

75373

**ARK PVD YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ CrN KAPLAMALARIN
HSS TABAN MALZEME YÜZEYİNDEN SÖKÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Yasemin ŞEN

75373

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15.01.1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 10.02.1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR

Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI

İC. YÖNETİMİ
DENEYLERİ

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yol gösteren ve değerli yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e ve önerileri ile çalışmama katkıda bulunan sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat Çakır' a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarımın her kademesinde bana yardımda bulunan Met. Yük. Müh. Kürşat KAZMANLI, Met. Yük. Müh. Feriha SERTÇELİK ve Met. Yük. Müh. O. L. ERYILMAZ' a teşekkür ederim.

Ayrıca, malzeme anabilim dalı korozyon birimi çalışanları Kim. Yük. Müh. Ayten GÖKGÖL, Yük. Kim. Müh. Kamerhan KIRLI, Kim Müh. Fatma TIRIŞ, Kim. Müh. Müberra ASLAN ve Adil KAYNAR' a gösterdikleri ilgi ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir karşılık beklemeden desteklerini esirgemeyen aileme ve Cem KAHRUMAN' a da bu vesile ile teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 1998, İstanbul

Yasemin ŞEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v-vi
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix-xiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1-3
BÖLÜM 2 KESİCİ TAKIMLARDA SERT SERAMİK KAPLAMA UYGULAMALARI	4
2.1 Kesici Takım Performansının Geliştirilmesinde Sert Seramik Kaplamalar	5-7
2.2 PVD ile Üretilmiş Sert Seramik Kaplamaların Endüstriyel Uygulamaları ve CrN Kaplamalar	7-9
BÖLÜM 3 SERT SERAMİK KAPLAMALARIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI	10
3.1 Taban Malzeme-Kaplama Sistemlerinin Elektrokimyasal Davranışı	10-11
3.2 CrN Kaplamalar	11-12
3.2.1 CrN Kaplamaların Yapı ve Özellikleri	12-17
3.2.2 CrN Kaplamaların Korozyon Özellikleri	17-19
3.2.3 CrN - H ₂ O Sistemi	19-21
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1 Amaç	22-23
4.2 Deneylerin Yapılışı	23
4.2.1 Çelik Malzemelerin CrN Kaplanması	23-24
4.2.2 CrN Kaplı Çelik Malzemenin Karakterizasyonu	24-25
4.2.3 Galvanostatik Deneyler	25-26
4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu ve Yüzey Profilometresi İncelemeleri	26
4.3 Deney Sonuçları	26
4.3.1 CrN Kaplı Çelik Malzemenin Karakterizasyonu	26-28

4.3.2 Galvanostatik Deney Sonuçları	28-32
4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Yüzey Profilometresi İnceleme Sonuçları	32-38
4.4 Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	38-41
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42-43
KAYNAKLAR	44-46
EKLER	47-49
ÖZGEÇMİŞ	50



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 Cr-N faz diagramı	14
Şekil 3.2 CrN-H ₂ O sisteminin E-pH denge diagramı	20
Şekil 3.2 Cr-H ₂ O sisteminin E-pH denge diagramı	21
Şekil 4.1 İşlem görmemiş CrN kaplı numune	27
Şekil 4.2 Bakır dekorasyon deneyine tabi tutulmuş CrN kaplı numune	28
Şekil 4.3 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında 1 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı	29
Şekil 4.4 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında 2 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı	29
Şekil 4.5 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında 3 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı	30
Şekil 4.6 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında 4 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı	30
Şekil 4.7 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında 5 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı	31
Şekil 4.8 100 gr/lt NaOH çözeltisinde 40 mA/cm ² sabit akım yoğunluğu altında tam olarak çözündürülen CrN kaplamanın E-t diagramı	31
Şekil 4.9 1 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı	32
Şekil 4.10 2 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı	33

Şekil 4.11	3 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı	33
Şekil 4.12	4 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı	34
Şekil 4.13	5 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı	34
Şekil 4.14	CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede çözündürülmüş ve çözündürülmemiş bölge arasındaki arayüzeyin görüntüsü (Düşük büyütme)	35
Şekil 4.15	CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede çözündürülmüş ve çözündürülmemiş bölge arasındaki arayüzeyin görüntüsü (Yüksek büyütme)	35
Şekil 4.16	CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede taban malzemenin yüzeyinde oluşan oyuklar	36
Şekil 4.17	1 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili	37
Şekil 4.18	2 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili	37
Şekil 4.19	3 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili	37

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Endütride en yaygın kullanılan PVD kaplamalar ve temel özellikleri	9
Tablo 3.1 Cr ₂ N ve CrN fazlarının özellikleri	14
Tablo 3.2 Ark PVD ile üretilmiş CrN ve TiN kaplamalarda görülen kaplama hataları ve bunların nedenleri	18
Tablo 4.1 HSS numunelerin kimyasal bileşimi	23
Tablo 4.2 HSS numunelere uygulanan CrN kaplama parametreleri	24
Tablo 4.3 CrN kaplanmış numunelerin kalınlık ve yüzey pürüzlülük değerleri	26
Tablo 4.4 Çözündürme deneyleri öncesinde ve sonrasında yapılan kalınlık ölçümlerinin sonuçları	38

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, CrN kaplı çelik malzemelerin yüzeylerindeki filmin taban malzemeye hasar vermeden sökülebilmesi olanaklarının araştırılması ve bu amaca yönelik bir yöntem geliştirmektir.

Krom kaplamalar demir ve çelik taban malzemelerden 100 gr/lt NaOH çözeltisinde anodik çözündürme tekniği kullanılarak sökülmemektedirler. Kroma benzer şekilde CrN filmlerin çözündürülmesi için, alkali çözeltilerde anodik çözündürme tekniğinin kullanılabileceği düşünülmüş ve deneyler bu tekniğin CrN kaplamaları çözme potansiyelini araştırarak şekilde tasarlanmıştır.

Bu amaca yönelik olarak, çelik malzemelerin CrN kaplanmasından sonra CrN kaplı çelik malzemenin karakterizasyonuna ve CrN kaplamanın galvanostatik olarak çözündürülmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, galvanostatik yöntemle çözündürülen CrN kaplamanın çözünme mekanizmasını belirlemeye yönelik taramalı elektron mikroskobu ve yüzey profilometresi incelemeleri yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda CrN kaplamanın uygulandığı yüksek hız çeliği taban malzemenin yüzeyinden üç mekanizma yardımı ile söküldüğü gözlenmiştir :

- 1 - Kromun çözünmesi; ark PVD kaplamalarda tipik bir kaplama hatası olan ve saf krom damlacıklarından oluşan dropletler ilk olarak çözünmektedir.
- 2 - CrN kaplamanın delaminasyonu; gözenek ve oluşan droplet boşluklarının yardımı ile çözelti taban malzeme-kaplama arayüzüne ulaşmaktadır.
- 3 - CrN' ün çözünmesi; kromun çözünmesine ve CrN kaplamanın delaminasyonuna ek olarak CrN de çözünmektedir

STRIPPING OF CATHODIC - ARC DEPOSITED CrN COATINGS ON HIGH SPEED STEEL SUBSTRATES

SUMMARY

Metals are protected with metallic or ceramic coatings for one or more of the following reasons :

- 1 - to prevent or to reduce corrosion of the substrate material;
- 2 - to improve the physical or mechanical properties of the substrate material;
- 3 - to give desired decorative appearance.

The choice of substrate material is usually governed by cost, weight and general physical, mechanical, and manufacturing properties. Chosen single material often does not have the necessary bulk and surface properties. If it has these properties, it is usually uneconomic. Thus, the substrate material should be a cheap material, in good supply, which can provide the necessary structural properties, and it should be coated to provide the required surface characteristics. Coatings develop chemical and physical performance of the substrate.

Hard ceramic coatings have been successfully and widely used in many engineering applications, especially on cutting tools due their excellent tribological properties and stable structures since beginning of the 1980s.

CrN coatings were introduced recently in industrial areas, such as paper, textile and plastics industry where severe abrasive loads are encountered with good results. Because of their lower stressed structure thicker coatings up to 50 μm can be obtained. The corrosion protection properties of CrN coatings are also good due to their higher thickness and lower porosity. As a result, CrN is an ideal coating material candidate for applications where high abrasive loading present such as forming, punching, forging, hot forming, drawing, plastic moulding, etc. CrN coated tools are also used in machining of copper, and some aluminum alloys where TiN coating can not be used due to its chemical reactivity towards these materials. Because of CrN coating's low chemical reactivity toward titanium, also this material can be machined with CrN coated tools. CrN is also a better alternative for die casting molds because of its higher oxidation resistance.

When compared with TiN, CrN coatings exhibit high hardness values, very good toughness, relatively smooth surfaces and, even in the range of high coating thickness, lower friction coefficient in addition to their higher thickness and better

corrosion protection properties. At high temperatures, up to 700 °C, they show improved oxidation behaviour.

As in other coatings such as electrolytic metal coatings stripping of the coating material from the substrate is also needed for hard ceramic coatings. Stripping of hard ceramic coatings is needed in the following cases:

1 - Especially expensive coated tools which are used for some period of time becomes blunt and they are further used after resharping and recoating. Before the application of the new coating stripping of the old coating is needed.

2 - Tools with defective coatings needs to be recoated after stripping of the defective coating.

Stripping especially provides important economic savings if the tools to be coated are expensive, such as gear cutting hobbs and gear shaper cutters. The gear shaper cutter tools used in automobile industry can be recoated with TiN after regrinding after each cycle of use up to 25 times.

The most widely used hard ceramic coating TiN can easily be stripped from steel substrates in alkaline solutions containing hydrogen peroxide. This technique is industrially widely used. However CrN coatings are disadvantageous from this point of view. There is not any technologically available simple chemical stripping technique for CrN coatings. It is not possible to strip CrN coatings in alkaline peroxide containing solutions by chemical means as in the case of TiN coatings.

In this study, 4 group of experiments carried out in order to evaluate a technique for stripping of CrN films on steel substrates without damaging the substrate material.

1 - Deposition of CrN films on steel substrates

2 - Characterization of CrN films :

Coating Thickness and Roughness

Coating Structure and Copper Decoration Technique

3 - Galvanostatic experiments

4 - Scanning Electron Microscope (SEM) and Surface Profilometer investigations for observation of dissolution mechanism of CrN films

There are two techniques for stripping of chromium films :

1 - Immersion in dilute hydrochloric acid : Chromium may be removed from copper, brass and bronze without attack on the underlying metal by this method.

2 - Electrolytic stripping in a solution of caustic soda : It is the preferable technique for the removal of chromium deposits from iron or steel substrates as these metals readily attacked by hydrochloric acid.

The potential (E) - pH diagram of CrN - H₂O system is constructed in order to consider the electrochemical behaviour of CrN. It has been concluded that, chromium and CrN exhibit similar electrochemical behaviours according to this diagram except the greater stability region of CrN.

As a consequence, it is presumed that anodic dissolution technique can be used in order to strip CrN films on steel substrates in an alkaline solution. Thus, the experiments were planned to investigate if this technique has the potential for dissolving CrN films.

The substrates were high speed steel sheets in 3 mm x 3 mm size. The sheets were used without hardening. Before coating, the samples were grinded up to 1000 emery paper and then polished with 1 μ m diamond paste. The surface roughness of the substrates were between $R_a = 0.07-0.08 \mu$ m at this stage. All samples were then ultrasonically cleaned in an alkaline solution. After that, they were rinsed in clear water and left to dry in air.

The substrates were sputter cleaned before deposition with a Metel neutral molecule source using a negative voltage (Bias) of 4000 V and under a 5×10^{-3} Torr Argon pressure for a period of 15 minutes.

Coating process was conducted in NVT12-Novatech Arc PVD coating unit. The first step of the deposition process was evaporating the chromium target with arc effect and accelerating the chromium ions formed by ionization towards the substrate using a high bias voltage of 1000 V. By this way, heating of the substrate to coating temperature is provided. At the same time, surface of the substrate is cleaned by sputtering. After reaching a substrate temperature of 440 °C, deposition is started by decreasing bias voltage to 120 V. A thin chromium film was formed at this stage of the process. Then reactive gas, nitrogen is introduced into the vacuum chamber. The total deposition time was 30 minutes. The deposition conditions are summarized in the following table :

Coating Time (min)	Current (A)	BIAS Voltage (V)	Temperature (°C)	PN ₂ (Torr)
30	80	1000 (heating)	440	$10^{-5}-10^{-6}$
		120 (coating)		$5-6 \times 10^{-3}$

The thickness of the CrN films were determined by Calotest and their thickness were in the range of 1.58-2.10 μm . The surface roughness of the CrN coated HSS substrates were in the range of 0.14-0.16 μm (R_a).

Copper decoration technique was used to identify the coating defects. The principle of the decoration technique is based on simple cementation. The coatings are introduced into the the solution containing copper ions which are noble relative to the steel substrate but base relative to nitride coatings. Copper metal preferentially deposits on defective, coating free sites reaching the substrate and decorate them while the substrate is oxidized to give away electrons that are consumed in the reduction process.

CrN coated samples and decorated sample were examined by scanning electron microscope, SEM, (Jeol JSM 5410). It was observed that, CrN coating has a porous structure with droplets. It is well known that films prepared by PVD techniques most often exhibit columnar growth with inherent porosity. In arc PVD coatings, besides inherent porosity, other coating defects originating from the operation parameters can also be a part of the process. A type of defect most frequently encountered in arc PVD coating is the formation of metallic droplets.

In stripping of chromium in alkaline solutions the potential difference applied between anode and cathode is 6 Volts. In the experimental trials for stripping CrN similar conditions were used namely; 1 A/cm^2 constant current density was applied which gave a 6 V potential difference in the experiments. Under these conditions it was clearly evident that it is possible to strip the CrN coatings by the application of this procedure. However the dissolution rate was too fast with vigorous gas evolution. In order to be able to follow the dissolution of the coatings lower current densities were chosen. The details of controlled galvanostatic experiments are given below:

Galvanostatic experiments were conducted in 100 gr/l NaOH solution at room temperature under 40 mA/cm^2 constant current density in order to observe the dissolution mechanism of CrN coating. The dissolution times were 1, 2, 3, 4 and 5 minutes for each sample respectively. One sample was completely dissolved in order to identify the dissolution time.

The results of galvanostatic experiments were not consistent, probably due to the different pore and droplet densities on different regions of the coatings on the samples.

The surface of the dissolved samples were examined by scanning electron microscope and by surface profilometer, (Perthen Perthometer S8P) in order to clarify the dissolution mechanism of CrN coating.

Three different type of mechanisms were observed which are effective in stripping of CrN coatings from high speed steel substrate :

1 - Dissolution of Chromium :

It was observed that droplets, which are composed of pure chromium, initially dissolved rapidly. Chromium transpassively dissolves in alkaline solutions by the application of positive voltage as expected. In the galvanostatic experiments under 40 mA/cm² constant current density the potential of the coated material was between 700-900 mV vs SCE. The products of this reaction are chromate ions (CrO₄⁻²), which are yellow in color. Transpassive dissolution reaction for chromium is as follows :

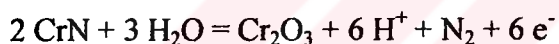


2 - Delamination of CrN Layer :

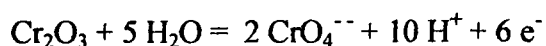
Alkaline solution gets into contact with thin chromium layer between coating and substrate by the help of pores and holes caused by the rapid dissolution of droplets. This thin layer of chromium dissolves readily and causes delamination of the CrN layer. Solid particles which were found at the bottom of the cell after termination of the dissolution process supports this conclusion. The delaminated coating does not dissolve in the alkaline solution because it is not anodically polarized.

3 - Dissolution of CrN :

Dissolution of CrN is the slowest mechanism among the mechanisms which are effective in stripping of CrN coatings. The oxidation of CrN occurs first according to the reaction given below :



Cr₂O₃ is further reacts to give chromate ions according to the following reaction :



The three dimensional surface profiles of the dissolved samples showed that, the CrN layer is getting thinner by the time which indicates the dissolution of CrN. Decrease of the thickness of the coating was not homogeneous due to the local character of the dissolution.

The surface examination of the substrates after stripping of chromium showed pitting of the substrate material. The behaviour of high speed steel in alkaline solutions is not the subject of this study. However, a study investigating behaviour of high speed steels in alkaline solutions would be worthwhile in highlighting the problem encountered in stripping of CrN on high speed steel substrates and in finding possible solutions to this problem.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kullanımları sırasında mekanik, ısı ve korozyon yüklemelerinin etkisi altında aşınmaya uğrayan ve değiştirilme ihtiyacı bulunan makina parçaları, kalıp ve kesici takımların PVD teknikleri ile tribolojik özelliklerinin ve korozyon dayanımlarının artırılması amacıyla kaplanarak, kullanım ömürlerinin artırılması özellikle 1980' li yılların başlangıcından itibaren yaygınlaşmıştır [1,2].

Kesici takım uygulamalarında metalik bazlı seramik malzemeler, yeterli sertlik ve toklukları, sahip oldukları iyi yapışma özellikleri ve yüksek kimyasal kararlılıkları ile bu amacı en iyi sağlayan malzemelerdir [3]. Çeşitli PVD teknikleri arasında ark PVD tekniği, yüksek iyonizasyon etkinliği sayesinde yüksek birikme hızlarında, iyi yapışma özelliklerine ve yüksek yoğunluğa sahip kaplamaların düşük taban malzeme sıcaklıklarında ve ekonomik kaynak malzemesi tüketimiyle üretimini olanaklı kılmaktadır [4]. Sert seramik kaplamalar için en yaygın olarak kullanılan taban malzemelerden biri yüksek hız çelikleridir [3,5,6].

