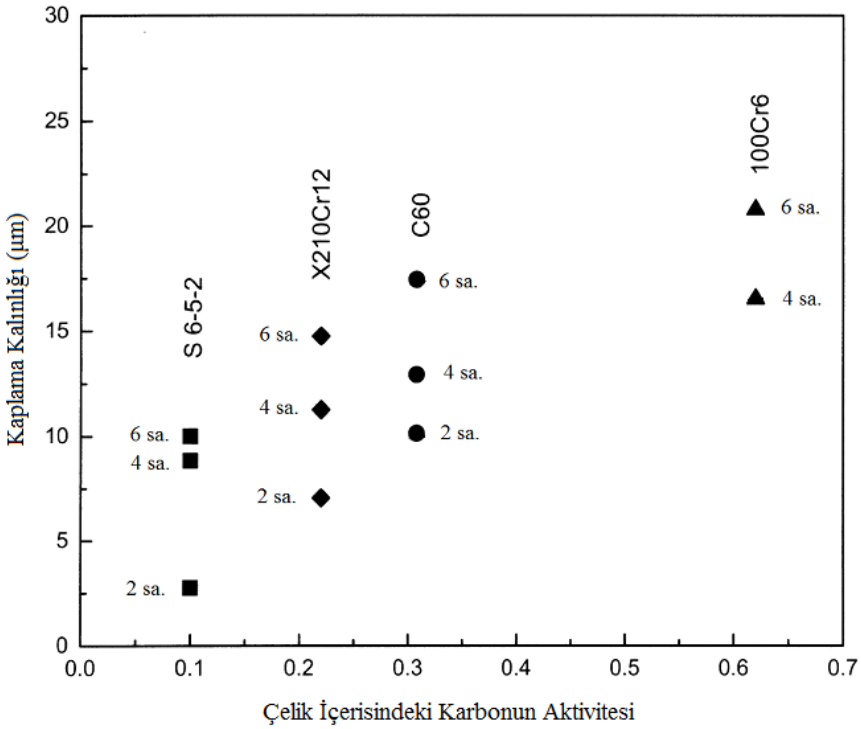
Çizelge 3.1: Şekil 3.8 sonuçları verilen deneylerde kullanılan numunelerin DIN standartına göre içerikleri [44].

Malzeme	C	Cr	Mo	Mn	Si	W	V
C60	0,57-0,65			0,6-0,6	$\leqslant$ 0,4		
100Cr6	0,9-1,05	1,40-1,65		0,25-0,45	0,15-0,35		
X210Cr12	1,9-2,20	11-12		0,15-0,45	0,1-0,4		
S6-5-2	0,56-0,94	3,8-4,5	4,7-5,7	$\leqslant$ 0,4	$\leqslant$ 0,45	6-6,7	1,7-2,2

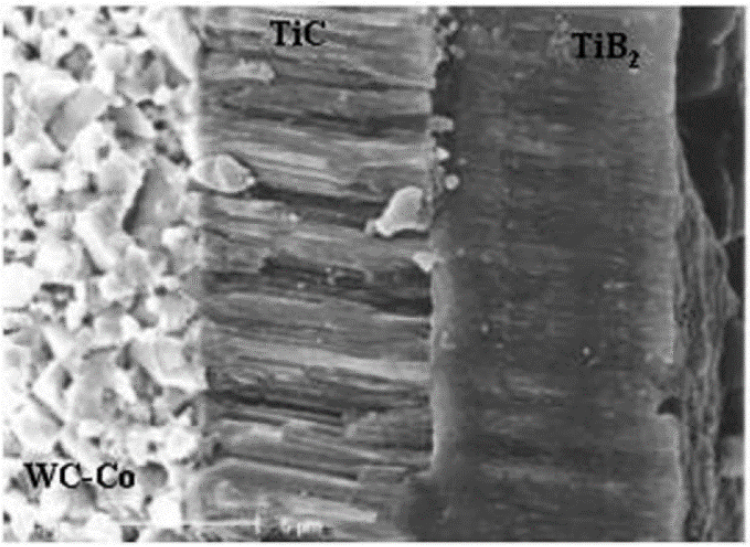
3.3 Çok Katmalı TiB_2 / TiC Kaplamalar

Elektron demeti - FBB yöntemi ile çok katmanlı TiB_2 / TiC kaplamalar üretmek mümkündür. Şekil 3.9'de WC – ağ.%6 Co – ağ.%0,3 TaC altlık üzerine yapılan kaplamanın kesitten SEM görüntüsü verilmiştir.

Şekil 3.8'de gösterilen 2 katmanlı kaplamada 3,76 μm TiC üzerine 10 μm TiB_2 kaplama yapılmıştır ve 50 g yük uygulanarak ölçülen sertlik değeri 3294 $VHN_{0,050}$ $\mp$52 olarak bulunmuştur. Birbirinden bağımsız olarak katman sayısı ve toplam kaplama kalınlığı arttıkça sertlik değerleri de yükselmektedir. Toplam kalınlık aynı kalmak şartı ile katman sayısı 10 olduğunda sertlik değeri 3991 $VHN_{0,050}$ $\mp$ 47'e



Şekil 3.8: İçerisinde farklı alaşım elementleri bulunan çelikleri üzerindeki TiC kalınlıkları [44].



Şekil 3.9: Elektron demeti - FBB ile çok katmanlı kaplanan TiB_2 - TiC [12].

artmıştır. Kırılma tokluğu değeri ise en yüksek 2 katmanlı kaplamadadır ve 3,40 MPa-$m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür [12].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

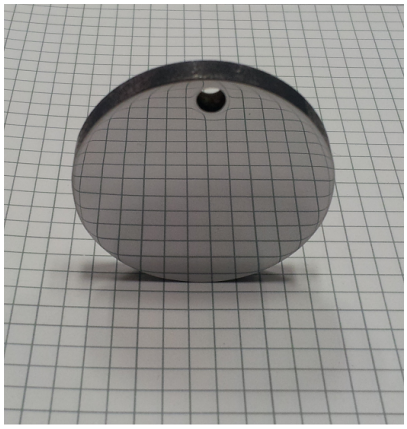
Konu hakkında daha önce yapılan çalışmalar ışığında, birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilen karbon kaynağının altlık olarak kullanıldığı TiC kaplama ve KRTD-Bor işlemlerinin sıcaklıklarının aynı mertebede olduğu bilinmektedir (800 – 1100 °C). Bu durum, TiC ve TiB_2 çok katmanlı kaplamaların eş zamanlı olarak elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır. Tüm bu veriler birleştirildiğinde, öncelikle karbon çeliğinin titanyum kaplanmasına ve ardından KRTD-Bor ile yüzeyde TiB_2 fazı elde edilmesine karar verilmiş olup Ti - çelik arayüzeyinde de TiC fazının oluşacağı öngörülmüştür.

Deneylerde 1040 kalite orta karbonlu karbon çeliği kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de numune içerikleri verilmiştir (Çizelge 4.1.)

Çizelge 4.1: AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi.

Element	%Ağırlık
C	0,37 – 0,44
Si	0,05 – 0,35
P	0,04 (en fazla)
S	0,05 (en fazla)

1040 çelikleri, kaplama işlemi öncesi mekanik olarak ayna parlaklığında parlatılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Mekanik olarak parlatılmış 1040 numunesi.

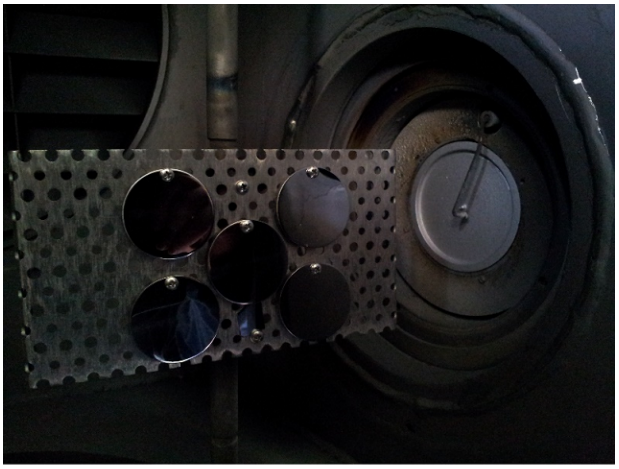
Deneylerde ve kararkterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar ve özellikleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2: KRTD-Bor deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri.

Cihaz	Marka/Model
Boraks	ETİBOR-68 (Susuz)
Na_2CO_3	Merck (Analitik Kalite)
KAFBB	Novatech - NVT 12
Borlama Fırını	Orta Frekanslı İndüksiyon Fırını
Doğru Akım Kaynağı	İnstek PSS-2005 ($\pm$ 0,001 A)
Lazer Sıcaklıkölçer	Raytek ($\pm$ 1 °C)
Kesme Diski	Metacut-1E
Bakalite Alma Cihazı	Metamount-2
Parlatma Cihazı	Presi Mecopol P230

4.1 KAFBB ile Titanyum Kaplama

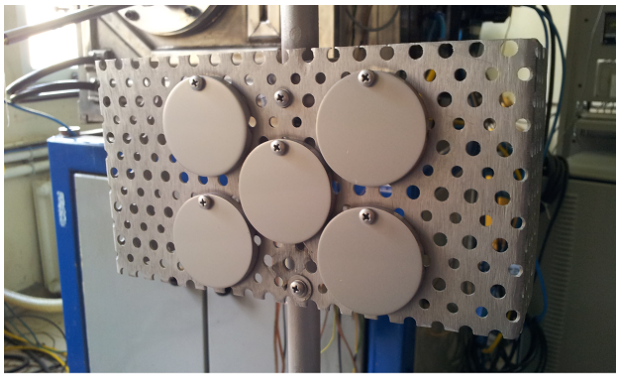
Mekanik olarak parlatılmış 2 cm çapında ve 0,5 cm kalınlığındaki 1040 çelikleri üzerlerindeki kir ve yağın giderilmesi amacıyla ultrasonik banyoda aseton ve alkol ile temizlenmiştir. Temizleme işleminin ardından numuneler kaplama işleminin gerçekleştiği 1×10^{-5} Torr vakum altına alınmıştır. Şekil 4.2'de vakum odasının içerisi görülmektedir.



Şekil 4.2: KAFBB vakum odası içerisinde koyulan 5 adet 1040 çeliği (sağda) ve titanyum katot (solda).

Kaplama öncesinde hedef katot (titanyum) tetiklenikten sonra altlık numunelere 45'er sn. boyunca sırası ile -600 V, -800 V ve -1000 V bias uygulanarak yüzeylerindeki oksit tabakaları temizlenmiştir. Ardından altlığa -150 V DC bias 30 dk boyunca uygulanmış ve titanyum kaplama gerçekleştirilmiştir. Kaplama sırasında numune sıcaklığı yaklaşık

450°C'dir. Titanyum kaplama işlemi ardından numunelerin görünümü Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: KAFBB işemi sonrasında Ti kaplanmış 1040 çeliklerinin görünümü.

