

TiN Kaplı AISI D2 Çeliğinin Korozyon Davranışı

Özkan ÇEĞİL¹, Şaduman ŞEN²

¹Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümü, Sakarya

²Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya

e-posta: ozkancegil@yahoo.com, sdmnsen@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Bu çalışmada, nitrülenmiş AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyinde kutu difüzyon tekniği ile oluşturulan titanyum nitrür (TiN) kaplama tabakasının korozyon davranışı incelenmiştir. Çelik numuneler öncelikli olarak 575°C'de 8 saat süre ile azot ve amonyak içeren gaz ortamda nitrülenmiştir. Nitrülenmiş numunelerin yüzeyinde 1000°C'de 2 saat süreyle, ferro-titanyum, amonyum klorür ve alüminadan oluşan toz karışımı içerisinde kutu difüzyon kaplama yöntemi ile TiN tabakası oluşturulmuştur. AISI D2 yüzeyinde oluşturulan TiN kaplamanın kalınlığı $6,71 \pm 0,9 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. TiN kaplamanın sertlik değeri $1450 \pm 30 \text{HV}_{0,005}$ olarak ölçülmüş olup bu değer nitrülenmiş yüzeyin sertliğinden ($920 \pm 20 \text{HV}_{0,005}$) ve altlık malzemenin sertlik değerinden ($550 \pm 14 \text{HV}_{0,005}$) daha yüksektir. Çalışmada çelik yüzeyinde oluşturulan TiN tabakasının mikroyapı incelemeleri, faz analizi ve korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Korozyonu engellemede kaplama tabakasının verimliliği potansiyodinamik çalışmalarla test edilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelere 0.5M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde korozyon testi uygulanmıştır. Sonuç olarak AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulan nitrür ve TiN tabakasının yüzey sertliğini ve korozyona karşı direncini arttırdığı tespit edilmiştir. En yüksek korozyon direnci TiN kaplama tabakasında görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Kaplama; TiN;
Korozyon; Kutu
difüzyon

Corrosion Behavior of TiN Coated AISI D2 Steel

Abstract

In this study, the corrosion behaviors of nitride and titanium nitride (TiN) layers deposited on AISI D2 steel samples are reported. Steel was at first nitrided in a nitrogen and ammonia atmosphere at 575 °C for 8 h and then titanium nitride coating treatment was performed in the powder mixture consisting of ferro-titanium, ammonium chloride and alumina at 1000°C for 2h by pack diffusion coating. TiN coating layer thickness realized on the AISI D2 steel is $6,71 \pm 0,9 \mu\text{m}$. The hardness of TiN layers is $1450 \pm 30 \text{HV}_{0,005}$ which is much higher than that of the hardness of nitrided layers ($920 \pm 20 \text{HV}_{0,005}$) and substrates ($550 \pm 14 \text{HV}_{0,005}$). Micro-structural investigation, phase analysis and corrosion tests were realized on the titanium nitride coated steel. The corrosion properties of uncoated and coated samples were characterized by potentiostatic polarization test. Nitrided and TiN coated steel specimens exhibited higher corrosion resistance than uncoated steel in 0.5M H₂SO₄ solution. Conclusively, the application of nitride and TiN films on AISI D2 steel increased surface hardness and corrosion resistance. TiN coating exhibits the highest corrosion resistance.

Key words

Coating; TiN;
Corrosion; Pack
diffusion

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Metal işleme takımlarının üretildiği endüstri kurumlarında sert kaplamaların kullanımı rutin bir işlem adımı olmuştur. Birçok sert kaplama uygulaması piyasada mevcuttur. Titanyum nitrür (TiN), sert kaplama sektöründe ilk üretilen kaplamalardandır. TiN kaplamaların kullanımı, takımların korunması amacıyla yaygın olarak devam etmektedir (Ding et al. 2010).

