

PLAZMA İLE TERMOKİMYASAL YÜZEY İŞLEMLERİ

Ayhan ÇELİK, Akgün ALSARAN, Mehmet KARAKAN

Plazma yüzey işlemleri değişik endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Plazma ile yüzey işlemleriyle malzemenin yüzey ve yüzeye yakın bölgelerinin yapısal özellikleri değiştirilerek aşınma, korozyon direnci ve yorulma mukavemeti artırılır. Bu çalışmada, plazma hali ve plazma ile difüzyonel işlemler hakkında bilgi verilmiştir.

Anahtar sözcükler: Plazma, iyon nitritleme, yüzey işlemleri

Plasma surface treatments are used for a variety of industrial applications. The surface treatments with plasma improve the wear, corrosion resistance and fatigue strength by change properties of surface and near-surface region of material. In this study, the plasma state and plasma diffusion processes are introduced.

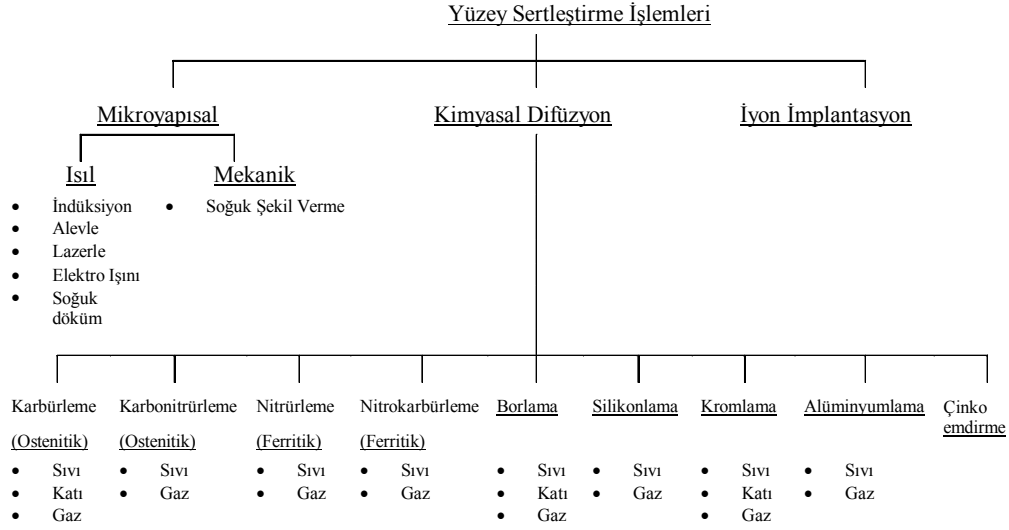
Keywords: Plasma, ion nitriding, surface treatments

* Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Bölümü

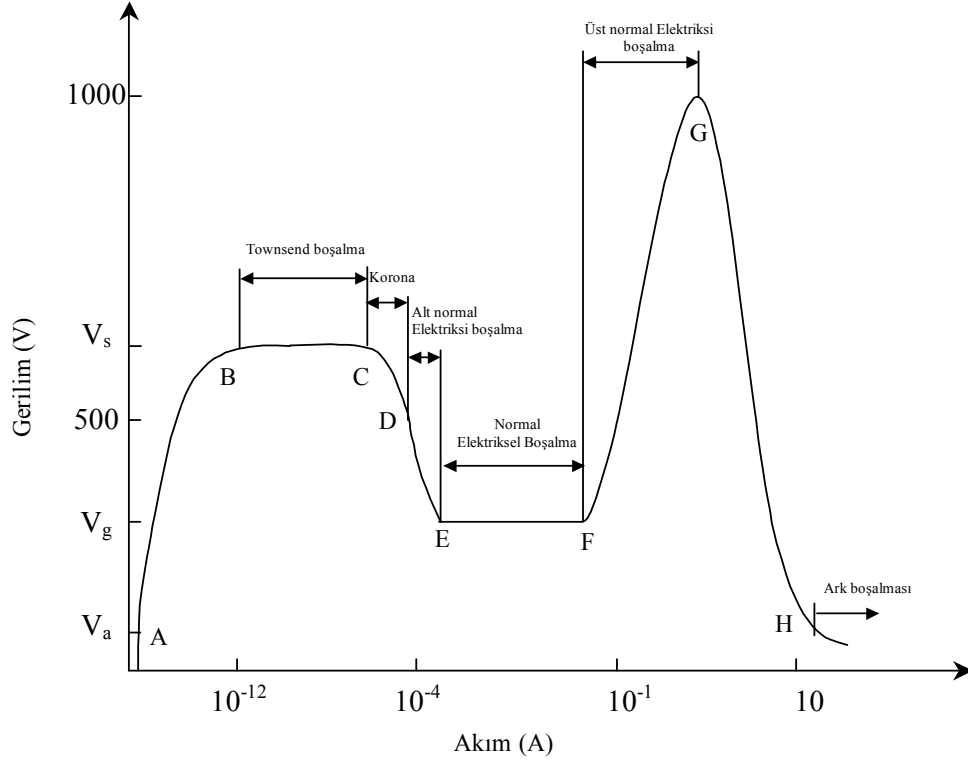
Mühendisliği

GİRİŞ

Yüzey sertliği, aşınma direnci ve yorulma dayanımını artırmak amacıyla kullanılan yüzey işlemleri, mikroyapısal, kimyasal difüzyon ve iyon implantasyon olmak üzere üç grupta incelenebilir. İlk iki işlem çoğunlukla demir esaslı malzemelere uygulanır. Birinci kategoride, malzeme yüzeyinin mikroyapısı değişirken, malzemenin iç kısımlarında herhangi bir değişim olmamaktadır. İkinci kategoride, hem yüzeyin mikroyapısı hem de kompozisyonu değişmektedir. Üçüncü grup, ana malzeme ile alaşım oluşturan iyonik parçaların implantasyonu ile malzemenin üst yüzeyini (0,1 µm üzerinde) değiştiren implantasyon işlemini içerir. Mikroyapısal işlemler, kimyasal yayılım işlemleri gibi ucuz ve özel malzeme gerektirmez. Fakat kimyasal difüzyon işlemi ile sertleştirme derinliği daha iyi kontrol edilerek yüksek sertlik ve malzemede daha az çarpılma elde edilir [1]. Şekil 1’de demir esaslı malzemelerin yüzey sertliğini artırmak için kullanılan yaygın yüzey işlemleri sınıflandırılmıştır.



Şekil 1. Isıl ve Kimyasal Yüzey İşlemlerinin Sınıflandırılması



Şekil 2. Farklı Elektriki Boşalma Tiplerinin Voltaj-Akım Karakteristiği [4].

Genel olarak termokimyasal işlemler katı, sıvı veya gaz ortamında gerçekleştirilir. Son yıllardaki gelişmelerle, bu işlemlerin çoğu için elektriki boşalma (glow discharge) ortamı kullanılmaya başlanılmıştır. Bu yöntem günümüzde yaygın bir şekilde Avrupa, Amerika ve Japonya'da imalatçılar tarafından kabul görmüştür. Bilinen yüzey sertleştirme yöntemlerine göre, plazma ile yüzey sertleştirme işlemleri önemli avantajlara sahiptir [2]. Bunlar; güvenilirlik, çevresel temizlik, ekonomiklik, kısa işlem süresi, kolay maskeleme, mükemmel aşınma direnci, minimum distorsiyon, mikroyapının kontrol edilebilirliğidir.

ELEKTRİKİ BOŞALMA (GLOW DISCHARGE)

Maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere 4 hali vardır. Bu haller arasındaki asıl fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin konumunun değiştirilmesi, verilecek enerji ile ilgilidir. Örneğin katı haldeki bir maddeye, enerji vererek sıvı, sıvı hale enerji vererek gaz, ve gaz durumundaki maddeye de belirli bir enerji vererek plazma haline geçirmek mümkündür. Bu işlemin terside yapılarak yani verilen bu enerjileri geri alarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçirmek mümkündür.