4.2 KRTD-Bor ile Borlama

Borlamada elektrolit olarak çevresel kaygılar göz önünde bulundurularak %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3 içeren oksit esaslı tuzlar kullanılmıştır. $Na_2B_4O_7$ tuzu bor atomlarının kaynağı olarak, Na_2CO_3 ise iletkenliği artırması ve elektrolitin viskozitesini düşürmesi amacı ile eklenmiştir. Elektrolit, aynı zamanda anot olarak kullanılan grafit pota içerisine koyulmuştur. Borlanacak titanyum kaplanmış çelikler ise katot olarak polarize edilmiştir. Numuneler; 20, 40 ve 60 dk boyunca orta frekanslı indüksiyon fırınında 1000, 1050 ve 1100°C (±10°C) olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta elektrolitik olarak borlanmıştır. Akım yoğunluğu değeri yüzeyin tam olarak bor atomlarına doyması için tercih edilen 260 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık, pota içerisinden ısıl çift ve yüzeyden lazer termometre ile ölçülmüştür. Borlama işlemi sırasında potanın üstten görünüşü Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



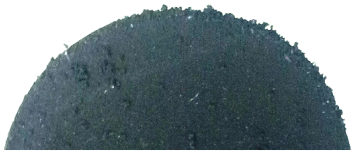
Şekil 4.4: 1000°C'de gerçekleştirilen ergimiş tuz elektrolizi (KRTD-Bor) işlemi.

Borlamanın ardından numuneler havada soğutulmuştur (Şekil 4.5). Elektroliz öncesinde mat gri olan numuneler, KRTD-Bor işleminin ardından siyahlaşmıştır. Yüzeye yapışan elektrolitin 100 °C su yardımı ile 15 dk süresince temizlenmesinden sonra da numuneler siyah rengini korumuş, yüzeyde Şekil 4.6'da görülen dallantılı (dentritik) metalik bor yapısı kalmıştır. Borlama süresi ile artan ve kolayca dökülebilen bu yapı, Çizelge 4.3'te parametreleri verilen yaş kumlama ile kaldırılmıştır.



(a) (b)

Şekil 4.5: 1000 °C'de gerçekleştirilen ergimiş tuz elektrolizi işleminin (a) hemen ardından ve (b) 5 dk. havada soğutma sonrası alınan görüntüsü.



Şekil 4.6: 1050 °C'de 40 dk. borlanan numunenin suda temizlenme işleminden sonra üzerinde kalan dallantılı kaplama [Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

Çizelge 4.3: Yaş kumlama parametreleri.

Parametre	Değer/Cins
Süre	1 dk.
Mesafe	18 cm.
Basınç	4 Bar
Kum	Al_2O_3 (280-320 mesh)

Yaş kumlama işleminin ardından en iyi kaldırma işlemi 1050 °C'de 40 dk. borlanan numunede gerçekteşmiş, diğer numunelerde yüzey pürüzlülüğünün yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.7).

Kaplama işlemlerinin ardından numunelere karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. İlk olarak X-ışını analizi ile oluşan fazlar incelenmiş, ardından numuneler sırasıyla SiC disk ile kesilmiş ve kesitleri üzerinden sıcak bakalite alınmıştır. Bakalitteki numuneler



Şekil 4.7: 1050°C'de 40 dk. borlanan numunenin yaş kumlama işleminin ardından yüzey görüntüsü [Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

mekanik olarak ayna parlaklığında parlatılmış ve yüzeyde elektrik iletkenliğini sağlaması için sıçratma FBB ile 90 sn. platin kaplanmıştır. Kaplanan bakalitler, taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş ve gerekli görülen yapılara elementel analiz (EDX) yapılmıştır. Kumlanan yüzeyler üzerinden mikrosertlik ve yapışma testleri yapılmıştır. Analizlerde kullanılan cihazlar Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.4: Analizlerde kullanılan cihazların marka ve modelleri.

Cihaz	Marka/Model
X ışınları	1 dk.
SEM	JEOL JSM-5410
EDX	JEOL JSM-7000F
Yapışma	Rockwell-C
Optik Mikroskop	Leica
Ultra Mikrosertlik	Fisher

5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE İRDELEMELER

100, 1050 ve 1100°C'de 20, 40 ve 60 dk. süresince yapılan deneylerin numunelerine XRD ile faz analizi yapılmış, kesitleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve katman kalınlıkları ve morfolojileri incelenmiştir. Yüzeyden mikrosertlikleri ölçülmüş ve aynı yüzeyden Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi yapılmıştır.

5.1 Faz İncelemeleri

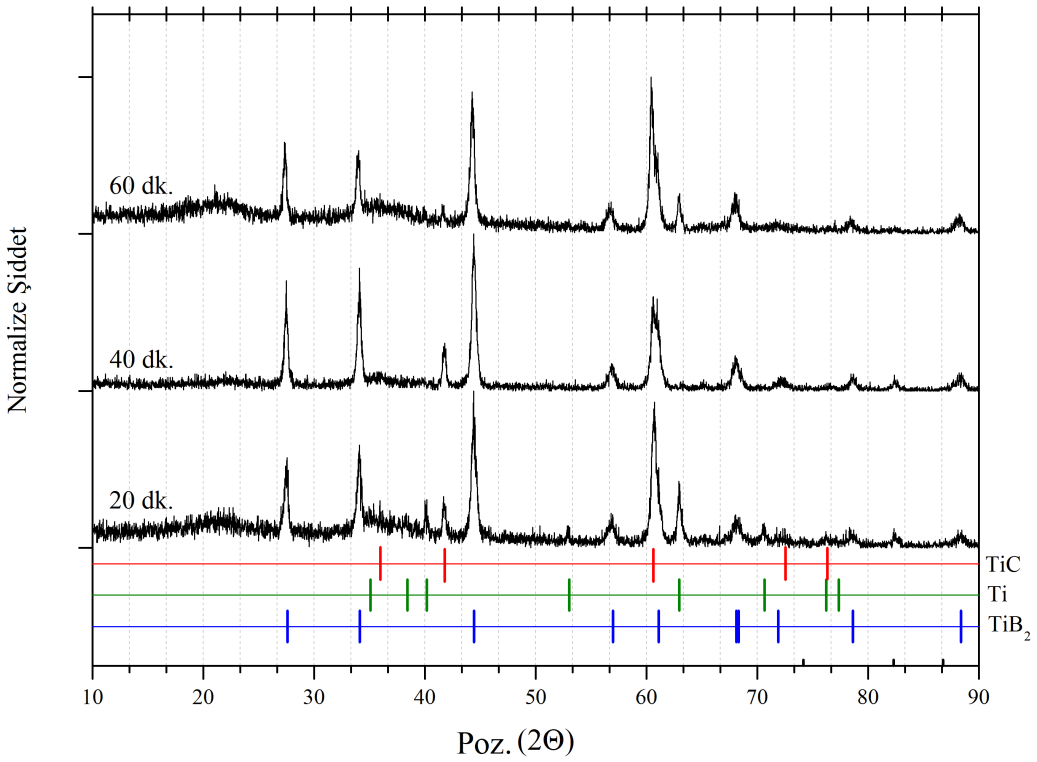
FBB ile titanyum kaplanmış; ardından borlanmış orta karbonlu çelik numunelerin faz analizleri gonio modunda yapılmıştır. Faz analizlerinde kullanılan kaynaklar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1: Faz analizinde kullanılan kaynaklar.

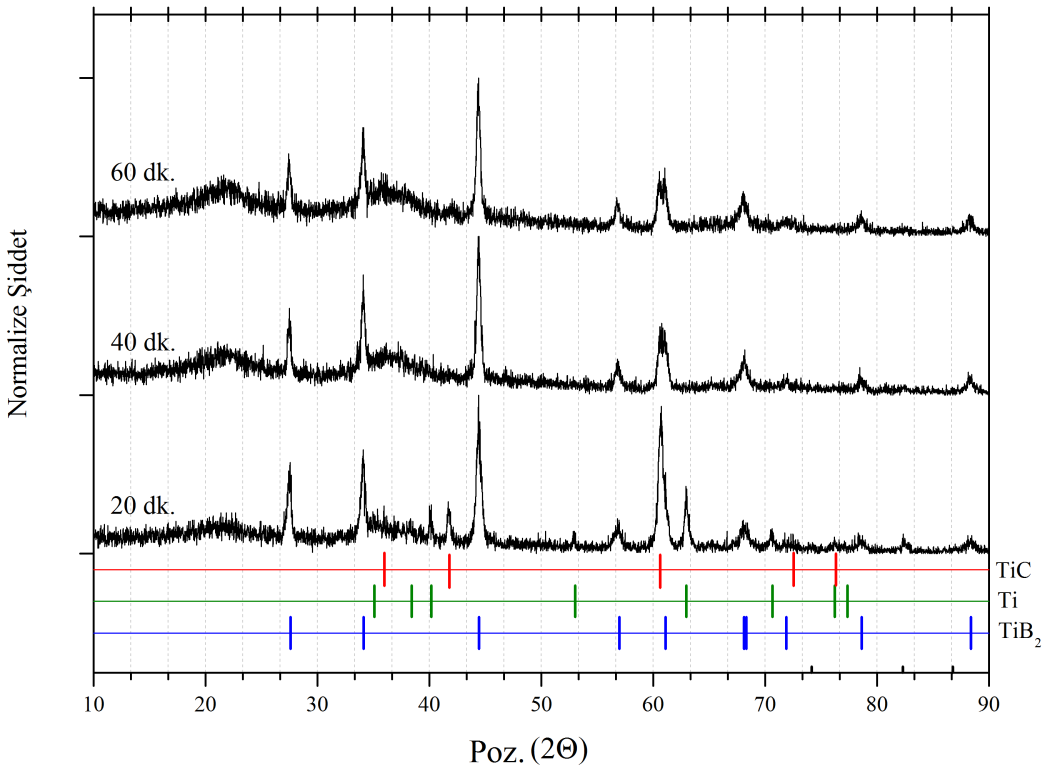
Faz	Kaynak No.
TiB_2	00-044-1294
Ti	01-089-3923
TiC	01-089-3828

1000°C sıcaklığında 20, 40 ve 60 dk. sürelerinde yapılan deneylerin faz analizi sonuçları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. 3 farklı sürelerde yapılan deneylerin sonuçlarında TiB_2 ve TiC pikleri de birlikte gözükmektedir. 40 dk.'lık deney sonucunda Ti pikleri tespit edilmemiş; ancak 60 dk.'lık deneyin numunesinde tekrar ortaya çıkmıştır. Bu durumun X-ışınlarının nüfuz derinliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zamanın artmasıyla dış yüzeyde TiB_2 kalınlığı da arttığından, X-ışınları, TiC fazından daha az bilgi almakta ve Ti pikleri göreceli olarak daha yüksek çıkmaktadır. TiC fazındaki pik şiddetlerinin düşmesi de bu durumu destekler niteliktedir.

