



Application of thermo–chemical electrolytic plasma technology in AISI 316-L stainless steel surface treatment

Levent Cenk Kumruoğlu^{*1}, Ahmet Özel²

¹İskenderun Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Metallurgy and Materials Engineering, İskenderun, 31200, Turkey
²Sakarya University, Department of Metallurgy and Materials Engineering, 54000, Sakarya, Turkey

Highlights:

- Thermo-chemical saturation process was performed on 316L by plasma electrolysis
- Surfaces consist of phases containing N, C and O, and the diffusion distance and hardness increased by duration
- Fe₃O₄ and non-stoichiometric iron nitride (FeN_{0.076}), chromium nitride phases were formed on the surface

Keywords:

- Electrolytic plasma
- Surface treatment
- Hardness
- Diffusion
- Nitriding

Article Info:

Research Article
Received: 03.02.2021
Accepted: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.873709

Correspondence:

Author: Levent Cenk Kumruoğlu
e-mail: cenk.kumruoglu@iste.edu.tr
phone: +90 505 894 2801

Graphical/Tabular Abstract

Electrolytic plasma diffusion processes were carried out for 316 L stainless steel substrates using different solutions. Interstitial elements (N and C) containing salts were used as electrolytes by dissolving them in pure water to improve surface properties. Two different electrolytes were created. The first electrolyte is H₂N-CO-NH₂, the second is NH₄NO₃. High energy plasma was created by applying 300 V and higher voltage at the electrolyte / 316 L interface. N and C elements ionized in high energy plasma diffused to 316 L surface.

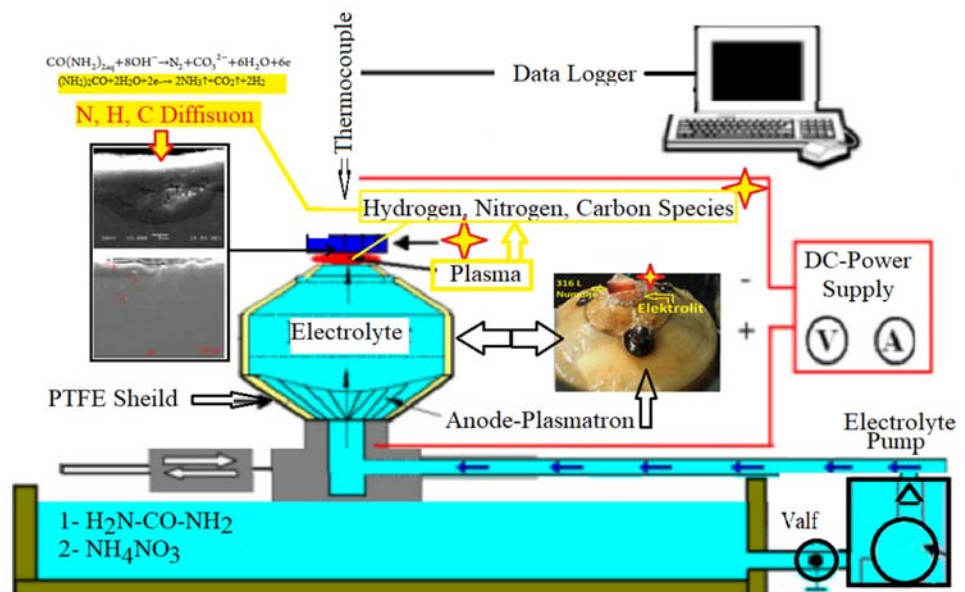


Figure A. Thermo-chemical electrolysis plasma saturation process

Purpose: Thermo-chemical surface ion doping process are examined by high energy plasma electrolysis technique which contains the interstitial elements in electrolyte. Urea and ammonium nitrate containing electrolyte are examined.

