Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367
DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1649276
AKÜ FEMÜBİD **26** (2026) 015701 (168-179)
AKU J. Sci. Eng. **26** (2026) 015701 (168-179)

Termo-Reaktif Difüzyon Yöntemleri ile AISI 1050 Çeliğine Krom Karbür Kaplanması

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 01.03.2025
Kabul/Accepted: 06.08.2025
Yayımlandı/Published: 03.02.2026

Chromium Carbide Coating on AISI 1050 Steel by Thermo-Reactive Diffusion Methods

Tarık Buğra DEMİRKIRAN, Uğur AVCI*, Celal KURŞUN

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Malzeme Bil. ve Müh. ABD, Kahramanmaraş, Türkiye

©2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Sunulan çalışmada, AISI 1050 çeliğinin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanan Termo Reaktif Difüzyon (TRD) işlemi incelenmiş; kutu sementasyon ve tuz banyosu gibi yöntemlerle krom karbür (CrC) kaplamasının mekanik özellikler ve aşınma direnci üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, kutu sementasyonu yöntemi için %42.5 FeCr - %42.5 Al_2O_3 - %15 NH_4Cl karışım tozları kullanılırken, tuz banyosu işlemi için ise %75 $Na_2B_4O_7$•$10H_2O$ - %15 Cr_2O_5 -%5 Al - %5 NaF karışım tozları kullanılmıştır. Her iki metot için numuneler hazırlanan ortamda 950 °C sıcaklıkta 30, 60 ve 120 dk. sürelerde işlem görmüş ve ardından önce yağa sonra suya daldırıldıktan sonra havada soğumaya bırakılmıştır. Uygulanan TRD metotları sonrasında, numunelerin mikro yapı analizleri incelenmiş ve bekleme süresinin artmasına bağlı olarak kaplama yüzeyinde Cr oranının yükseldiği belirlenmiştir. 950 °C sıcaklıkta 120 dk. bekleme sürelerinde kaplama yüzeylerinden elde edilen EDS analizleri sonucunda kutu sementasyonu işlemi sonrası Cr içeriği tuz banyosu yöntemine kıyasla atomik oranca yaklaşık %1200 daha fazla bulunmuştur. Buna ek olarak, altlık malzeme ile kıyaslandığında kutu sementasyonu sonucu yüzey setliği %95 tuz banyosu işlemi sonrası %33 artış sergilemiştir. Çalışma sonucu aynı sıcaklık ve sürelerde uygulanan TRD metotlarından kutu sementasyonu yönteminin tuz banyosu yöntemine göre daha etkili bir yüzey modifikasyon yöntemi olduğunu göstermiştir.

***Anahtar Kelimeler**: Termo-reaktif difüzyon; Kutu sementasyonu; Tuz banyosu; Krom karbür kaplama; AISI 1050 çeliği.*

Abstract

In the present study, the Thermo Reactive Diffusion (TRD) process applied to improve the surface properties of AISI 1050 steel was investigated; the effects of chromium carbide (CrC) coating on mechanical properties and wear resistance were evaluated by methods such as pack cementation and salt bath. In this context, 42.5%FeCr-42.5%Al_2O_3-15%NH_4Cl mixture powders were used for the pack cementation method, while 75%$Na_2B_4O_7$•$10H_2O$-15%Cr_2O_5-5%Al-5%NaF mixture powders were used for the salt bath process. For both methods, the samples were treated in the prepared conditions at 950 °C for 30, 60 and 120 min. and then immersed first in oil and then in water and allowed to cool in air. Following the application of the TRD methods, the microstructure analyses of the samples were examined and it was found that the Cr ratio on the coated surface increased as a result of the increase in holding time. As a result of the EDS analyses carried out on the coated surfaces at 950 °C for a holding time of 120 min., the Cr content after the pack cementation process was found to be approximately 1200% higher in atomic ratio compared to the salt bath process. In addition, compared to the substrate material, the surface hardness increased by 95% after pack cementation and 33% after salt bath treatment. The results of the study showed that the pack cementation method was a more effective surface modification method than the salt bath method among the TRD methods applied at the same temperature and time.

***Keywords:** Thermo-reactive diffusion; Pack cementation; Salt bath; Chromium carbide coating; AISI 1050 steel.*

1. Giriş

Makinelerin ve araçların performansı, kullanılan malzemenin özelliklerinin yanı sıra, bu malzemenin yüzey yapısının tasarımı ve yüzey özellikleriyle de doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, düzenli onarım ve bakım gerektirir. Bu, özellikle aşınmaya dayanıklı bileşenler söz konusu olduğunda geçerlidir, çünkü yüzeyler farklı bir çevre koşulunda çeşitli mühendislik işlevlerini yerine getirir. Malzemenin üst yüzey tabakası, diğer yüzeylerle sürekli temas halinde ise aşınır ve çevrede açık/örtüsüz bırakıldığında da bozulur. Bu nedenle malzemelerin, özellikle mikro yapılar olmak üzere yüzey özelliklerini geliştirmek için çeşitli işlemlere gereksinim duyulur (Mehta vd. 2020).

Mekanik veya kimyasal hasara maruz kalan parçaları veya yapıları korumak için çok çeşitli kaplama yöntemleri ve malzemeleri mevcuttur. Genel olarak, aşınma, yorulma ve korozyon sorunları sıklıkla malzemelerin yüzeyinde başlar ve bu da malzemenin kullanım ömrünün kısalmasına neden olur (Medvedovski 2024). Bu nedenle kaplamalar tüm malzemeyi değiştirmekten daha uygun maliyetli bir işlemdir. Bu özellikleri elde edebilmek adına çeşitli yüzey kaplama yöntemleri geliştirilmiştir; fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD),

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Uğur AVCI e-posta/e-mail: ogrtmugav@gmail.com

termoreaktif difüzyon (TRD), mikro ark oksidasyonu (MAO), elektro kaplama, sol-jel ve termal sprey gibi kaplama yöntemleri günümüzde en çok kullanılan teknikler arasında gelmektedir (Yuan vd. 2025, Berger 2015, Durdu ve Usta 2012, Thakare vd. 2007). Belirtilen kaplama yöntemleri arasında, malzemelerin ince ve sert tabaka ile kaplanmasında dünya çapındaki endüstriler tarafından CVD, PVD ve TRD yöntemleri uygulanmaktadır (Damm vd. 2024, Z. Wang vd. 2024, Beake vd. 2015, Douard vd. 2008, Podgrajšek vd. 2015). Bu yöntemler diğer yöntemlere kıyasla daha hassas uygulamalar olup gerek düşük kapasiteli üretimlerde gerekse yüksek kapasiteli seri üretimlerde istenilen koruyucu özellikleri malzemenin yüzeyine entegre edebilmektedir. Ancak uygulanabilirliği ve ekonomik anlamda avantajı sayesinde endüstride TRD yöntemleri yüksek oranda tercih edilmektedir.

TRD yöntemi gibi termokimyasal difüzyon yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin optimal çözümlerine ulaşılabilmesi için parametrelerin birbirine göre gözden geçirilmesi gerekebilir ve bu süreç deneysel çalışmalar sonucu ortay çıkmaktadır (Turan vd. 2024). Kaplama yönteminde kaplanılacak çelik içeriğindeki karbon ve azot yüksek sıcaklıkta (800-1250 °C) yüzeye difüze olur. Difüze olan karbon ve azot kaplama malzemesi olan titanyum, vanadyum, niobyum, tantalyum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun, gözeneksiz ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur.

Bu nedenle kaplanacak malzemenin karbon oranının düşük olması yöntemi negatif etkilemektedir. Bu doğrultuda malzemenin orta karbonlu çelik içeriğine sahip olması beklenilmektedir. Proseste karbon içeren birçok malzeme altlık malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Altlık malzeme içindeki karbona difüze olan ferro alaşımlar ile yüzeyde koruyucu bir karbür tabakası oluşur. Bu durumda difüzyon oluşumunu etkileyen önemli parametrelerden birisi ise altlık malzemedeki karbon içeriğidir. Farklı çelik türlerine 950 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen krom kaplama süreci üzerine yapılan çalışmada çelik içeriğindeki karbon miktarının artması ile kaplama sürelerinin hepsinde yüzeydeki oluşan kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir (Lee ve Duh 2004). Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir. Altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında belirgin bir sınır vardır. Ancak, işlem yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği için karbür oluşturucu elementlerin ana metalin içine difüzyonu söz konusudur (Chaliampalias vd. 2009). Karbür yapıcı elementler içerisinde ise yaygın olarak krom karbür kullanılmaktadır. Esas olarak aşınmaya, korozyona ve oksidasyona karşı yüksek direnci ve yüksek sertliği nedeniyle çeşitli aletlerde, kalıplarda ve kaymalı yataklarda koruyucu kaplama olarak krom türevleri kullanılmaktadır (Zong vd. 2019, Sen 2005).