Plazma, içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekül içeren bir karışımdır. Pratikte plazma, ısı enerjisi verilerek, ışıyla veya elektriksel boşalma ile elde edilir. Plazma elde etme yöntemlerinin en önemlisi ve en yaygın olarak kullanılanı elektriki boşalmadır. Elektriki boşalma mekanizması, bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanırsa belirli şartlar gerçekleştiği takdirde, tatbik edilen gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve bu iki iletken plaka arasında bir elektrik akımı akışı olarak gerçekleşir. Akan akımın büyüklüğüne göre ortaya çıkan elektrik boşalma sistemleri sınıflandırılabilir [3]. Şekil 2’de gaz boşalma bölgeleri ve elektrik arki boşalma bölgeleri ve tiplerinin voltaj-akım karakteristiği gösterilmiştir [4].

PLAZMA İLE TERMOKİMYASAL YÜZEY İŞLEMLERİ

Yüzey işlemlerinde plazma ortamının kullanılması yaygınlaşarak devam etmektedir. Bu yöntemin temelleri yaklaşık 70 yıl önce Bernhard Berghaus [5,6] tarafından atılmış ve günümüzde endüstri için vazgeçilmez bir unsur olmuştur. Plazma destekli yayınım işlemlerinde amaç, karbon veya azot gibi ara yer atomlarını parça yüzeyine göndermektir. Bu atomlar malzeme içerisinde bulunan alaşım elementleriyle birleşerek aşınma ve korozyona dayanıklı bir yapı oluşturur. Bu yöntemler temelde alaşımli çeliklere uygulanmaktadır. Tablo 1’de uygulanan plazma destekli termokimyasal işlemler için işlem sıcaklığı ve basıncına göre, elde edilen yüzey sertliği ve yayınım tabakası kalınlığı verilmiştir.

Tablo 1. Plazma Destekli Yüzey İşlemlerine Bakış

Uygulanan İşlem	Temel Mantığı	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Basıncı (mbar)	Elde Edilen Sonuç	
				Yüzey Sertliği (HV)	Difüzyon Tabakası Kalınlığı (µm)
Plazma ile karbürleme	Karbonun çözünümü ve takip eden su verme	800-1000	1-20	700-800	50-2000
Plazma ile nitrürleme	Arayer N’un çözünümü	350-590	1-10	500-1200	50-1500
Plazma ile nitrokarbürleme	Arayer C ve N çözünümü	450-580	1-10	800-1100	5-10
Plazma ile borlama	Arayer Bor çözünümü	700-1000	1-10	1800-2000	5-400

Plazma ile Karbürleme

Karbürleme işlemi, düşük karbonlu çeliklerin 850-925°C sıcaklar arasında yüzeylerine karbon emdirilmesi esasına dayanır. Plazma ile karbürleme işlemi konusunda, ilk çalışma 1934 yılında Egan [7] tarafından yapılmış ve patenti almıştır. 1960 yılında Vanin [8] plazma ile karbürleme sistemini kurmuştur. Ancak bu sistemin bilinen karbürleme işlemine göre avantajının olmadığı görülmüştür. Son yıllarda kurulan plazma ile karbürleme sistemleri ile bilinen tekniklere göre, bu yöntemin bir çok avantajı ortaya çıkarılmıştır [9, 10, 11]. Günümüzde endüstriyel amaçla kurulmuş birçok plazma ile karbürleme sistemi mevcuttur.

Plazma ile karbürleme işlemi, plazma ile nitrürleme işlemi ile hemen hemen aynıdır. Sadece kullanılan gaz ve gerilim değeri farklıdır. Bu işlemde doğru akım kullanılmaktadır. Gaz basıncı 1-20 torr olup, anot ve katot arasına genellikle 1000 voltluk bir gerilim uygulanarak plazma oluşturulur. Karbürleme gazı ise genellikle hidrokarbondur. Karbürleme işlemi ostenitik termokimyasal işlem olarak sınıflandırılabilir. Çünkü işlem tamamen ostenitik şartlarda meydana gelmektedir. Bu işlem 850-1050°C arasındaki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu işlem sonrası malzemenin ısı çarpılması hemen hemen yoktur, çünkü soğuma vakum ortamında olmaktadır. Parçaların geometrisi homojen tabaka elde edilmesi için önemli değildir, her geometriye sahip malzemede homojen kalınlık elde edilebilir. Hatta işlem parametresinin iyi seçilmesi ile 0,5 mm çapındaki bir delik bile karbürlenebilir [12]. Plazma ile karbürleme, işlem süresinin

kısa olması, az distorsiyon ve yapının kontrol edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuştur.