Titanyum nitrür (TiN) ve titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) geçiş metal nitrürleri, teknolojik kullanımlarda geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu metal nitrürlerin bağlanma yapıları genellikle kovalentdir. Metal malzemelerin yüzeyinde oluşturulan TiN ve TiAlN kaplamaların yüksek sertliği, mükemmel aşınma dirençleri ve kimyasal inertlikleri bu bağ yapısından kaynaklanmaktadır (Ma, 2005). Titanyum nitrür kaplamalar, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma

ve korozyon dirençlerinden dolayı metal işleme takımlarının ve makine parçalarının ömürlerini uzatmak amacıyla kullanılmaktadır (Yoon et al. 2002).

Metallerin korozyonu, atmosfer, deniz suyu veya genellikle asidik olan çözelti ortamlarında meydana gelen kimyasal oksidasyondur (Carter and Paul 2007). Nitrür kaplamalar gibi sert malzeme kaplamaları, özellikle Ti, Cr, Al esaslı olanlar, korozyon ve aşınma direnci elde edilmesinde kullanımı artan uygulamalardır (Souto and Alanyalı 2000). Titanyum nitrür birçok ortamda çok iyi korozyon özellikleri göstermektedir. Ancak TiN gibi sert metal kaplamalar gözenekli olabildiklerinden her zaman korozyona dirençli değildir. TiN kaplama üzerinde birkaç küçük delik bulunmasıyla birlikte homojen ve kompakt bir yapıya sahiptir. TiN kaplamaya Al ilave edilmesiyle daha fazla tane sınırı oluşması sonucunda korozyon direnci özellikle de tuz solüsyonlara karşı olan korozyon direnci arttırılmış olur (Souto and Alanyalı 2000, Braica et al. 2005).

Bu çalışmada, nitrürlenmiş ve kutu difüzyon kaplama yöntemiyle yüzeyinde Titanyum nitrür (TiN) oluşturulan AISI D2 soğuk iş takım çeliğinin 0.5M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Numune Hazırlama

Bu çalışmada altlık malzeme olarak AISI D2 soğuk iş takım çeliği kullanılmıştır. Çeliğe ait kimyasal bileşim değerleri Tablo 1'de verilmektedir. Yüzeylerinde kaplama oluşturulacak çelik numuneler 20mm çap ve 5mm kalınlıkta kesilerek yüzeyleri mekanik olarak parlatılmıştır. Parlatma işleminde 60-1200 gridlik zımparalar kullanılmıştır. Yüzeyler zımparalama işleminin ardından 1µm'lik alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra aseton ile temizlenerek kurutulmuştur.

Tablo 1. AISI D2 çeliğinin kimyasal bileşimi

Çeliğin Cinsi	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)							
	Fe	C	Cr	V	Mo	P	Mn	Si
AISI D2	85.08	1.54	11.3	0.74	0.74	0.023	0.29	0.28

Kutu difüzyon kaplama işlemi öncesinde metalografik olarak hazırlanan çeliklerin nitrürlenme işlemleri gaz ortamında 575°C'de 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Böylece yüzeyde TiN kaplama tabakasının oluşturulabilmesi için bir nitrür tabakası elde edilmiştir. Çelik yüzeyinde TiN tabakasının oluşturulması amacıyla kaplama ortamında ferro titanyum, amonyum klorür, alümina ve naftalin bulunmaktadır. Kaplama işlemlerinde Ti kaynağı olarak kullanılan ferro titanyumun bileşimi Tablo 2'de verilmektedir. Ferro titanyum kırma ve öğütme işlemlerinden sonra kaplama ortamına katılmıştır. Ayrıca kaplama ortamında aktivatör olarak NH₄Cl, inert dolgu malzemesi olarak Al₂O₃ ve oksijen giderici olarak naftalin yer almaktadır. Nitrürlenmiş AISI D2 çelik numuneler kutu difüzyon yöntemiyle yüzeylerinde TiN tabakasının oluşturulması amacıyla 1000°C'de 2 saat süreyle adı geçen elementlerin toz halde bulunduğu kutu içerisinde tutulmuşlardır.