Kutu sementasyonu sürecinde, master alaşımı (verici malzeme, ferro alaşımlar: Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti veya saf metal tozları: Fe, Cr, Si, Al vb.) (Çapan vd. 1994), biriktirilecek metal elementini buhar fazına taşıyacak olan bir aktivatör (genellikle NH_4Cl veya NaF) (Başar 2021) ve karışım tozlarının birbirleriyle sinterlenmesini önlemek için, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve işlem sıcaklıklarında kararlı (altlık ve karışım tozları ile bir reaksiyon meydana getirmeyen) inert bir dolgu maddesi (genellikle Al_2O_3 veya SiO_2) karıştırılır. Hazırlanan karışımın içerisine parça gömülür ve karışımın ısıtılmasıyla aktivatör tepkimeye girer. Bu durumda metal halojenürlerini içeren bir aktif gaz ortamı oluşturur. Oluşan halojenürden altlık malzeme yüzeyine kaplanmak istenilen metal yayınarak kaplama elde edilir.

Kutu sementasyonu, metalurji mühendisliğinde, özellikle düşük karbonlu çeliklerin yüzeylerinin karbonca zenginleştirilmesine yönelik bir işlem olarak bilinmesine rağmen demir, çelik ve süper alaşım esaslı malzemelerin yüzeylerinde Al, Si ve Cr esaslı tabakaların biriktirilmesi için de uygulanmaktadır. Bu yöntem, difüzyonlu kaplamaların üretimine imkân sağlar. İş parçası ile altlık yüzeyinde oluşturulan tabaka arasında elementel alışveriş (difüzyon) söz konusudur ve bunun neticesinde altlık / kaplama tabakası arasında kuvvetli bağlar oluşur. Elde edilen tabaka altlığın ana elementleri ile difüze ettirilen alaşım elementinin katı eriyiği veya bileşikleri şeklinde olabilir. Kutu sementasyonu, geleneksel bir proses olmakla birlikte, halen özellikle yüksek sıcaklık kaplamalarının üretilmesinde yaygın kullanım alanına sahiptir (Xiao vd. 2024).

Kaplama/difüzyon sürecinde işlem sıcaklığı ve süresi en önemli parametreler arasında yer almaktadır. AISI 5115 çeliğine aynı sıcaklık fakat farklı sürelerde kutu semetasyon yöntemiyle ferro krom kaplama işlemi üzerine yapılan çalışmada, 950 ^{o}C sıcaklıkta 2 saat uygulanan işlem sonrasında kaplama kalınlığının 6.82 µm, 8 saat uygulanan işlem sonrasında ise 17.35 µm olduğu tespit edilmiştir (Güneş ve Çelik 2021). Benzer bir çalışmada kutu sementasyon yöntemiyle kaplanmış AISI D2 çeliğinin krom karbür tabakalarının kalınlığı, işlem süresine ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 5.4 ila 26 µm arasında değişim sergilemektedir. İşlem süresi uzadıkça ve işlem sıcaklığı yükseldikçe krom karbür tabakasının daha kalın olduğu gözlemlenmiş ve oluşan kaplama tabakasının

derinliği ile difüzyon süresi arasında neredeyse parabolik bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur (Sen 2005).

Tuz banyosu TRD prosesi, gerekli özellikleri elde etmek için çeliklerde yaygın olarak kullanılan bir tür kimyasal ısıl işlem teknolojisidir (Khalaj vd. 2013, Su vd. 2018). TRD yöntemi ile tuz banyosunda kaplama işlemi çeliklerin östenitleşme sıcaklığında (850-1050 °C) gerçekleşerek yüzeyde ince kaplama tabakası oluşmaktadır. Yöntem sırasında pota içerisine östenitleşme sıcaklığında boraks ergitilerek, karbür yapıcı elementler ve indirgeyici ilave edilerek gerçekleşir (Arai 1992). Karbür veya nitrür yapıcı elementin ilavesinde ferro-alaşım tozları veya bu elementlerin oksitleri kullanılabilmektedir. Tuz banyosu yönteminde ilk olarak çelik parçalar çarpılmayı azaltmak ve işlem süresini kısaltmak amacıyla 500 ile 700 °C arası sıcaklıklara ısıtılır. Daha sonrasında bir elektrikli tuz banyosunda veya gaz ısıtmalı fırında ergimiş boraks ($Na_2B_4O_7$ veya $Na_2O•2B_2O_3$), uygun karbür veya nitrür yapıcı element ve bor karbür, alüminyum gibi indirgeyici katkılar eklenerek 850 ile 1050°C arasında 0,5 ile 10 saat işlem yapılır.

Erimiş tuzun aktivitesi sıcaklıkla ilgilidir. Düşük sıcaklıklarda, erimiş tuzdaki krom iyonunun aktivitesi zayıftır. Ek olarak, krom iyonunun bir kısmı çökecek ve tuz banyosu ayrışmasına neden olacak ve krom iyonu konsantrasyonunun azalması nedeniyle kaplamaların büyüme hızı yavaşlayacaktır (H. Wang vd. 2011). Düşük sıcaklıklarda, matristeki karbon elementinin aktivitesi de çok düşüktür ve karbon elementi ile krom elementi arasındaki etkileşim azalır, bu da kaplama büyüme sürecini ciddi şekilde engeller. Yüksek sıcaklıklarda, erimiş tuzun akışkanlığı artar, elementlerin aktivitesi iyileştirilir ve kaplama kalınlığı artar (Lu vd. 2007). Bununla birlikte, ideal işlem sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen süreçlerde, artan sıcaklık değeri ile kaplama kalınlığındaki artışın giderek azaldığı gözlemlenmiştir; bu durum, sıcaklığın sonsuz şekilde arttırılmasının kaplama kalınlığını sürekli olarak artırmayacağını göstermektedir (Kurt vd. 2013, Tian vd. 2023). Bunun temel nedeni, çok yüksek sıcaklıklarda matristeki karbon elementinin difüzyonu ile erimiş tuzdaki krom iyonlarının tepkimesinin zorlaşması ve yeni kaplama tabakalarının oluşumunun engellenmesidir.

Farklı sıcaklıklarda kaplama kalınlığının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmada, P20 orta karbonlu çeliği %80 susuz boraks, %10 Cr_2O_3 tozu, %5 Al tozu ve %5 NaF aktivatörü kullanılarak hazırlanan tuz banyosunda 930, 960 ve 980 ^oC 'de işlem görmüştür. Elde edilen kaplamaların kalınlıkları sırasıyla 5.3±0.3, 8.6±0.3 ve 9.5±0.3 µm olarak belirlenmiştir (Wei vd. 2021). Benzer diğer bir çalışmada W1 çeliğinde oluşan vanadyum karbür tabakasının kalınlıkları işlem sıcaklığı ve daldırma süresinin artması ile artmış ancak tabaka kalınlığının sertliğe büyük bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Arai 2015). Bu oluşum kaplama kalınlığının temelde kaplamanın yüzey sertliğinden bağımsız olduğunu göstermektedir.

Sunulan çalışma ile endüstride otomotiv başta olmak üzere birçok sektörde yaygın kullanım alanına sahip olan ve orta karbonlu çelik sınıfına giren AISI 1050 çeliği yüzeyine, TRD yöntemlerinden olan tuz banyosu ve kutu sementasyon teknikleri kullanılarak krom karbür (CrC) kaplanması ve böylelikle AISI 1050 çeliğinin kullanım yelpazesinin genişletilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca çelik numuneye önceden karbürleme işlemi gereği duyulmadan, en düşük sıcaklık ve süre parametreleri araştırılarak daha ekonomik bir tekniğin uygulanması esas alınmıştır. Bu çerçevede, optimal sıcaklıkta ancak farklı sürelerde yapılacak olan araştırma sonucunda, uygulanan her aşamada alınan numunelerin mikro yapısı incelenmiş ve belirlenen bölgelerin kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaplama tabakasıyla altlık malzemesi arasında belirlenen mesafelerde sertlik ölçümleri yapılarak numunenin genel sertlik değerleri kıyaslanmıştır. Böylelikle düşük maliyete ve yüksek kullanım ömrüne sahip bir mühendislik malzemesinin elde edilebilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Altlık malzeme ve numune hazırlığı

Sunulan çalışmada, TRD işlemlerinde kullanılmak üzere orta karbonlu çelik sınıfının bir üyesi olan ve Çizelge 1' de kimyasal içeriği verilen AISI 1050 çelik numuneleri kullanılmıştır. Ø24 mm çapında ve 20 mm kalınlığında hazırlanan numunelerin sertleştirilecek yüzeyleri difüzyonun daha rahat gerçekleşebilmesi için sırasıyla 120-1200 kum aralığındaki zımparalarla zımparalandıktan sonra özel solisyonlarla parlatılmış ve son olarak alkol içerikli kimyasal ile temizlenmiştir. Tuz banyosu sürecinde daldırma işleminin gerçekleştirilmesi için (askıya alma) numunelerin bir kenarı delinmiştir.