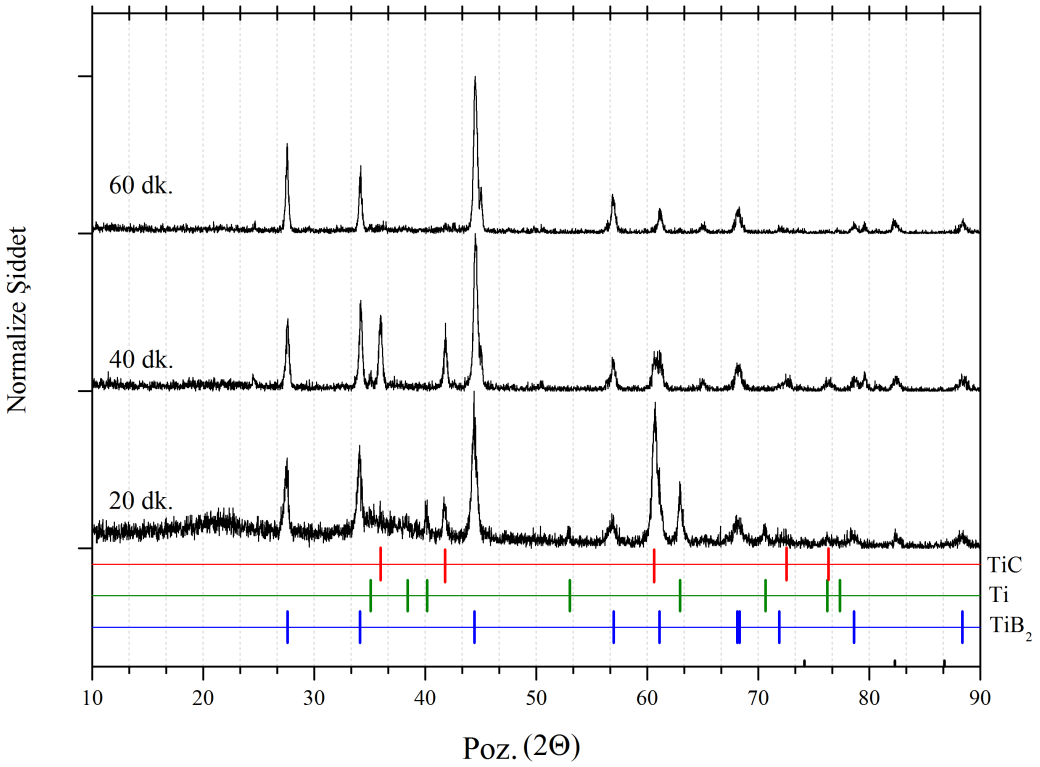
1050°C sıcaklığında 20, 40 ve 60 dakika sürelerinde yapılan deneylerin faz analizi sonuçları Şekil 5.2'de görüldüğü gibi 1000°C'de yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarla benzerdir. Farklı sürelerde yapılan deneylerde de yine TiB_2 ve TiC pikleri belirlenmiştir. Ti pikleri, sadece 20 dakikanın sonunda elde edilmiş, diğer deney sonuçlarında ortaya çıkmamıştır. Bu durumun sebebi, TiB_2 - TiC arasındaki Ti



Şekil 5.1: 1000°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan Ti kaplanmış numunelerin X ışını sonuçları [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].



Şekil 5.2: 1050°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan numunelerin X ışını sonuçları [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].



Şekil 5.3: 1100°C'de 20, 40 ve 60 dk. borlanan numunelerin X ışını sonuçları [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

miktarının zamanla azalması ve aynı zamanda TiB_2 fazının kalınlaşmasıdır. TiC fazının, kalınlaşmasına rağmen, süreye bağlı olarak piklerindeki düşmenin sebebi de aynı şekilde TiB_2 fazının kalınlaşmasıdır.

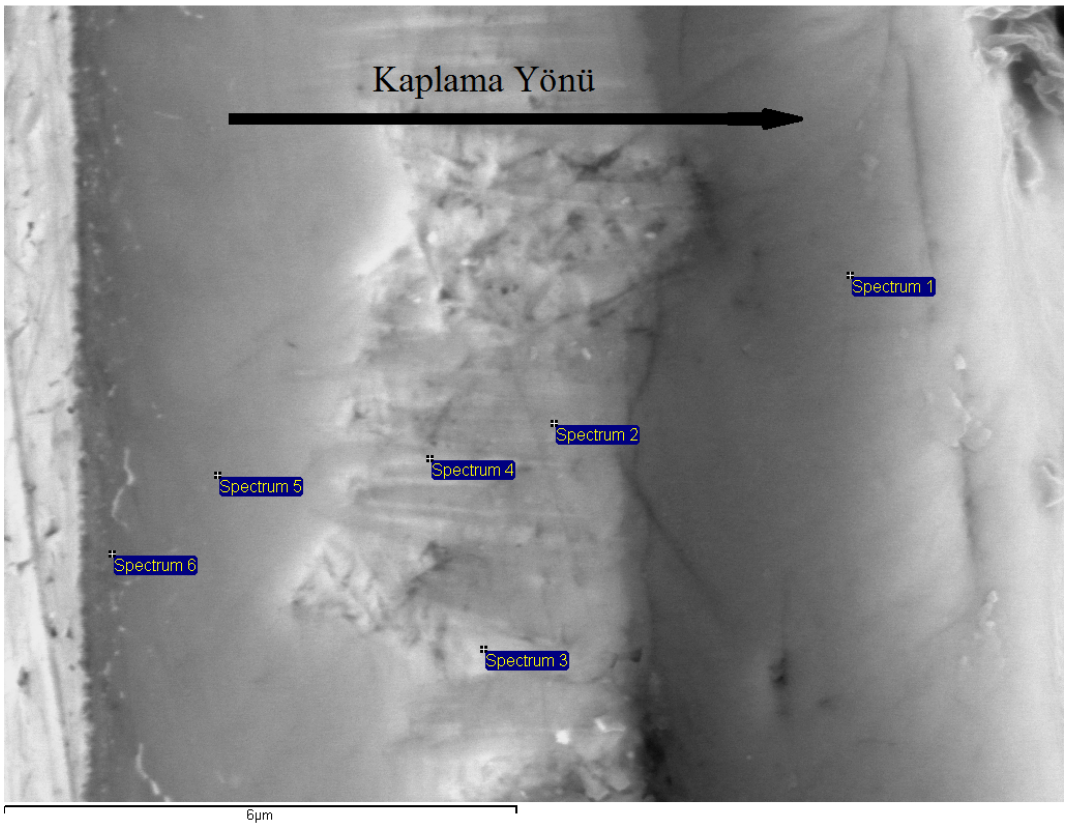
1100°C sıcaklığı uygulanarak 20, 40 ve 60 dakikalarda yapılan deneylerin faz analizi sonuçları Şekil 5.3'te gösterilmiştir. 20 dk. borlanan numunede 3 faza da ait pikler bulunmuş, 40 dk. borlanan numunede ise sadece TiB_2 ve TiC pikleri görülmüştür. 40 dk. borlanan numunede TiC piklerinin bulunup Ti piklerinin bulunmamasının sebebi, TiB_2 - TiC arasında Ti fazının bulunmamasıdır. 1000°C ve 1000°C'de yapılan deneylerden farklı olarak 60 dakika yapılan borlama sonucunda Ti ve TiC pikleri tespit edilmemesinin sebebi de X-ışınlarının sadece TiB_2 kaplamadan bilgi alabilmesinin yanında Ti fazının kaplama içerisinde bulunmamasıdır.

Yapılan faz analizlerinde herhangi bir titanyum-bor-karbonun üçlü bileşiğine rastlanmadığından sonuçlar, literatürdeki veriler ile örtüşmektedir [2, 29].

5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

5.2.1 Elementel Analiz (EDX)

Kaplama içerisindeki katmanların stokiyometrilerini ve kolon yapılarını görebilmek için örnek olarak 1050 °C 40 dk. borlanan numune seçilmiş ve bu numune FEG-SEM (field-emission gun taramalı elektron mikroskobu) ile incelenmiştir (Şekil 5.4). Kaplama üzerinden 6 farklı bölgeden alınan EDX sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.



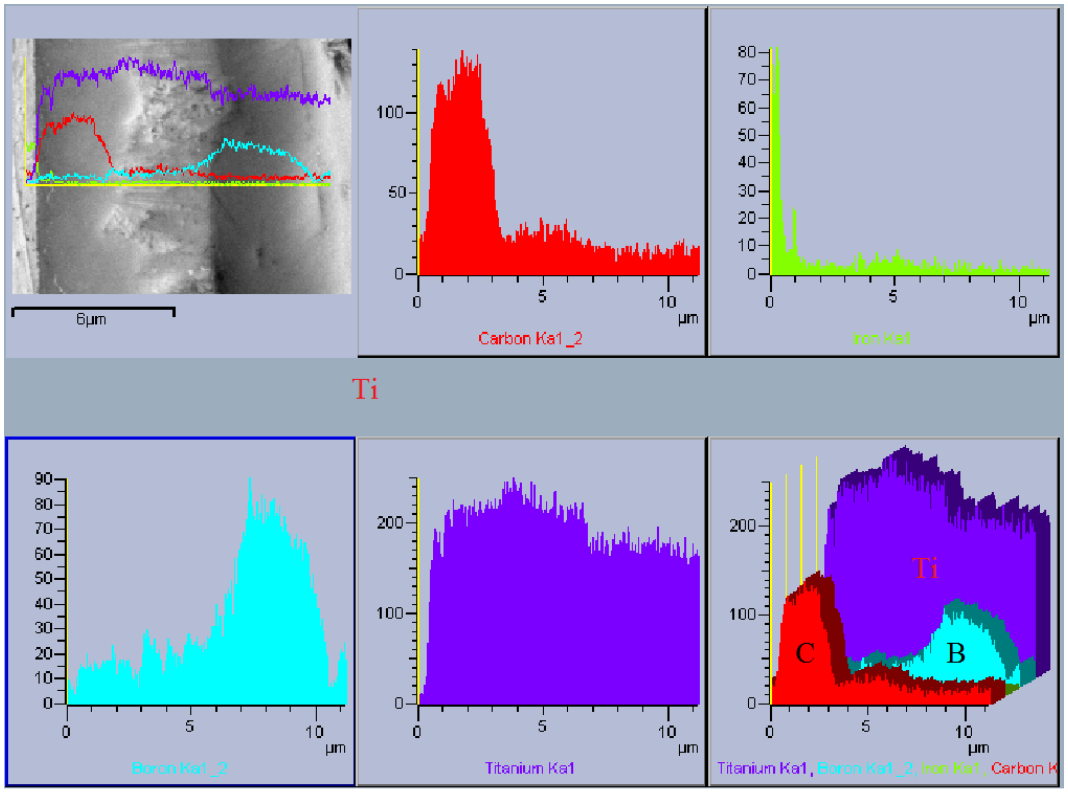
Şekil 5.4: 1050 °C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

Spektrum 1, yaklaşık olarak TiB_2; Spektrum 5 ve 6 ise TiC fazlarına karşılık gelen değerlere sahiptir. Bunu yanında, Spektrum 2 ara bölgedeki koyu renkli bölgelere, Spektrum 3 ise açık renklere karşılık gelen gölgelere ayarlanmıştır. Dolayısı ile koyu bölgeler TiB'ye, açık renkli bölgeler ise Ti_xB ($x \geq 2$) stokiyometrisine karşılık gelmektedir. Açık renkli kolonların TiB_2 + Ti veya TiB + Ti ikili faz bölgesi olması da mümkündür. Ayrıca bu numuneden alınan elementel çizgi analizi Şekil 5.5'tedir. Çizgi

Çizelge 5.2: 40 dk. borlanan numunenin mikroyapı ve EDX (%at.) değerlendirmeleri.

Spektrum No.	B	C	Ti	Fe
1	69,51	4,75	25,74	-
2	50,63	8,41	40,9	-
3	27,78	7,34	62,93	1,95
4	33,18	8,10	56,45	2,26
5	-	49,16	50,00	0,84
6	-	48,72	44,78	6,50

analizinde görüldüğü üzere bor pikinin şiddeti TiB_2 kaplamanın hemen altında altlığa yakın bölgelerden daha yüksektir. Bu durumun sebebi bor atomlarının arayüzeydeki kolonsal yapı içerisinde de yayınma esaslı olarak ilerlemesindendir.