PVD teknikleri ile kolaylıkla kaplanabilmesi, oldukça yüksek sertliği ve özelliklerinin iyi dengelenmiş profili kesici takım uygulamalarında TiN' ü çok yaygın bir kaplama konumuna getirmiştir [1,7].

CrN kaplamalar, içerdikleri düşük gerilim seviyeleri nedeniyle diğer sert seramik kaplamalara nazaran daha kalın olarak kaplanabilmektedirler. Bu özelliği CrN kaplamaları özellikle abrasif yüklemeler içeren uygulamalarda, endüstride halen en yaygın kullanılan sert seramik kaplama olan TiN' den daha üstün bir kaplama kılmaktadır. Ancak, TiN kaplamaların CrN kaplamalara nazaran en önemli avantajlarından bir tanesi, yapılan kaplamanın endüstriyel uygulamada hidrojen

peroksitli alkali çözeltiler içerisinde takım yüzeyinden sökülebilmesidir. Kaplamanın taban malzemeye zarar vermeden yüzeyden sökülebilmesi şu açılardan önemlidir:

- 1 - Belli bir süre kullanılan kaplamalı takımlarda aşınan kaplamanın yüzeyden sökülerek kesici takımın yeniden kaplanabilmesi;
- 2 - Kaplama işlemi sırasında hatalı kaplanan takımların yeniden kaplama işlemine tabi tutularak hatasız kaplamanın elde edilebilmesi.

Bu nitelik, özellikle pahalı kesici takımlarda ciddi ekonomik avantajlar sağlamaktadır. Otomobil endüstrisinde, dişli biçimlendirmede kullanılan kesici takımların her kullanım periyodu sonrasında 25 defaya kadar TiN ile tekrar tekrar kaplandığı bilinmektedir [7].

Literatürde TiN'ün hidrojen peroksitli çözeltilerde taban malzeme yüzeyinden sökülmesi ile ilgili doğrudan bir çalışma yer almamakla birlikte, E. Rasten ve arkadaşlarının [8] yaptığı çalışma TiN filmlerin hidrojen peroksitli çözeltilerdeki davranışına açıklık getirmektedir. E. Rasten ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, hidrojen peroksit içeren alkali çözeltilerde titanyum üzerindeki pasif filmin stabilitesini incelemişlerdir. Pasif film, alkali ortamda hidrojen peroksidin ayrışma reaksiyonu ürünü olan HO_2^- iyonları tarafından indirgenmekte ve çözünmektedir.

CrN kaplı takımların yüzeyinden kaplamanın taban malzemeye zarar vermeden sökülebilmesi için geliştirilmiş ve endüstriyel olarak kullanım alanı bulan bir sökme tekniğine literatürde rastlanmamaktadır. Bu araştırmanın amacı, CrN kaplamaların taban malzemeye hasar vermeden sökülebilmesi olanaklarının araştırılması ve bu amaca yönelik bir yöntemin geliştirilmesidir.

Bu çalışmada CrN kaplı çelik malzemelerin yüzeylerindeki filmin taban malzemeye hasar vermeden sökülebilmeye yönelik olarak dört grup deney gerçekleştirilmiştir:

2 - CrN kaplı çelik malzemenin karakterizasyonu:

Kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü,

Kaplama yapısı ve bakır dekorasyon deneyi;

3 - CrN kaplamanın galvanostatik olarak çözündürülmesine yönelik çalışmalar;

4 - Galvanostatik olarak çözündürülen CrN kaplamanın çözünme mekanizmasını belirlemeye yönelik taramalı elektron mikroskobu ve yüzey profilometresi incelemeleri.



BÖLÜM 2

KESİCİ TAKIMLARDA SERT SERAMİK KAPLAMA UYGULAMALARI

İyi bir kesici takım, diğer tüm mühendislik parçalarında olduğu gibi direngenliği ve esnekliği sağlamak ve hasar olmaksızın uygulanan yükleri taşımak üzere, uygun yapısal özellikler yanında kullanım ömrü boyunca yeterli fonksiyonelliği sağlayabilmesi için gerekli olan iyi aşınma, sürtünme, ısı, korozyon gibi yüzey özelliklerine sahip olmalıdır. Tüm bunlar çerçevesinde, kesici takım performansının geliştirilmesinde kullanılabilecek yöntemler iki temel başlık altında toplanabilir:

- 1 - Takımın yapıldığı malzemeyi geliştirmek
- 2 - Gerekli yüzey özelliklerini sağlamak üzere takımı kaplamak

Çoğu zaman tek malzeme ile gerekli yapısal ve yüzey özelliklerini aynı anda elde etmek olanaklı değildir; böyle bir çözüm olanaklı olduğunda ise ekonomik değildir. Bu unsurlar göz önüne alındığında birinci yöntem hem pahalı hem de sınırlıdır. Takımın yeterli yapısal özellikleri sağlayan fazla pahalı olmayan bir malzemeden yapılması ve gerekli yüzey özelliklerinin yüzey kaplamaları ile sağlanması ise ekonomik bir çözümdür [9]. Kesici takımların sert seramik katmanlar ile kaplanmaları, kesici takım performansını geliştirmek için kullanılan göreceli olarak ucuz ve en geçerli yöntemlerin başında gelir ve gittikçe yaygınlık kazanan bir yöntemdir. 1994 yılında yapılan bir çalışmaya göre, kaplamalı takımların tüm takımlar içersindeki pazar payları Avrupa’ da %12, Japonya’ da %6 ve Amerika Birleşik Devletleri’ nde %3 olarak tahmin edilmiştir. Ancak, özel takım olarak tanımlanan takımlar (broş, çakı, vs.) ve yüksek hızda çalışan CNC tezgahlarda kullanılan kaplamalı takım uygulaması bu oranlardan çok daha yüksektir [3].

2.1 KESİCİ TAKIM PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİNDE SERT SERAMİK KAPLAMALAR

Kesici takımlardan beklenen performans artışını sağlayabilecek bir kaplama şu özelliklere sahip olmalıdır: İş parçasına yapışma eğiliminin düşük olması, takım malzemesine iyi yapışması, abrasif aşınma dayanımının yüksek olması, kimyasal kararlılığının ve tokluğunun yüksek olması, yüzey pürüzlülüğünün en az olması, sürtünmeyi azaltması [3,10].

Kesici takımların kaplanması kullanılan seramik malzemeler üç başlık altında toplanabilir:

- 1 - Kovalan bazlı seramik malzemeler (Al, Si ve B nitrür, borür ve karbürleri)
- 2 - İyonik bazlı seramik malzemeler (Al, Zr, Ti ve Be oksitler)
- 3 - Metalik bazlı seramik malzemeler (Geçiş elementlerinin nitrür, borür ve karbürleri, TiN, CrN, TiCN, TiAlN)

Bu malzemelerden metalik bazlı seramikler diğerleri ile karşılaştırıldığında yeterli sertlik ve toklukta, taban malzemeye en iyi yapışan ve kimyasal stabiliteleri iyi olan malzemeler olarak kesici takım uygulamalarında optimum özellikleri sağlamaktadırlar [3].

Kesici takımların ve ileri teknoloji malzemelerin kaplanmasında kullanılan başlıca yöntemler; elektrolitik kaplama, plazma spreycaplama, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirmedir (PVD). Fiziksel buhar biriktirmenin diğer yöntemlere olan üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir [11] :

- 1 - Tüm metal, alaşım, refrakter veya metaller arası bileşikler, bazı polimerik esaslı malzemeler ve karışımları kolaylıkla kaplanabilirler. Bu açıdan diğer tüm kaplama tekniklerinden üstündür;
- 2 - Taban malzeme sıcaklığı sıfırın altındaki değerlerden yüksek sıcaklık değerlerine kadar çok geniş bir aralıkta değişim gösterebilir;

- 3 - Kaplama işlemi yüksek hızlarda gerçekleştirilebilir;
- 4 - Çok yüksek saflıkta kaplamaların eldesi olanaklıdır;
- 5 - Kaplama taban malzemeye çok iyi yapışır;
- 6 - Taban malzemeninkine koşut, mükemmel nihai yüzeylerin eldesi olanaklıdır;
- 7 - Ekolojik olarak çok önemli olan çeşitli katı ve sıvı atıklar kaplama prosesinden elimine edilmektedir.

Tüm bu avantajlarına karşılık, bazı istisnalar haricinde polimerik malzemelerin kaplanamaması ve proses ekipmanlarının daha karmaşık yapısına bağlı olarak ilk maliyetin daha yüksek olması fiziksel buhar biriktirmenin dezavantajları arasında sayılabilir [11].

Fiziksel buhar biriktirme yönteminin esası, vakum altında fiziksel olarak buharlaştırılan bir metalin kaplanacak parça üzerine biriktirilmesidir. Buharlaştırma, ısı enerjisi veya iyon bombardımanı ile gerçekleştirilir. Kaplama işlemi sırasında ortama oksijen, azot, metan gibi reaktif gazların verilmesi ile seramik ince katmanların kaplanması olanaklı olmaktadır [4].

PVD teknikleri başlıca üç gruba ayrılabilir: Buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplama teknikleri [4]. Bu yöntemlerin de alt türleri vardır. Kesici takımların sert seramik katmanlar ile kaplanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler, manyetik alanda sıçratma ve ark PVD teknikleridir [3]. Büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında, üniform bir kaplama kalınlığı elde etme avantajına sahip manyetik alanda sıçratma ile kaplama yöntemi tercih edilir. Ark PVD teknikleri ile, yüksek iyonizasyon etkinliği ve yüksek birikme hızlarında iyi yapışma ve yüksek yoğunluğa sahip kaplamaların düşük taban malzeme sıcaklıklarında ve ekonomik kaynak malzemesi tüketimiyle üretimi olanaklıdır [4]. Bu iki yöntem birbiri ile karşılaştırılırsa özetle, ark PVD yöntemlerinde iyonizasyon derecesinin daha yüksek, kaplamanın taban malzemeye yapışmasının daha iyi olduğu; manyetik alanda sıçratma tekniğinde ise kaplamaların daha iyi yüzey kalitesine sahip oldukları söylenebilir [3].

PVD ile kaplanmış sert seramik kaplamalar için en yaygın kullanılan taban malzeme yüksek hız çelikleridir. Ayrıca, toz metalurjik yüksek hız çeliğinden taban malzemeler de bünyelerindeki iyi karbür dağılımı nedeniyle kullanım alanı bulurlar [10].

2.2 PVD İLE ÜRETİLMİŞ SERT SERAMİK KAPLAMALARIN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI ve CrN KAPLAMALAR

Makina parçaları, kalıp ve kesici takımlar kullanımları sırasında mekanik, ısı ve korozyon yüklemelerinin etkisi altında aşınmaya uğrarlar ve aşınan bu parçaların yenileri ile değiştirilmesi gerekir. Değiştirme işlemi sırasında üretimde meydana gelen aksamalar ciddi ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Bu yüzden, makina parçalarının ve takım yüzeylerinin PVD teknikleri ile tribolojik özelliklerinin ve korozyon dayanımlarının artırılması amacıyla kaplanarak, kullanım ömürlerinin artırılması özellikle 1980' li yılların başlangıcından itibaren yaygınlaşmıştır [1,2].

Kesici takımlara PVD kaplama uygulaması uzun süre TiN ile sınırlı kalmıştır. PVD teknikleri ile kolaylıkla kaplanabilmesi, oldukça yüksek sertliği ve özelliklerinin iyi dengelenmiş profili kesici takım uygulamalarında TiN' ü çok yaygın bir kaplama konumuna getirmiştir [1]. TiN kaplamaların avantajları şu şekilde sıralanabilir [7] :

- 1 - Yüksek sertlik; abrazyon aşınmayı, özellikle kesici takımlarda yüzey ve krater aşınmasını azaltır;
- 2 - İş parçası ile bağ yapmaz, soğuk kaynaklanma ve yığıntı köşesi oluşumu söz konusu değildir;
- 3 - TiN ile çelik veya diğer malzemeler arasındaki düşük sürtünme sayesinde kesme ve şekillendirme kuvvetleri ve oluşan ısı miktarı azalır;
- 4 - Yüksek kimyasal kararlılık; takım yüzeyinin uzun süre bozulmamasını sağlar;
- 5 - İyi yapışma özelliği ve TiN filmin yarı elastik davranışı; kesme ucunda ve takım yüzeyinde çok yüksek basma gerilimleri veya kesme kuvvetlerinin oluşması durumunda bile çatlama ve dökülmeleri önler.

TiN kaplamalar özellikle delme, klavuzlama, kesme ve çeşitli tipte dişli şekillendirme operasyonlarındaki kesici takımlar üzerinde başarılıdır. Ayrıca dairesel testere, tornalama ve broşlama uygulamalarında da başarı sağlamışlardır. TiN kaplamaların önerildiği diğer alanlar; şekil verme takımları, plastik enjeksiyon kalıpları, metallerin basınçlı dökümü ve tekstil endüstrisidir [7].

ZrN, HfN, NbN gibi diğer ikili nitrür kaplamalar kesici takım uygulamalarında önemli avantajlar sağlamamaktadırlar ve endüstride kullanımları katot malzemelerinin çok pahalı olması nedeniyle sınırlıdır. TiC ve ZrC gibi ikili karbür kaplamalar ise PVD ile kaplanamamaları ve gereken özellikleri yeterince sağlamamaları gibi nedenlerle pratikte kullanım alanı bulamamışlardır. Son zamanlarda, yaklaşık olarak 1992 yılından bu yana, sadece CrN kaplamalar ticari başarı sağlamışlardır [1].

Özellikle kağıt, tekstil ve plastik endüstrisinde karşılaşılan abrasif yüklemeler karşısında ince film kalınlığı gittikçe önem kazanmaktadır. TiN kaplamalar, basma gerilimleri içerirler ve pratik olarak maksimum 10 µm kalınlıkta üretilebilirler. CrN kaplamalar ise, düşük gerilim seviyelerine bağlı olarak 50 µm kalınlığa kadar üretilebilmektedirler. Bununla birlikte, 10-15 µm kalınlıktaki CrN kaplamalar birçok uygulama için optimum sonuçları sağlamaktadır. CrN kaplamaların daha yüksek kalınlıklarda elde edilebilmesinin avantaj sağladığı diğer bir alan ise, korozyon dayanımının gerekli olduğu uygulamalardır. Bu alanda, daha yüksek kalınlıklarına bağlı olarak TiN kaplamalardan üstündürler. Ayrıca birçok uygulamada, çatlaksız mikroyapılarının sağladığı avantaj nedeni ile geleneksel sert Cr kaplamaların yerini almışlardır. CrN kaplamaların diğer önemli bir özelliği, 700 °C sıcaklığa kadar kimyasal kararlılıklarını korumalarıdır [7,12,13]. CrN kaplamaların sürtünme katsayısı düşük, sertlikleri yüksektir [13].

CrN kaplamalı takımlar ile özellikle Cu, Ti, Al ve alaşımları CrN' ün bu malzemelere olan düşük afinitisinden dolayı başarı ile işlenmektedirler [12]. CrN kaplamalar ayrıca, plastik endüstrisinde ekstrüzyon kalıplarında, basınçlı dökümde

(özellikle alüminyumun basınçlı dökümünde), şekil verme takımlarında ve cam endüstrisinde başarı sağlamıştır [7,12].

TiN ve CrN dışında endüstriyel olarak en yaygın kullanılan diğer PVD kaplamalar Ti(C,N) ve (Ti,Al)N' dür. Bu dört kaplamanın temel özellikleri Tablo 2.1' de özetlenmiştir [12].

Tablo 2.1 - Endüstride en yaygın kullanılan PVD kaplamalar ve temel özellikleri

	CrN	TiN	(Ti,Al)N	Ti(C,N)
Bileşim (at. %)	50 Cr-50 N	50 Ti-50 N	25 Ti-25 Al-50 N	50 Ti-25 C-25 N
Oksidasyon Dayanımı (°C) (Oksitlenmenin başlangıcı)	700	500	800	-
Isıl İletkenlik ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	-	30	22	43
Sertlik ($kg.mm^{-2}$)	2000-2500	2200-2500	2500-3000	2800-3200

BÖLÜM 3

SERT SERAMİK KAPLAMALARIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan sert seramik kaplamaların diğer uygulama alanlarından birisi de korozyondan koruma amaçlı uygulamalardır. Bir malzemenin korozyon davranışı, parçanın kullanılabilir ömrünü belirleyen son derece önemli kimyasal bir özelliktir [14]. Korozyondan koruma, korozyona dayanıklı bir malzeme seçimi ile önlenebileceği gibi yüzey kaplamaları ile de sağlanabilir. Korozyona dayanıklı malzeme kullanımı, gerekli mekanik özelliklerin sağlanamaması veya çok pahalı bir yöntem olması gibi nedenlerle kısıtlıdır. Gerekli mekanik özelliklere sahip bir taban malzeme üzerine korozyona dayanıklı bir yüzey kaplaması uygulaması çoğu durumda tercih edilen bir çözümdür.