Çizelge 1. AISI 1050 çeliğinin kimyasal içeriği (%).

	Fe	Mn	C	S	P
AISI 1050	98.46-98.92	0.60-0.90	0.47-0.55	≤0.050	≤0.040

2.2 TRD süreçleri için işlem sıcaklığı ve bekleme süreleri

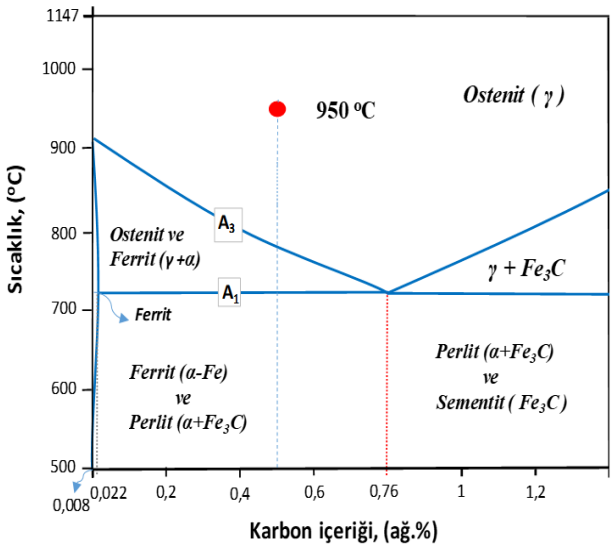
TRD çalışmalarının temelini oluşturan ve kaplanacak numunelerin kaplama özelliklerinde belirleyici bir rol oynayan parametrelerden biri, işlem sıcaklığıdır. Bu doğrultuda, Şekil 1' de verilen Fe-C denge diyagramından faydalanılarak TRD işlem sıcaklığı belirlenmiştir. AISI 1050 çeliğinin kimyasal içeriği göz önüne alınarak Şekil 1'deki

diyagram incelendiğinde yaklaşık %0.5 C içeriğine sahip orta karbonlu çelik sınıfındaki bu çelik türünün oda sıcaklığında F + P yapısına sahip olduğu görülmektedir. Sıcaklık artırılarak kritik dönüşüm çizgisi olan A_1 çizgisi aşıldığında, AISI 1050 çeliği γ dönüşümüne uğrayarak F + γ bölgesine geçer. Bu çelik türünde, ötektoid dönüşüm sıcaklığının (727 °C) üzerinde, P fazı katı hal dönüşümü ile γ fazına dönüşür. Meydana gelen ötektoid dönüşüm reaksiyonu Eşitlik 1' de verilmektedir.

$$\gamma(\%0.76C) \rightleftharpoons \alpha(\%0.022C) + Fe_3C\ (\%6.67C) \qquad (1)$$

Sıcaklık artırılmaya devam edildiğinde γ dönüşümü kısmen tamamlanır ve yaklaşık 800 °C sıcaklıkta iç yapıda tamamen γ oluşumu gözlemlendiği farz edilir. Fakat bu dönüşüm evresinin netleşmesi için A_3 çizgisinin 100 °C üzerine çıkılması tavsiye edilmektedir.

Elde edilen bilgiler ışığında AISI 1050 çeliğinin TRD yöntemi ile kaplanabilme özelliği sergileyebilmesi için işlem sıcaklığının 900 °C üzerinde olması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda TRD işlem sıcaklıkları sırasıyla 950 °C olarak seçilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan çalışmada kaplama süreçlerinin net olarak belirlenebilmesi için numuneler her bir sıcaklıkta 30, 60 ve 120 dk. bekletilmiştir. Böylelikle numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki yapısal değişimlerinin irdelenmesi planlanmıştır.



Şekil 1. Fe-C denge diyagramında TRD işlem sıcaklığının gösterimi.

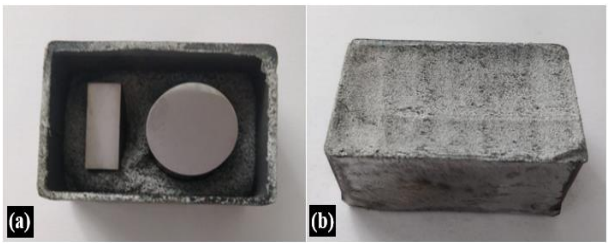
2.3 Kutu Sementasyonu

Şekil 2' de kutu sementasyon işlemi için kullanılacak olan 44 µm boyutlarındaki FeCr, Al_2O_3 ve NH_4Cl tozlarının görüntüsü verilmiştir. FeCr tozu (%42.5) difüzyon oluşumu sırasında Cr içeriğini sağlarken, Al_2O_3 tozu (%42.5) kullanılan karışımının birbirine yapışmamasını sağlayacaktır. NH_4Cl (%15) ise izotermal ısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile reaksiyona girer ve uçucu metalik halojenürleri oluşturur. Bu şekilde aktif gaz ortamı sağlamış olduğundan aktivatör olarak adlandırılmaktadır. Kutu sementasyon işlemi için tozlar özel olarak hazırlanmış hazne içerisine yerleştirilmiş ve hazne torna tezgahına eksantrik olarak konumlandırılarak yaklaşık 10 dk. düşük devirde karıştırılmıştır. Böylelikle karışımın homojen olması sağlanmıştır.



Şekil 2. Kutu sementasyon işlemi için kullanılan tozlar

Kutu sementasyon işlemi için hazırlanan toz karışımı, 60x40x25 mm ölçülerindeki çelik kutuların tabanına Şekil 3(a)'da gösterildiği gibi yerleştirilmiştir. Altlık numuneler kutu içerisine yerleştirildikten sonra, Şekil 3(b)'de gösterildiği üzere, kutu tamamen karışım tozları ile doldurulmuş ve atmosferle temasını engellemek amacıyla kaynakla sızdırmaz şekilde kapatılmıştır. Daha sonra hazırlanan kutular işlem sırasına göre 600 °C sıcaklıktaki Nabertherm marka fırına yerleştirilerek 950 °C sıcaklıklarda 30, 60 ve 120 dk. sürelerde bekletilmiştir. Bekleme sonrasında fırından çıkartılan kutular önce yağa sonra suya daldırıldıktan sonra havada soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3. Kutu sementasyon süreci hazırlığı, a) altlık numunelerin kutu içerisine yerleşimi, b) kutunun tozla doldurulması

2.4 Tuz banyosu

Şekil 4'de tuz banyosu işlemi için kullanılacak 44 µm boyutlarında $Na_2B_4O_7.10H_2O$, Cr_2O_3, Al ve NaF tozların görüntüsü sergilenmektedir. Tuz banyosunun

oluşturulabilmesi için %75 $Na_2B_4O_7.10H_2O$ - %15 Cr2O3 - %5 Al - %5NaF oranında toz karışımı kullanılmıştır. Bu karışımda $Na_2B_4O_7.10H_2O$ erimiş halde sodyum oksit (Na_2O) ve bor okside (B_2O_3) ayrışır ve B_2O_3' ün yüksek kaliteli kaplamaların kararlı oluşumunu gerçekleştirmede çok önemli bir rol oynar. Erimiş boraks, karbür yapıcı elementlerin oksitlerini ve kuvvetli bir şekilde çözer. Bu nedenle, kaplama ve alt tabaka arasında çok kararlı bir bağlanma sağlanır ayrıca boraks, optimum düzeyde olmasa da banyo malzemeleri için gerekli olan orta düzeyde akışkanlık, düşük buhar basıncı, çözünürlük ve ortam atmosferinde oksidasyona karşı iyi direnç gibi diğer gereklilikleri karşılar. Cr_2O_3 banyo içerisinde karbür yapıcı olarak kullanılırken, Al deoksidan olarak kullanılır ve yüzeyde topaklaşmayı ve oksit oluşumunu engeller. NaF ise aktivatör olarak kullanılır ve banyo viskozitesini düşürerek reaksiyon hızını arttırıcı yönde etki yapar.