Theory and Methods:

In electrolytic plasma treatment, an electrolyte is contacted on the metallic sample. If the sample cathode, hydrogen plasma on the surface and ionized forms of the elements contained in the electrolyte diffuse into the sample lattice in gaseous state. In this way, phases such as FeN and FeC are formed on the surface.

Results:

In experiments with the NH₄NO₃ electrolyte, the highest hardness increased up to 550 HV. According to XRD analysis, Fe₃O₄ chemical form about 3-4 μm thick magnetite iron oxide and non-stoichiometric iron nitride (FeN_{0.076}) and chromium nitride phases were formed on the surface. There is diffusion of oxygen and nitrogen elements on the surface and the nitrogen concentration has reached 1% by weight.

Conclusion:

By using electrolytes containing urea and ammonium nitrate, thermo-chemical saturation process was performed by plasma electrolysis, and metal oxy-nitride phases were formed on the surface in the form of thin film and the surface hardness of 316L stainless steel was increased.



AISI 316-L paslanmaz çeliğin yüzey işlemlerinde termo-kimyasal elektrolitik plazma teknolojisinin uygulanması

Levent Cenk Kumruoğlu*¹, Ahmet Özel²

¹İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü, İskenderun 31200-Türkiye, ²Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., 54100, Serdivan Sakarya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Elektrolitik plazma ile metal yüzeyinin nitasyonu
- 316 L paslanmaz çeliğin nitasyonu
- Üre ve amonyum nitrat içeren çözeltilerde yüzey modifikasyonu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 03.02.2021
Kabul: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.873709

Anahtar Kelimeler:

Elektrolitik plazma,
yüzey işlemler,
sertlik,
difüzyon,
nitasyon

ÖZ

AISI 316L Çeliğinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için Elektrolitik Plazma Teknolojisi kullanılmıştır. Elektrolitler suda çözünebilir N (azot) ve C (karbon) gibi ara-yer elementi içeren inorganik tuzlardan seçilmiştir. Elektrolit/316 L ara yüzeyinde 300 V ve 600 V arasındaki gerilimler uygulanarak yüksek enerjili katodik plazma oluşturulmuştur. Yüksek enerjili plazma içinde iyonize olan N ve C elementleri 316 L yüzeyine difüze olmuştur. Elektrolitik Plazma difüzyon süresi katodik olarak 5 saniye ile 30 dakika arasında farklı sürelerde uygulanmıştır. İşlemler sonucunda katot yüzeyinin N, C ve O içeren fazlardan oluştuğu, artan süreye bağlı olarak difüzyon derinliğinin ve ara-yer elementi ile doplanan yüzeyin sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir. H₂N-CO-NH₂ elektrolit ile yapılan deneylerde, yüzeyde Fe₃O₄ kimyasal formunda magnetit yapıda demiroksit ve sitokimiyetik olmayan demir nitrit ve krom nitrit gibi fazlar oluşmuştur. Sertlik değeri 187 HV den 536 HV ye yükselmiştir. NH₄NO₃ elektrolit ile yapılan deneylerde, en yüksek sertlik 550 HV değerine kadar yükselmiştir. XRD analizleri neticesinde yüzeyde Fe₃O₄ kimyasal formunda ince film magnetit ve sitokimiyetik olmayan demir nitrit (FeN_{0,076}), krom nitrit fazları oluşmuştur. Yüzeyde oksijen ve azot elementlerinin difüzyonu söz konusu olup, azot konsantrasyonu ağırlıkça %1 seviyesine ulaşmıştır. Elektrolitik plazma difüzyon işlemi sonrası aşınma kaybı önemli ölçüde azalmıştır. Difüzyon sonrası aşınma dayanımı 6 kata kadar artış göstermiştir.