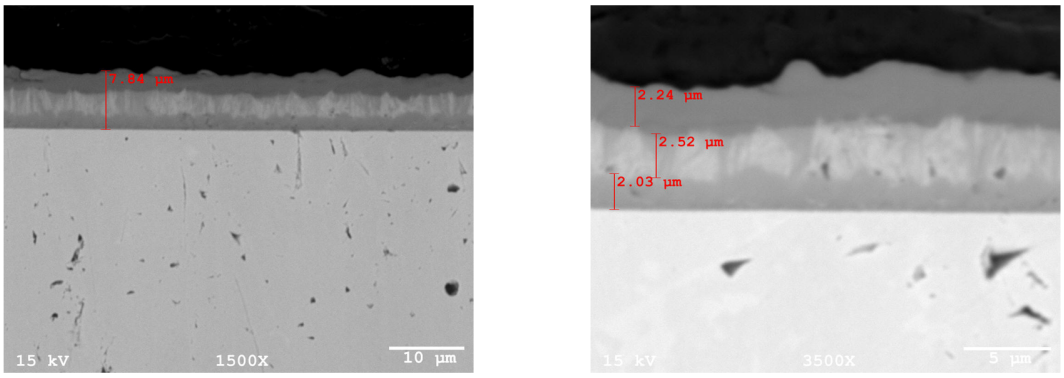


Şekil 5.5: 1100°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin çizgi analizleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

5.2.2 Kesit Görüntüleri

FEG-SEM sonuçları ışığında tüm numunelerin kesitleri tungsten flamanlı SEM'de görüntülenmiş ve kaplama kalınlıkları ile morfolojileri incelenmiştir.

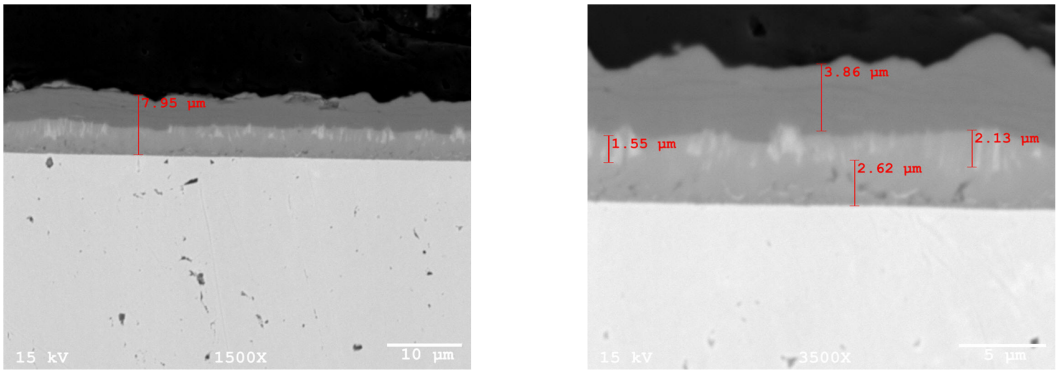
1000°C'de 20 dk. süresince yapılan borlama sonucunda dış yüzeyde yaklaşık olarak 7,84 μm kalınlığında kaplama olduğu görülmüştür (Şekil 5.6(a)). Şekil 5.6(b)'de görüldüğü üzere toplam kaplama farklı tabakalardan oluşmaktadır. Dış yüzeyden içeriye doğru yaklaşık 2,24 μm kalınlığında TiB_2 tabakası oluştuğu tespit edilmiştir. Borlama yapılan sıcaklık ve sürede beklendiği üzere karbon atomları da kaplama – altlık arayüzeyinden titanyum kaplama içerisine ilerlemiş ve yaklaşık 2,03 μm kalınlığında TiC tabakasını oluşturmuştur. -150 V bias voltajında FBB ile yapılan kaplamaların kolonsal yapıda olmasından dolayı titanyum kolonları arasından bor atomları ilerlemiş ve bu kolonsal yapı görüntüde karşıtlık oluşturarak tabakaların ayırt edilebilir olmasını sağlamıştır.



(a) (b)

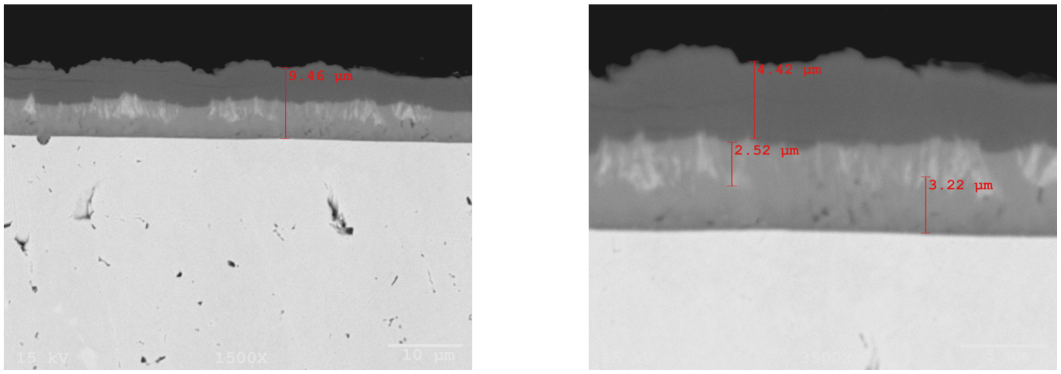
Şekil 5.6: 1000°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

1000°C'de 40 dk. borlama yapılan deneyde, Şekil 5.7(a)'da görüldüğü üzere, numunenin dış yüzeyinde yaklaşık 7,95 μm kalınlığında kaplama olduğu görülmüştür. Dış yüzeyden içeriye doğru yaklaşık 3,86 μm kalınlığında TiB_2 tabakası oluşmuştur (Şekil 5.7(b)). 40 dk.'da elde edilen borür tabakası kalınlığı 20 dk. yapılan borlama işlemine göre daha kalın elde edilmiştir. Benzer şekilde, kaplama – altlık arayüzeyinde de daha kalın bir TiC tabakası oluşmuştur. TiC fazının kalınlığı yaklaşık 2,62 μm'dir (Şekil 5.2(b)). Arada kalan kolonsal bölgenin inceldiği görülmektedir. Toplam



(a) (b)

Şekil 5.7: 1000°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].



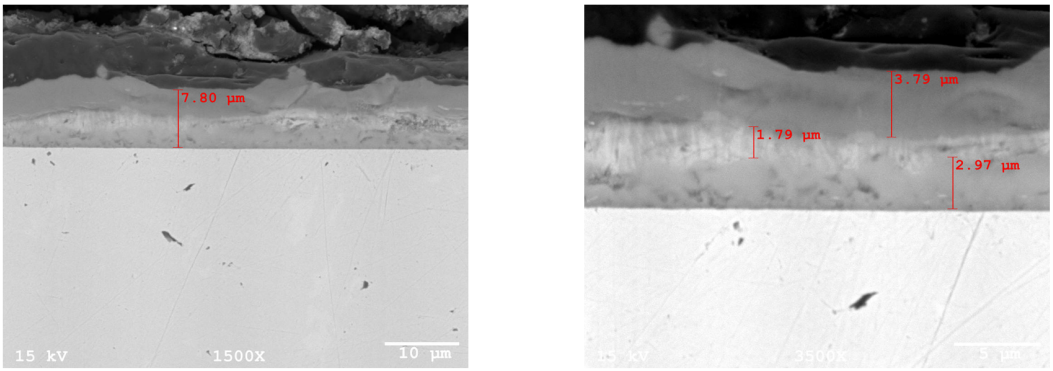
(a) (b)

Şekil 5.8: 1000°C'de 60 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

kaplama kalınlığının artması, titanyum kaplamanın zaman içerisinde TiB_2 ve TiC'ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

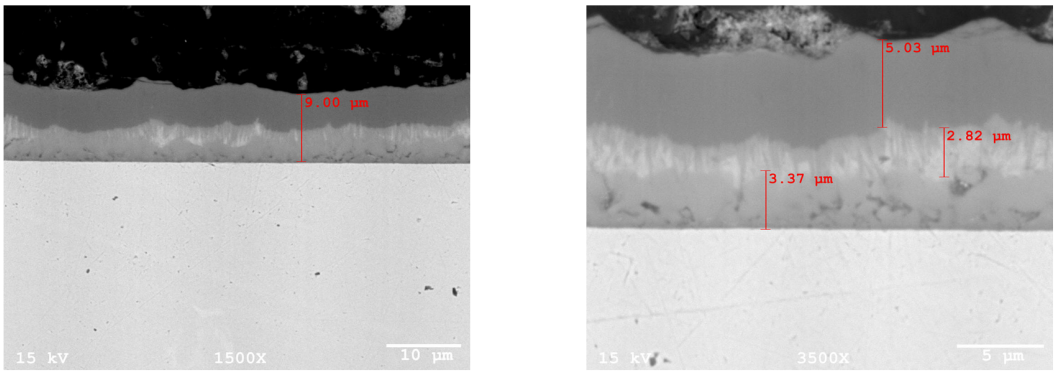
1000°C'de 60 dk. süresince yapılan deneyde ise, numunenin dış yüzeyinde ortalama 9,46 μm kalınlığında kaplama olduğu görülmüştür (Şekil 5.8(a)). Dış yüzeyden içeriye doğru ierledikle yaklaşık 4,42 μm kalınlığında TiB_2 tabakası elde edilirken, Ti - altlık arayüzeyinde 3.22 μm kalınlığında TiC tabakası görülmüştür (Şekil 5.8(b)). Bor ve karbon atomları zaman ile titanyum kaplama içerisine yayındığından dolayı 20 dk. ve 40 dk. süresince yapılan borlama işlemlerinde daha kalın bir borür ve karbür tabakası oluşmuştur.

1050°C'de 20 dk., 40 dk. ve 60 dk. boyunca yapılan deneylerde toplam kaplama kalınlıklarının sırası ile 7,8 μm, 9 μm ve 10,85 μm olduğu görülmüştür (Şekil 5.9(a) -



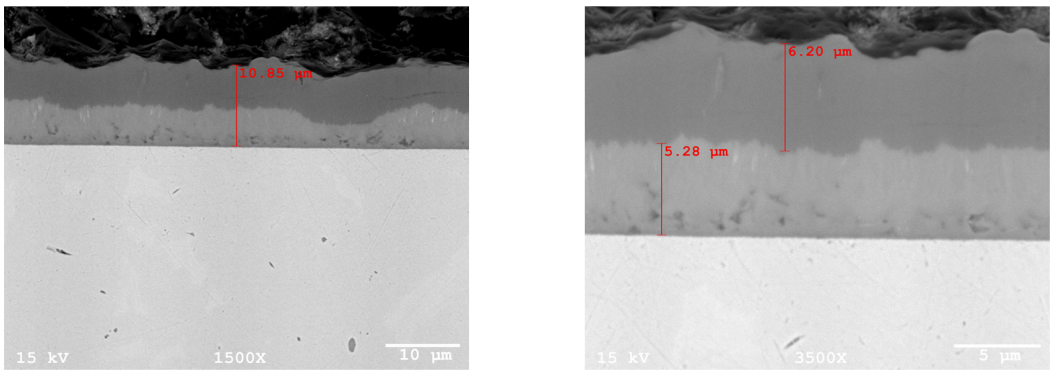
(a) (b)

Şekil 5.9: 1050°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].



(a) (b)

Şekil 5.10: 1050°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].



(a) (b)

Şekil 5.11: 1050°C'de 60 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

5.11(a)). Benzer şekilde TiB_2 kalınlıkları yaklaşık 3,79 μm, 5,03 μm ve 6,2 μm; TiC kalınlıkları ise 2,97 μm, 3,37 μm ve 5,28 μm'dir (Şekil 5.9(b) - 5.11(b)).