Şekil 4. Tuz banyosu işlemi için kullanılan tozlar

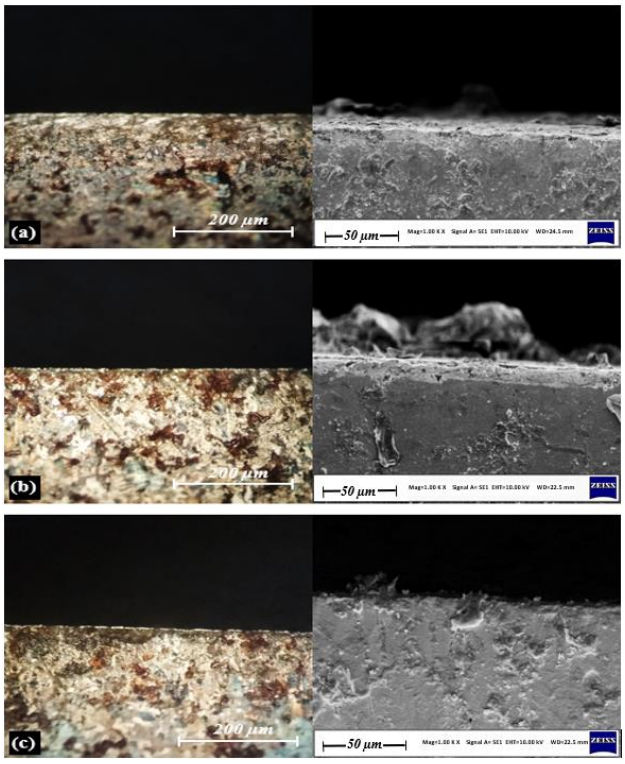


Şekil 5. Pota içerisinde hazırlanan tuz banyosu

Tuz banyosu hazırlığında öncelikle pota içerisine yerleştirilen $Na_2B_4O_7.10H_2O$ tozu 950 ^oC sıcaklıkta fırın içerisinde sıvılaştırıldıktan sonra Şekil 5'de gösterildiği gibi fırından çıkartılarak içerisine %15 Cr_2O_3 - %5 Al - %5 NaF tozları ilave edilip karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında pota fırına tekrar konumlandırılmış ve karışımın tamamen sıvılaşması için 30 dk. aynı sıcaklıkta bekletilmiştir. Altlık numuneleri askıya alınarak hazırlanan tuz banyosuna daldırılmıştır. Banyo içerisindeki numuneler 950 ^oC sıcaklıklarda 30, 60 ve 120 dk. sürelerde bekletilmiş ve sonrasında önce yağa sonra suya daldırılarak havada soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işlemi sonrası numunelerin yüzeyine yapışmış olan tuz banyosu kalıntıları hassas bir şekilde temizlenerek deneysel incelemeler için hazırlık aşamalarına geçilmiştir.

2.5 Deneysel hazırlıklar

Uygulanan TRD işlemleri sonrasında üretilen numuneler, mikro yapı incelemeleri için sırasıyla 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 kum aralıklarında zımparalanmış ve sonrasında 6 ve 3 µ elmas solüsyonlarla parlatılmıştır. Nital dağlayıcı (ethanol 100 ml, nitrik asit 5 ml) ile dağlanan numuneler Nikon marka optik mikroskop ve Zeiss EVO marka SEM (BSD) - EDS (SDD, ±%10 C hata değeri) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin sertlik değerleri, Wellmess WM-MCV-1A cihazında 100 gr yük altında 15 saniyelik bekleme süresinde en az 5 kez tekrarlanan ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 950 ^oC sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan kutu sementasyon işlemi mikro yapı görüntüleri, a) 30dk., b) 60dk., c) 120dk.

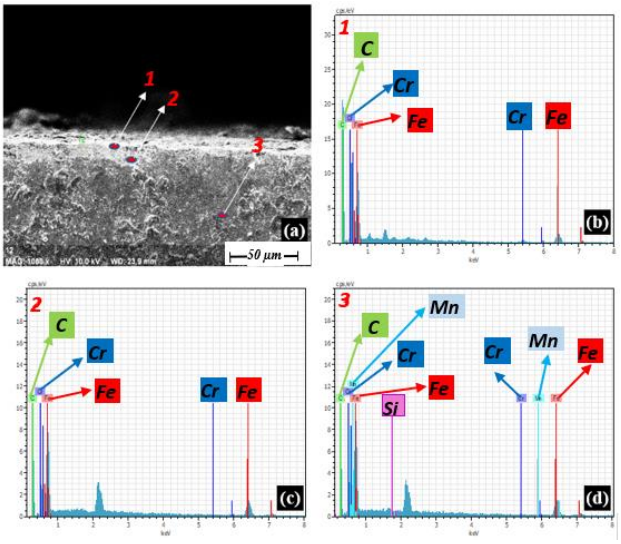
3. Bulgular

3.1. Kutu sementasyonu sonrası mikro yapı incelemeleri

Şekil 6(a-c)'de 950 ^oC sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrasında elde edilen mikro yapı görüntüleri sunulmaktadır. Yapılan incelemeler ışığında 950 ^oC sıcaklıkta 30, 60 ve 120 dk. sürelerde uygulanan TRD kutu sementasyon işlemi ardından altlık malzemelerin yüzeyinde 5 ile 13 µm kalınlığı aralığında

ince bir kaplama tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 6(a)' da 30 dk. işlem süresi sonrası numunenin optik mikroskop ve SEM görüntüsü incelendiğinde oluşan tabakanın nüfuz ettiği derinliğin yaklaşık 5 µm olduğu ve yüzeyden merkeze doğru oluşan bu nüfuziyetin açık renkli bir tabaka olarak gözlemlendiği tespit edilmiştir.

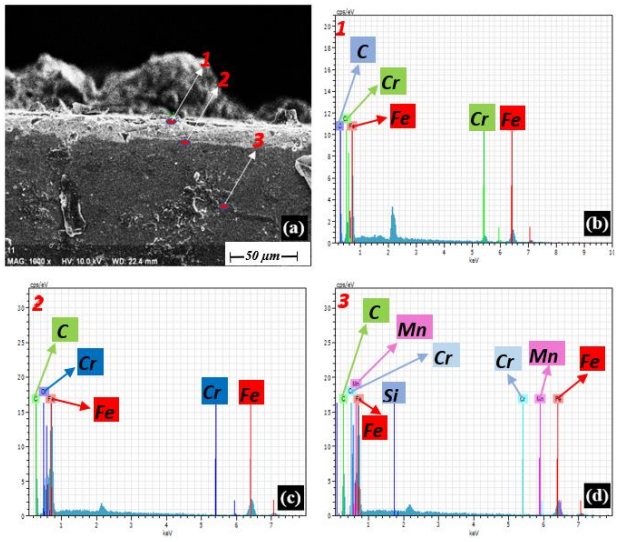
Şekil 6(b)' de 60 dk. süre sonunda elde edilen mikro yapı görüntülerinde ise nüfuziyet derinliğinin yaklaşık 10 µm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6(c)'de ise 120 dk. bekleme süresi sonucunda nüfuziyet bölgesinin matris yapıya doğru 13 µm derinliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun uzun sementasyon süresi sonucu oluştuğu sanılmaktadır. Genel olarak bu oluşumların ispatlanabilmesi adına EDS analizleri yapılarak her bir işlem süresinde meydana gelen bölgelerin elemental analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 950 °C / 30dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası EDS analiz bölgeleri ve grafikleri, a) EDS analiz bölgeleri, b) kaplama tabakası analizi, c) kaplama nüfuziyet bölgesi analizi, d) matris bölgesi analizi

Şekil 7(a-d)'de 950 °C/30dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası kaplama tabakası, Cr difüzyonu sonrası oluşan nüfuziyet bölgesi ve matris bölgelerinden alınan EDS analiz bölgeleri ve grafikleri verilmektedir. Şekil 7(a)' da elde edilen SEM görüntüsü sayesinde analizi yapılmak istenen tahmini bölgeler belirlenmiştir. Şekil 7(b)' de tabaka bölgesinin EDS grafiği incelendiğinde Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %35, 61 ve 2.9 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra grafiklerde analiz öncesi kaplama malzemesi olarak kullanılan Au piki görülse de bu pik göz ardı edilmiştir. Sunulan değerler altlık malzemesinin yüzeyinde Cr_3C_2 tabakasının oluşumunu muhtemel kılmaktadır. Şekil 7(c)'de kaplama tabakasının altlık malzemesine nüfuz ettiği bölgeden elde edilen analiz grafiği incelendiğinde ise Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerlerinin sırasıyla yaklaşık olarak %34, 64 ve 1.4 olduğu belirlenmiştir. Oluşan grafik Cr içeriğinin azaldığını buna bağlı olarak C değerinin arttığı ancak tabaka bölgesinde görülen Fe değerinin nüfuziyet bölgesinde de büyük oranda değişmediğini göstermektedir. Son olarak Şekil 7(d)'de matris bölgesi olarak adlandırılan altlık bölgesinden alınan analiz sonuçları, Fe, C ve Cr elementlerinin sırasıyla yaklaşık atomik oranca değerlerinin %39, 59, 1.3 olduğu ve bunun yanı sıra Mn ve Si elementlerinin varlığının söz konusu olduğu tespit edilmiştir.