3.1 TABAN MALZEME - KAPLAMA SİSTEMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Prensipte tüm malzemeler sürekli bir korozif ortam etkisi altındadırlar. Saf malzemeler (metaller) için tüm yüzey boyunca homojen bir korozyon söz konusu iken, alaşımlar ve kaplanmış parçalarda bölgesel korozyon oluşur. Birinci tip korozyonda korozyon hızı önemli iken, bölgesel korozyonda korozyon mekanizmasının bilinmesi daha önemlidir.

İnorganik iletken kaplamalar, kaplamanın taban metale göre olan elektrokimyasal polaritesine göre ikiye ayrılırlar:

1 - Anodik kaplamalar; elektrokimyasal potansiyelleri taban malzemeninkinden düşük olan kaplamalardır;

2 - Katodik kaplamalar; elektrokimyasal potansiyelleri taban malzemeninkinden yüksek olan kaplamalardır.

Sert seramik kaplamalar taban malzemedan daha soydurlar; dolayısıyla katodik kaplamalar grubuna girmektedirler. Katodik kaplamaların tam anlamıyla korozyondan koruma sağlamalarının temel koşulu, kaplamanın malzemenin korozif ortamla olan ilişkisini tümüyle kesmesidir. Ancak, tüm kaplama-taban malzeme sistemlerinin az veya çok gözenek, çatlak gibi çözeltinin taban malzemeye ulaşmasına izin veren hatalar içerdiği bilinmektedir [14]. Ark PVD yöntemi ile elde edilen kaplamalarda, mikro ve makro gözeneklerin yanısıra, droplet olarak adlandırılan ve taban malzeme yüzeyine kaplama işlemi sırasında yapışan sıvı metal damlacıkları mevcuttur [15]. Bu durumda görülen korozyon türü bölgesel korozyondur. Bölgesel korozyonda, iki metalik malzeme arasında bir potansiyel farkı bulunmalı ve elektriksel olarak birbirleri ile temasta olmalıdırlar. Bunların ayrıca, su ve H^+ ve OH^- iyonları, çözünmüş oksijen gibi su bileşenleri ile olan etkileşimleri önemlidir. Galvanik korozyon, daha aktif olan taban malzeme üzerindeki sert kaplamada bulunan gözenek veya çatlaktan başlar. Daha az soyluktaki taban malzeme agresif ortamla temas halindeki hatalı bölgelerden şiddetli bölgesel korozyona uğrar. Taban malzeme üzerinde kaplama bulunmaması durumunda ise belirli hızda homojen korozyon gözlenir. İlk durumda, bölgesel korozyon hızı çok daha yüksek olduğundan gözlenen hasar ikinci durumdakine nazaran çok daha şiddetlidir.

Sert seramik kaplamaların korozyondan koruma özellikleri; taban malzeme yüzeyine ulaşan hata miktarını azaltmak üzere daha kalın kaplama yapılması, korozyona dayanıklı ara katmanların kaplanması veya taban malzeme yüzeyinin pasifleştirilmesi ile gerçekleştirilebilir [4,14].

3.2 CrN KAPLAMALAR

PVD teknikleri 1980' li yıllardan itibaren özellikle proses optimizasyonu ve kontrolü üzerinde büyük aşama kaydetmiştir [4]. Ancak, ticari kaplama pazarında, özellikle

kesici takımlarda üzerine TiN kaplama uygulaması yoğun biçimde sürmektedir [1]. Bununla birlikte, PVD tekniklerindeki gelişmeye bağlı olarak sert seramik kaplama çeşitlerinin arttığı ve gelecekte belirli bir uygulama için optimum bir kaplama veya kaplama sisteminin kullanımına yönelik bir eğilim gözlenmektedir [7].

Katodik ark yöntemi ile elde edilmiş CrN kaplamaların özelliklerinin TiN kaplamaların özellikleri ile karşılaştırması aşağıdadır [13]:

- 1- 50 μm kalınlıkta kaplamaların eldesi olanaklıdır;
- 2- Sürtünme katsayısı TiN'üne eşit veya ondan düşüktür;
- 3- Sıcak havadaki oksidasyon dayanımı daha iyidir (600°C ' de TiN için $18\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$; CrN için $4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$);
- 4- Sertliği TiN' ünkinden daha düşüktür (semente karbür kesici takım üzerine 4 μm kalınlıktaki TiN için 3300 HK_{0.05}; CrN için 2600 HK_{0.05});
- 5- Çizik testinde ölçülen yapışma değeri TiN' ünkü ile karşılaştırılabilecek düzeydedir.

Sayılan bu özellikleri CrN kaplamaları birçok uygulamada, özellikle yüksek abrasif ve korozyon yüklemelerin söz konusu olduğu uygulamalarda ideal bir kaplama adayı yapmaktadır.

3.2.1 CrN Kaplamaların Yapı Ve Özellikleri

Kaplamaların mikroyapısı kaplamanın sertliği, yoğunluğu, gözenekliliği, tokluğu ve yapışması üzerinde etkilidir. PVD kaplamalarda, taban malzeme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak yüzey difüzyonu, gölgeleme, difüzyon veya desorbsiyon proseslerinden birinin veya daha fazlasının etkin olması ile farklı yapısal morfolojiler görülür. Bu temelde, kaplama mikroyapısının karakterizasyonu amacı ile yapısal bölge modelleri geliştirilmiştir. İlk yapısal modeller Movchan ve Demchishin tarafından oluşturulmuştur [4,15,16]. İyon demeti ile buharlaştırma tekniği ile elde edilmiş kaplamalarda taban malzeme sıcaklığının etkisini araştırmışlar ve T/T_M (T_M , kelvin cinsinden kaplama malzemesinin ergime

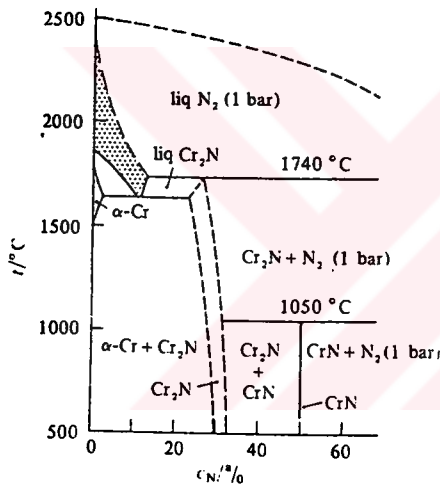
derecesidir) oranına bağılı olan üç yapısal bölge tanımlamışlardır. Zone 1; üstü kubbe şeklinde kolonlardan oluşan bu yapı az yoğunlukta oluşan çekirdeklerin incelenerek büyümesiyle gelişir. Oluşan çekirdeklerin oluşacak diğer çekirdeklere predeleme etkisi yapması nedeni ile kaplamalarda porozitenin yanısıra yüksek dislokasyon yoğunluğu ve kalıcı gerilmeler sözkonusudur. T/T_M oranı 0.3' ten küçüktür. Zone 2; T/T_M oranı 0.3-0.45 iken birbirine paralel kolonlardan oluşan bir yapıdır. Bu yapı korozyona karşı dayanımın gerekli olduğu uygulamalar için uygun değildir. Zone 3; T/T_M oranı 0.5' ten büyük olduğunda yeniden kristalleşme sonucu eşeksenli tanelerden oluşan yapıdır. Bu aşınma ve korozyona dirençli kaplamalar için en uygun kaplama yapısıdır. Thornton ise bu modeli, magnetron sıçratma yöntemini kullanarak ve sıçratmada kullanılan gazın basıncının etkisini katacak şekilde geliştirmiştir [4,15,16]. Gaz basıncının artışı ile Zone 2 ve Zone 3' ün oluşumu için gerekli sıcaklıkların arttığını gözlemiştir. Zone 2' nin oluşumu için T/T_M oranı 0.7-0.8 iken, Zone 3 oluşumu için ise T/T_M oranı 0.8-1.0 arasındadır. Ayrıca, T/T_M oranı 0.4-0.7 arasında iken oluşan ve Zone T olarak adlandırılan boşluk içermeyen yoğun kolonsal bir yapının oluşumu sözkonusudur [16].

PVD ile üretilen kristalin ve amorf filmler çoğunlukla kolonsal bir yapı sergilerler. Kolonsal yapı, daha yüksek yoğunluklu, birbirine paralel sıralanmış çubuksu bölgelerin daha düşük yoğunluklu malzeme ile kuşatılmasından oluşan ağ yapısı olarak tanımlanabilir. Kolonsal yapı çekirdeklenme, büyüme ve difüzyon proseslerinin hepsine duyarlıdır ve kararlı değildir. Dolayısıyla, tavlama yapılarak veya kaplama işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ile kolonsal yapının elimine edilmesi olanaklı olabilmektedir [17]. Ayrıca, taban malzemeye netatif voltaj uygulayarak (Bias voltajı) veya plazma alanı yaratımı ile kaplanacak malzeme atomlarının iyonizasyonunun sağlanması ve iç enerjilerinin arttırılması ile daha yoğun kaplamaların eldesi olanaklıdır [15].

Ark PVD yönteminde genellikle 200-500 °C gibi düşük taban malzeme sıcaklıklarında çalışılmaktadır. PVD ile üretilmiş CrN kaplamalarda yoğun kolonsal yapının [18,19] yanısıra kolonsal olmayan, neredeyse amorf, yoğun kaplama yapıları [13,20] bildirilmiştir. CrN kaplamalarda yapı, taban malzeme sıcaklığına fazla

duyarlı değilken, uygulanan bias voltajına oldukça duyarlıdır [13,21]. Ancak, kaplamada bulunan fazlar bias voltajından farklı şekillerde etkilenmektedirler: Cr_2N fazından oluşan kaplamalarda bias voltajı uygulanmadığında yapı kolonsal iken, 60 V bias uygulanması ile neredeyse amorf, çok yoğun bir kaplama yapısı elde edilmektedir; CrN fazından oluşan kaplamalarda 60 V bias uygulanması ile daha yoğun bir kaplama yapısından daha belirgin bir kolonsal yapıya geçiş olmaktadır [21].

Cr-N sisteminde Cr ve kübik CrN fazlarına ek olarak hekzagonal Cr_2N fazı bulunmaktadır. Homojen Cr_2N fazını, Cr_2N ve CrN fazının birlikte bulunduğu bölge izlemektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1- Cr-N faz diagramı [21]

Cr-N sistemindeki Cr_2N ve CrN fazlarının özellikleri Tablo 3.2' de verilmiştir [21].

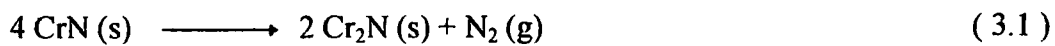
Tablo 3.1- Cr_2N ve CrN fazlarının özellikleri

ÖZELLİKLER	Cr_2N	CrN
Kristal Yapısı	hekzagonal	fcc (NaCl)
Kafes Parametreleri		
a/nm	0.2752 - 0.2775	0.4130 - 0.4150
c/nm	0.4448 - 0.4483	
Ayrışma Sıcaklığı, $^\circ\text{C}$	1500 - 1650	1083 - 1500
Lineer genleşme, $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	9.41 (20 - 1100 $^\circ\text{C}$)	2.3 (20 - 800 $^\circ\text{C}$) 7.5 (850 - 1040 $^\circ\text{C}$)

PVD kaplamalarda faz bileşimleri ve özellikler işlem koşullarına, özellikle reaktif gaz (N_2) kısmi basıncına bağlıdır [18]. Azot kısmi basıncının kaplama işlemi sırasında değiştirilmesi ile Cr-N denge diagramındaki tüm fazların eldesi olanaklıdır [21].

G. Cholvy ve J.L. Derap [18] yaptıkları çalışmada çeşitli kısmi azot basınçlarında aynı fazların varlığını saptamışlardır. J.P. Terrat ve arkadaşları [22] bu fazlara ek olarak, yarı-kararlı olan Cr_xN_y ($1.08 < x < 2$) nitrür fazının varlığını bildirmişlerdir. Aubert ve arkadaşları [23] ise, teorik denge digramında yer almayan ağırlıkça % 2.9 azot içeriğinde, aşırı doymuş bir katı çözeltinin işlem koşullarının optimizasyonu ile elde edilmesinin olanaklı olduğunu göstermişlerdir.

F.D. Lai ve J.K. Wu [24] katodik ark yöntemi ile elde edilmiş, temel olarak Cr_2N ve CrN fazlarından oluşan kaplamalarda çeşitli sıcaklıklarda azot ve vakum ortamında yapılan tavlama işleminin etkilerini araştırmışlardır. Düşük sıcaklıklarda (700-850 °C) yapılan tavlama işleminin kaplamanın morfolojisini çok fazla değiştirmedığını; daha yüksek sıcaklıklarda (1000-1150 °C) daha homojen bir kaplama yapısının elde edildiğini bildirmişlerdir. Azot ortamında 1150 °C’ de yapılan tavlama sonucu sadece Cr_2N fazının varlığını, aynı sıcaklıkta vakum ortamında tavlama sonrasında ise Cr_2N yanında Cr fazı varlığını saptamışlardır. Bunu, 1150 °C’ de CrN fazının Cr_2N ’ ye ve Cr_2N fazının Cr’ a aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca ayrışmasına bağlamışlardır :



Sertlik kaplamanın aşınma performansını belirleyen en önemli özelliktir [4]. CrN kaplamaların sertlik değeri, 1500-2500 HV_{0.05} arasındadır. Sertlik, azot kısmi basıncının argon basıncına oranına bağlıdır. Kısmi basınç oranı % 10 iken maksimum sertlik değerine ulaşılmaktadır. Bununla birlikte, azot basıncı bu değerden sonra ne olursa olsun sertlik değeri sabit denebilecek bir değerde

kalmaktadır [21,22,25,26]. Sertlik değerinin geniş bir aralık dahilinde azot akışından bağımsız oluşu üç boyutlu parçalarda önem kazanmaktadır. Böylelikle üç boyutlu parçalarda tüm yüzey boyunca homojen bir sertlik dağılımı sağlanmaktadır. Bu özelliği CrN kaplamaları, sertlik değeri azot akışına büyük oranda bağımlı olan TiN kaplamalara nazaran daha avantajlı bir kaplama yapmaktadır [26]. Sertliğin duyarlı olduğu diğer parametreler, taban malzeme sıcaklığı ve bias voltajıdır. Taban malzeme sıcaklığına bağlı olarak sertlik düşerken, bias voltajı uygulanması sertlik değerini yükseltmektedir [13,25,27]. Ancak, -50 V sonrasında sertlik değeri yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak ani bir şekilde düşüş göstermektedir [27]. CrN kaplamaların da, diğer tüm PVD kaplamaların olduğu gibi yüzey pürüzlülüğü taban malzemeninkinden fazladır. Bunun olası sebeplerinden birisi makro partiküllerin varlığıdır. Düşük taban malzeme sıcaklıklarında, oluşan filmin daha ince taneli olması ve/veya daha fazla gerilim içermesine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Bu sonuç, düşük taban malzeme sıcaklıklarında sertliğin artması ile uyum göstermektedir [13]. Kaplama kalınlığının artmasına paralel olarak da yüzey pürüzlülüğünde artış görülmektedir. Ancak bu artış, TiN kaplamalarda görüldüğü kadar yüksek oranda değildir. Yüksek kalınlıktaki CrN kaplamaların yüzey pürüzlülüğü bile oldukça makul seviyelerdedir [28].

Düşük iç gerilim seviyelerine bağlı olarak, CrN kaplamaların tokluğu TiN kaplamalardan çok daha yüksektir. 60 μm kalınlıktaki CrN kaplamaların bile oldukça sünek davranış gösterdiği saptanmıştır. Bu özellik, CrN kaplamaları aşırı yüklemelerin sözkonusu olduğu uygulamalarda avantajlı bir kaplama durumuna getirmektedir [28]. Cr_2N fazının CrN fazına nazaran daha gevrek olduğu bildirilmiştir [21].

PVD kaplamalarda kritik yük değeri, bias voltajının ve taban malzeme sıcaklığının artışı ile yükselmektedir. Bu, kaplama morfolojisinin Thornton modelinde Zone T, Zone 2 ve Zone 3' e yönelmesine bağlı olarak, daha yoğun ve boşluksuz hale gelen yapının yapışma özelliğini olumlu yönde etkilemesi ile ilişkilendirilebilir [4]. CrN kaplamaların yapışma özelliklerinin azot kısmi basıncına ve taban malzemeye bağlı olduğu bildirilmiştir. Oldukça düşük reaktif gaz içeriklerinde taban malzemedan

bağımsız olarak çok yüksek bir kritik yük değeri saptanmış olmakla birlikte; yüksek hız çeliğinden taban malzeme üzerindeki CrN kaplamaların kritik yük değerinin azot kısmi basıncının artması ile arttığı gözlenmiştir. Semente karbür taban malzeme üzerindeki kaplamalarda ise azot kısmi basıncına bağlı bir değişim gözlenmemiştir [21]. Taban malzeme sıcaklığının düşmesi ile yapışma özelliğinin kötüleşeceği açıktır. Daha düşük taban malzeme sıcaklıklarında çalışılmasına bağlı olarak CrN kaplamaların yapışma özelliklerinin TiN kaplamalardan daha zayıf olduğu açıklanmıştır [7,13].