Application of thermo-chemical electrolytic plasma technology in AISI 316-L stainless steel surface treatment

H I G H L I G H T S

- Nitriding of metal surface with electrolytic plasma
- Nitriding of 316L Stainless Steel
- Surface modification in solutions containing urea and ammonium nitrate

Article Info

Research Article
Received: 03.02.2021
Accepted: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.873709

Keywords:

Electrolytic plasma,
surface treatment,
hardness,
diffusion,
nitriding

ABSTRACT

Electrolytic Plasma Technology has been used to improve the surface properties of AISI-316L Steel. Electrolytes were selected from water-soluble inorganic salts containing interstitial elements such as N and C. High energy cathodic plasma was created by applying from 300V to 600V at the electrolyte/316L interface. N and C elements ionized in high energy plasma diffused to 316L surface. Diffusion time was between 5 seconds and 30 minutes. As a result, it was observed that the surfaces consist of phases containing N, C and O, and the diffusion distance and hardness increased depending on the increasing time. Using H₂N-CO-NH₂ electrolyte, magnetite in the chemical form of Fe₃O₄ and non-cytochiometric ironnitride and chromiumnitride were formed on the surface. The hardness increased from 187 HV to 536 HV. Using NH₄NO₃ electrolyte, the highest hardness increased up to 550 HV. As a result of XRD analysis, thin film magnetite in the chemical form of Fe₃O₄ and non-cytochiometric ironnitride (FeN_{0,076}), chromiumnitride phases were formed on the surface. There is diffusion of oxygen and nitrogen elements on the surface, and the nitrogen concentration has reached 1% by weight. After electrolytic plasma diffusion process, wear loss decreased significantly. Wear resistance increased up to 6 times after plasma diffusion.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Termo-kimyasal difüzyon prosesleri; karbon, nitrojen ve bor gibi ara-yer elementlerinin, metal yüzey özelliklerini iyileştirmek için yüksek sıcaklıklarda metal yüzeylere difüze edilmesi işlemleridir [1]. Karbürizasyon en yaygın termo-kimyasal difüzyon proseslerinden biridir. Metalik malzemelerinin yüzeylerine karbon atomlarının difüzyonu ile yüzeylerin karbon yüzdesinin artırılması ve fonksiyonel özellik artırılması sağlanır. Karbürizasyon, düşük karbonlu bir çelik bileşenin yüzeyinin kimyasal bileşimini değiştirir, böylece daha sonra "su verme" yoluyla hızlı soğutma, daha yumuşak / daha sert bir "merkez" ile birlikte sert bir "yüzey" elde edilir[2]. Karbürizasyon işlemleri farklı yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda element difüzyonunu hızlandırmak ve daha pratik bir teknik geliştirmek için yeni nesil çalışmalar uygulanmaktadır. Plazma Elektroliz (PE), genellikle yüksek sıcaklıklarda, ara-yer elementleri içeren sıvı halde gerçekleştirilen bir elektro-termo-kimyasal difüzyon / saturasyon işlemidir[3, 4]. Şimdiye kadar, plazma elektrolitik karbürleme tekniği titanyum[5], düşük karbonlu çelik [6], düşük alaşımlı çelik[7] ve demirli metaller [4, 8, 9] gibi çeşitli mühendislik malzemeleri üzerinde uygulanmıştır.[10] Bu çalışmada AISI 316 L paslanmaz çelik numunelerin yüzeyleri farklı kimyasal çözeltiler kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye işlemi elektrolit içindeki arayer elementlerinin plazma ile numune yüzeyine difüze edilmek sureti ile gerçekleştirilmiştir. Difüzyon işlemlerinde hem farklı arayer elementleri hem de farklı bir cihaz tasarımı uygulanmıştır. Cihaz tasarımı sürekli bir elektrolit akışı ile katot olarak gerilim uygulanan 316L altlık üzerinde gerçekleştirmiştir. Bu tasarım ile çeliklerin yüzey özelliklerinin uzun, sürekli, zahmetli ve ayrıca maliyetli olan geleneksel ısı işlem ve klasik plazma elektroliz işlemleri yapmadan geliştirebilmek hedef olarak seçilmiştir. Geleneksel yüzey modifikasyonu yöntemlerine göre hem zaman, hem ekonomik açıdan, hem de mekanik özelliklerin üstünlüğü yönünden avantaj sağlayan elektrolitik plazma, bu çalışmada yöntem olarak seçilmiştir. Çalışmada amaç; geniş kullanım alanına sahip ve ekonomik olan paslanmaz çeliği; elektrolitik plazma teknolojisi (EPT) ile modifiye etmek ve modifikasyon çalışmaları sırasında proses değişkenlerini (elektrolit içeriği, elektrolit sıcaklığı, işlem süresi, anot-katot arası mesafe, uygulama voltajı) optimize etmektir. Kullanılan elektrolitlerin içerisine ilave edilen arayer elementleri ile işlem yapılan çelik veya diğer metallerin yüzey kompozisyonunun değiştirilmesi amaçlanıyorsa bu durumda mevcut teknik termo-kimyasal EPT olarak da tanımlanabilmektedir. Bu çalışmada termo-kimyasal EPT işlemleri anot ve karbon içeren iki farklı tuzun suda çözündürülmesi ile elde edilen elektrolit ile gerçekleştirilmiştir. EPT ile 316 L paslanmaz çeliğinin