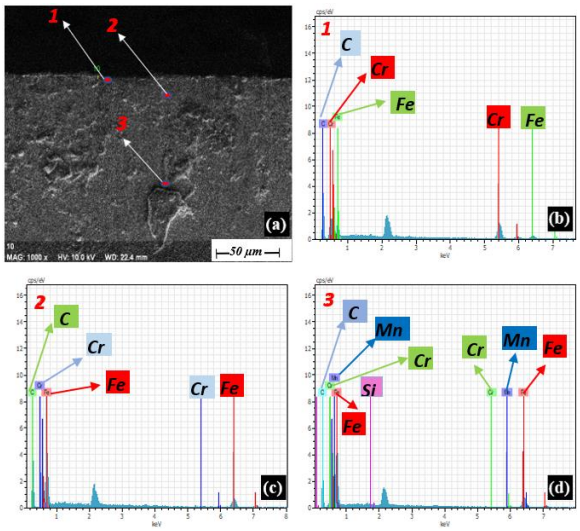
Şekil 8(a-d)'de 950 °C/60dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası kaplama tabakası, nüfuziyet bölgesi ve matris bölgelerinden alınan EDS analiz bölgeleri ve grafikleri verilmektedir. Şekil 8(a)' da belirlenen analiz bölgeleri sergilenirken, Şekil 8(b)'de kaplama bölgesindeki analiz grafiği verilmektedir. Kaplama bölgesinde Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değeri sırasıyla yaklaşık olarak %31, 61, 8 olarak belirlenirken, Şekil 8(c)'de verilen grafikte sunulan, tabaka nüfuziyet bölgesinde bu değerler sırasıyla % 35, 63, 1.3 olarak tespit edilmiştir. Şekil 8(d)'de sergilenen matris bölgesi sonuçlarında Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %43, 56, 0.8 değerlerine ulaştığı ve bunun yanı sıra Mn ve Si elementlerinin varlığının söz konusu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8. 950 °C / 60dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası EDS analiz bölgeleri ve grafikleri, a) EDS analiz bölgeleri, b) kaplama tabakası analizi, c) kaplama nüfuziyet bölgesi analizi, d) matris bölgesi analizi

Şekil 9(a-d)'de 950 °C/120dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası kaplama tabakası, nüfuziyet bölgesi ve matris bölgelerinden alınan EDS analiz bölgeleri ve grafikleri verilmektedir. Şekil 9(a)'da tespit edilen bölgeler ışığında yapılan analizler çerçevesinde, Şekil 4.7b' de verilen kaplama bölgesi analizinde Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %13, 58, 28.6 olarak belirlenirken, Şekil 9(c)'de

verilen grafikte sunulan, tabaka nüfuziyet bölgesinde bu değerlerler sırasıyla % 24, 73, 2.2 olarak tespit edilmiştir. Şekil 9(d)'de sergilenen matris bölgesi sonuçlarında Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %49, 49, 1.1 değerlerine ulaştığı ve bunun yanı sıra Mn ve Si elementlerinin varlığının söz konusu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 9. 950 °C / 120dk. uygulanan kutu sementasyon işlemi sonrası EDS analiz bölgeleri ve grafikleri, a) EDS analiz bölgeleri, b) kaplama tabakası analizi, c) kaplama nüfuziyet bölgesi analizi, d) matris bölgesi analizi

Çizelge 2. 950 °C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan TRD kutu sementasyon işlemlerinde elde edilen ağırlıkça ve atomik oranca bölgesel element değerleri

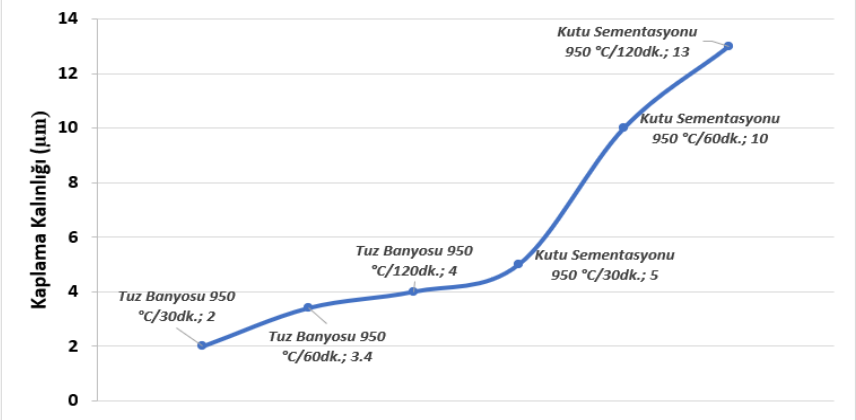
950 °C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Uygulanan TRD Kutu Sementasyon İşlemi			
30 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%69 atm.%35.5	ağ.%25.7 atm.%61.5	ağ.%5.3 atm.%2.9
Kaplama Nüfuziyet Bölgesi	ağ.%69.2 atm.%34.2	ağ.%28 atm.%64.3	ağ.%2.8 atm.%1.4
Matris Bölgesi	ağ.%70 atm.%39	ağ.%23 atm.%59.6	ağ.%2.2 atm.%1.3
60 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%60.2 atm.%31.1	ağ.%25.3 atm.%60.8	ağ.%14.5 atm.%8
Kaplama Nüfuziyet Bölgesi	ağ.%70 atm.%34.9	ağ.%27.5 atm.%63.7	ağ.%2.5 atm.%1.3
Matris Bölgesi	ağ.%75 atm.%43.1	ağ.%21 atm.%56	ağ.%1.3 atm.%0.8
120 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%25 atm.%13	ağ.%24 atm.%58.3	ağ.%51 atm.%28.6
Kaplama Nüfuziyet Bölgesi	ağ.%58 atm.%24.6	ağ.%37 atm.%73	ağ.%5 atm.%2.2
Matris Bölgesi	ağ.%78 atm.%49.1	ağ.%17 atm.%49.7	ağ.%1.69 atm.%1.1

Çizelge 2' de 950 °C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan TRD kutu sementasyon işlemlerinde elde edilen bölgesel element değerleri sunulmaktadır. Sunulan element değerleri incelendiğinde 30dk. bekleme süresinde belirlenen bölgelerde Fe ve C değerlerinin büyük bir oranda değişiklik sergilemediği ancak kaplama nüfuziyet bölgesinde Cr oranının arttığı tespit edilmiştir. 60 ve 120dk. bekleme sürelerinde ise Fe içeriği matris bölgesine doğru artış sergilerken Cr değeri kaplama bölgesine doğru artmıştır. Kutu sementasyonu TRD işlemlerinde her bir bekleme süresi karşılaştırıldığında, kaplama bölgesinde bulunan en yüksek Cr içeriği atm.%28.6±3 ile 950 °C/120dk. işleminde elde edilirken en düşük Cr içeriği atm.%2.9±0.5 ile 950 °C/30dk. işleminde oluşmuştur. Elde edilen veriler ışığında kaplama nüfuziyet bölgesinde C içeriği diğer bölgelere göre daha yoğun olarak görülmekte olup, 950 °C/120dk. TRD uygulamasında atm.%73 C içeriğinin varlığı tespit edilmiştir. Gözlemlenen oluşumlar neticesinde TRD işlem süresinin artması ile ortamdan yüzeye Cr difüzyonu gerçekleşirken altlık malzemesinden yüzeye doğru C difüzyonunun oluştuğu belirlenmiştir.

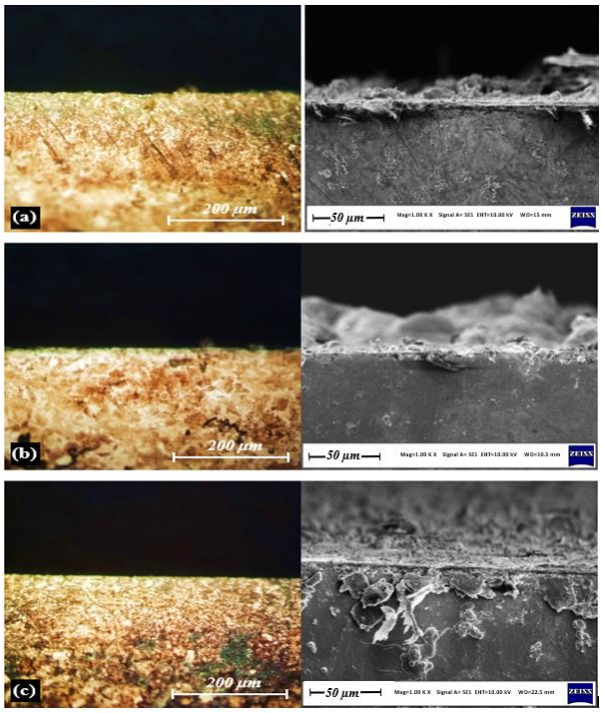
3.2. Tuz banyosu sonrası mikro yapı incelemeleri

Yapılan incelemeler sonucunda 950 °C sıcaklıkta 30, 60 ve 120 dk. sürelerde uygulanan TRD tuz banyosu işlemleri ardından, altlık malzemelerin yüzeyinde matris malzemesinden farklı yapıda 2 ile 4 µm kalınlıkları aralığında ince bir tabakanın oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 10' da kutu sementasyonu ve tuz banyosu işlemleri sonrası belirlenen tabaka kalınlıkları verilmektedir. Şekil 11(a-c)'de 950 °C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi sonrasında elde edilen mikro yapı görüntüleri sunulmaktadır. Aynı sıcaklıkta uygulanan kutu sementasyonu TRD işleminde meydana gelen tabaka nüfuziyet bölgeleri, tuz banyosu TRD işleminde gözlemlenmemiştir. Bu bakımdan Cr ve C difüzyonunun belirlenebilmesi adına malzemelerin kaplama tabakası ve matris bölgesi olmak üzere iki adet bölgeden EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