CrN kaplamaların sürtünme katsayısı TiN kaplamalarinkinden düşük veya eşittir [13]. Semente karbüre karşı yapılan sürtünme testlerinde CrN kaplamaların sürtünme katsayısı 0.2-0.3 olarak belirlenmiştir [20]. CrN filmlerin sürtünme ve aşınma özellikleri yapıda bulunan fazlara, dolayısıyla azot kısmi basıncına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Düşük azot içeriklerinde kaplamalar yarı kararlı yapılar içermektedir. Bu fazların aşınma ve sürtünme özellikleri, yapıya ve kristal yönelmesine bağlı olmakla birlikte yüksek sünekliğe sahiptirler. Cr_2N ve CrN fazları ise, iyi aşınma dayanımına sahip ancak gevrekler [22].

CrN kaplamaların oksidasyon dayanımı TiN kaplamalardan daha yüksektir [7,12,13,28]. Literatürde CrN kaplamalar için uygulama limiti olarak 700-800 °C sıcaklıklar verilmektedir [7,12,21].

3.2.2 CrN Kaplamaların Korozyon Özellikleri

Kaplamaların sahip oldukları korozyon özellikleri; kaplamaların kullanıldıkları ortamın korozyon özellikleri, kaplama ömrü ve performansı açısından önemlidir. PVD teknikleri ile üretilen kaplamaların birçok ortamda üstün dayanım sergilemeleri nedeniyle korozyon uygulamaları için de uygun olacakları akla gelmektedir. Ancak, bir kaplamanın korozyona karşı tam bir dayanım sağlayabilmesinin temel koşulu, taban malzeme ile ortam arasındaki ilişkiyi tam olarak kesmesidir. Kaplama yapısının gözenekli olması ve/veya yapışma özelliğinin iyi olmaması durumunda gözeneklerde başlayan korozyon taban malzeme-kaplama arayüzeyinde gelişerek,

kaplamanın zamanla dökülmesine yol açmaktadır [4,29]. Kaplama yapısındaki gözenekler korozyonu çeşitli mekanizmalar aracılığı ile arttırabilirler: Galvanik çift oluşumu, oyuklanma ve aralık korozyonu mekanizmaları gibi [30]. Bir kaplamanın korozyon davranışını belirleyen en önemli parametreler; taban malzemeye kadar ulaşan kaplama hataları ve taban malzeme-kaplama arayüzeyinin özellikleridir [4].

PVD kaplamalar çeşitli nedenlerden kaynaklanan hatalar içerirler. Ark PVD yöntemi ile elde edilmiş CrN ve TiN kaplamalarda karşılaşılan kaplama hataları ve bunların nedenleri Tablo 3.2’ de verilmiştir [31].

Tablo 3.2 - Ark PVD ile üretilmiş CrN ve TiN kaplamalarda görülen kaplama hataları ve bunların nedenleri

HATANIN KAYNAĞI	HATANIN NEDENİ	HATA
TABAN MALZEME	Taban Malzeme Yapısı	Çatlaklar
	Mekanik Yüzey İşlemleri	Yüzey Pürüzlülüğü
	Kimyasal/Elektrokimyasal Yüzey İşlemleri	İnklüzyon Boşlukları
KAPLAMA	Yapısal	Porozite
		Oyuklar
	Kaplama Yöntemi	Kaplanmamış Alanlar
		Homojen Olmayan Kaplama
		Dropletler
		Droplet Kraterleri
		Oyuklar
	Fiziksel Hasarlar	Çizikler
		Çatlaklar

CrN kaplamalarda porozite, droplet gibi yapısal ve işlem koşullarından kaynaklanan hataların TiN’ e nazaran daha düşük yoğunlukta olduğu saptanmıştır. Ayrıca, dropletlerin boyutlarının daha küçük olduğu belirlenmiştir [29]. Kaplama kalınlığı arttıkça porozite miktarı azalmaktadır. CrN kaplamalarda porozitenin TiN kaplamalardakinden daha düşük seviyelerde olması daha yüksek kalınlıklarda elde edilebilmeleri ile ilişkilendirilebilir. Droplet yoğunluğu taban malzeme sıcaklığı arttıkça yükselmektedir. CrN kaplamalar TiN’ e nazaran daha düşük taban

malzeme sıcaklıklarında elde edilebilmektedirler [4,7]. Ancak bu, CrN kaplamaların hatalardan tümüyle arı olduğu anlamına gelmemektedir. CrN kaplamalarla yapılan elektrokimyasal deneylerin sonuçları, bu kaplamaların taban malzemenin ortamla olan ilişkisini tamamen kesemediğini göstermektedir. Numunelerin anodik polarizasyon davranışlarının taban malzeme özelliklerini taşıdığı gözlenmiştir [29]. Buna rağmen CrN kaplamaların, yüksek kalınlık değerlerine ve homojen mikroyapılarına bağlı olarak korozyona karşı sağladıkları korumanın yeterli olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmiştir [24,28,29,32]. O. Knotek ve arkadaşları [33] geniş bir potansiyel aralığında CrN kaplamaların korozyona karşı dayanım sağladıklarını bildirmişlerdir. A. Schröer ve arkadaşları [32] azot kısmi basıncının CrN kaplamaların korozyon dayanımı üzerine etkisini araştırmışlar ve artan azot basıncına bağlı olarak korozyon dayanımının arttığını saptamışlardır.

Kaplamalarda korozyon davranışını etkileyen diğer önemli parametre, taban malzeme-kaplama arayüzeyinin özellikleridir [4]. Sert seramik kaplama ve taban malzeme arasına ara katmanların atılması ile arayüzey özelliklerinin olumlu yönde geliştirilmesi olanaklıdır. CrN kaplamaların altına elektrolitik yöntemle Ni kaplama uygulaması başarı kazanmıştır. Vakum ortamında temperlenmiş, fosfor içeriklerine ve temperleme süresine bağlı olarak sertlikleri 1000-1200 HV arasında değişen Ni kaplamalar korozyona karşı etkin bir koruma sağlamaktadırlar [7].

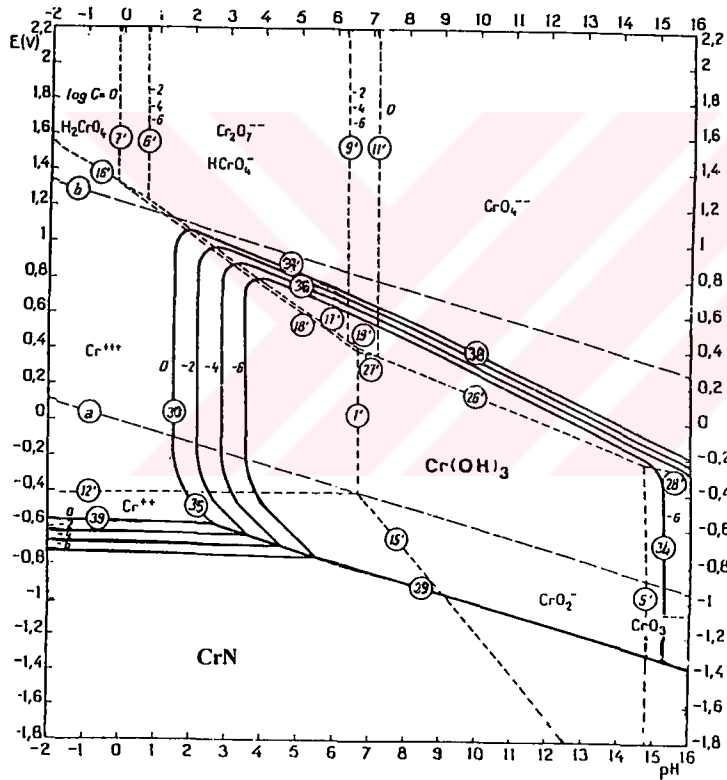
3.2.3 CrN - H₂O Sistemi

CrN kaplamaların özellikle asidik ortamlarda korozyon dayanımlarının yüksek olduğu ve bu sayede demir ve çelik esaslı malzemeleri korozyona karşı korumada kullanılabilecekleri çeşitli kaynaklarda yer almaktadır [15,24,28,32]. Ayrıca korozyondan korumada, CrN kaplamaların geleneksel krom kaplamalardan daha avantajlı oldukları bildirilmektedir [7,12]. Bunun açıklanması, CrN-H₂O sisteminin termodinamiğinin incelenmesi ile mümkündür.

CrN-H₂O sisteminde bulunan maddelerin standart potansiyellerinin hesaplanabilmesi için öncelikle literatürdeki verilerden yararlanılmıştır [34,35]. CrN'ün ayrışma

ürünlerinin moleküler azot ve krom iyon veya bileşikleri olduğu saptanmıştır. CrN-H₂O sisteminin potansiyel (E)-pH eksenlerinde denge diagramını oluşturabilmek için denge denklemleri bulunmuştur (Şekil 3.2). Sistemde bulunan maddelerin 25 °C’ deki Gibbs oluşum serbest enerjileri ve denge denklemleri Ek 1 ve Ek 2’ de verilmiştir.

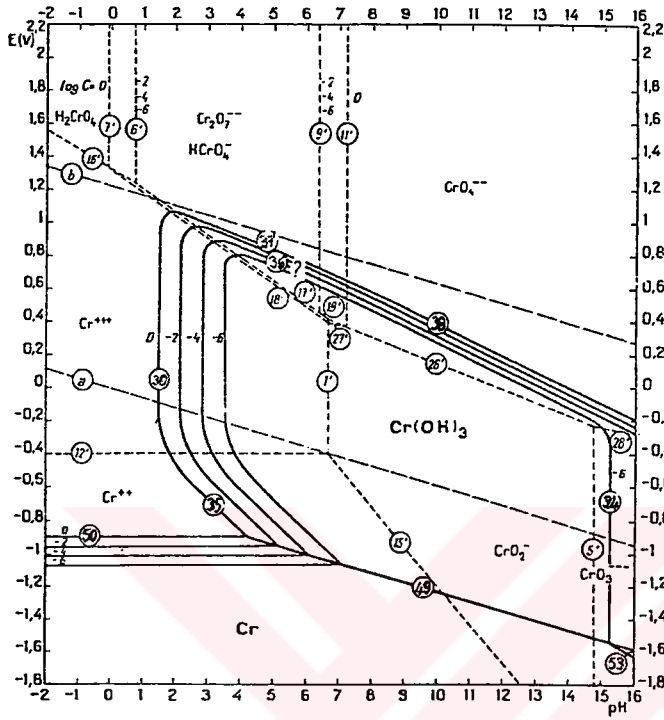
Diagramda, her çizgiye karşılık gelen denklemin numarası verilmiştir. Kesikli çizgiler sistemde çözünmüş halde bulunan maddelerin birbirleri ile olan sınırlarını göstermektedir. “a” indisi ile verilen kesikli çizgi suyun hidrojenle olan, “b” indisi ile verilen kesikli çizgi ise oksijenle olan elektrokimyasal dengesini göstermektedir.



Şekil 3.2 CrN-H₂O sisteminin E-pH denge diagramı

Diagramda asidik ortamlarda CrN’ ün 39 nolu reaksiyon (Ek-2) uyarınca oksitlenerek çözeltide Cr^{+2} iyonları halinde geçmeye eğilimli olduğu görülmektedir. CrN ile Cr^{+3} arasındaki denge koşullarına ise daha soy potansiyellerde ulaşılmaktadır. pH 2.4 değerinde CrN, 29 nolu reaksiyon (Ek-2) uyarınca krom hidroksit ile dengeye ulaşmaktadır.

Şekil 3.3' te ise, Cr-H₂O sisteminin E-pH denge diagramı görülmektedir. Cr-H₂O sisteminde bulunan maddelerin 25 °C' deki Gibbs oluşum serbest enerjileri ve denge denklemleri Ek 1 ve Ek 2' ye dahil edilmiştir.



Şekil 3.3 Cr-H₂O sisteminin E-pH denge diagramı [34]

Her iki denge diagramı da krom hidroksit gözönüne alınarak klor iyonları içermeyen çözeltiler içindir.

Krom, asit çözeltilerde hidrojen gazı açığa çıkışı ile Cr⁺² iyonları halinde çözünmeye eğilimli görünmektedir. Nötral ve hafif alkali ortamlarda ise, krom hidroksit tabakası ile örtülmeye eğilimli iken; yüksek alkali ortamlarda CrO₂⁻ ve CrO₃⁻³ iyonları halinde çözünmeye eğilimlidir. Ancak, havanın oksitleyici etkisinin kromu aktif halden pasif hale geçirmeye yettiği bilinmektedir [34]. İki denge diagramı karşılaştırıldığında, CrN' ün daha geniş bir stabilite alanına sahip olması haricinde CrN ile kromun oldukça benzer elektrokimyasal davranışa sahip oldukları görülmektedir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, CrN kaplı çelik malzemelerin yüzeylerindeki filmin taban malzemeye hasar vermeden sökülmesine yönelik teknik geliştirmektir.

Krom kaplamaların uygulandıkları yüzeyden sökülmesi için iki yöntem mevcuttur: Seyreltik HCl çözeltisine daldırma tekniği; bakır ve bakır esaslı taban malzeme üzerindeki kaplamalar için kullanılan yöntemdir. Demir ve çelik esaslı taban malzemeler, HCl tarafından hasara uğratıldığından; bunlar için NaOH çözeltisi içerisinde elektrolitik yöntemle sıyırma prosedürü uygulanmaktadır [36]. Cr-H₂O ve CrN-H₂O sistemlerinin E-pH denge diagramları karşılaştırıldığında, Cr ve CrN' ün benzer elektrokimyasal davranışlar sergiledikleri görülmektedir. Bu durum, Ti-H₂O ve TiN-H₂O sistemlerinin E-pH diagramları karşılaştırıldığında da gözlenmektedir [37].

Bu nedenle kroma benzer şekilde CrN filmlerin çözündürülmesi için alkali çözeltilerde anodik çözündürme tekniğinin kullanılabileceği düşünülmüş ve deneyler bu tekniğin CrN kaplamaları çözme potansiyelini araştırarak şekilde tasarlanmıştır.

Bu amaca yönelik olarak 4 grup deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir:

1 - Çelik malzemelerin CrN kaplanması;

2 - CrN kaplı çelik malzemenin karakterizasyonu :

Kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü,

Kaplama yapısı ve bakır dekorasyon deneyi;

- 3 - CrN kaplamanın galvanostatik olarak çözündürülmesine yönelik çalışmalar;
- 4 - Galvanostatik olarak çözündürülen CrN kaplamanın çözünme mekanizmasını belirlemeye yönelik taramalı elektron mikroskobu ve yüzey profilometresi incelemeleri.

4.2 DENEYLERİN YAPILIŞI

4.2.1 Çelik Malzemelerin CrN Kaplanması

Yüksek hız çeliğinden (HSS) 3x3 (cmxcm) boyutlarında, sertleştirme işlemine tabi tutulmamış levha şeklinde numuneler taban malzeme olarak kullanılmışlardır. DIN 1.3343 standardı S6-5-2 (DMo 5) normu yüksek hız çeliğinden numunelerin kimyasal bileşimi Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1 - HSS numunelerin kimyasal bileşimi

Alaşım Elementi	C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	V	W
Miktarı (%)	0.86- 0.94	≤0.45	≤0.40	0.03	0.03	-	3.80- 4.50	4.70- 5.20	1.70- 2.00	6.00- 6.70

Kaplama işlemi öncesinde numunelerin yüzeyleri 1000 zımparaya kadar zımparalanmış ve 1 µm kalınlıkta elmas pasta ile parlatılmıştır. Alkali çözeltide iki kademeli olarak gerçekleştirilen ultrasonik yağ giderme işleminin ardından numuneler duru suda çalkalanmış ve kurumaya bırakılmıştır.

Kaplama işlemi “NVT12-Novatech Ark-Kaplama Ünitesinde” gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelere aynı kaplama prosedürü uygulanmıştır. Kaplama işlemi öncesi yüzeyler 4000 V’ da, 5×10^{-3} Torr basınç altında, 15 dakika süreyle Ar atmosferinde “Metel Marka Nötral Molekül Kaynağı” kullanılarak sıçratma ile yüzey temizlemeye tabi tutulmuşlardır.

Tablo 4.2 - HSS numunelere uygulanan CrN kaplama parametreleri

Kaplama Zamanı (dk.)	Akım (A)	BIAS Voltajı (V)	Sıcaklık (°C)	PN ₂ (Torr)
30	80	1000 (ısıtma) 120 (kaplama)	440	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶ 5-6 x 10 ⁻³

Kaplanacak metallerin yüzeylerinin nötral molekül kaynağı ile temizlenmesinden sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplamanın ilk aşaması, katot malzemesinin vakum altında ark etkisi ile buharlaştırılması ve iyonizasyonu sonucu oluşan krom iyonlarının, taban malzemeye uygulanan yüksek negatif gerilim (Bias voltajı) aracılığı ile hızlandırılarak malzeme yüzeyine taşınmasıdır. Bu işlem sırasında kaplama gerçekleşmez, sadece yüksek enerjili metal iyonlarının yüzeye çarptırılması ile taban malzemenin kaplama sıcaklığına ısıtılması sağlanır. Bu arada metal iyonları, sıçratma etkisi ile yüzeyi de temizlerler.

Taban malzemenin istenilen kaplama sıcaklığına ulaşmasından sonra Bias voltajı düşürülerek kaplama işlemi başlatılır. Kaplama sırasında metal yüzeyinde CrN filmi oluşturmaya başlamadan önce, ince bir krom filmi oluşturulmuş daha sonra sisteme reaktif gaz, azot, verilerek CrN kaplama işlemi başlatılmıştır.

Sonuç olarak elde edilen kaplama, çok ince bir krom filminin üzerinde oluşturulan CrN'den meydana gelmektedir.