yüzeyine N, C ve O elementlerinin difüze edilebilirliği ve katot yüzeyindeki mikroyapı, sertlik ve aşınma değişimi araştırılmıştır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM (MATERIALS AND METOD)

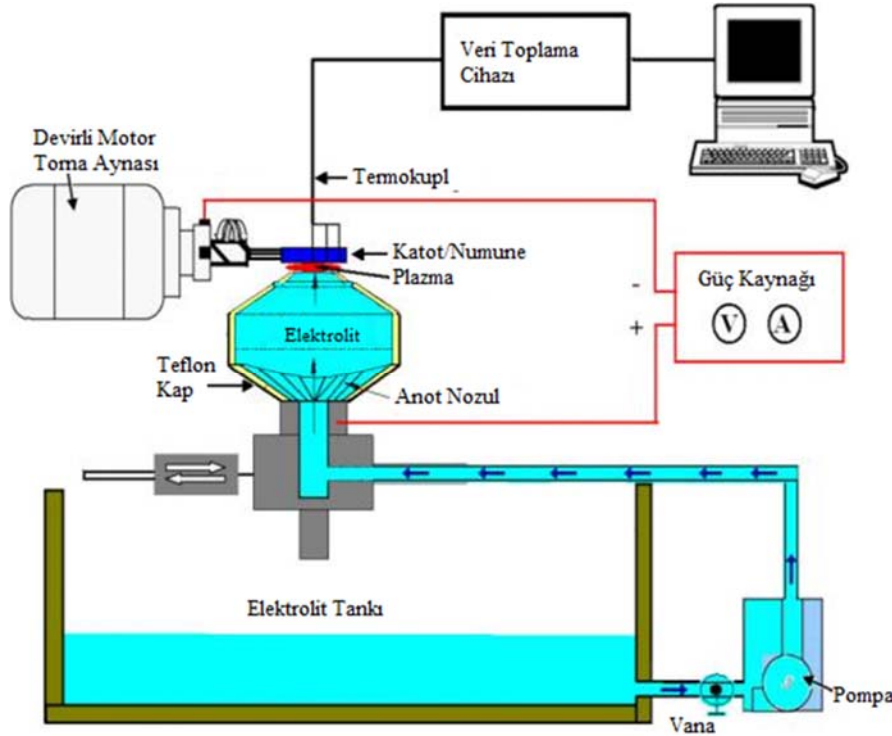
Deneylerde kullanılan 316L paslanmaz çeliğe ait özellikler Tablo 1’de verilmiştir. 316 L paslanmaz çelik numuneler 2 mm kalınlığındaki plakalardan 10 mm eninde 20 mm boyunda olacak şekilde kesme diski ile kesilmiştir. Kesim işlemi sonrası tüm numuneler 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh zımparalardan geçirilmiştir ve parlatılmıştır. Zımpara işlemi sonrası numunelerin yüzeyleri alkolle temizlenmiş ve elektrolitik plazma işlemi için hazır hale getirilmiştir. Çalışmalar Sakarya Üniversitesi-Alnal iş birliği ile imal edilen 600 V-35 A kapasiteli DC varyak kontrollü güç kaynağı ile kontrol edilen EPT cihazı ile yapılmıştır.