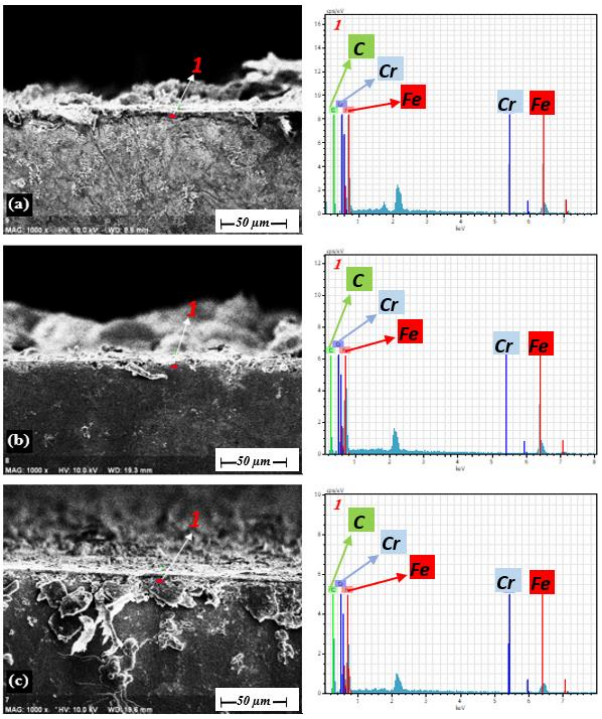
Şekil 12(a-c)'de 950 °C farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi sonrası kaplama tabakası EDS analizleri ve grafikleri sunulmaktadır. Şekil 12(a)'da sergilenen 950 °C/30dk. tuz banyosu işlemi sonrasında elde edilen EDS grafiğinde, numune yüzeyindeki Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %53, 44 ve 2 olarak belirlenmiştir. Aynı sıcaklık değerinde bekleme süresi 60dk. olduğunda ise (Şekil 12(b)) sırasıyla aynı elementlerin yaklaşık değerleri %44, 53 ve 2.1 olarak belirlenmiştir. Bekleme süresi 120dk. olarak uygulandığında Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %32, 65 ve 2.1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 12(c)).



Şekil 10. TRD işlemleri sonrasında ortalama tabaka kalınlıkları

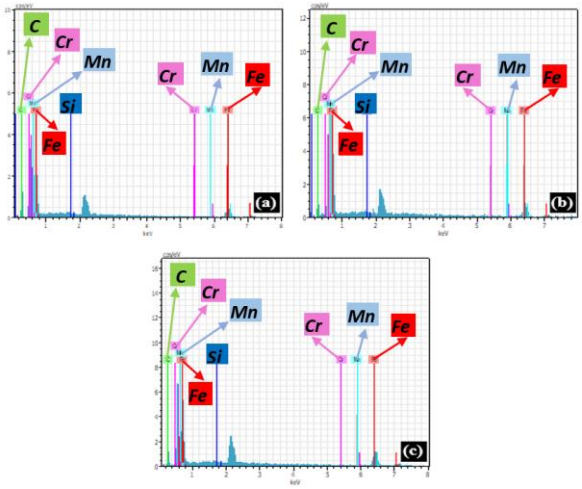


Şekil 11. 950 °C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi mikro yapı görüntüleri, a) 30dk., b) 60dk., c) 120dk.



Şekil 12. 950 °C farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi sonrası kaplama tabakası EDS analizi ve grafikleri, a) 950 °C/30dk., b) 950 °C/60dk., c) 950 °C/120dk.

Şekil 13(a-c)'de 950 °C farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi sonrası matris bölgesinden (yüzeyden 50 µm uzaklıkta) alınan EDS analiz grafikleri sunulmaktadır. Şekil 13(a)'da sergilenen 950 °C/30dk. tuz banyosu işlemi sonrasında elde edilen EDS grafiğinde, matris bölgesinde Fe, C ve Cr elementlerinin atomik oranca değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %73, 25 ve 1.3 olarak belirlenmiştir. 60dk. bekleme süresinde sırasıyla aynı elementlerin atomik oranca yaklaşık değerleri %61, 37 ve 1.4 olarak belirlenirken (Şekil 13(b)), 120dk. bekleme süresinde Fe, C ve Cr elementlerinin değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %34, 64 ve 1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 13(c)). Geri kalan tamamlayıcı elementler ise Si ve Mn olarak belirlenmiştir.



Şekil 13. 950 °C farklı sürelerde uygulanan tuz banyosu işlemi sonrası matris bölgesinden (yüzeyden 50 µm uzaklıkta) alınan EDS analiz grafikleri, a) 950 °C/30dk., b) 950 °C/60dk., c) 950 °C/120dk.

Çizelge 3' de 950 ^{o}C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan TRD tuz banyosu işlemlerinde elde edilen bölgesel element değerleri sunulmaktadır. Tuz banyosu işleminde 30, 60 ve 120dk. bekleme sürelerinde matris bölgesinden kaplama bölgesine doğru Fe değerinin bir miktar azaldığı ancak Cr ve C oranının büyük oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen sonuçlar çerçevesinde bekleme süresindeki artış sonucunda belirlenen bölgelerde C ve Cr içeriği artış gösterirken Fe içeriği azalma sergilemiştir. Bu durumun TRD işleminin doğasından kaynaklandığı bilinmektedir. Tuz banyosu TRD işlemlerinde bekleme süreleri kendi içerisinde karşılaştırıldığında, kaplama bölgesinde bulunan en yüksek Cr içeriği atm.%2.2±0.4 ile 950 ^{o}C/120dk. işleminde elde edilirken en düşük Cr içeriği atm.%2±0.3 ile 950 ^{o}C/30dk. işleminde oluşmuştur. Bu durumda TRD işlem süresinin artması ile ortamdan yüzeye Cr difüzyonunun ve altlık malzemesinden yüzeye C difüzyonunun arttığı belirlenmiştir. Ancak 950 ^{o}C sıcaklıkta uygulanan iki farklı TRD yöntemi difüzyon miktarları bakımından kendi aralarında kıyaslandığında, kutu sementasyon TRD işleminin Cr difüzyon miktarının tuz banyosu TRD uygulamasına göre büyük miktarda üstünlük sağladığı gözlemlenmiştir. Kutu sementasyon işleminde krom kaynağı genellikle katı bir ortamda sağlandığından, Cr konsantrasyonu oldukça yüksektir. Bu durum, çelik yüzeyi ile kaplama ortamı arasında daha büyük bir konsantrasyon gradyanı (kimyasal potansiyel farkı) oluşturur. Bu fark, Cr atomlarının çeliğe daha hızlı ve daha yoğun şekilde difüze olmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra katı fazda gerçekleşen kutu sementasyon işleminde, Cr atomlarının çelik yüzeyinde daha uzun süre kalmasına ve daha derinlemesine difüze olmasına imkân tanımaktadır. Tuz banyosunda ise kromun sıvı ortamdan yüzeye taşınımı ve çözünürlüğü sınırlı kalmakta, bu da kaplama kalınlığının daha düşük olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, kutu sementasyon yöntemi daha etkin bir difüzyon ortamı sağlayarak CrC tabakasının büyümesini önemli ölçüde artırmaktadır.

Krom karbür tabakası oluşum süreci üç temel adımdan meydana gelmişdir: ilk olarak, kromun banyodan numune yüzeyine transferi gerçekleşmiş; ardından, karbonun numune kütlesinden reaksiyon noktasına difüzyonu başlamış, zira numune yüzeyinde bir karbür tabakası oluşması için karbonun da bu yüzeye difüze olması gerekmektedir; son olarak, karbon ile yüzeye gelen krom arasında reaksiyonlar meydana gelerek krom karbür tabakası oluşmuştur. Yapılan incelemeler doğrultusunda, bu üç aşamanın ilerleyişinde, difüzyon süreci belirleyici bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle, yüzeye doğru gerçekleşen karbon difüzyonu, krom karbür büyümesinin kontrolünü sağlayan ana etmen olmaktadır (Karimi vd. 2009).

Bu doğrultuda TRD işlemleri sonucunda içyapıda meydana gelen çökelti dağılımlarının faz özelliklerinin incelenmesi için gerçekleştirilen XRD analizleri, her iki yöntemde de Cr içeriğince zengin faz oluşumları ve tipik olarak Fe-Cr, Cr_3C_2 ve Cr_7C_3 fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca kutu sementasyon işleminde CrC faz dağılımının tuz banyosuna göre daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, TRD işlemleri sonrasında yoğunluğuna bağlı olarak farklı oranlarda Cr_xC_y fazlarının oluştuğu gözlenmiştir (Ghadi vd. 2023).