4.2.2 CRN Kaplı Çelik Malzemenin Karakterizasyonu

Kaplama Kalınlığının ve Yüzey Pürüzlülüğünün Belirlenmesi :

Kaplama kalınlıklarının ölçümü Kalotest test cihazında, 10 mm yarıçapa sahip top ile 5 m/sn aşınma hızı ve 30 saniye aşındırma süresi kullanılarak yapılmıştır.

HSS numunelerin kaplama öncesi ve sonrasında yüzey pürüzlülük değerleri R_a cinsinden elmas uçlu mekanik prob yardımı ile Perthen Perthometer S8P yüzey profilometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kaplama Yapısı ve Bakır Dekorasyon Deneyi :

Bir numune, yüzeydeki droplet yoğunluk ve dağılımının gözlenebilmesi amacıyla bakır dekorasyon deneyine tabi tutulmak üzere ayrılmıştır. %50 methanol + %50 eter karışımında ultrasonik olarak 5 dakika yağ giderme işlemine tabi tutulan numune 100 ppm Cu^{+2} iyonu içeren, pH' ı 1 olan CuSO_4 çözeltisinde 60 sn süre ile dekore edilmiştir.

Dekorasyon deneyine tabi tutulan numune, deney sonrasında saf su ve methanol ile yıkanıp kurutulmuştur.

CrN kaplanmış numunelerin ve dekorasyon deneyine tabi tutulmuş numunenin yüzey incelemelerinde JEOL JSM 5410 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.2.3 Galvanostatik Deneyler

Literatürde 100 gr/lt NaOH çözeltisi içersinde yapılan sökme işlemi için anot ve katot bağlantıları arasındaki voltajın yaklaşık 6 V olması önerilmektedir [36]. Bu veriden yola çıkılarak yapılan yaklaşık 1 A/cm² sabit akım yoğunluğu uygulamasında, çözünmenin yüzeyden gaz çıkışı ile birlikte çok hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle galvanostatik deneylerde CrN kaplamaların çözünme mekanizmasının gözlenebilmesi amacıyla, numunelere 40 mA/cm² gibi düşük bir sabit akım yoğunluğu uygulanmıştır.

Galvanostatik deneyler EG&G -M273 potansiyostat ve Apple II bilgisayarından oluşan bilgisayar kontrollü elektrokimyasal deney sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Çözündürme deneyleri öncesinde %50 metanol + %50 eter karışımında ultrasonik olarak 5 dakika yağ giderme işlemi sonrasında 1 cm² lik alanları ortama açık kalacak şekilde numune yüzeyleri balmumu ile izole edilmiştir. Daha sonrasında sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 dakika süre ile çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney hücresinde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot, yardımcı elektrot olarak da paslanmaz çelik kab kullanılmıştır. Ayrıca, bir numune aynı koşullar

altında toplam çözünme süresinin belirlenmesi amacıyla tam olarak çözündürülmüştür.

Çözündürme işlemine tabi tutulmuş numuneler deneyler sonrasında saf su ve methanol ile yıkanıp kurutulmuşlardır.

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Ve Yüzey Profilometresi İncelemeleri

Çözündürme işlemine tabi tutulmuş numuneler deneyler sonrasında saf su ve methanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra yüzeyleri JEOL JSM 5410 taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Çözündürme deneyleri ve taramalı elektron mikroskobunda yüzey incelemeleri sonrasında Perthen Perthometer S8P yüzey profilometresinde 1, 2 ve 3 dakika süre ile çözündürmeye tabi tutulan numunelerin optik prob ile üç boyutlu yüzey profilleri alınmıştır.

4.3 DENEY SONUÇLARI

4.3.1 CrN Kaplı Çelik Malzemenin Karakterizasyonu

Kaplama Kalınlığının ve Yüzey Pürüzlülüğünün Belirlenmesi :

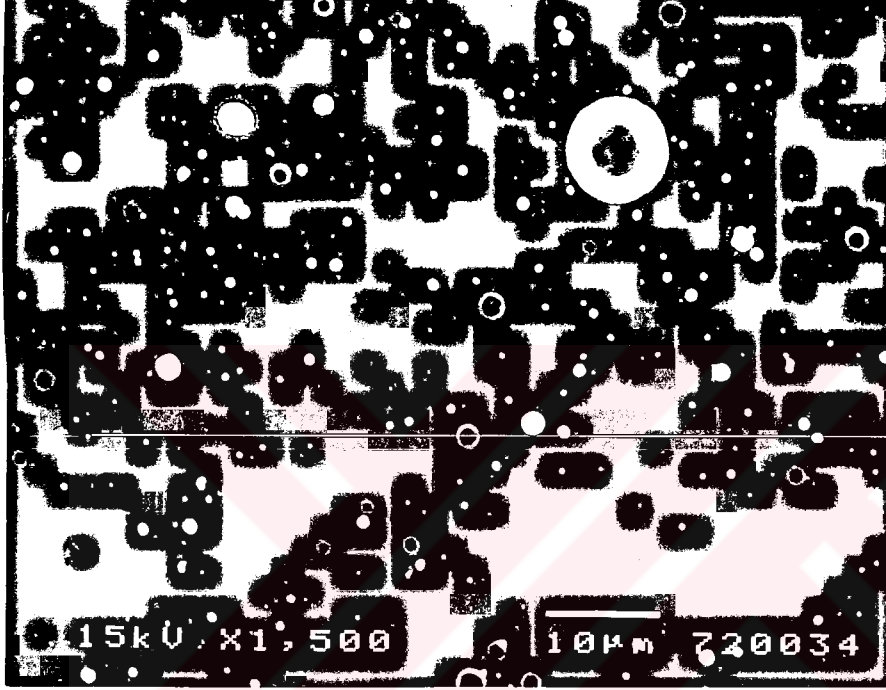
Tablo 4.3' te kaplama kalınlıkları ve yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3 - CrN kaplanmış numunelerin kalınlık ve yüzey pürüzlülük değerleri

Kalınlık Aralığı (μm)	R_a Aralığı (μm)
1.58 - 2.10	0.07 - 0.08 (HSS)
	0.14 - 0.16 (CrN Kaplama)

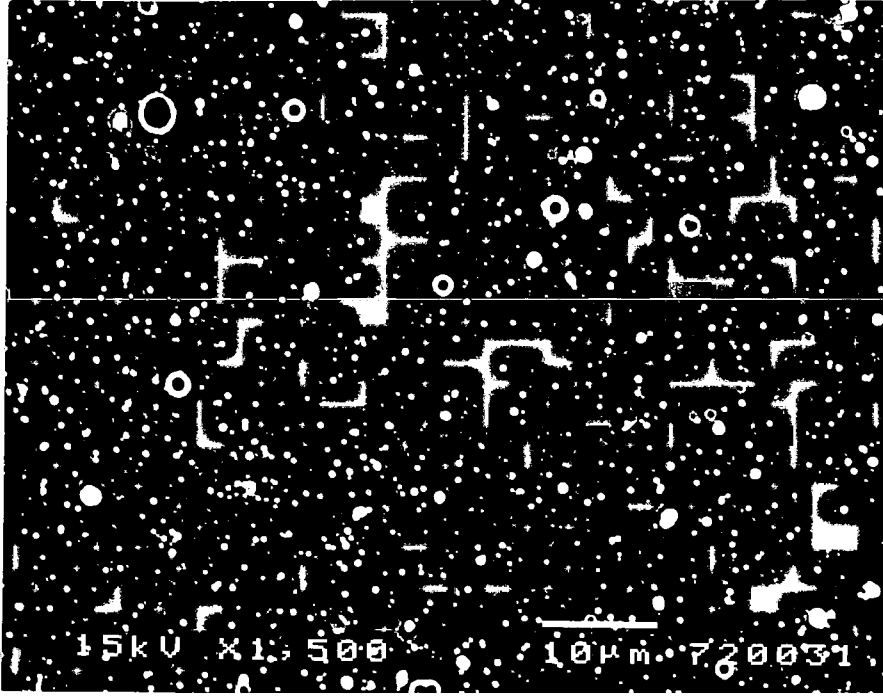
Kaplama Yapısı ve Bakır Dekorasyon Deneyi :

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de sırasıyla işlem görmemiş CrN numune ve bakır dekorasyon deneyine tabi tutulmuş CrN kaplı numunenin aynı büyütmedeki SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.1 İşlem görmemiş CrN kaplı numune

Şekil 4.1’ de CrN kaplamanın droplet ve droplet boşlukları içerdiği ve dropletlerin genel olarak küçük boyutlu oldukları gözlenmektedir. Şekil 4.2’ de ise, dekorasyon deneyine tabi tutulmuş CrN kaplamanın yoğun biçimde bakırla dekore olduğu görülmektedir. Dekorasyon işlemi sırasında, CrN katmanı daha asil olduğundan bakırla kaplanmamakta, ancak taban metale açık gözenek ve çatlaklarda çelik üzerine bakır iyonlarının redüksiyonu sonucu bakır metali açığa çıkmaktadır. Dekorasyon deneyine tabi tutulmuş numunede bakır ve krom yoğunluğunu gözlemleyebilmek amacı ile back scattered yöntemi ile fotoğraf alınmaya çalışılmış ancak, bu iki metalin atom ağırlıklarının birbirine çok yakın olması nedeniyle sonuç alınamamıştır ($\text{Cu} = 63.54 \text{ gr}$, $\text{Cr} = 51.996 \text{ gr}$).

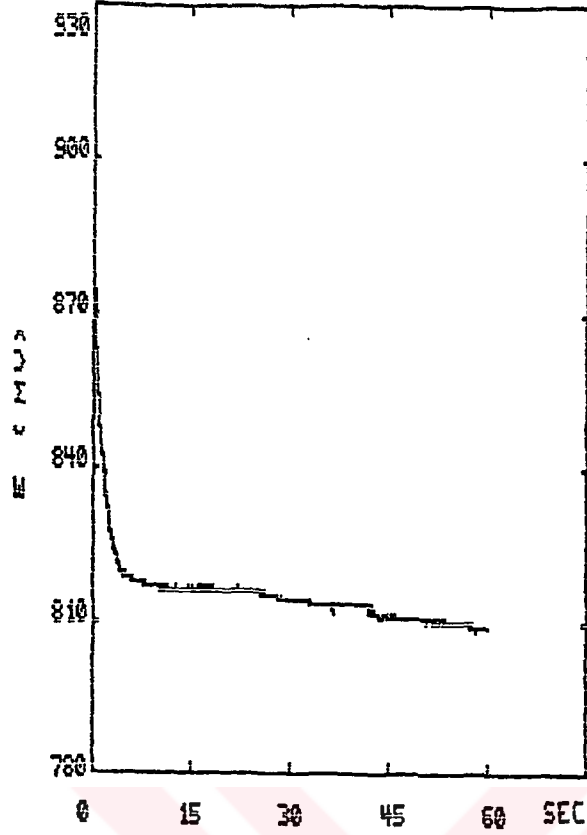


Şekil 4.2 Bakır dekorasyon deneyine tabi tutulmuş CrN kaplı numune

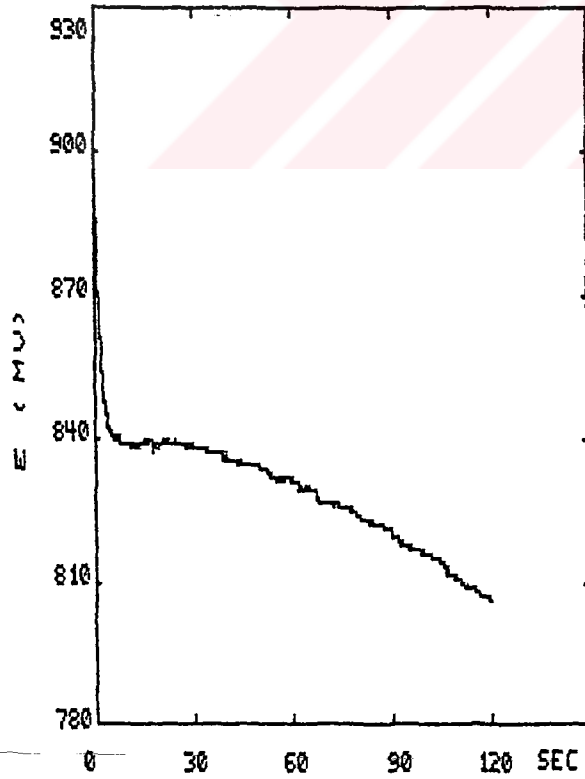
4.3.2 Galvanostatik Deney Sonuçları

100 gr/lt NaOH çözeltisi içersinde, 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında sırasıyle 1, 2, 3, 4 ve 5 dakika süreler ile çözündürmeye tabi tutulmuş numunelerin zamana bağlı olarak potansiyel değerleri ölçülmüştür. Çizilen grafiklerde taban malzeme - kaplama sisteminin karma potansiyelini gösteren eğriler elde edilmiştir. Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de sırası ile 1, 2, 3, 4 ve 5 dakika süre ile çözündürme işlemine tabi tutulan numunelerin potansiyel (E, mV)-zaman (t, sn) eğrileri görülmektedir.

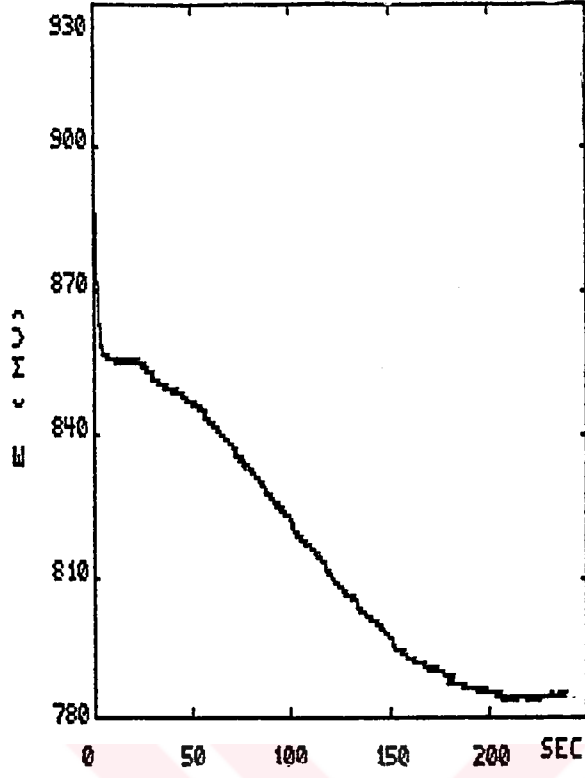
Eğrilerden görüleceği üzere galvanostatik deneylerde yinelenabilir sonuçlar alınamamıştır. Hiçbir numunede ilk okunan potansiyel değeri aynı değildir ve bu eğriler birebir çakışmamaktadır.



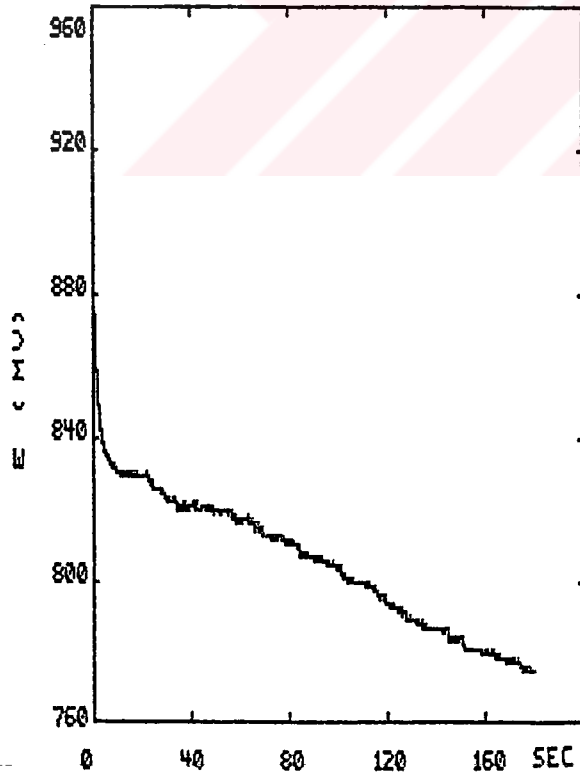
Şekil 4.3 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında 1 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı



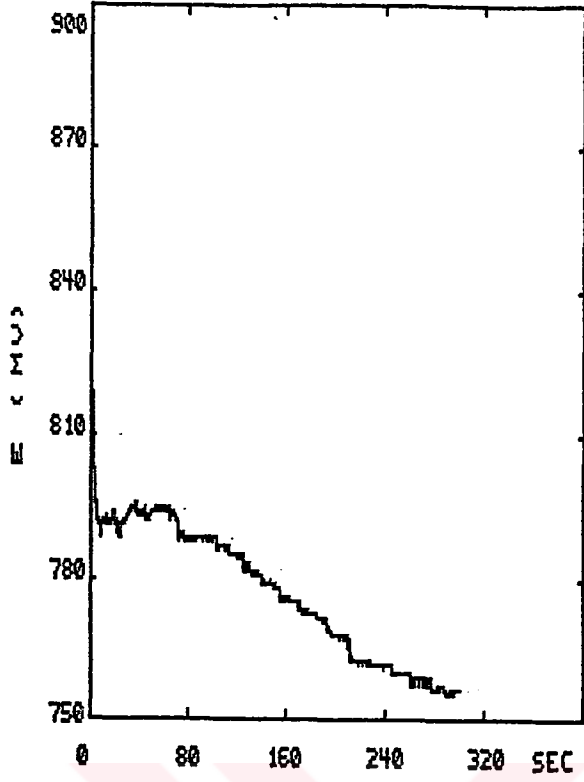
Şekil 4.4 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında 2 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı



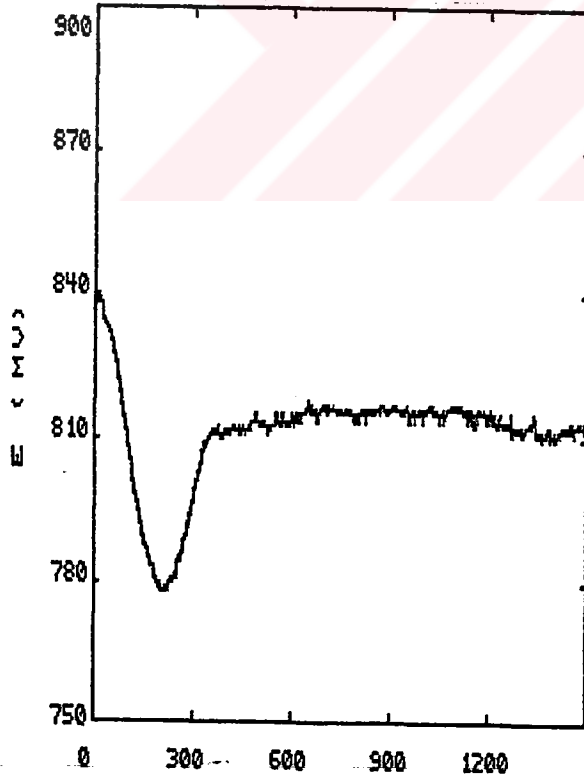
Şekil 4.5 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında 3 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı



Şekil 4.6 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında 4 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı



Şekil 4.7 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında 5 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulan CrN kaplamanın E-t diagramı



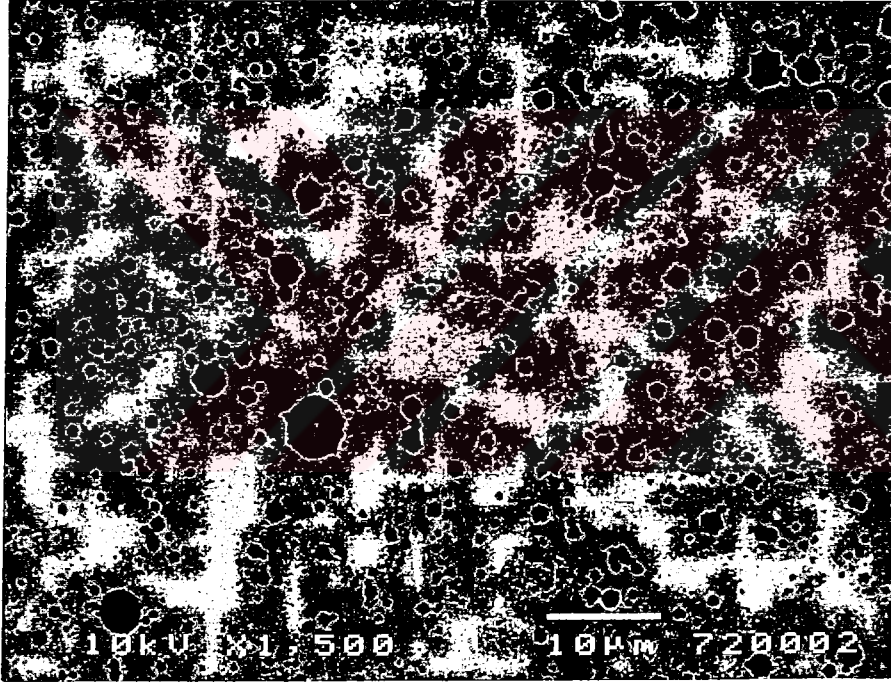
Şekil 4.8 - 100 gr/lit NaOH çözeltisinde 40 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu altında tam olarak çözündürülen numunenin E-t diagramı

Kaplamanın yüzeyden tam olarak söküldüğü numunenin E-t diagramında (Şekil 4.8), yaklaşık 400. saniyeden itibaren numune yüzeyinde hiç kaplama kalmadığını gösterir şekilde potansiyel değerinin nispeten sabit kaldığı görülmektedir. Çözündürülen numunenin kalınlığı $1.73 \mu\text{m}$ ' dir.

4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Yüzey Profilometresi

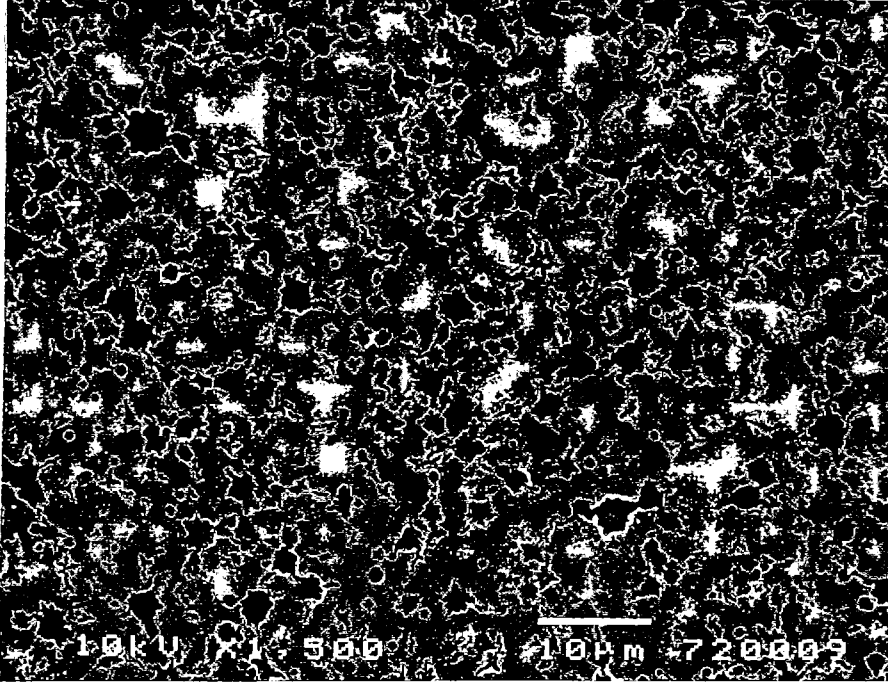
Yüzey İnceleme Sonuçları

Şekil 4.9, Şekil 4.10' da galvanostatik yöntemle sırasıyla 1 ve 2 dakika süre ile çözündürmeye tabi tutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları görülmektedir.



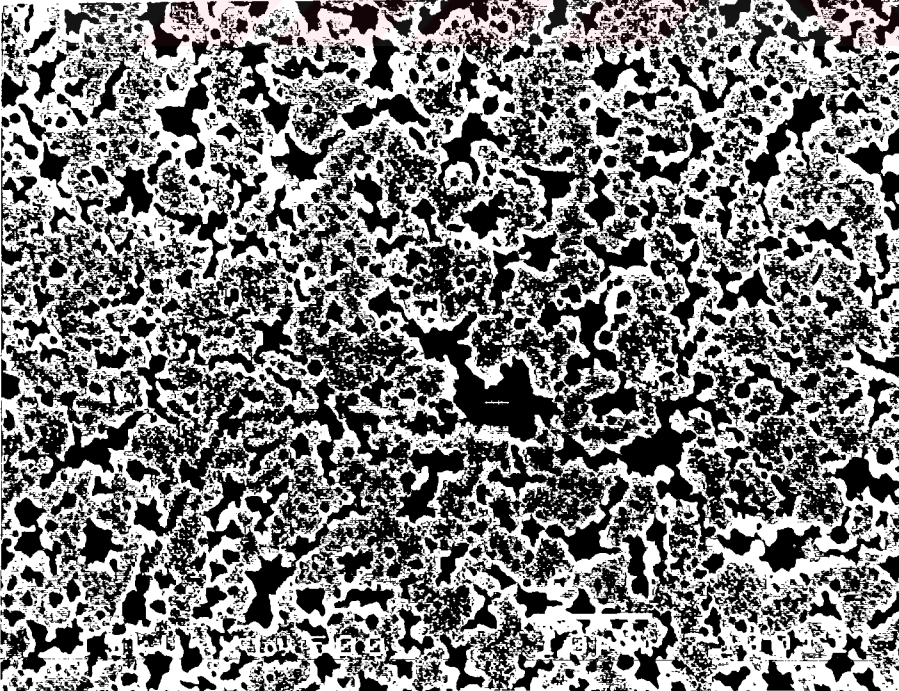
Şekil 4.9 - 1 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da çözünmenin ilk olarak dropletlerden başladığı, gözenek ve oluşan boşluklardan sızan çözelti yardımıyla taban metale doğru geliştiği; bu bölgelerin daha sonra tane sınırlarını andıran hatlar boyunca birbirleri ile birleştiği görülmektedir.



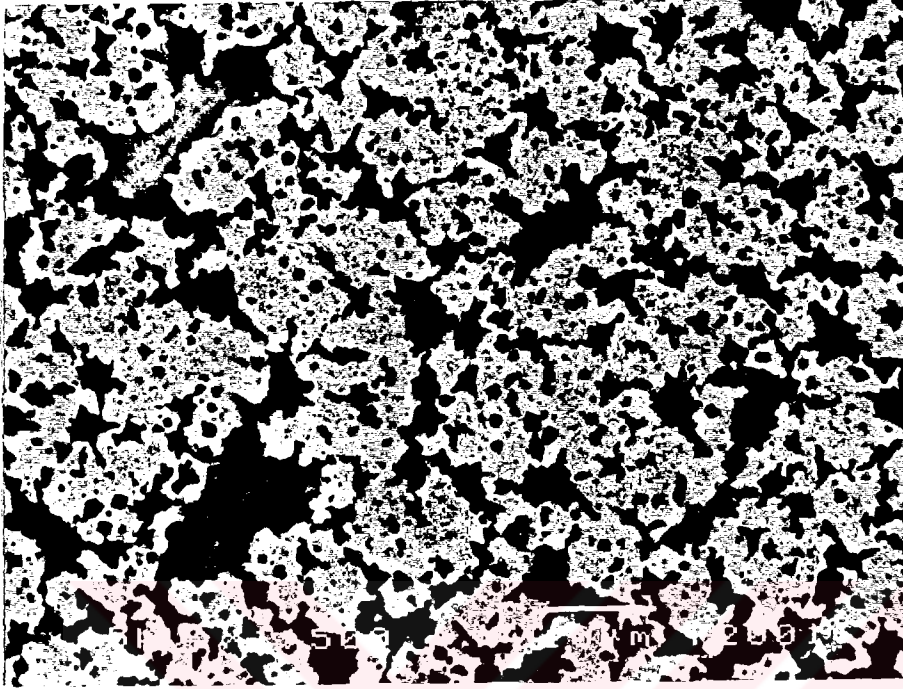
Şekil 4.10 - 2 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı

Şekil 4.11’ de verilen, 3 dakika süre ile çözündürme işlemine tabi tutulan numunede kaplamanın süngerimsi bir hal aldığı, gözeneklerin büyüdüğü ve yeni oyukların oluştuğu gözlenmektedir.

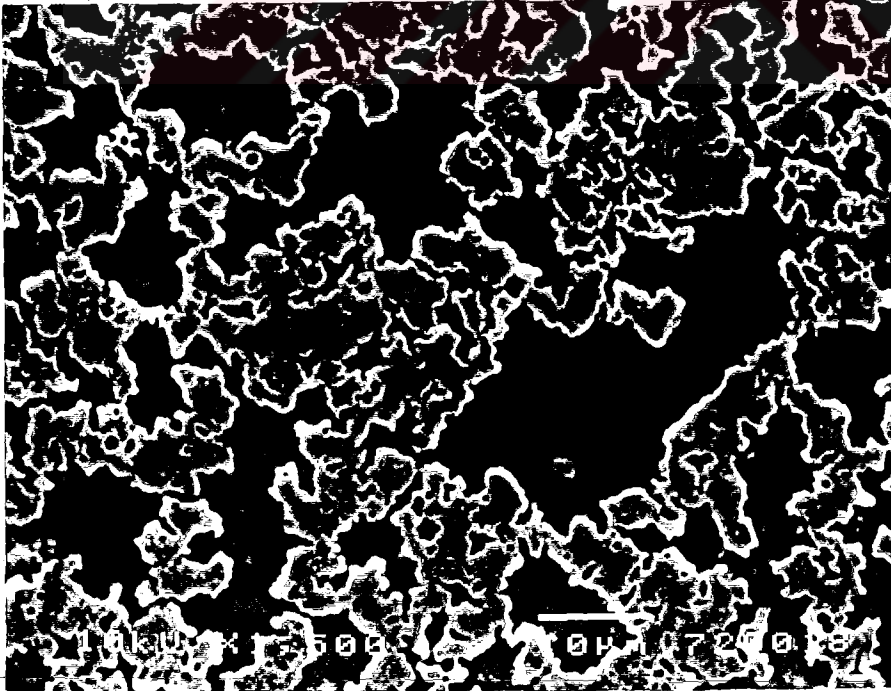


Şekil 4.11 - 3 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı

4. ve 5. dakikalarda da aynı sürecin işleyerek daha fazla oranda taban malzeme yüzeyinin ortama açık hale geldiği görülmüştür (Şekil 4.12, Şekil 4.13).

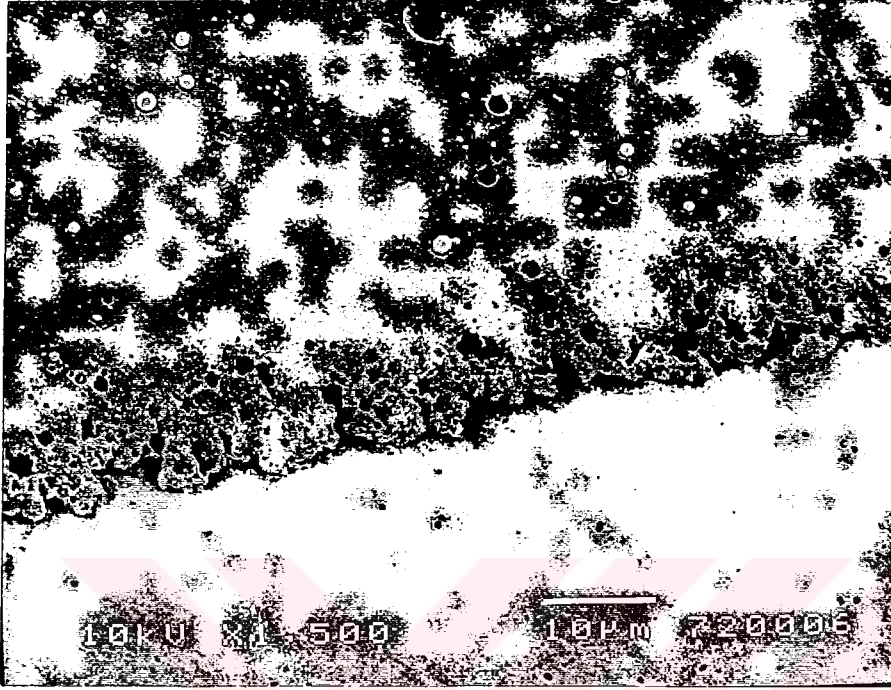


Şekil 4.12 - 4 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı



Şekil 4.13 - 5 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı

Şekil 4.14 ve 4.15’ de sırasıyla tam olarak çözündürülen numunenin çözündürülen ve çözündürülmeyen bölgeleri arasında kalan arayüzeyin düşük ve yüksek büyütmede SEM fotoğrafları gözlenmektedir.