1100 °C'de 20 dk., 40 dk. ve 60 dk. boyunca deneyler yapılmış; ancak numuneler üzerinde dökülmeler gözlemlenmiş, bu dökülmelerin zaman ile arttığı, 60 dk. süresince yapılan deneyde ise yüzeyden tamamen attığı görülmüştür (Şekil 5.12). Borlama hızının çok yüksek olduğu durumlarla dış yüzeyde TiB_{100} gibi çok gevrek borca çok zengin titanum borür fazlarının oluşması ve bu fazların kaplama sırasında dökülmesi dolayısı ile kaplamanın bu bölgeleri dökülmektedir. Bu sebeple, 60 dk.'lık deneyin kesit görüntülerinden verimli sonuçlar elde edilememiştir. Sonuç olarak, 1100 °C deneylerinde toplam kaplama kalınlıklarının 20 dk.'lık deney için 10,24 μm, 40 dk'lık deney için 9,08 μm olduğu ve toplam kalınlığın azaldığı görülmüştür. (Şekil 5.9(a), 5.10(a)). Benzer şekilde TiB_2 kalınlıkları yaklaşık 3,58 μm, 5,0 μm; TiC kalınlıkları ise 2,28 μm, 3,89 μm olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.9(b), 5.10(b)). Ayrıca bu deneylerde TiC kalınlığı, ara katmandaki kolonlar ile yeterli karşıtlığa sahip olmadığından bu tabakanın kalınlığı tam olarak ölçülememiştir.

Deneylerde elde edilen TiB_2 kaplama kalınlıklarının literatürdeki diğer FBB ile yapılan doğrudan TiB_2 kaplama sonuçları ile karşılaştırılması Çizelge 5.3'te verilmiştir. Görüldüğü üzere tez kapsamında elde edilen TiB_2 kaplamalar, literatürdeki çalışmaların bir kısmı ile aynı mertebede, bazılarından ise daha hızlı olarak elde edilmiştir. Çizelge 5.3'te verilen değerler sadece TiB_2 fazını içermektedir; tez kapsamında yapılan deneylerde ise TiB_2 fazının yanında TiB ve TiC fazlarından oluşmaktadır. Bu durum dikkate alındığında çift işlem ile yapılan kaplamaların oldukça verimli olduğu söylenebilir.

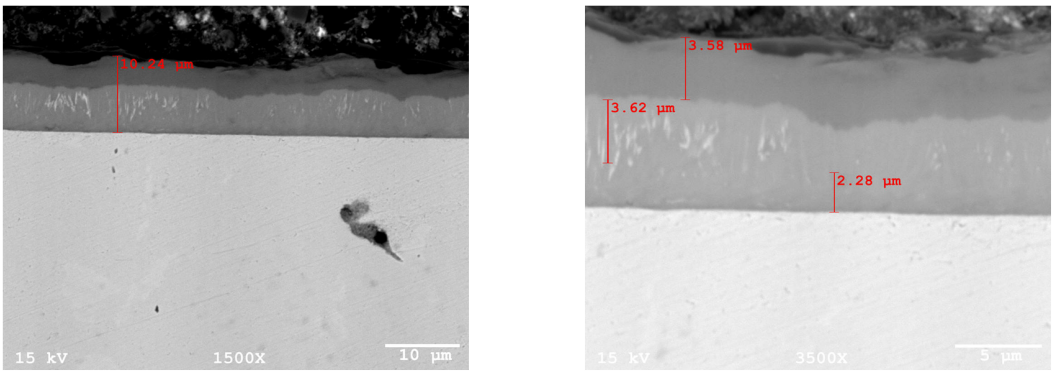
Çizelge 5.3: Literatürde FBB ile doğrudan yapılan TiB_2 kaplama verileri.

Yöntem	Süre (dk.)	Kalınlık (μm)	Kaynak
DC Magnetron FBB	15	2,5	[45]
DC Magnetron FBB	15	2,5	[46]
DC Magnetron FBB	60	1	[1]



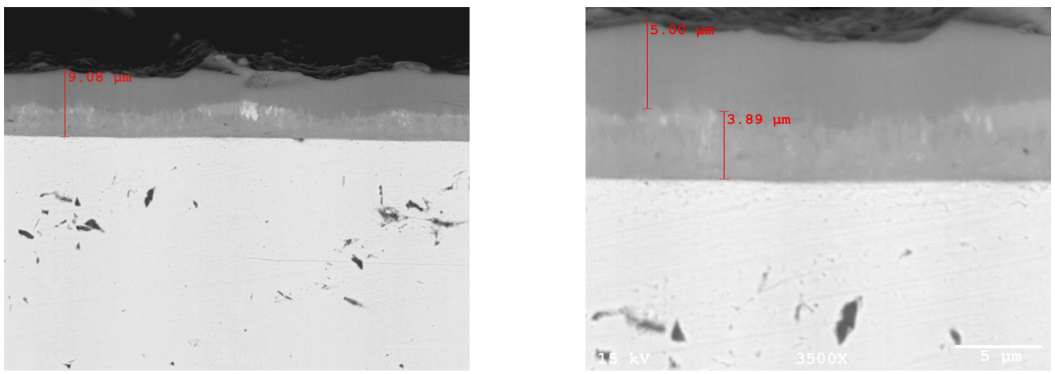
(a) (b) (c)

Şekil 5.12: 1100°C'de (a) 20 dk., (b) 40 dk. ve (c) 60 dk. süresince borlanan numunelerin yüzey görüntüleri [Fotoğraflarda (a) ve (b) numuneleri 100°C suda 15 dk. süresince temizlenmiş ve havada soğutulmuş, (c) numunesi ise sadece havada soğutulmuştur.] Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / 260 mA/cm^2].



(a) (b)

Şekil 5.13: 1100°C'de 20 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: ağ.%90 $Na_2B_4O_7$ + ağ.%10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

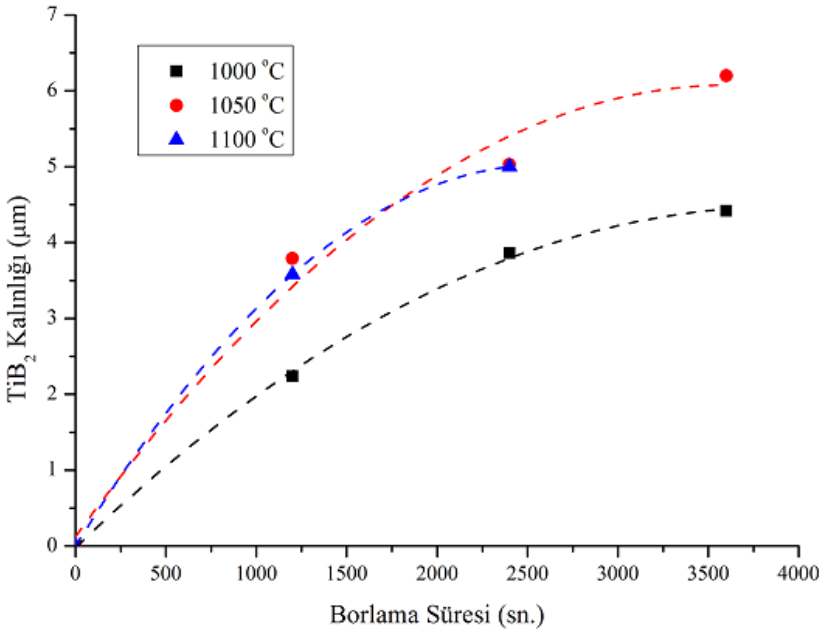


(a) (b)

Şekil 5.14: 1100°C'de 40 dk. süresince borlanan numunenin (a) 1500x ve (b) 3500x büyütmedeki geri saçılımlı elektronlar ile alınan SEM görüntüleri [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2 / SEM: 15 kV].

5.2.3 Kinetik İncelemeler

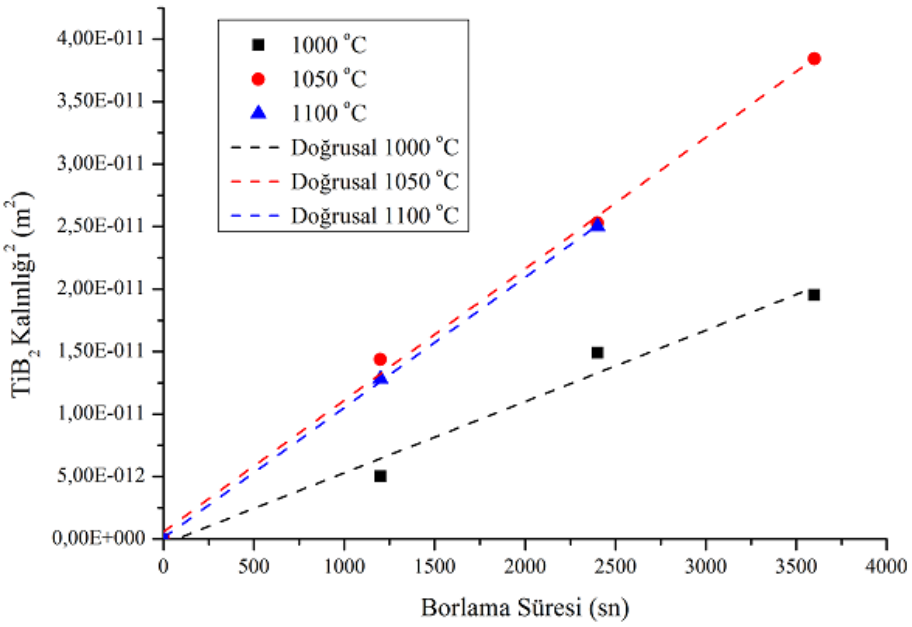
Farklı sıcaklıklar ve sürelerde elde edilen TiB_2 kaplama kalınlıklarının zamana göre değişimi Şekil 5.15'te verilmiştir.. Görüldüğü üzere bor atomları titanyum içerisine düşük süreli (t < 40 dk.) kaplamalarda yaklaşık olarak doğrusal yayınmaktadır. Dolayısı ile bu süre zarfında kaplama aktivasyon kontrollü olduğu, 40. dk'dan sonra kaplamaların büyüme hızı düşmesine bağlı olarak kaplamanın yayınma kontrollü duruma geçtiği sonucuna varmak mümkündür.



Şekil 5.15: TiB_2 kaplama kalınlıklarının zamana göre değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

Yayınım esaslı bu kaplamaların parabolik hız kanununa uygunluğunu kontrol etmek amacı ile Şekil 5.15'te kaplama kalınlıklarının karesinin borlama süresi ile değişimi çizilmiştir (Denklem 3.1). Şekil 5.16'da görülüğü üzere çizim, doğrusallaşmıştır. Dolayısı ile TiB_2 oluşumu parabolik hız kanununa uymaktadır ve bu kaplamaların kinetik denklemlerini elde etmek mümkündür.