Tablo 2. Titanyum kaynağı olarak kullanılan ferro titanyumun kimyasal analizi

Malzeme	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
	Ti	C	Al	Si	S	P	Fe
Fe-Ti	71.72	0.14	1.67	0.18	0.032	0.012	26.24

Çelik yüzeyinde oluşturulan kaplamaların optik mikroyapı incelemeleri NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tabaka kalınlığı ölçümlerinde ise aynı cihaz üzerine monte edilmiş mikrometre kullanılmıştır. TiN ve TiAlN kaplamaların içerdikleri fazların tespit edilebilmesi amacıyla RIGAKU D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Kaplama tabakalarının sertliklerin ölçümleri FUTURE TECH FM 700 marka mikrosertlik cihazı ile Vickers sertlik ucu kullanılarak 5 gr yük altında gerçekleştirilmiştir.

2.2. Korozyon Deneyleleri

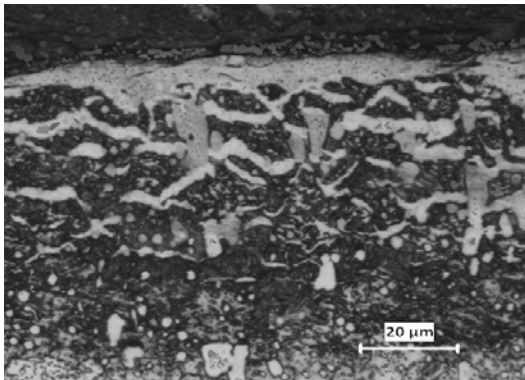
Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve TiN kaplama yapılmış AISI D2 çelik yüzeylerin korozyon davranışları 0.5M H₂SO₄ içeren sulu çözelti içerisinde potansiyodinamik çalışmalarla test edilmiştir. Korozyon deneyleri PCI4/750/ZRA Gamry potansiyostat-galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üç elektrot tekniği ile yapılan

deneylerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da grafit kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan numunelerin 2,269 cm²'lik alanı korozyona maruz bırakılmış, diğer kısımları ise izole edilmiştir. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve polarizasyon direnci değerleri belirlenerek korozyon davranışları incelenmiştir. Akım potansiyel eğrilerini elde etmek için -1;+1V aralığında 5mV/sn tarama hızında çalışılmıştır.

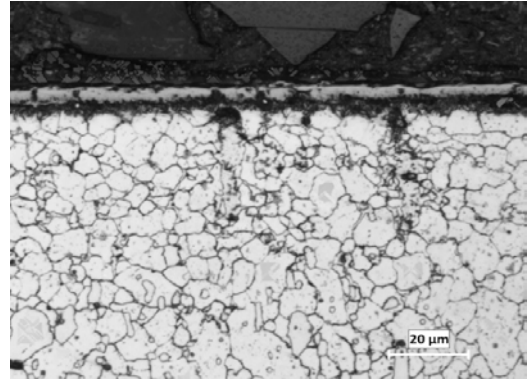
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kaplama Özellikleri

AISI D2 soğuk iş takım çeliği yüzeyinde gaz nitrürleme ile elde edilmiş nitrür tabakasının ve kutu difüzyon kaplama ile 1000°C'de 2 saat sonunda oluşturulan TiN kaplama tabakasının optik mikroyapı görüntüleri Şekil 1'de verilmektedir. Mikroyapı görüntülerinden de anlaşıldığı gibi, çelik yüzeyinde oluşan tabakalar yoğunluk, süreklilik ve kalınlık yönünden homojen davranış sergilemektedir. Nitrür tabakası Fe₃N fazından TiN kaplama tabakası ise TiN ve Ti_{0.5}Cr_{0.5}N fazlarından oluşmaktadır. TiN kaplama tabakası içerdiği bu sert nitrür fazlardan dolayı 1450±30 HV_{0.005} sertlik değeriyle altlık çeliğin sertliğinden (550± 80 HV_{0.005}) yaklaşık 3 kat daha yüksek sertlik değerine sahiptir. Nitrür tabakasının sertlik değeri ise 920±20 HV_{0.005} olarak ölçülmüştür. Çelik yüzeylerinde oluşan Nitrür ve TiN kaplama tabakalarının kalınlıkları sırasıyla 79.92±2.12µm ve 6.71±0.9µm olarak belirlenmiştir.