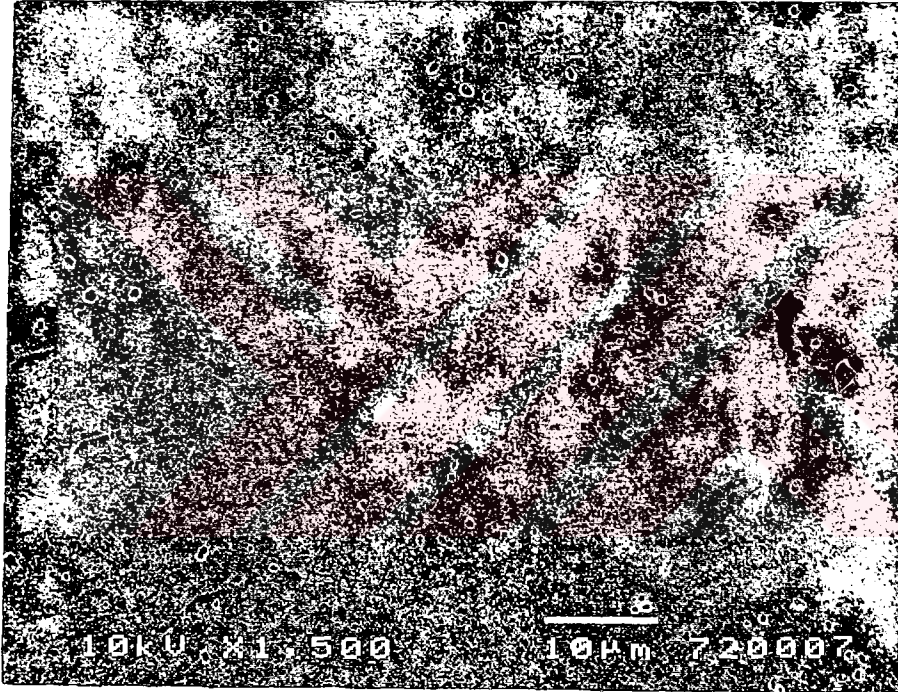
Şekil 4.14 - CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede çözündürülmüş ve çözündürülmemiş bölge arasındaki arayüzeyin görüntüsü (Düşük büyütme)



Şekil 4.15 - CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede çözündürülmüş ve çözündürülmemiş bölge arasındaki arayüzeyin görüntüsü (Yüksek büyütme)

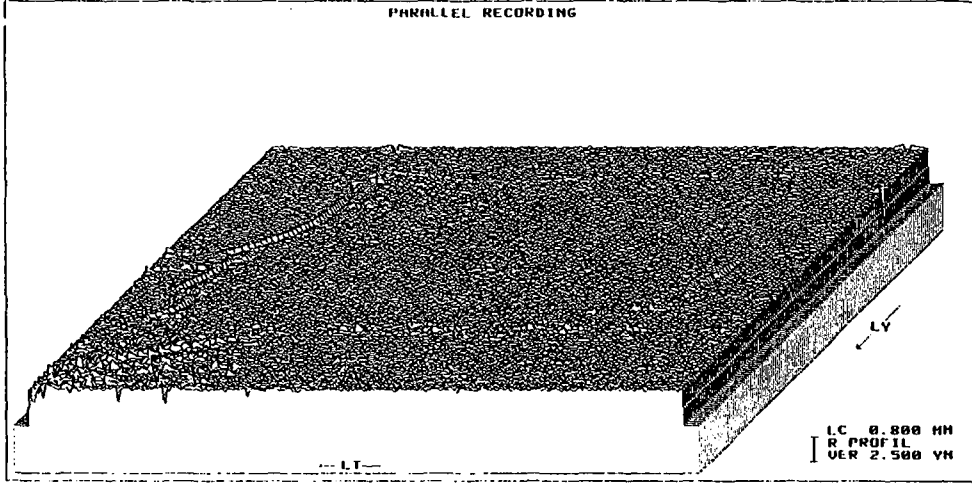
SEM fotoğraflarında, alkali çözeltinin gözenek ve oluşan droplet boşluklarından taban metal ile CrN kaplama arayüzüne ulaştığı görülmektedir. Arayüzeye ulaşan çözelti yardımı ile taban malzeme-CrN kaplama arasındaki ince krom tabakasının çözündüğü ve bu katmanın çözünmesinin CrN kaplamanın delaminasyonuna neden olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.16' da tam olarak çözündürülen CrN kaplı numunenin SEM fotoğrafı yer almaktadır. Bu numunenin taban malzeme yüzeyinde noktasal çözünme bölgeleri olduğu gözlenmiştir .

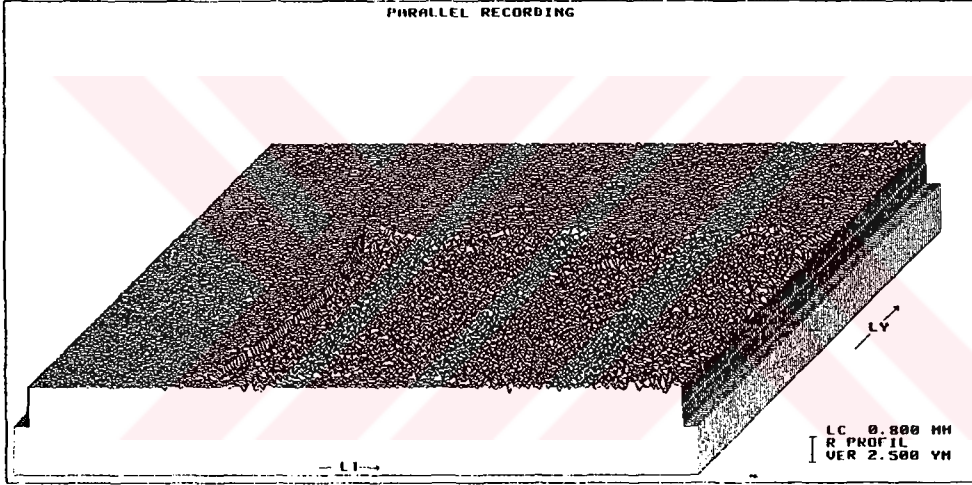


Şekil 4.16 - CrN kaplamanın tam olarak çözündürüldüğü numunede taban malzemenin yüzeyinde oluşan oyuklar

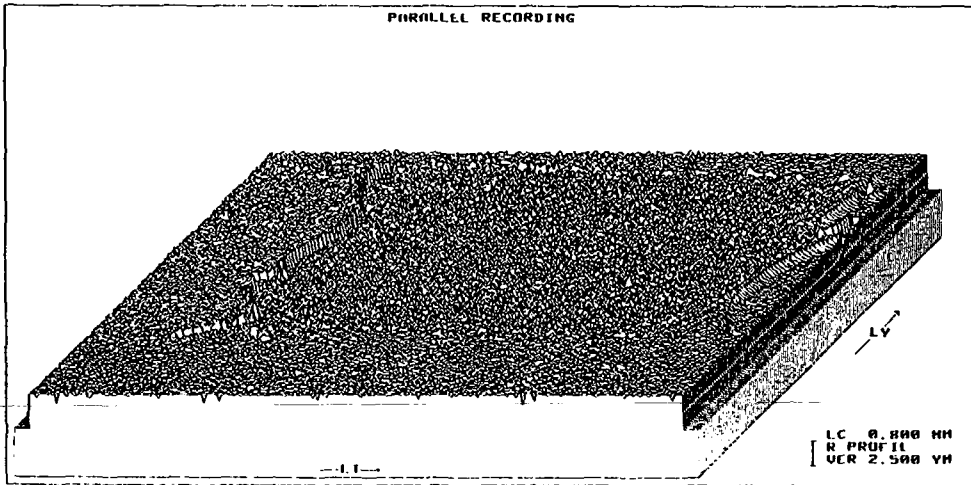
Kaplamanın tümüyle ağısı bir yapı aldığı 3. dakikaya kadar olan üç numunenin SEM incelemeleri sonrasında yüzey durumlarını gözlemek amacıyla yüzey profilometresinde üç boyutlu yüzey profilleri alınmıştır. Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19' ta sırası ile 1 dakika, 2 dakika ve 3 dakika süre ile galvanostatik deneye tabi tutulmuş numunelerin üç boyutlu yüzey profilleri verilmiştir.



Şekil 4.17 - 1 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili



Şekil 4.18 - 2 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili



Şekil 4.19 - 3 dk. süre ile çözündürülen numunenin üç boyutlu yüzey profili

Profillerde artan çözünme süresine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve homojen olmamakla birlikte kaplama kalınlığının gittikçe azaldığı gözlenmektedir.

Kaplama kalınlığının azaldığını doğrulamak üzere çözündürmeye tabi tutulan numunelerin Kalotest cihazında kalınlıkları yeniden ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde, çözünme ilerledikçe kaplama kalınlığının azaldığı ancak bu azalmanın lineer olmadığı saptanmıştır. (Tablo 4.4)

Tablo 4.4 - Çözündürme deneyleri öncesinde ve sonrasında yapılan kalınlık ölçümlerinin sonuçları

NUMUNE	DENEY ÖNCESİ KALINLIK (μm)	DENEY SONRASI KALINLIK (μm)	Δt (μm)
1 dk çözündürülen numune	1.73	1.49	0.24
2 dk çözündürülen numune	1.73	1.21	0.52
3 dk çözündürülen numune	1.70	1.00	0.70
4 dk çözündürülen numune	1.76	0.63	1.13
5 dk çözündürülen numune	1.82	0.60	1.22

4.4 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Kaplama işlemi sırasında, yüksek hız çeliği (HSS) taban malzemenin kaplama sıcaklığına ısıtılması sırasında oluşan çok ince bir krom filminin üzerinde CrN kaplamalar 1.58-2.1 μm kalınlık aralığında, 0.14-0.16 R_a pürüzlülük değerlerinde elde edilmişlerdir.

CrN kaplamanın yapısının, yapılan dekorasyon deneyi ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sonucu :

- 1- Gözenekli;
- 2- Yoğun biçimde droplet ve droplet boşlukları içerdiği saptanmıştır.

PVD teknikleri ile elde edilen kaplamaların gözenekli yapıda olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmiştir [15,17,29,31]. Dropletler, ark PVD teknikleri elde edilen

kaplamalarda görülen tipik bir kaplama hatasıdır. Kaplama işlemi sırasında yüzeye yapışan sıvı metal damlacıkları olan dropletler, kaplama işlemi esnasında veya sonrasında yüzeyden dökülebilmektedirler. HSS numunelerin CrN ile kaplandıktan sonra yüzey pürüzlülük değerlerinin artışı, droplet ve droplet boşluklarının varlığına bağlanabilir.

CrN kaplamaların, demir ve çelik esaslı taban malzeme üzerindeki geleneksel krom kaplamalara benzer olarak [36], anodik çözündürme tekniği ile alkali ortamda çözündürülmesine yönelik olarak gerçekleştirilen galvanostatik deneylerde :

* 100 gr/lt NaOH çözeltisinde HSS taban malzeme yüzeyinden sökülebildiği saptanmıştır.

Numuneler 1, 2, 3, 4, 5 dakika sürelerle, 40 mA/cm² sabit akım yoğunluğu altında taban malzeme yüzeyinden sökülüşlerdir. Galvanostatik deneylerde yinelenebilir sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum, CrN kaplamaların bölgesel olarak farklı gözenek ve droplet yoğunluğuna sahip olmasına bağlı olarak çözünmenin bölgesel karakterde olması ile açıklanabilir. Her numunenin farklı kalınlıkta oluşu ve deney sistemindeki kararsızlıklar katkıda bulunan diğer etkenler olabilir.

Kademeli çözündürme işlemine tabi tutulan numunelerin ve tam çözündürmeye tabi tutulan numunenin, çözünme mekanizmasını belirlemek amacı ile gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu ve yüzey profilometre incelemeleri sonucu gözlenen çözünme mekanizmaları aşağıda belirtilmektedir :

1 - Kromun çözünmesi:

İlk olarak saf kromdan oluşan dropletler çözünmektedir. Krom aşağıdaki reaksiyon uyarınca transpasif olarak çözünerek, CrO₄⁻² halinde çözeltiye geçmektedir :



Çok alkali ortamlarda (pH yaklaşık 14 iken), uygulanan akım yoğunluğunun sınırları dahilinde potansiyelin 0.57-0.9 V aralığına yükseldiği ve kromun kromat iyonları (CrO_4^{2-}) halinde çözeltiye geçtiği literatür bilgileri arasında yer almaktadır [34]. Bu çalışmada uygulanan 40mA/cm^2 akım yoğunluğunda okunan potansiyel değerleri yaklaşık 0.7-0.9 V aralığında değişmektedir.

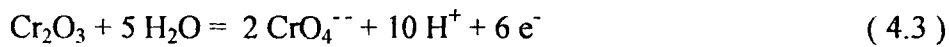
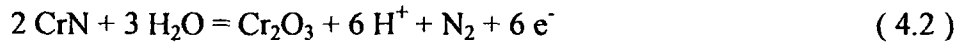
2 - CrN kaplamanın delaminasyonu :

Çözelti, gözenek ve oluşan droplet boşluklarından kaplama-taban malzeme arayüzeyindeki ince krom katmanına ulaşmakta ve bu katmanı yukarıdaki reaksiyon uyarınca çözmektedir. Bu da, CrN kaplamanın delaminasyonuna yol açmaktadır. Deneyler sırasında, deney hücresinin dibinde biriken partiküller CrN filmin delaminasyona uğradığını doğrulamaktadır. Delaminasyona uğrayan CrN kaplama, alkali ortamda anodik olarak polarize olmadığı için çözünmemektedir.

3 - CrN'ün çözünmesi:

Çözündürme deneyine tabi tutulan numunelerin taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde ileri çözündürme sürelerinde dahi (4.-5. dakika) kaplamanın yüzeyden tümüyle sökülmediği, yüzeyde halen kaplamalı bölgelerin bulunduğu gözlenmiştir. Bu gözlem, kromun çözünmesi ve CrN kaplamanın delaminasyonu yanında CrN'ün de çözündüğünü ortaya koymaktadır.

CrN'ün çözünme hızı kroma nazaran daha düşüktür. CrN öncelikle oksitlenmekte ve oksit halden CrO_4^{2-} iyonları halinde çözeltiye geçmektedir :



1, 2 ve 3 dakika süre ile çözündürmeye tabi tutulan numunelerin üç boyutlu yüzey profilleri, çözündürme süresine bağlı olarak CrN kaplama kalınlıklarının homojen

olmayan bir biçimde azaldığını ortaya koymuştur. Bu sonuç CrN filmin çözündüğünü doğrulamaktadır.

Tam çözündürülen numunenin taban malzeme yüzeyinde noktasal çözünme bölgelerinin varlığı saptanmıştır. Krom kaplamaların 100 gr/lt NaOH çözeltisinde anodik çözündürme metodu ile demir ve çelik esaslı taban malzemelerin yüzeyinden sökülmesi endüstriyel boyutlarda kullanılan bir tekniktir. HSS numunelerin yapısında alaşım elementi olarak bulunan kromun, kromca zengin fazlar oluşturduğu ve bu bölgelerden çözünmeye uğradığı düşünülebilir. Ayrıca, yüksek hız çeliği numunelere sertleştirme yapılmamış olması etkide bulunan bir faktör olabilir. Sertleştirilmiş yüksek hız çeliklerinin alkali ortamda ne yönde davranış göstereceği ve genel olarak yüksek hız çeliklerinin alkali ortamlardaki davranışları bu tezin kapsamı dışında kalmaktadır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

SONUÇLAR

1 - CrN kaplamalar, anodik çözündürme tekniği kullanılarak 100 gr/lt NaOH çözeltisinde HSS taban malzeme yüzeyinden sökülebilmektedirler.

2 - CrN kaplamaların bölgesel olarak farklı gözenek ve droplet yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle çözünme bölgesel karakterdedir.

3 - CrN kaplamaların HSS yüzeyinden sökülmesinde etkin olan üç farklı çözünme mekanizması saptanmıştır :

a - Kromun çözünmesi : Saf kromdan oluşan dropletler, denklem 4.12 de verilen reaksiyon uyarınca çözünmekte ve açığa kromat iyonları (CrO_4^{-2}) çıkmaktadır.

b - CrN kaplamanın delaminasyonu : Çözelti, gözenek ve oluşan droplet boşluklarından kaplama-taban malzeme arayüzeyindeki ince krom katmanına ulaşmakta ve bu katmanı denklem 4.1' de verilen reaksiyon uyarınca çözmekte; bu da, CrN kaplamanın delaminasyonuna neden olmaktadır.

c - CrN' ün çözünmesi : CrN, kroma nazaran çok daha düşük bir hızla çözünmektedir. CrN öncelikle oksitlenmekte ve oksit halden CrO_4^{-2} iyonları halinde çözeltiye geçmektedir :

ÖNERİLER

1 - Yapılan çalışmada çözündürme işlemi sonucunda HSS taban malzeme yüzeyinde noktasal çözünme bölgelerinin oluştuğu gözlenmektedir. CrN ve diğer sert seramik kaplama uygulamalarında en sık kullanılan taban malzeme olan HSS' in alkali ortamdaki davranışlarının incelenmesi, CrN kaplamaların bu taban malzeme yüzeyinden hasara yol açmadan sökülebilmeye yönelik tekniğin endüstriyel kullanımına katkıda bulunacaktır.