Şekil 5.16'daki çizgilerin eğimi Denklem 3.1 uyarınca hız sabitini vermektedir. Buradan TiB_2 için hesaplanan hız sabitleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.16: TiB_2 kalınlıklarının karesinin zamana göre değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

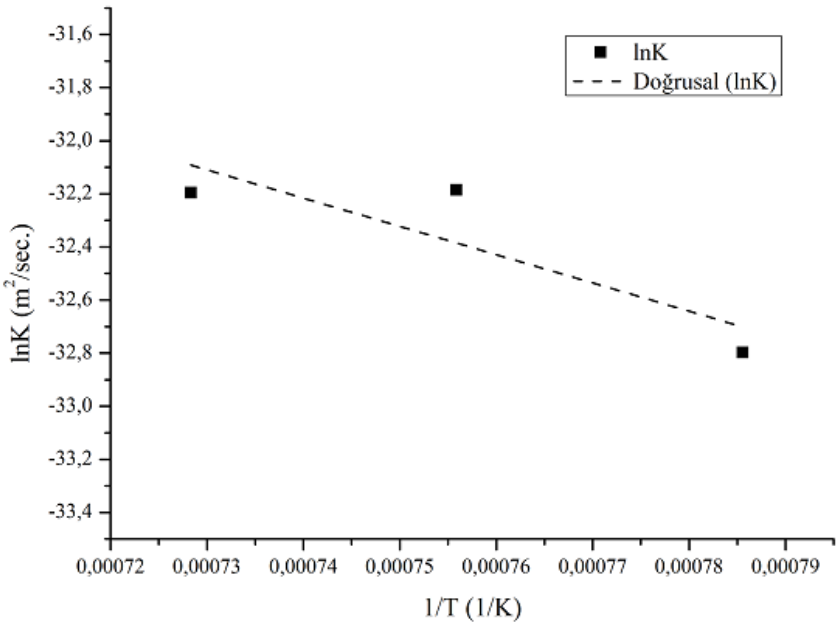
Çizelge 5.4: Deneylerde elde edilen hız sabitleri ($m^2/sn.$)

Sıcaklık(°C)	TiB_2	TiC
$1273\,K$	$5,7076 \times 10^{-15}$	$2,82072 \times 10^{-15}$
$1323\,K$	$1,05214 \times 10^{-14}$	$7,18093 \times 10^{-15}$
$1373\,K$	$1,04167 \times 10^{-14}$	$6,30504 \times 10^{-15}$

Hız sabitleri, Denklem 3.2 aracılığı ile sıcaklığa bağımlıdır. Aktivasyon enerjisi (Q) ve sıcaklıktan bağımsız hız sabitinin ($K_\circ$) hesaplanabilmesi için Denklem 3.2, Denklem 5.1 şekline dönüştürülür, verilerin grafiği çizilir ve eğimleri hesaplanır (Şekil A.1).

$$lnK = lnK_\circ - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{5.1}$$

Şekil 5.17'den elde edilen eğimin değerinin -R ile çarpılması ile TiB_2 için aktivasyon enerjisi 88,52 kJ/mol, $K_\circ$ ise $2{,}69 \times 10^{-11} m^2/sn.$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabitleri (K), aynı yöntemle yapılan yığın titanyumun borlanmasından elde edilen değerin yarısı kadardır, aktivasyon enerjisi ise 2/3'ü kadardır [39]. Aktivasyon enerjisinin düşük çıkması, karşılaştırılan deneyde daha geniş bir sıcaklık aralığında inceleme yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda yığın titanyumun borlanmasında sonsuz Ti kaynağı olduğundan borlamanın daha kolay



Şekil 5.17: TiB_2 için lnK - $1/T$ değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

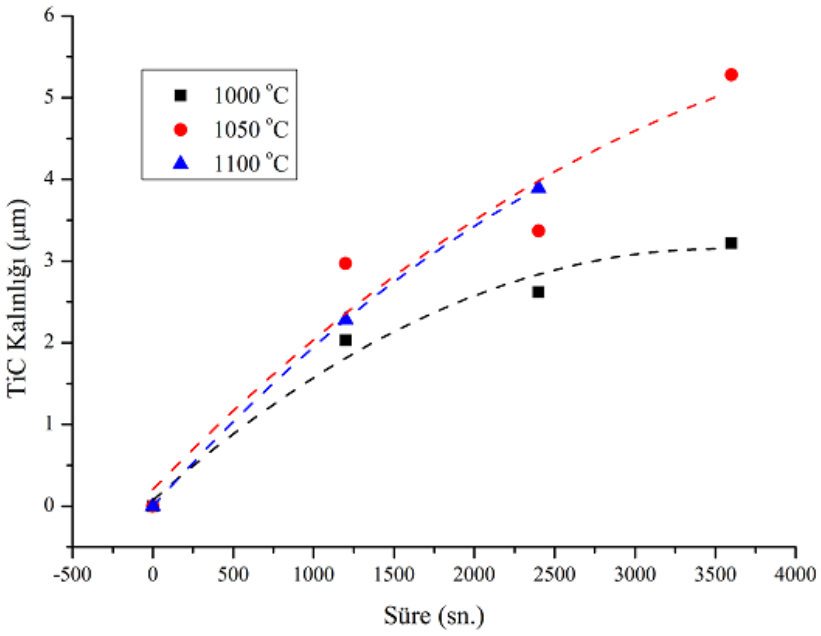
gerçeklemesi mümkündür. TiC fazının TiB ve dolayısı ile TiB_2 fazının ilerlemesini yavaşlatması mümkündür.

TiB_2 için yapılan hesaplamalar benzer şekilde TiC için de yapılmıştır (Şekil 5.18 - -5.19).

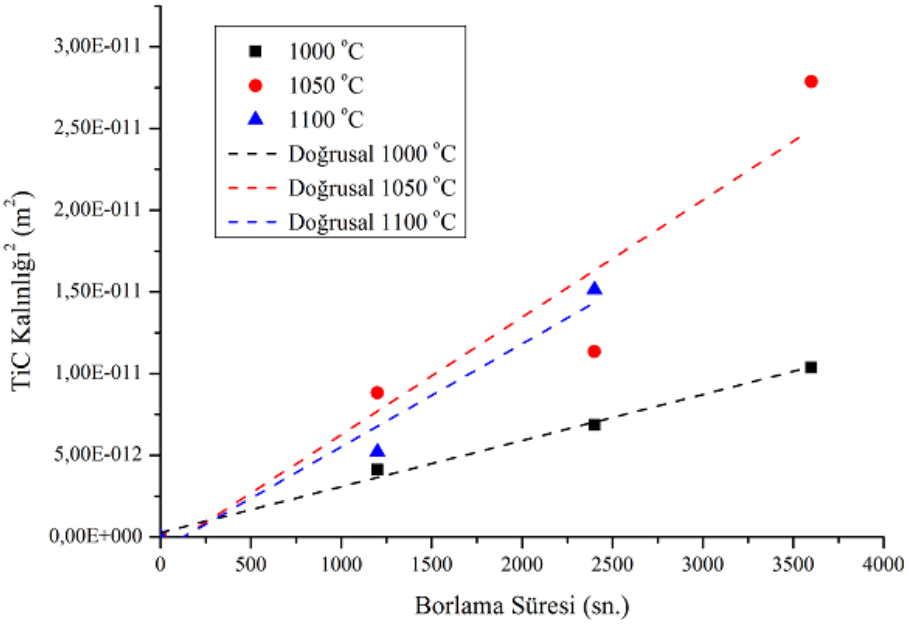
Buradan TiC büyümesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri $118,78 kJ/mol$, $K_\circ$ ise $2,49 \times 10^{-10}$ m^2/sn. olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin (Q), yüksek karbonlu çelik üzerine FBB ile Ti kaplamanın ardından ısıl işlem işlem ile elde edilen TiC kaplama işleminin aktivasyon enerjisi ile aynı mertebede olduğu belirlenmiştir [42].

FBB ile titanyum kaplanan ve ardından borlanan orta karbonlu çelik numuneleri üzerinde elde TiC kalınlıkları, karbon kaynağı olarak karbon çeliğinin kullanılarak KBB yöntemi ile oluşturulan TiC kaplamaların kalınlığını için geliştirilen metematiksel modele göre karşılaştırılmıştır (Denklem 3.4 - 3.5) [44].

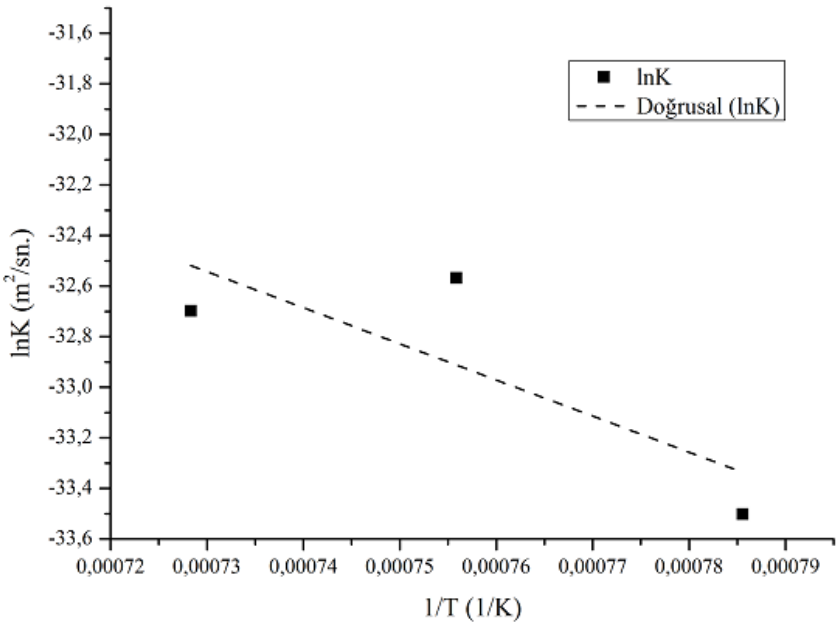
Tablodan 5.5'te görüldüğü üzere tez kapsamında elde edilen tüm kalınlıklar hesaplanan değerlerden düşüktür. TiC kalınlığının, kaplama içerisine girmiş oksijene bağımlı olduğu ve kaplama içerisinde bulunan oksijenin TiC içerisindeki karbonun yayınma katsayısını değiştirdiği aynı kaynakta bahsedilmiştir [44]. Kaplama içerisindeki



Şekil 5.18: TiC kalınlıklarının zamana göre değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].



Şekil 5.19: TiC kalınlıklarının karesinin zamana göre değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].



Şekil 5.20: TiC için lnK - $1/T$ değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

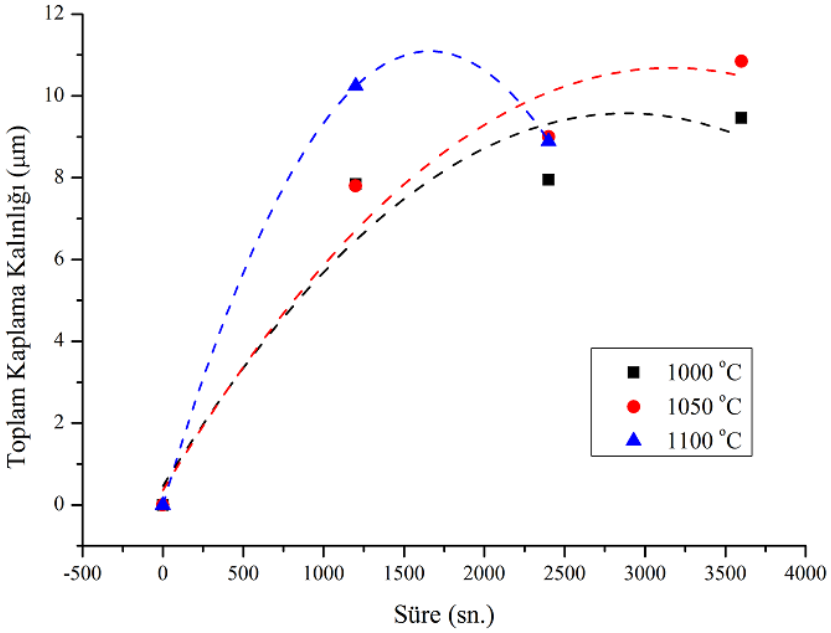
Çizelge 5.5: Karbon kaynağı olarak karon çeliğinin kullanıldığı KBB ile üretilen TiC kaplamaların kalınlığını için geliştirilen metematiksel modele göre hesaplanan TiC kalınlıkları (μm) [44].