(a)



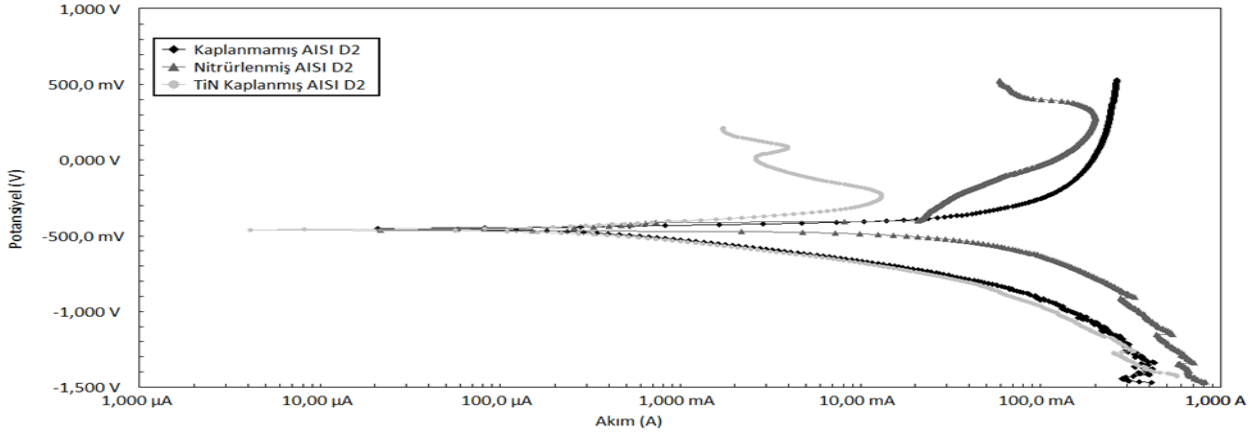
(b)

Şekil 1. AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan a) Nitrür, b) TiN kaplama tabakaları

3.2. Korozyon Özellikleri

Potansiyel ile akım yoğunluğunun logaritması arasındaki bağıntının gösterildiği Tafel eğrilerinden korozyon deneyi sırasında oluşan katodik ve anodik reaksiyonlar hakkında bilgi edinmenin yanı sıra korozyon akımı, korozyon potansiyeli değerleri de elde edilir. Bu eğrilerden anodik ve katodik reaksiyon eğrilerine çizilen lineer teğetlerin kesiştiği noktadaki akım ve potansiyel değerleri sırasıyla korozyon akımını (I_{kor}) ve korozyon potansiyelini (E_{kor}) verir. Bu eğrilerden elde edilen E_{kor} değerinin sıfıra yakınlığı malzemenin korozyona direncinin yüksek olduğunu göstergesidir. Aynı şekilde korozyon akımı değerinin düşmesi de korozyon direncinin yüksek olduğunu bir ifadesidir (Dehri et al. 2000). Polarizasyon direnci (Rp) ile korozyon hızı arasında ters orantı bulunmaktadır. Rp değerinin artışına bağlı olarak malzemenin korozyon direncinin yüksek kabul edildiği birçok çalışmada görülmektedir (Erdem et al. 2010, Ungan et al. 2010, Kayalı et al. 2010). Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine Rp = (ΔE / Δi) polarizasyon direnci denir. Polarizasyon direnci 1 nolu eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Sastri, 2011).