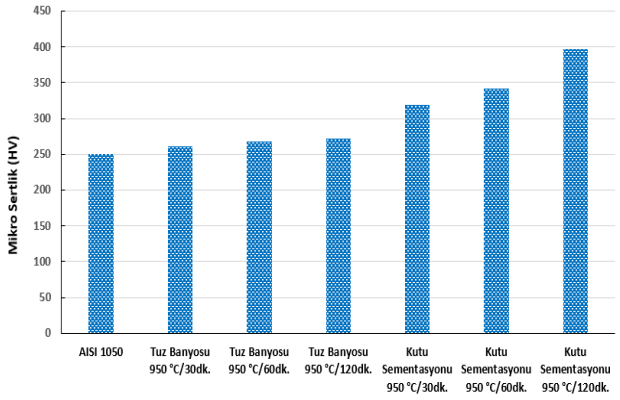
Çizelge 3. 950 ^{o}C sıcaklıkta farklı sürelerde uygulanan TRD tuz banyosu işlemlerinde elde edilen ağırlıkça ve atomik oranca bölgesel element değerleri

950 ^{o}C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Uygulanan TRD Tuz Banyosu İşlemi			
30 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%82.4 atm.%53.7	ağ.%14.6 atm.%44.2	ağ.%2.9 atm.%2
Matris Bölgesi	ağ.%87.7 atm.%73.3	ağ.%6.5 atm.%25.2	ağ.%1.5 atm.%1.3
60 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%76.3 atm.%43.9	ağ.%20.1 atm.%53.8	ağ.%3.5 atm.%2.1
Matris Bölgesi	ağ.%81.7 atm.%61.2	ağ.%10.7 atm.%37.3	ağ.%1.8 atm.%1.4
120 dk. Bekleme Süresi			
Element İçeriği	***Fe***	***C***	***Cr***
Kaplama Bölgesi	ağ.%66.8 atm.%32.4	ağ.%28.9 atm.%65.3	ağ.%4.1 atm.%2.2
Matris Bölgesi	ağ.%68.2 atm.%34.4	ağ.%27.5 atm.%64.5	ağ.%2 atm.%1

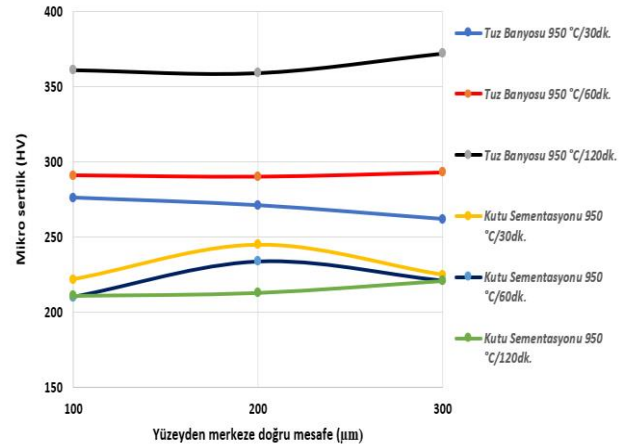
3.3. TRD İşlemleri Sonrası Mikro Sertlik İncelemeleri

TRD işlemi yapılan numunelerin yüzey ve yüzeyden matris yapısına doğru ilerleyerek sertlik değerleri incelenmiştir. Şekil 14' de TRD işlemleri sonrasında yüzeyden alınan sertlik değerlerinin ortalaması sunulmuştur. Alınan sertlik değerleri altlık numune sertliği (205 HV) ile mukayese edildiğinde, TRD işlemleri sonrası elde edilen numunelerinin yüzey sertliği bekletme süresindeki artış ile yükselmiştir. Tuz banyosu işlemi ile kutu sementasyonu işlemi sonrası numunelerin yüzey sertlikleri kendi aralarında kıyaslandığında, kutu sementasyon süreci sonrasında yüzeyde daha yüksek sertlik değerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç mikro yapı incelemeleri ile de örtüşmektedir. Tuz banyosu işlemi sonrası yüzey sertliğindeki artış 30, 60 ve 120 dk. bekletme sürelerinde sırasıyla ortalama 261, 268 ve 272 HV değerinde iken, kutu sementasyonu süreci sonrasında yüzey sertlik değerleri sırasıyla 319, 341 ve 396 HV olarak

tespit edilmiştir. Bu durum belirlenen parametreler çerçevesinde, kutu sementastonu işleminin kaplama sürecinde daha aktive edici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 14. TRD işlemleri sonrasında ortalama yüzey sertlik değerleri



Şekil 15. TRD işlemleri sonrasında yüzeyden merkeze doğru sertlik değerleri

Şekil 15' de TRD işlemine tabi tutulan numunelerin yüzeyden 100 µm, 200 µm ve 300 µm uzaklıktaki sertlik değerleri verilmiştir. Kutu sementasyonu işlemi ile kaplanan numunelerin yüzey sertliği yüksek iken, matrise doğru ilerledikçe sertlikte kademeli değişimlerin oluştuğu belirlenmiştir. Sertlikte meydana gelen bu değişimlerin EDS analizlerinde ortaya konulduğu gibi bölgesel C içeriğindeki değişimden kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanı sıra yüzeyden merkeze doğru oluşan sertlikteki bu dalgalanmanın bekleme süresindeki artış ile azaldığı gözlemlenmiştir. Tuz banyosu numunelerinde ise yüzeye yakın olunan bölgelerde sertliğin yüzeyden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bekletme süresindeki artış dikkate alındığında kutu sementasyonu sürecinin aksine farklı yüzey mesafelerindeki sertliğinde artmış olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara bakılarak tuz banyosu işlemlerinde bekletme süresinin yetersizliği nedeniyle kaplama tabakasının oluşumunda yeterli zemin oluşturulamadığı kanısına varılmış, bu kanı yüzeydeki Cr içeriğinin düşüklüğü ile desteklenmiştir. Bu bakımdan yüzeyde düzenli bir kaplama tabakası oluşmamış ve yüzey sertliği düşük değerlerde kalmıştır.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Sunulan çalışmada, orta karbonlu çelik kategorisinde bulunan AISI 1050 çeliğinin yüzeyi, 950 ^{o}C sıcaklıkta 30, 60 ve 120dk. bekleme sürelerinde TRD yöntemlerinden olan kutu sementasyonu ve tuz banyosu işlemleri ile kaplanmıştır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra üretilen numunelerin mikro yapı ve sertlik özelliklerindeki değişimler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Kutu sementasyon işlemi için hazırlanan %42.5 FeCr - %42.5 Al_2O_3 - %15 NH_4Cl toz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 950 ^{o}C sıcaklıkta belirlenen bekleme sürelerinin tamamında Cr-C aktivasyonunun meydana geldiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, bekleme süresindeki artış ile aktivasyon enerjisi yükselmiş ve bu nedenle bekleme süresindeki artış yüzey kaplama kalınlığının artırmıştır. Yüzeyden elde edilen EDS analizleri ile 30 dk. ve 120 dk. bekleme süreleri kıyaslandığında, 120 dk. bekleme süresinde Cr içeriğinin atomik oranca yaklaşık %900 arttığı tespit edilmiştir.
2. %75 $Na_2B_4O_7.10H_2O$ - %15 Cr_2O_3 -%5 Al - %5NaF toz karışımı ile yapılan tuz banyosu sürecinde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Ancak mikro yapı analizleri kutu sementasyon yöntemi ile mukayese edildiğinde, tuz banyosu sürecinde difüzyon miktarının daha az olduğu söylenebilir. Yüzeyden elde edilen EDS analizleri ile 30 dk. ve 120 dk. bekleme süreleri kıyaslandığında, 120 dk. bekleme süresinde Cr içeriğinin yaklaşık %40 arttığı tespit edilmiştir. Kutu sementasyonu sürecinde kullanılan FeCr tozunun daha aktif olması fakat ergiyik bir temasın oluşmaması, tuz banyosunda kullanılan Cr_2O_3 tozunun ise daha pasif olması fakat numunelere doğrudan ergiyik temasta bulunmaları iki TRD yöntemini birbirinden ayırmaktadır.
3. Elde edilen sertlik sonuçları değerlendirildiğinde, her iki TRD uygulaması sonrası numunelerin yüzey sertlik değerinin diğer bölgelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İşlem görmemiş AISI 1050 çeliğinin sertlik değeri ile TRD işlemleri sonrası numunelerin yüzey sertlik değerlerindeki artış, tuz banyosu için yaklaşık olarak %27 - %33, kutu sementasyon için ise %56 - %93 aralığında olduğu belirlenmiştir. Tuz banyosu sürecinde yüzeyden merkeze doğru alınan sertlik değerleri, kaplama yüzeyinin altındaki sertlik değerinin kaplama yüzeyinin sertliğinden daha yüksek

olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Bu durum tuz banyosu süreci sonrası yüzeyde düzenli bir kaplama tabakasının oluşmadığının (2-4 µm) göstergesidir.