2 - Kaplama parametrelerinin optimizasyonu ile gözenek ve droplet içermeyen CrN kaplamaların eldesi ve çözünme mekanizmasını belirlemeye yönelik yapılacak çalışmalar, CrN' ün tek başına gerçek çözünme özelliklerini ortaya koymak bakımından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] - **Löffler F.H.W.**, Systematic Approach to Improve the Performance of PVD Coatings for Tool Applications, Surface and Coatings Technology, 68/69 (1994) 729-740
- [2] - **Çakır H.Ü., Alanyalı H., Karagöz Ş.**, TiCN ve TiN Kaplamalar Üzerine Karşılaştırmalı Araştırmalar, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Haziran- 1997, 413-417
- [3] - **Ürgen M., Çakır A.F.**, Kesici Takımlara Uygulanan Sert Seramik Kaplamalar, Makina Magazin, Sayı 11 (1997) 70-74
- [4] - **Candemir L.**, Katodik Ark-PVD Yöntemi İle Üretilmiş TiAlN ve TiN Kaplamaların Korozyon Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Ekim-1995
- [5] - ASM Handbook, Vol 16, March 1995
- [6] - **Karagöz H.**, Kesici Takım Malzemelerinde PVD CVD Tipi Modern Seramik Katmanların Takım Ömrüne Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Aralık-1994
- [7] - **Mack M.**, Surface Technology-Wear Protection, Verlag Moderne Industrie AG&Co., Germany, 1990
- [8] - **Rasten E., Antonsen R.E., Bjorgum A., Krissa J., Tunold R. R.**, The Stability of the Passive Film on Titanium in Alkaline Solutions with Peroxide Ions, Eurocorr' 97, Vol. II, Trondheim, Norway, September 1997, 22-25
- [9] - **Teer D.G.**, Materials Coating Techniques-Introduction, AGARD Lecture Series No. 106-Materials Coating Techniques, Harford House-London, March-1980, 1.1
- [10] - Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, Netherlands, 1994
- [11] - **Bunshah R.F.**, High Rate Physical Vapour Deposition Processes, AGARD Lecture Series No. 106-Materials Coating Techniques, Harford House-London, March-1980, 2.1-2.16

- [12] - PVD Coating Selection : The Right coating for the Right application, Seminar Notes, Research Centre of the Belgian Metal Working Industry, September 29, 1994
- [13] - **Aharonov R.R., Coll B.F., Fontana R.P.**, Properties of Chromium Nitride Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation, Surface and Coatings Technology, 61 (1993) 223-226
- [14] - **Jehn H.A., Baumgärtner M.E.**, Corrosion Studies with Hard Coating-Substrate Systems, Surface and Coatings Technology, 54-55 (1992) 108-114
- [15] - **Eryılmaz O.L.**, PVD,CVD Kaplama Yöntemleri ve Ark-PVD Yöntemi ile Hazırlanmış TiN ve CrN Kaplamaların Korozyon Özellikleri, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü., Temmuz - 1993
- [16] - **Ohring M.**, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, INC.-Harcourt Brace & Company, Publishers, London, 1992
- [17] - **Dirks A.G., Leamy H.J.**, Columnar Microstructure in Vapour-Deposited Thin Films, Thin Solid Films, 47 (1977) 219-233
- [18] - **Cholvy G., Derep J.L., Gantois M.**, Characterization and Wear Resistance of Coatings in the Cr-C-N Ternary System Deposited by Physical Vapour Deposition, Thin Solid Films, 126 (1985) 51-60
- [19] - **Knotek O., Löffler F., Bosserhoff B.**, PVD Coatings for Diecasting Moulds, Surface and Coatings Technology, 62 (1993) 630-634
- [20] - **Ballhause P., Hensel B., Rost A., Schüssler H.**, CrN_x - a Hard Coating for Corrosion and Wear Resistance, Materials Science and Engineering, A163 (1993) 193-196
- [21] - **Knotek O., Bosch W., Atzor M., Münz W.D., Hoffmann D., Goebel J.**, Properties of Chromium Nitrides Deposited by Reactive Sputtering, High Temperatures-High Pressures, 18 81986) 435-442
- [22] - **Terrat J. P., Gaucher A., Hadj-Rabah H., Fillit R.Y.**, Structure and Mechanical Properties of Reactively Sputtered Chromium Nitrides, Surface and Coatings Technology, 45 (1991) 59-65
- [23] - **Aubert A., Gillet R., Gaucher A., Terrat J.P.**, Hard Chrome Coatings Deposited by Physical Vapour Deposition, Thin solid Films, 108 (1983) 165-172
- [24] - **Lai F.D., Wu J.K.**, High Temperature and Corrosion Properties of Cathodic-Arc-Plasma-Deposited CrN Coatings, Surface and Coatings Technology, 64 (1994) 53-57

- [25] - **Komiya S., Tsuruoka K.**, Physical Vapor Deposition of Thick Cr and its Carbide and Nitride Films by Hollow-Cathode Discharge, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 13 (1976) 520-524
- [26] - **Benien H., Maushart J., Meyer M., Suchentrunk R.**, D.C. Magnetron Sputtering of Oxidation-Resistant Chromium and CrN films Monitored bby Optical Emission Spectrometry, *Materials Science and Engineering*, A139 (1991) 126-131
- [27] - **Sato T., Tada M., Huang Y.C., Takei H.**, Physical Vapor Deposition of Chromium and Titanium Nitrides by the Hallow Cathode Discharge, *Thin Solid Films*, 54 (1978) 61-65
- [28] - **Ertürk E., Heuvel H.J., Dederichs H.G.**, CrN and (Ti,Al)N Coatings Deposited by the Steered Arc and Random Arc Techniques, *Surface and Coatings Technology*, 39/40 (1989) 435-444
- [29] - **Eryılmaz O.L., Çakır A.F.**, Nitrür Esaslı İnce Film Kaplanmış Malzemelerin Korozyon Özellikleri, 3. Korozyon Sempozyumu, 1992, 33-43
- [30] - **Mantylä T.A., Helevirta P.J., Lepistö T.T., Siitonen P.T.**, Corrosion Behaviour and Protective Quality of TiN Coatings, *Thin Solid Films*, 126 (1985) 275-281
- [31] - **Eryılmaz O.L., Çakır A.F.**, The Use of the Decoration Technique to Evaluate Defects in Arc PVD TiN and CrN Coated Steel, *Proceedings of 3 rd East Conference*, 18-19 Nov. 1993
- [32] - **Scröder A., Ensinger W., Wolf G.K.**, A Comparison of the Corrosion Behaviour and Hardness of Steel Samples (100Cr6) Coated with Titanium Nitride and Chromium Nitride by Different Institutions Using Different Deposition Techniques, *Materials Science and Engineering*, A140 (1991) 625-630
- [33] - **Knotek O., Löffler F., Scholl H.J.**, Properties of Arc Evaporated CrN and (Cr,Al)N Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 45 (1991) 53-58
- [34] - **Pourbaix M.**, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Cabelcor, Brussels, 1966
- [35] - **Dikeç F., Aydın S.**, Çözümlü Metalurji Termodinamiği Problemleri, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul, 1991
- [36] - **Canning Handbook**, W. Canning Limited, Birmingham, 1978
- [37] - **Gorbachev A.K.**, Thermodynamics of Oxidation-Reduction Equilibria in the TiN-H₂O System, *Protection of Metals*, 19 (1983) 212-214

EKLER

EK 1 CrN-H₂O VE Cr-H₂O SİSTEMLERİNDE BULUNAN MADDELERİN 25 °C SICAKLIKTAKİ GİBBS OLUŞUM SERBEST ENERJİLERİ

Maddenin Adı (Değerlendirilen)	Maddenin Adı (Değerlendirilmeyen)	ΔG°_{298} (cal)
-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------

Katı Maddeler

CrN		- 16857
Cr ₂ O ₃ hydr.[Cr(OH) ₃]		- 260530
Cr		0
	Cr ₂ N	- 27664
	Cr ₂ O ₃	- 250200
	Cr ₂ O ₃ hydr. [Cr(OH) ₃ .nH ₂ O]	- 260530
	CrO	-
	CrO hydr. [Cr(OH) ₂]	- 83810
	CrO ₂ hydr. [Cr(OH) ₄]	- 129000
	CrO ₃	- 120000
	Cr ₃ O ₄	-
	Cr ₅ O ₉	-
	CrO ₄	-
	CrO ₅	-

İyonlar

Cr ⁺²		- 42100
Cr ⁺³		- 51500
CrOH ⁺²		- 103000
Cr(OH) ₂ ⁺		- 151210
CrO ₂ ⁻		- 128090
CrO ₃ ⁻³		- 144220
H ₂ CrO ₄		- 185920
HCrO ₄ ⁻		- 184900
CrO ₄ ⁻²		- 176100
Cr ₂ O ₇ ⁻²		- 315400
	Cr ₃ O ₁₀	-
	Cr ₄ O ₁₃ ⁻²	-
	CrO ⁺⁴	-
	CrO ₂ ⁺²	-

EK 2 Cr-N-H₂O VE Cr-H₂O SİSTEMLERİNDEKİ REAKSİYONLAR VE DENGİ DENKLEMLERİ

1 - $\text{Cr}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_2^-)/(\text{Cr}^{+3}) = -26.99 + 4 \text{ pH}$
2 - $\text{Cr}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOH}^{+2} + \text{H}^+$	$\log (\text{CrOH}^{+2})/(\text{Cr}^{+3}) = -3.81 + \text{pH}$
3 - $\text{CrOH}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	$\log (\text{Cr(OH)}_2^+)/(\text{CrOH}^{+2}) = -6.22 + \text{pH}$
4 - $\text{Cr(OH)}_2^+ = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_2^-)/(\text{Cr(OH)}_2^+) = -16.96 + \text{pH}$
5 - $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3^{-3} + 2\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_3^{-3})/(\text{CrO}_2^-) = -29.76 + \text{pH}$
6 - $\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$	$\log (\text{HCrO}_4^-)/(\text{H}_2\text{CrO}_4) = -0.75 + \text{pH}$
7 - $2\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$\log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})/(\text{H}_2\text{CrO}_4)^2 = 0.18 + 2 \text{ pH}$
8 - $\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{CrO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{H}_2\text{CrO}_4) = -7.20 + 2 \text{ pH}$
9 - $\text{HCrO}_4^- = \text{CrO}_4^{-2} + \text{H}^+$	$\log (\text{HCrO}_4^-)/(\text{HCrO}_4^-) = -6.45 + \text{pH}$
10 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^-$	$\log (\text{HCrO}_4^-)^2/(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}) = -1.68$
11 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_4^{-2})^2/(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}) = -14.59 + 2 \text{ pH}$
12 - $\text{Cr}^{+2} = \text{Cr}^{+3} + \text{e}^-$	$E_0 = -0.407 + \log (\text{Cr}^{+3})/(\text{Cr}^{+2})$
13 - $\text{Cr}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOH}^{+2} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_0 = -0.182 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log (\text{CrOH}^{+2})/(\text{Cr}^{+2})$
14 - $\text{Cr}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_0 = 0.185 - 0.1182 \text{ pH} + \log (\text{Cr(OH)}_2^+)/(\text{Cr}^{+2})$
15 - $\text{Cr}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_0 = 1.88 - 0.2364 \text{ pH} + \log (\text{CrO}_2^-)/(\text{Cr}^{+2})$
16 - $\text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.335 - 0.1182 \text{ pH} + \log (\text{H}_2\text{CrO}_4)/(\text{Cr}^{+3})$
17 - $\text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.350 - 0.1379 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{HCrO}_4^-)/(\text{Cr}^{+3})$
18 - $2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.333 - 0.1379 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})/(\text{Cr}^{+3})^2$
19 - $\text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.477 - 0.1576 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{Cr}^{+3})$
20 - $\text{CrOH}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.275 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{HCrO}_4^-)/(\text{CrOH}^{+2})$
21 - $2\text{CrOH}^{+2} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 12\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.258 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})/(2\text{CrOH}^{+2})^2$
22 - $\text{CrOH}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.402 - 0.1379 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{CrOH}^{+2})$
23 - $\text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.152 - 0.0985 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{HCrO}_4^-)/(\text{Cr(OH)}_2^+)$
24 - $2\text{Cr(OH)}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.135 - 0.0985 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})/(\text{Cr(OH)}_2^+)^2$
25 - $\text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 1.279 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{Cr(OH)}_2^+)$
26 - $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 0.945 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{CrO}_2^-)$
27 - $2\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.201 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})/(\text{CrO}_2^-)^2$
28 - $\text{CrO}_3^{-3} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 0.359 - 0.0394 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})/(\text{CrO}_3^{-3})$
1'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{CrO}_2^-$	$\text{pH} = 6.75$
2'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{CrOH}^{+2}$	$\text{pH} = 3.81$
3'' - $\text{CrOH}^{+2} / \text{Cr(OH)}_2^+$	$\text{pH} = 6.22$
4'' - $\text{Cr(OH)}_2^+ / \text{CrO}_2^-$	$\text{pH} = 8.48$
5'' - $\text{CrO}_2^- / \text{CrO}_3^{-3}$	$\text{pH} = 14.88$
6'' - $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{HCrO}_4^-$	$\text{pH} = 0.75$
7'' - $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$\text{pH} = -0.09 - 0.5 \log C$
8'' - $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{CrO}_4^{-2}$	$\text{pH} = 3.60$
9'' - $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{-2}$	$\text{pH} = 6.45$
10'' - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} / \text{HCrO}_4^-$	$0 = 1.68 + \log C$
11'' - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} / \text{CrO}_4^{-2}$	$\text{pH} = 14.88$
12'' - $\text{Cr}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$	$E_0 = -0.407$
13'' - $\text{Cr}^{+2} / \text{CrOH}^{+2}$	$E_0 = -0.182 - 0.0591 \text{ pH}$
14'' - $\text{Cr}^{+2} / \text{Cr(OH)}_2^+$	$E_0 = 0.185 - 0.1182 \text{ pH}$
15'' - $\text{Cr}^{+2} / \text{CrO}_2^-$	$E_0 = 1.188 - 0.2364 \text{ pH}$
16'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{H}_2\text{CrO}_4$	$E_0 = 1.335 - 0.1182 \text{ pH}$
17'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{HCrO}_4^-$	$E_0 = 1.350 - 0.1379 \text{ pH}$
18'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$E_0 = 1.333 - 0.1379 \text{ pH} - 0.0098 \log C$
19'' - $\text{Cr}^{+3} / \text{CrO}_4^{-2}$	$E_0 = 1.477 - 0.1576 \text{ pH}$
20'' - $\text{CrOH}^{+2} / \text{HCrO}_4^-$	$E_0 = 1.275 - 0.1182 \text{ pH}$
21'' - $\text{CrOH}^{+2} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$E_0 = 1.258 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0098 \log C$
22'' - $\text{CrOH}^{+2} / \text{CrO}_4^{-2}$	$E_0 = 1.402 - 0.1379 \text{ pH}$
23'' - $\text{Cr(OH)}_2^+ / \text{HCrO}_4^-$	$E_0 = 1.152 - 0.0985 \text{ pH}$
24'' - $\text{Cr(OH)}_2^+ / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$E_0 = 1.135 - 0.0985 \text{ pH} - 0.0098 \log C$
25'' - $\text{Cr(OH)}_2^+ / \text{CrO}_4^{-2}$	$E_0 = 1.279 - 0.1182 \text{ pH}$

26'' - $\text{CrO}_2^- / \text{CrO}_4^{-2}$	$E_0 = 0.945 - 0.0788 \text{ pH}$
27'' - $\text{CrO}_2^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$E_0 = 0.801 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0098 \log C$
28'' - $\text{CrO}_3^{-3} - \text{CrO}_4^{-2}$	$E_0 = 0.359 - 0.0394 \text{ pH}$
29 - $2\text{CrN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + \text{N}_2 + 6\text{e}^-$	$E_0 = -0.409 - 0.0591 \text{ pH}$
30 - $2\text{Cr}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\log (\text{Cr}^{+3}) = 4.60 - 3 \text{ pH}$
31 - $2\text{CrOH}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$	$\log (\text{CrOH}^{+2}) = 1.58 - 2\text{pH}$
32 - $2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$\log (\text{Cr}(\text{OH})_2^+) = -5.43 - \text{pH}$
33 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_2^-) = -22.36 + \text{pH}$
34 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_3^{-3} + 6\text{H}^+$	$\log (\text{CrO}_3^{-3}) = -52.15 + 3\text{pH}$
35 - $2\text{Cr}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.136 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log (\text{Cr}^{+2})$
36 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.259 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{HCrO}_4^-)$
37 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.242 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})$
38 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{-2} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 1.386 - 0.0985 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_4^{-2})$
37'' - $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$E_0 = 1.239 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log C$
39 - $\text{CrN} = \text{Cr}^{+2} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.547 + 0.0295 \log (\text{Cr}^{+2})$
40 - $\text{CrN} = \text{Cr}^{+3} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0.501 + 0.0197 \log (\text{Cr}^{+3})$
41 - $\text{CrN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOH}^{+2} + \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0.425 - 0.0197 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrOH}^{+2})$
42 - $\text{CrN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0.302 - 0.0394 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{Cr}(\text{OH})_2^+)$
43 - $\text{CrN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{e}^-$	$E_0 = 0.032 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_2^-)$
44 - $\text{CrN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3^{-3} + 6\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{e}^-$	$E_0 = 0.618 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_3^{-3})$
45 - $\text{CrN} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.417 - 0.059 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{H}_2\text{CrO}_4)$
46 - $\text{CrN} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.425 - 0.0689 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{HCrO}_4^-)$
47 - $\text{CrN} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.488 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{CrO}_4^{-2})$
48 - $2\text{CrN} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 12\text{e}^-$	$E_0 = 0.416 - 0.0689 \text{ pH} + 0.0049 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})$
49 - $2\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.785 - 0.0591 \text{ pH}$
50 - $\text{Cr} = \text{Cr}^{+2} + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.913 + 0.0295 \log (\text{Cr}^{+2})$
51 - $\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0.744 + 0.0197 \log (\text{Cr}^{+3})$
52 - $\text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0.213 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_2^-)$
53 - $\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3^{-3} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = 0.374 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{CrO}_3^{-3})$
54 - $\text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.295 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{H}_2\text{CrO}_4)$
55 - $\text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.303 - 0.0689 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{HCrO}_4^-)$
56 - $\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	$E_0 = 0.294 - 0.0689 \text{ pH} + 0.0049 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})$
57 - $\text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_0 = 0.366 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log (\text{CrO}_4^{-2})$

ÖZGEÇMİŞ

05.05.1972 tarihinde Çanakkale’ de doğdu. 1978-1983 yılları arasında Çanakkale Cumhuriyet İlkokulu’ na, 1983-1990 yılları arasında Çanakkale Anadolu Lisesi’ ne devam etti. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesine girdi. 1995 yılı Haziran ayında Metalurji Mühendisi ünvanı almaya hak kazandı. 1995 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim dalı, Malzeme Programı’ nda yüksek lisans eğitimine başladı.



YÜKSEK LİSANS
MALZEME PROGRAMI
METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
İTÜ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