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$



Şekil 2. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş numunelerin Potansiyel – Akım (Tafel) diyagramları

Kaplanmamış, Nitrürlenmiş ve TiN kaplanmış çeliklerin korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) Şekil 2’de ve bu eğrilerden elde edilen ve potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel katsayıları ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri Tablo 3’de verilmiştir. 0.5M H₂SO₄ korozyon ortamında elde edilen Tafel eğrileri (Şekil 2) incelendiğinde TiN kaplama tabakasının bu ortamdaki korozyon direncinin altlık malzemeye oranla çok yüksek olduğu korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerlerinden (Tablo 3) anlaşılmaktadır. Ayrıca polarizasyon direnci değerleri de TiN kaplanmış yüzeyde kaplanmamış ve nitrürlenmiş yüzeye göre daha yüksektir.

Bu ortamda TiN tabakasının korozyon davranışı incelendiğinde anodik polarizasyon eğrisinde pasif bölgeler oluştuğu görülmektedir. TiN tabakasının korozyonu bir süre devam ettikten sonra korozyonda yavaşlamanın ve ardından da kısa bir pasifleşme bölgesinin oluştuğu görülmektedir. 20 mV değerinde bozulan ilk pasif bölgeyi kısa bir transpasif bölge ve ikinci bir pasifleşme takip etmektedir. İkinci pasifleşmenin bozulma potansiyeli ise yaklaşık olarak 360 mV olduğu görülmektedir.

Oyuklu korozyona duyarlı olan metallerin yüzeyinde pasifleşmemiş alanlar varsa, bunlar kolayca korozyona uğrarlar. Genel olarak pasifliğin bozulduğu potansiyel ne kadar pozitif ise oyuklu korozyona karşı direnç o kadar fazladır (Şengil, 1992).

Tablo 3. Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve TiN kaplanmış çeliklere ait potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Numuneler	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	R_p ($\times 10^{-3} \Omega$)
Kaplanmamış AISI D2	59	-454	0.133
Nitrürlenmiş AISI D2	50	-462	0,175
TiN kaplanmış AISI D2	20	-462	0,49

Tablo 3. İncelendiğinde akım değerinin en düşük TiN kaplama tabakasından elde edildiği görülmektedir. Korozyon akımı değerinin düşmesi korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir (Dehri et al. 2000). Farklı kaplama teknikleri ile oluşturulan benzer çalışmalara ait korozyon parametreleri Tablo 4’te verilmektedir. Bu çalışmada TiN kaplamanın altlık malzemelere oranla yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmekle birlikte daha önceki çalışmalarla uyum göstermektedir.

Tablo 4. Altlık malzemeler ve yüzeylerinde oluşturulan TiN kaplamalara ait korozyon parametreleri

E_{kor} (mV)		I_{kor} ($\mu A/cm^2$)		R_p ($k\Omega/cm^2$)		Kaynak
Altlık	TiN	Altlık	TiN	Altlık	TiN	
-440	-375	15.53	4.39	1.26	6.35	Yoo et al. 2008
-0.195	-0.349	11.49	0.066	3.29	164	Souto and Alanyali 2000
-521	-0.286	2.38e-6	3.35e-7	-	-	Li et al. 2003
-0,8	-0.38	511e-8	2.48e-8	-	-	Cheng et al. 2005
-0.27	-0.38	20.2	4.07	0.8	6.58	Wang et al. 2010
-408	-420	990	102	-	-	Patel et al. 2010

4. Sonuçlar

-Kutu difüzyon yöntemi ile gaz nitrürleme yapılan AISI D2 çeliğinin yüzeyinde başarıyla TiN tabakası oluşturulmuştur.

-AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan nitrür tabakası Fe₃N fazından, TiN kaplama tabakası ise TiN, Ti_{0.5}Cr_{0.5}N fazlarından oluşmaktadır.

-Nitrür tabakasının sertlik değeri 920±20 HV_{0,005} ve TiN tabakasının sertlik değeri 1450±30 HV_{0,005}'dir.