Süre (dk.) / Sıcaklık	$1273\,K$	$1323\,K$	$1373\,K$
20	3,56	3,81	4,04
40	5,03	5,38	5,386
60	6,17	6,60	7,00

oksijen miktarı ağ.%0,06'dan ağ.%0,18-0,47 mertebelerine çıktığında katsayının 3 kat azaldığı vurgulanmıştır. Bu bilgiden yola çıkılarak, tez çalışmasında elde edilen TiC kalınlıklarının teorik değerlerden düşük çıkma sebebinin kaplama içerisine girmiş oksijenden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

TiB_2 ve TiC katmanlarının kinetik incelemeleri sonucunda $1000-1100\,^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, ağırlıkça %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3 elektrolit bileşiminde bulunan, 260 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalışılan bir sistemde TiB_2 ve TiC büyümeleri için sırası ile Denklem 5.2 ve Denklem 5.3 geçerli olacaktır.

$$d_{TiB_2} = \sqrt{2,69 \times 10^{-11} \cdot exp(-10647 \cdot \frac{1}{T}) \cdot t}(1273 < T < 1373\,K)(260 mA/cm^2) \quad \textbf{(5.2)}$$



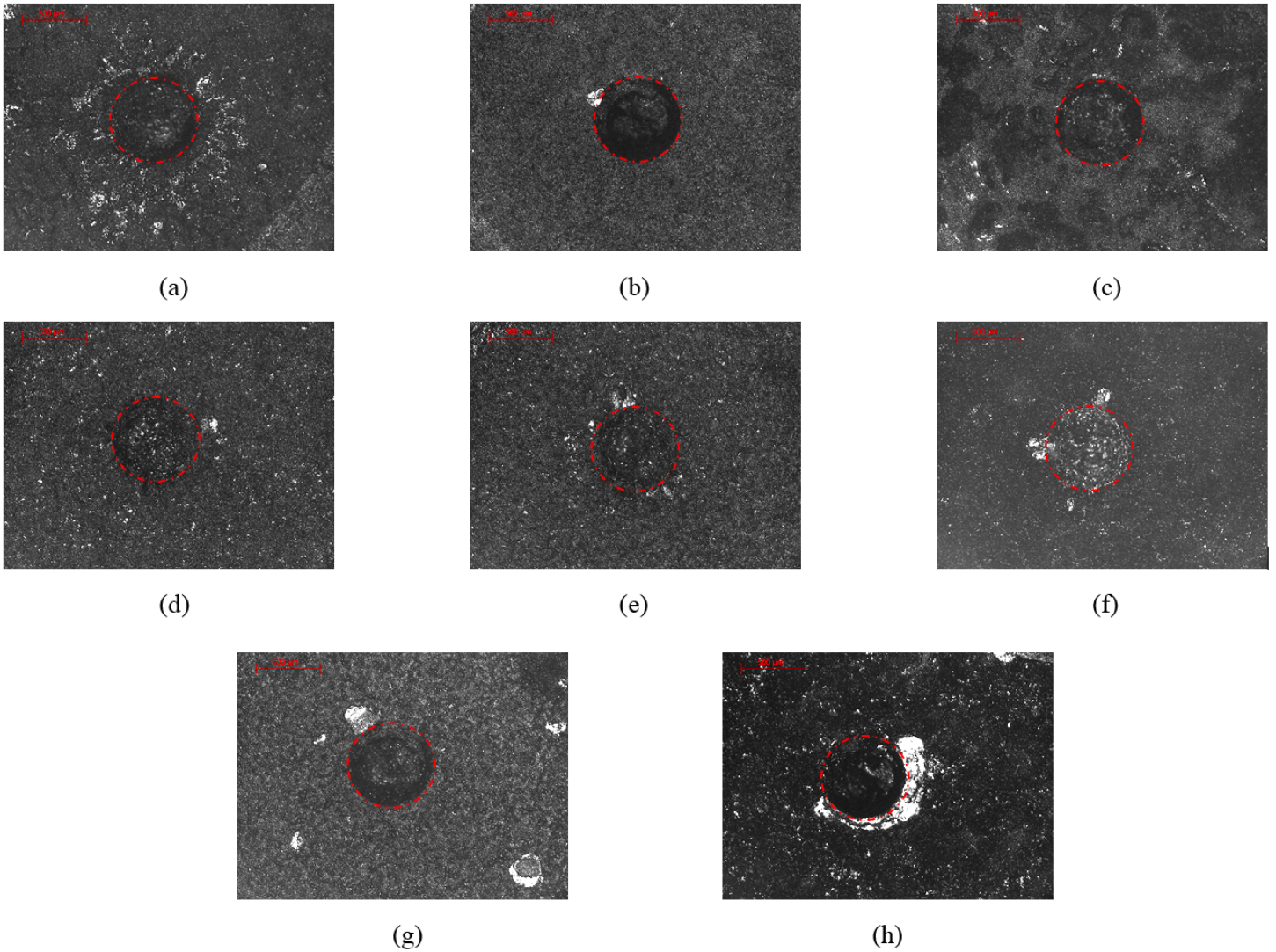
Şekil 5.21: TiC için lnK - $1/T$ değişimi [Ti Kaplama: -150 V, 30 dk. / Borlama: %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3, 260 mA/cm^2].

$$d_{TiC} = \sqrt{2,49 \times 10^{-10} \cdot exp(-14286 \cdot \frac{1}{T}) \cdot t}(1273 < T < 1373\,K)(260\,mA/cm^2) \quad \textbf{(5.3)}$$

Toplam kaplama kalınlığı, işlem süresi ve sıcaklığı ile artmıştır (Şekil 5.21). Bu durumun nedeni bor ve karbon atomlarının titanyum kafesini genişletmesinden kaynaklanmaktadır [27].

5.3 Yapışma Testleri

Kaplamaların yapışma özellikleri Daimler-Benz Rockwell C (VDI 3198 standart yapışma testi)'ne göre incelenmiş ve test sonuçları Şekil 5.22'de gösterilmiştir. Kaplamalar $1000 - 1050\,^{\circ}C$ sıcaklık aralığında HF-1 kalite yapışma göstermektedir (Şekil 5.22(b-e)). Şekil 5.22(a)'da HF2, Şekil 5.22(g)'de HF-4 ve Şekil 5.22(h)'de ise HF-5 tipi yapışma gözükmektedir. Sonuç olarak TiB_2 ve TiC tabakalarının kesiştiği numunelerde kaplamaların, diğerler numunelere nazaran daha kötü yapışma gösterdiği söylenebilir. Kaplama üzerindeki parlak noktalar yaş kumlama kalıntılarıdır.



Şekil 5.22: Rockwell-C izleri: (a)1000°C, 20 dk., (b)1000°C, 40 dk., (c)1000°C, 60 dk., (d)1050°C, 20 dk., (e)1050°C, 40 dk., (f)1050°C, 60 dk., (g)1100°C, 20 dk., (h)1100°C, 40 dk.

5.4 Mikrosertlik İncelemeleri

Yaşkumlama ardından 50 mN yük altında, 1 mN/sn. basma hızı ile tekrarlı olarak yüzeyden yapılan sertlik ölçümlerinde Çizelge 5.6'da verilen sertlik değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.6: Mikrosertlik ölçümleri (50 mN) (1 mN/sn.).

Sıcaklık	Süre		
	20 dk.	40 dk.	60 dk.
1000°C	2989 ±727 HV	2299 ±319 HV	2225 ±840 HV
1050°C	2259 ±273 HV	4360 ±697 HV	2505 ±395 HV
1100°C	2330 ±340 HV	1577 ±220 HV	

Yaş kumlama sonrasında yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması sebebi ile sertlik ölçümlerindeki standart sapma değerleri yüksek çıkmıştır. 1500 - 3000 HV mertebesinde değişen sertlik değerleri; yüzeyi en iyi temizlenen dolayısı ile pürüzlülüğün en düşük olduğu 1050 °C'de 40 dk. borlanan numunede 4000 HV mertebesine çıkmıştır. Yaş kumlama parametrelerinde yapılacak iyileştirme ile diğer numunelerin de sertliğini yükseleceği öngülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde, KAFBB yöntemi ile titanyum kaplanmış orta karbonlu alaşımsız çelikler KRTD-Bor yöntemi ile borlanırken yüzeyde TiB_2 - Ti -TiC çok katmanlı kaplamaları elde edilirken borlama süresi ve sıcaklığın kaplama üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir:

1. KAFBB ile titanyum kaplanmış orta karbonlu çelikler KRTD-Bor yöntemi ile borlanırken Ti - çelik arayüzeyinde TiC fazı elde edilmiştir.

2. Borlama süresi ve sıcaklığı arttıkça genel olarak TiB_2 ve TiC katmanlarının kalınlıkları artmakta; ancak bu katmanlar birbirine ulaştığında kaplamada dökülmeler meydana gelmektedir. Bu durumun sebebi çelik yüzeyinde önceden kaplanmış titanyumum borlanarak ve karbürlenerek genişlemeye zorlanması olduğu düşünülebilir.

3. Yüksek akım yoğunluklarında çalışıldığında, bor yüzeyde dendritik olarak birikmekte ve bu biriken metalik bor tabakası kalınlaştıkça kaplama içerisine bor yayınımı zorlaştırmaktadır. Dolayısı ile borun indirgenme hızının çok yüksek olduğu koşullarda oluşan TiB_2 tabakası incelmeye başlamaktadır.

4. Titanyum kaplanmış orta karbonlu alaşımsız çeliklerin üzerindeki titanyumun borlanmasında ve eş zamanlı olarak Ti - çelik arayüzeyinde gerçekleşen karbürlenme işleminde geçerli kinetik denklemler sırası ile $d_{TiB_2} = \sqrt{2,69 \times 10^{-11} \cdot exp(-10647 \cdot \frac{1}{T}) \cdot t}$ ve $d_{TiC} = \sqrt{2,49 \times 10^{-10} \cdot exp(-14286 \cdot \frac{1}{T}) \cdot t}$ olarak bulunmuştur ($1273 < T < 1373$ K) (260 mA/cm^2).

5. -150 V bias voltajında KAFBB ile 30 dk. boyunca titanyum kaplanan numunelerin kaplamaları kolonsal olmakla birlikte, bu yapının borlanması ve karbürlenmesi neticesinde, kolonlar arasında TiB kolonları oluşmaktadır.

6. Tezde anlatılan çift işlem ile elde edilen 1050°C'de 20 - 60 dk. arası borlanan TiB_2 - Ti -TiC çok katmanlı kaplamalar iyi yapışma göstermiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Rupa, P.**, **Chakraborti, P. ve Mishra, S.** (2009). Mechanical and deformation behaviour of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, ***517***(9), 2912–2919.

[2] **Vallauri, D.**, **Atías Adrián, I. ve Chrysanthou, A.** (2008). TiC–TiB_2 composites: A review of phase relationships, processing and properties, *Journal of the European Ceramic Society*, ***28***(8), 1697–1713.

[3] **Mitterer, C.** (1997). Borides in Thin Film Technology, *Journal of Solid State Chemistry*, ***133***(1), 279–291.

[4] **Kartal, G.** (2011). Katodik Redüksiyon-Termal Difüzyon Yöntemi ile Metallerin Borlanması (KRTD-Bor) ve Süreçlerin Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[5] **Sinha, A.K. ve Divison, B.P.**, (1990). (Boriding) Boronizing, ASM Hanbook: Heat Treating, ASM International, s.437–447.

[6] **Timur, S.**, **Kartal, G.**, **Eryilmaz, O.L. ve Erdemir, A.**, (2013), Ultra-Fast Boriding of Metal Surfaces for Improved Properties, Patent No: US 2013/0056393.

[7] **Ürgen, M.**, **Timur, S.**, **Kazmanlı, K. ve Kartal, G.**, (2009), Method for boriding of coatings using high speed electrolytic process, Patent No: EP 2 058 418 A1.

[8] **Holmberg, K. ve Matthews, A.** (2009). *Coatings Tribology: Properites, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier.

[9] **Jehn, H.A.** (2000). Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, *Surface and Coatings Technology*, ***131***(1-3), 433–440.