Plazma ile Nitrüleme

Nitrüleme demir esaslı malzemelerde ferrit fazında azotun yayınması ile oluşan bir termokimyasal işlemdir. Sertleştirme işlemi 500-590°C sıcaklıklar arasında yapılır. İlk olarak 1920 yılında kullanılmaya başlanmış ve bu tarihten itibaren endüstride geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Temel olarak tuz banyosu, gaz ve toz nitrüleme olmak üzere üç nitrüleme yöntemi vardır. Yüzey sertliği ve sertleşme derinliği işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır [2].

Son yıllarda plazma ile nitrüleme yöntemi, bilinen nitrüleme yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olması nedeniyle endüstrinin ilgisini çekmektedir. Plazma ile nitrürasyon yöntemi elektrikli boşalma (glow discharge) şartlarında oluşur. İlk olarak 1930 yılında İsviçreli mühendis Bernard Berghaus tarafından patenti alınmıştır [5,6]. Bu yöntemde, malzeme yüzeyine iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılır. İşlem teorik olarak elektrikli olarak iletken malzeme yüzeyine N arayer atomunun yayınma işlemidir [2]. Plazma ile nitrürasyon işlemi N₂, H₂, Ar ve NH₃ gaz ortamında, 350-590°C arasında gerçekleştirilebilir. Yüzeyi sertleştirilecek malzemenin Cr, Al, V, Mo ve Ti gibi alaşım elemanlarını içermesi yüzey sertliğini daha da artıracaktır. Plazma ile nitrürasyon işlemi sonrası en dışta beyaz tabaka ve onun altında da difüzyon tabakası olarak adlandırılan yapılar oluşur (Şekil 3).

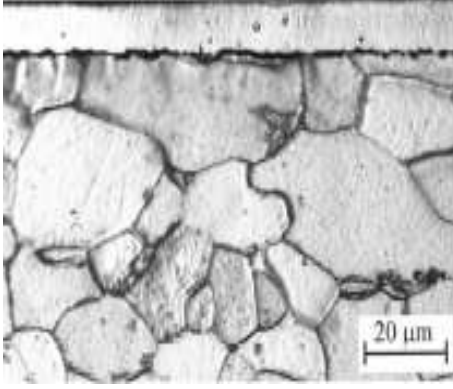


Şekil 3. Nitrürlenmiş Malzeme (AISI 5140) Nitrürlü Tabakanın SEM Görünüşü, $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ saat}$ [13]

Günümüzde askeri amaçlı olarak kullanılan plazma ile nitrüleme işlemi, özellikle motor pistonlarında, krank millerinde, valflerde, kam milinde, dişlilerde, matkap, zımba gibi kesici takımlarda, derin çekilebilen malzemelerde, dönme ve eğilmeye maruz kalan tüm makina parçalarında kullanılmaktadır. Bu işlemin ekonomik ve kolay uygulanabilmesi endüstride kullanım alanını artırmıştır.

Plazma ile Nitrokarbürleme

Temelde nitrokarbürleme, katı, sıvı ve gaz ya da elektrikli boşalma şartlarında gerçekleştirilir. Günümüzde bu işlem hem sıvı hem de gaz atmosferinde çok sık olarak yapılmaktadır. Burada amaç istenen şartlara uygun tek fazlı ϵ -nitür tabakasının oluşturulmasıdır (Şekil 4). Ancak bu işlem yapılırken istenen şartların oluşmasında birçok zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu büyük çoğunlukla, işlem esnasında yüzeyden saçılan karbonun etkisi ile ilgilidir. Çünkü saçılan karbon, nitrüleme için seçilen gaz karışımına katılabilir. Çok fazla miktarda karbon bu gaz karışımına katıldığı takdirde beyaz tabaka (ϵ)'nin içerisinde (Fe₃C) sementiti oluşturabilir. Bu durum ise bu tabakanın işlevini tam olarak görmesini engelleyebilir [12].