-Çelik yüzeylerinde elde edilen Nitrür ve TiN tabakaların kalınlık değerleri sırasıyla 79.92±2.12µm ve 6.71±0.9µm olarak belirlenmiştir.

-0.5M H₂SO₄ ortamındaki TiN kaplı yüzeyin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen E_{kor} değeri kaplanmamış yüzeye göre sıfıra daha yakın ve korozyon akımı da daha düşüktür.

-Nitrürlenmiş ve TiN kaplanmış yüzeylerin polarizasyon direnci (Rp) değerleri kaplanmamış çeliğe göre daha yüksek değerdedir.

-TiN kaplama tabakası 0.5M H₂SO₄ ortamında altlık malzemeyi korozyona karşı korumuştur.

Kaynaklar

Braica, M., Balaceanua, M., Braica, V., Vladescua, A., Pavelescua, T., G., Albulescub, M., 2005. Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1014– 1017.

Carter, F.G., Paul, D.E., Materials Science & Engineering, ASM International, June 2007, USA, 351.

Dehri, İ., Özcan, M., Sözüsağlam, H., 2000. Polyester Kaplamalı Galvanize Çelik Üzerine SO₂ ve NH₃ Gazlarının Korozyon Etkilerinin EIS Yöntemi ile Belirlenmesi. *7. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu*, İstanbul.

Dehri, İ., Özcan, M., Sözüsağlam, H., 2000. Polyester Kaplamalı Galvanize Çelik Üzerine SO₂ ve NH₃ Gazlarının Korozyon Etkilerinin EIS Yöntemi ile Belirlenmesi. *7. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, İstanbul.

Ding, X.Z., Zeng, X. T., Samani, M. K., and Chen, G. C. K., 2010. Thermal conductivity of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *SIMTech technical reports*, **Volume 11 Number 2**, 81-85.

Erdem, F., Altanlar, S., Ada, H.D., Bereket, G., 2010. Ankara şeker fabrikası difüzyon ünitesi ve buharlaştırıcı borularında kullanılan çeliklerin korozyon davranışlarının incelenmesi. 11-19.

Hsu, C., H., Chen, M., L., Lai, K., L., 2006. Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition. *Materials Science and Engineering*, **A 421** 182–190.

Kayalı, Y., Büyülsağış, A., Yalçın, Y., 2010. Farklı ortamlarda borlanmış 316L paslanmaz çeliğin korozyon davranışları, *XII. International Corrosion Symposium*, 304-313.

Li, Y., Qu, L., Wang, F., 2003. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution. *Corrosion Science*, **45**, 1367–1381.

Ma, L.W., 2005. Deformation mechanisms in Ti-based thin film structures, Doctorate thesis, University of New South Wales, 252.

Patel, J. Menghani, K. B. Pai, M. K. Totlani, 2010. Corrosion behavior of Ti₂N thin films in various corrosive environments. *J. Mater. Environ. Sci.*, **1 (1)**, 34-43.

Souto, R.M., Alanyalı, H., 2000. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings. *Corrosion Science*, **42**, 2201-2211.

Sastri, V.S., 2011. Green Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons, Inc., Canada.

Şengil, İ.A., 1992. Korozyon. İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası, 1501, 60-61.

Ungan, G., Kaya, A., Çakır, A., 2010. Elektrokimyasal olarak MgO ile kaplanmış Ti₆Al₄V alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi. *XII. International Corrosion Symposium*, 89-94.

Yoon, S.Y., Lee, K.O., Kang, S.S., Kim, K.H., 2002. Comparison for mechanical properties between TiN and TiAlN coating layers by AIP technique. *Journal of Materials Processing Technology*. **130–131**, 260.

Yoo, Y.H., Le, D.P., Kim, J.G., Kim, S.K., Vinh, P.V., 2008. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. *Thin Solid Films*, **516**, 3544-3548.

Wang, D.O. Northwood, X. Nie, J. Housden, E. Spain, A. Leyland, A. Mat, 2010. Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments. *Journal of Power Sources*, **195**, 3814–3821.