[10] **Wang, Y.**, **Li, X.**, **Zhang, X. ve Han, H.** (1996). The influence of the Ti intermediate layer on TiN coated on an iron substrate by plasma-enhanced magnetron sputtering ion plating, *Surface and Coatings Technology*, ***81***(2-3), 159–163.

[11] **Voevodin, A.**, **Schneider, J.**, **Rebholz, C. ve Matthews, A.** (1996). Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications, *Tribology International*, ***29***(7), 559–570.

[12] **Wolfe, D.E.**, **Singh, J. ve Narasimhan, K.** (2003). Synthesis and characterization of multilayered TiC/TiB_2 coatings deposited by ion beam assisted, electron beam–physical vapor deposition (EB–PVD), *Surface and Coatings Technology*, ***165***(1), 8–25.

[13] **Hammond, C.R.**, (2014). The Elements, CRC Handbook of Chemistry & Physics, June, CRC Press Book, 95. sürüm, s.6–7.

[14] **Williams, W.S.** (1997). Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications, *JOM*, ***49***(3), 38–42.

[15] **Ghosh, D.C. ve Biswas, R.** (2002). Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions Part 1: The Atomic Radii, *International Journal of Molecular Sciences*, ***3***(2), 87–113.

[16] **Matuschka, A.G.V.** (1980). *Boronizing*, Heyden & Son Inc.

[17] **Viteri, V.S.D. ve Fuentes, E.**, (2013). Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials Chapter, Tribology - Fundamentals and Advancements, Intech, s.155–182.

[18] **Munro, R.G.** (2000). Material properties of titanium diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, ***105***(5), 709.

[19] **Pierson, H.O.**, (1996). Carbides of Group IV: Titanium, Zirconium, and Hafnium Carbides, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, bölüm 4, Elsevier, s.55–80.

[20] **Özkalafat, P.** (2014). Ergimiz Tuz Elektrolizinde Ortak Redüksiyon ile Titanyum Diborür Sentezi ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, 91–93.

[21] **Ma, X.**, **Li, C.**, **Du, Z. ve Zhang, W.** (2004). Thermodynamic assessment of the Ti–B system, *Journal of Alloys and Compounds*, ***370***(1-2), 149–158.

[22] **Han, Y.**, **Dai, Y.**, **Shu, D.**, **Wang, J. ve Sun, B.** (2007). Electronic and bonding properties of TiB_2, *Journal of Alloys and Compounds*, ***438***(1-2), 327–331.

[23] **Berger, M.**, **Larsson, M. ve Hogmark, S.** (2000). Evaluation of magnetron-sputtered TiB2 intended for tribological applications, *Surface and Coatings Technology*, ***124***(2-3), 253–261.

[24] **Riedel, R.** (2000). *Handbook of Ceramic Hard Materials*, John Wiley & Sons, Inc.

[25] **Wang, Z.t.**, **Zhou, X.h. ve Zhao, G.g.** (2008). Microstructure and formation mechanism of in-situ TiC-TiB_2/Fe composite coating, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, ***18***(4), 831–835.

[26] **Evans, R.C.** (1964). *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge Universty Press, 2. sürüm.

[27] **Pierson, H.O.**, (1996). Interstitial Carbides, Structure and Composition, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, bölüm 3, Elsevier, s.17–54.

[28] **Haldar, B.**, **Bandyopadhyay, D.**, **Sharma, R.C. ve Chakraborti, N.** (1999). The Ti-W-C (Titanium-Tungsten-Carbon) System, *Journal of Phase Equilibria*, ***20***(3), 337–343.

[29] **Gusev, A.** (1997). Phase Equilibria in the Ternary System Titanium–Boron–Carbon: The Sections TiCy–$TiB_2$and B_4C_y–TiB_2, *Journal of Solid State Chemistry*, ***133***(1), 205–210.

[30] **Martin, P.M.** (2009). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, William Andrew, 3. sürüm.

[31] **Shi, X.**, **Tay, B.K.**, **Ian, F.D.**, **Siang, T.H. ve Michael, F.**, (2004), Filtered Cathode Arc Source Deposition Apparatus.

[32] **Paskvale, S.** (2007). Properties of PVD hard coatings, *University of Ljubjana, Faculy of Mathematics and Physics*, s.1–18.

[33] **Kaptay, G. ve Kuznetsov, S.** (1999). Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts, *Plasmas & Ions*, ***2***(2), 45–56.

[34] **Makyta, M.**, **Matiašovský, K. ve Fellner, P.** (1984). Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts, *Electrochimica Acta*, ***29***(12), 1653–1657.

[35] **Tkachev, V.N.**, **Grigorov, P.K. ve Katkhanov, B.B.** (1975). Bath for Electrolytic Boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, ***17***(4), 68–70.

[36] **Matiašovský, K.**, **Chrenková-Paučírová, M.**, **Fellner, P. ve Makyta, M.** (1988). Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, *Surface and Coatings Technology*, ***35***(1-2), 133–149.

[37] **Segers, L.**, **Fontana, A. ve Winand, R.** (1991). Electrochemical boriding of iron in molten salts, *Electrochimica Acta*, ***36***(1), 41–47.

[38] **Kartal, G.**, **Timur, S.**, **Urgen, M. ve Erdemir, A.** (2010). Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, ***204***(23), 3935–3939.

[39] **Kartal, G. ve Timur, S.** (2013). Growth kinetics of titanium borides produced by CRTD-Bor method, *Surface and Coatings Technology*, ***215***, 440–446.

[40] **Kilic, A.**, **Kartal, G.**, **Urgen, M. ve Timur, S.** (2013). Effects of electrochemical boriding process parameters on the formation of titanium borides, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, ***49***(2), 168–175.

[41] **Takahashi, T.**, **Sugiyama, K. ve Tomita, K.** (1967). The Chemical Vapor Deposition of Titanium Carbide Coatings on Iron, *Journal of The Electrochemical Society*, ***114***(12), 1230.

[42] **Benarioua, Y.**, **Lesage, J.**, **Bemporad, E. ve Chicot, D.** (2006). Titanium carbide films obtained by conversion of sputtered titanium on high carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, ***200***(18-19), 5447–5454.

[43] **Wang, H.**, **Zhang, S.**, **Li, Y. ve Sun, D.** (2008). Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films, *Thin Solid Films*, ***516***(16), 5419–5423.

[44] **Voudouris, N. ve Angelopoulos, G.** (1999). Modelling of titanium carbide coating growth on carbon steels by conventional and fluidized bed CVD, *Surface and Coatings Technology*, ***115***(1), 38–44.

[45] **Grančič, B.**, **Mikula, M.**, **Hrubá, L.**, **Gregor, M.**, **Štefečka, M.**, **Csuba, A.**, **Dobročka, E.**, **Plecenik, A. ve Kúš, P.** (2005). The influence of deposition parameters on TiB_2 thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, ***80***(1-3), 174–177.

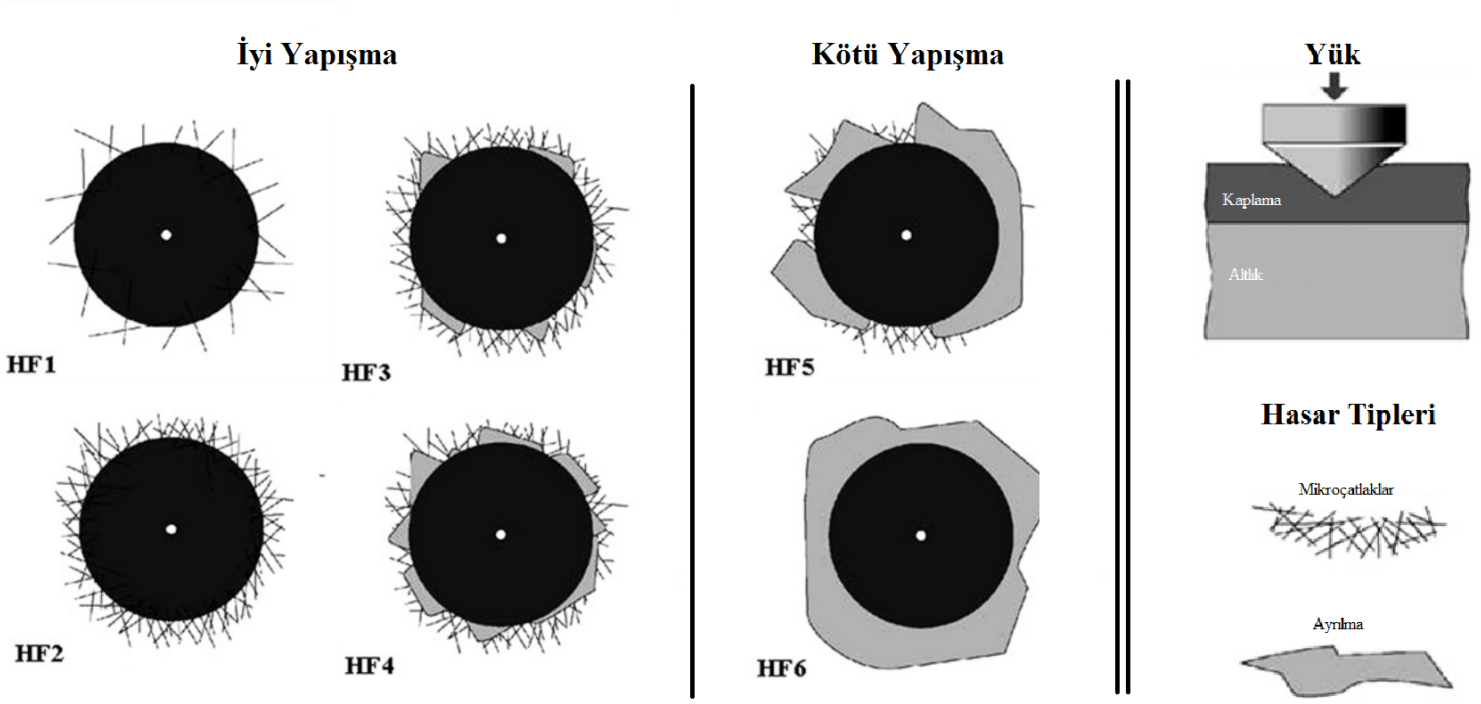
[46] **Hrubá, Ľ., Valčuha, Š., Grančič, B., Mikula, M., Kúš, P.** (2005). Evolution of Magnetron-Sputtered TiB_2, *Annals of the Oredea University*, 687–691.

[47] **Kayali, Y.**, **Yalçin, Y. ve Taktak, u.** (2011). Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron, *Materials & Design*, ***32***(8-9), 4295–4303.

EKLER

EK A.1 : VDI 3198 yapışma testi ve değerlendirme kıstasları

EK A.1



Şekil A.1: VDI 3198 yapışma testi ve değerlendirme kıstasları [47].

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Çağatay YELKARASI

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 26.05.1987

E-Posta: yelkarasi@itu.edu.tr

Lisans: İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü (Yandal)

Y. Lisans: İTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Araştırma Görevlisi, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (Aralık 2013 - Halen)

Yayın ve Patent Listesi:

▪ Sireli, G. K., **Yelkarasi, C.**, Ozkalafat, P., Timur, S., & Urgen, M. (2014). Enhanced surface hardness by boron diffusion in martensitic stainless steel via Cathodic Reduction and Thermal Diffusion based Boriding (CRTD-Bor), *International Conference on Materials and Engineering Technology.*, 24/10/2014 - 26/10/2014 Chicago, ABD.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Yelkarasi, C.**, Sireli, G. K., Timur, S., & Urgen, M., (2014) Growth of TiB_2 on AISI 1040 steel via combined dual process: PVD and CRTD-Bor. *2nd International Surface Treatment Symposium*, 25/6/2014 - 27/6/2014, İstanbul, Türkiye