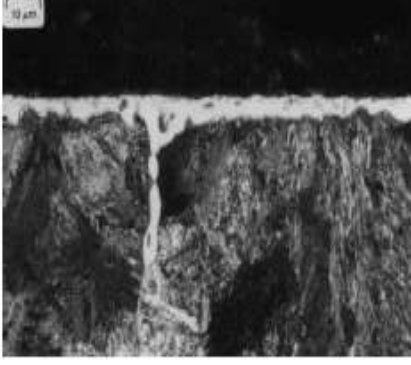
Şekil 4. Nitrokarbürleşmiş Malzemede (Saf demir) Nitrokarbürü Tabakasının Optik Mikroskop Görünüşü, $T = 560\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat [14]

Plazma nitrokarbürleme işlemi $450\text{-}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında, demir esaslı malzemelerin yüzeyine azot ve karbonun yayınmasını içeren termokimyasal işlemdir. Yüzeyde γ -demir nitrür ile beraber ϵ -nitrür tabakası, onun altında da difüzyon tabakası oluşur. Plazma ile nitrürleme işleminin tersine bu işlemde kullanılan gazlar azot-hidrojen-metan veya azot-hidrojen-karbondioksit'tir [15,16]. İlk yapılan plazma ile nitrokarbürleme işleminde, işlem gazı olarak CH_4 kullanılmıştır. Fakat çok küçük miktarda CH_4 kullanımında bile kırılğan sementit ve ϵ nitrürün oluştuğu görülmüş ve daha sonraki araştırmalarda ortama CO_2 gazı verilerek bu sorun giderilmiştir. Bu işlemin amacı, düşük karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyinde ϵ -nitrür tabakası oluşturularak korozyon ve aşınma dayanımını artırmaktır [17]. Bu işlem çoğunlukla sade karbonlu çelikler ve düşük alaşımlı çelikler gibi piyasada daha ucuz olan malzemelerin yüzeyini iyileştirmekte kullanılır. İşlem değişkenleri ile ilişkili olarak yorulma ve akma mukavemeti ve belirli hallerde korozyon direnci artırılır. Aşınma ve korozyon direncindeki artış, yüzeyde oluşan tek fazlı beyaz tabaka (ϵ -nitrür) sayesinde gerçekleşir.

Plazma şartlarında gerçekleştirilen nitrokarbürleme, işlemin çevreyle dost olması, uygun işlem değişkenleri ile tek fazlı ϵ nitrür fazının elde etmenin kolay olması ve gaz ve enerji tüketiminin az olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Plazma ile Borlama

Son yüzyılın başlarından itibaren çalışılmaya başlanan borlama ile çok sert, düşük sürtünme katsayısına sahip, yüksek sıcaklık mukavemeti fazla olan ve korozyon dirençli malzeme yüzeyleri elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bir termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemi olan borlamada, bor atomları metal yüzeyine termokimyasal olarak yayınarak sert bor tabakası oluştururlar. Borlama işlemi esnasında FeB ve Fe_2B tabakaları yüzeyde oluşur (Şekil 5) ve bu tabakaların sertliği $1800\text{-}2000$ HV değerine çıkartılabilir. Elde edilen bu sert tabaka aşınmaya karşı dayanımı artırmaktadır. Bu yöntem, yaklaşık $700\text{-}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, değişik ortamlarda (katı, sıvı, gaz veya plazma) alaşımsız ve alaşımlı çeliklere, dökme demirlere, demir dışı metal ve alaşımlarına (Ni, Co, Mo, Ti), bu alaşımların toz metalürjisi yöntemiyle üretilen tozlarına, bazı süper alaşımlar ile sermetler gibi birçok malzeme grubuna uygulanabilir. Borlama işlemleri arasında sadece paket borlama B.C-KBF₃-SiC tozları kullanılarak ticari amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1, 18].