4. Kutu sementasyon yönteminde analiz sonuçları doğrultusunda yüzeydeki Cr aktivasyonu tuz banyosuna oranla çok daha fazladır. Bu doğrultuda CrC oluşumu kutu sementasyon yönteminde çok net tespit edilmiştir (5-13 µm). Tuz banyosu işleminde yüzeyde difüzyon oluşu gözlenmiş fakat CrC oluşumu kutu sementasyona kıyasla çok daha az miktarda meydana gelmiştir. AISI1050 çeliğinin kaplama süreci göz önüne alındığında, kutu sementasyon işleminde 950 ^{o}C sıcaklıkta kısa sürelerde kaplama sürecinin tamamlanabildiği ancak tuz banyosu yönteminin daha yüksek sıcaklıklarda veya daha uzun bekleme süresinde yapılmasının daha verimli sonuçlar sunacağı belirlenmiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Doç. Dr. Celal Kurşun danışmanlığında Tarık Buğra Demirkıran tarafından 2024 yılında tamamlanan "Termoreaktif difüzyon yöntemleri ile AISI 1050 çeliğine krom karbür kaplanması" başlıklı ve 848196 tez no'lu yüksek lisan tezinden türetilmiştir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma
Yazar-2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma
Yazar-3: Proje Yöneticisi, Düzenleme, Görselleştirme, Yazma

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu araştırma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2022/7-6 YLS).

5. Kaynaklar

Arai, T., 1992. Tool materials and surface treatments. *Journal of Materials Processing Technology*, **35**, 515-528. https://doi.org/10.1016/0924-0136(92)90338-S

Arai, T., 2015. The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance. *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance,* **2015,** 703-735. https://doi.org/10.1533/9780857096524.5.703

Başar, M., 2021. Armox 500 zırh çeliğinin tuz banyosunda TRD yöntemiyle VC kaplanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, 56.

Beake, B. D., Ning, L., Gey, C., Veldhuis, S. C., Komarov, A., Weaver, A., Khanna, M., and Fox-Rabinovich, G. S., 2015. Wear performance of different PVD coatings during hard wet end milling of H13 tool steel. *Surface and Coatings Technology*, **279**, 118-125. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.038

Berger, L. M., 2015. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **49**(1), 350-364. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.029

Chaliampalias, D., Vourlias, G., Pavlidou, E., Skolianos, S., Chrissafis, K., and Stergioudis, G., 2009. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings. *Applied Surface Science,* **255**(6), 3605-3612. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.006

Çapan, L., Öktem, Z., & Çep, H., 1994. Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çelik yüzeylerin karbür kaplanması. *Metal Dünyası Dergisi,* **19**, 1-40.

Damm, D. D., Volu, R. M., Correia, R. F. B. O., Almeida, K. F., Trava-Airoldi, V. J., de Vasconcelos, G., Barquete, D. M., and Corat, E. J., 2024. A Novel Method to Deposit Vanadium Carbide Interlayer on Tool Steel Substrate Applied to Mitigate CVD Diamond Thermal Stresses. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **55**(9), 3478-3491. https://doi.org/10.1007/s11661-024-07491-9

Douard, A., Bernard, C., and Maury, F., 2008. Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene)chromium as molecular source. *Surface and Coatings Technology*, **203**(5-7), 516-520. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.013

Durdu, S., and Usta, M., 2012. Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation. *Applied Surface Science*, **261**, 774-782. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.099

Ghadi, A., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., & Gholizadeh, R., 2023. A comprehensive review on the carbide-base coatings produced by thermo-reactive diffusion: microstructure and properties viewpoints. *Journal of Alloys and Compounds*, **967**, 1-15. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171839

Güneş, İ., and Çelik, A. G., 2021. Termo Reaktif Difüzyon Yöntemiyle Kromlanmış AISI 5115 Çeliğinin Yüzey Karakterizasyonu. *Journal of Characterization*, **2**(2), 61-65. https://doi.org/10.29228/jchar.50949

Karimi, H.R., Jalaly, M., Soltanieh, M. And Mehrjoo, H., 2009. Comparison of the Activation Energies of the

Formation of Chromium Carbide Coatingon Carburized and Uncarburized AISI 1020 Steel. *Materials Technology,* **80**, 859-864. https://doi.org/10.2374/SRI09SP066

Khalaj, G., Nazari, A., Khoie, S. M. M., Khalaj, M. J. and Pouraliakbar, H., 2013. Chromium carbonitride coating produced on DIN 1.2210 steel by thermo-reactive deposition technique: Thermodynamics, kinetics and modeling. *Surface and Coatings Technology,* **225**, 1-10. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.030

Kurt, B., Onder, E., Carboga, C., Demirel, B., and Karagoz, M., 2013. Growth Kinetics of CrC Coating Layers on AISI D3 Obtained by Thermo-Reactive Diffusion Technique. *Praktische Metallographie-Practical Metallography,* **50**, 754-766. https://doi.org/10.3139/147.110229

Lee, J. W., and Duh, J. G., 2004. Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents. *Surface and Coatings Technology*, **177-178**, 525-531. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.031

Lu, X. G., Selleby, M., and Sundman, B., 2007. Calculations of thermophysical properties of cubic carbides and nitrides using the Debye-Grüneisen model. *Acta Materialia*, **55**(4), 1215-1226. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.054

Medvedovski, E., 2024. Advanced ceramics and coatings for wear and corrosion related applications in modern high-efficient coal production and processing: A technical review. *Ceramics International*, **50,** 19447-19487.

Mehta, J., Grewal, J. S., & Gupta, P., 2020. Analysis of D-gun sprayed coating on medium carbon steel. *Materials Today: Proceedings,* **21**, 1403-1406. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.699

Podgrajšek, M., Glodež, S., and Ren, Z., 2015. Failure analysis of forging die insert protected with diffusion layer and PVD coating. *Surface and Coatings Technology,* **276**, 521-528. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.021

Sen, S., 2005. A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique. *Vacuum*, **79**(1-2), 63-70. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.01.009

Su, X., Zhao, S., Hou, J., Yu, G., Chen, Y., Sun, H., Zhang, P., & Xie, L., 2018. Formation of chromium carbide coatings on HT250 steel by thermal diffusion processes in fluoride molten salt bath. *Vacuum*, **155**, 219-223. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.015

Thakare, M. R., Wharton, J. A., Wood, R. J. K., and Menger, C., 2007. Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion-corrosion of WC-based hardmetals. *Wear*, **263**, 125-136. https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.047

Tian, J., Zhang, C., Lv, V., Li, X., and Tian, W., 2023. Structure and High-Temperature Oxidation Performance of Si-Co Diffusion Coatings Prepared on a TiAl-Nb Alloy. *Coatings*, **13,** 1-17. https://doi.org/10.3390/coatings13081427

Turan, T., Günen, A., and Kanca, E., 2024. Effect of thermo-reactive diffusion coatings on microstructure and wear behavior of powder metallurgy steel cutting inserts. *Journal of Materials and Mechatronics: A*, **5**(1), 14-35. https://doi.org/10.55546/jmm.1447858

Wang, H., Wang, J., & Wang, H., 2011. Segregation of molten salt on chromizing in thermal diffusion process. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, **26**(6), 1189-1192. https://doi.org/10.1007/s11595-011-0388-9

Wang, Z., Sun, W., Xiong, X., Zhang, H., Liu, Z., and Tao, X. C., 2024. Growth and properties of tantalum carbide coatings on graphite by TRD technique. *Surface and Coatings Technology,* **484,** 130798. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130798

Wei, Z., Zhu, C., Zhou, L., & Wang, L., 2021. The enhancement effect of salt bath chromizing for P20 steel. *Coatings*, **11**(1), 1-10. https://doi.org/10.3390/coatings11010027

Xiao, T., Zhang, J., Zhang, F., Su, H., Hu, J., and Guo, N., 2024. Deformation and Annealing Behavior of Cr Coating Prepared by Pack-Cementation on the Surface of Austenitic Stainless Steel. *Materials*, **17**(14). 1-15. https://doi.org/10.3390/ma17143589

Yuan, S., Zhou, Y., Yin, L., Wang, X., Jiang, S., Song, Z., Wen, Y., Cheng, R., and He, J., 2025. Recent Progress in Chemical Vapor Deposition of 2D Magnetic Materials. *Advanced Physics Research*. **169**, 1-26. https://doi.org/10.1002/apxr.202400169

Zong, X., Jiang, W., and Fan, Z., 2019. Evaluation of chromium carbide coatings on AISI 52100 steel obtained by thermo-reactive diffusion technique. *Medziagotyra*, **25**(1), 36-41. https://doi.org/10.5755/j01.ms.25.1.19094