Şekil 5. Borlanan Malzemede (AISI 4140) Borlu Tabakanın Optik Mikroskop Görünüşü, $T = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ saat}$ [19]

Plazma ile borlama işlemi ile ilgili olarak yaklaşık 20 yılı aşkın süredir çalışılmasına rağmen, henüz tam olarak anlayamamıştır. Ar, H₂ gazları ile birlikte bor kaynağı olarak BCl₃, B₂H₆, BF₃ veya B(OCH₃)₃ (trimetilborat) kullanarak, 800-1000 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10⁻² Pa gibi bir düşük bir basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılan borlamadır. Mikroyapı ve demirbor tabakalarının büyümesi işlem sıcaklığı, gaz karışım oranları, malzeme kompozisyonları, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğuyla kontrol edilebilmektedir [18,19]. Bu yöntem Almanya’ da otomotiv sektöründe kullanılmaya başlanmasıyla üstün özellikleri nedeniyle endüstrinin dikkatini çekmiş ve artan ilgiyle araştırmalar yoğunlaşmıştır [20].

SONUÇ

Günümüzde uygulanmaya başlanılan plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri incelendiğinde, aşağıdaki avantajları olduğu görülebilir;

- Plazma ile yapılan yüzey işlemleri tamamen çevre ile dosttur,
- İlk yatırım maliyetinin yüksek olmasına karşın, işlem maliyeti çok düşüktür,
- İşlem süresi kısadır,
- Yüzey işlemi uygulanan malzemenin aşınma ve korozyon direnci çok yüksektir,
- İş parçasında çarpılma düşüktür,
- İşlem sonrası oluşan içyapının kontrolü mümkündür,
- Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleye kolaylığı vardır,
- Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmektedir,

KAYNAKÇA

1. **Bhushan, B., Gupta, K. B.**, Handbook of Tribology, McGraw-Hill, U.S.A, (1991).
2. **Strafford, K. N., Smart, R., C, Sare, I, Subramain, C.**, Surface Engineering, Technomic Publishing Company, U.S.A., (1995).
3. **Karadeniz, S.**, Plazma Tekniği, TMMOB, MMO, Yayın no:137, Ankara, (1990).
4. **Edenhofer, B.**, Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. Heat Treat. Of Metals, V2, (1974), p59.
5. **Berghaus, B.**, German Patent DRP 668, 669 (1932).
6. **Berghaus, B.**, German Patent DRP 851, 540 (1939).
7. **Egan, J. J.**, United States Patent 1, 407 April 1934.
8. **Vanin, V. S.**, Russian Metallurgy and Fuels, V3, (1960), p50.
9. **Edenhofer, B.**, Hartereı Technische Mitteilungen, V29, 3, (1973), p165.
10. **Collignon, P., Michel, H., and Gantois, M.**, Traitement Thermique, V2, (1978), p43.
11. **Grube, W.L.**, Vac Sci Technol , V16, 2, (1979), p335.
12. **Staines, A. M.**, Thermochemical Treatments in a Glow Discharge Enviroment. Surface Eng., (1985), p739.
13. **Alsaran, A., Çelik, A.**, Structural Characterization of Ion-nitrided AISI 5140 Low Alloy Steel, Materials Characterization, V47, 3-4, (2001), p207.
14. **Malinova, T., Malinov, S., Pantev, N.**, Simulation of Microhardness Profiles for Nitrocarburized Surface Layer by Artificial neural Network, Surf. Coat. Tech., V135, (2001), p258.
15. **Hadfield, J.**, MSc Thesis, University of Birmingham, (1986).

16. **Rie, K.T., and Lampe, T.,** Proc. Conf. Heat Treatment' 84 May, (1984).
17. **Edenhofer, B.,** Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. Heat Treat. Of Metals, V2, (1974), p23.
18. **Rie, K. T.,** Recent Advances Plasma Diffusion Process, Surf. Coat. Tech., V112, (1999), p56.
19. **Küper, A., Qiao, X., Stock, H.R., Mayr, P.,** A Novel Approach to Gas Boronizing, Surface and Coating Technology, V130, (2000), p87.
20. **Cabeo, E.R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K.-T., Hoppe, S.,** Plasma-assisted Boriding of Industrial Components in a Pulsed D.C. Glow Discharge, Surface and Coating Technology, V116-119, (1999), p229.