EPT’de genel olarak, bir tank içerisinde bekletilen elektrolit, pompalar ile nozula iletilmektedir (Şekil 1). Nozul, paslanmaz çelikten imal edilmiştir ve etrafı teflon koruyucu ceket ile kapatılmıştır. Nozul çıkışına seramik bir bilezik yerleştirilmiştir, bu şekilde hem plazmanın nozulu ergitmesi önlenmiş hem de anot-katot arasında dielektrik bariyer sağlanmıştır. Anodik kutba bağlı olan nozul, katodik kutuplanan numuneye belirli bir mesafede yaklaştırılmaktadır. Anot ve katot arasındaki bu mesafe gap olarak tanımlanmıştır. Elektrolitin numune alt yüzeyine teması esnasında sisteme gerilim uygulandığında, numune yüzeyinde plazma oluşturularak hızlı bir şekilde ısıtma sağlanmaktadır.

Deneylerde, $H_2N-CO-NH_2$, NH_4NO_3 içerikli 2 farklı elektrolit bileşimi ve her numune için 5 saniye, 1, 15 ve 30 dakika olmak üzere 4 farklı zaman kullanılmıştır. Ayrıca deney esnasında elektrolitin numuneye temas ettiği ara yüzeye azot gazı verilerek proses parametreleri kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bu işlem Şekil 1’de verilen sisteme, ilave azot gaz üfleme devresi eklenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Her bir elektrolite ait sıcaklık, iletkenlik değerleri de kayıt edilmiştir. Ayrıca akım - gerilim değerleri kayıt edilerek plazma formunun oluştuğu kırılma voltaj değerleri belirlenmiştir. Bu çalışmada güç kaynağı olarak Alnal-Sakarya firmasında tasarlanan ve üretilen varyak kontrollü cihaz kullanılmıştır. Bu sayede kırılma voltaj değerleri izlenebilmiş ve deney süresi kontrol edilebilmiştir. $H_2N-CO-NH_2$ içeren elektrolit çözeltisi, 4 kg $H_2N-CO-NH_2$ (üre) + 4 lt saf su + 40 gr potasyum hidroksit ilave edilerek hazırlanmıştır. NH_4NO_3 içeren elektrolit ise 4 kg NH_4NO_3 (amonyum nitrat) + 4 lt saf su ve 400 gr sodyum karbonat ilave edilerek hazırlanmıştır. Elektrolitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin etmek için Pt-1000 sıcaklık

Tablo 1. Bu çalışmada kullanılan 316 L çeliklerinin kimyasal içeriği (Chemical content of 316 L steels used in this study)

Malzeme	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Diğer
316 L Paslanmaz Çelik	0,03	0,75	2	0,045	0,03	18	2,5	8	Balans



Şekil 1. Elektrolitik plazma teknolojisine ait proses akış şeması (Process flow chart of electrolytic plasma technology)

probu ile ölçüm yapan, 100 Hz ile 10 kHz arasında frekans aralığı olan, Elmetron CX-401 markalı portatif cihaz kullanılmıştır. Elektrolit hazırlamakta kullanılan kimyasallar, yapısında ağırlıkça %33 azot (N) bulunan Amonyum nitrattan oluşmaktadır, bu miktarın yarısı %16,5 Amonyum Azotu (NH₄-N) diğer yarısı %16,5 Nitrat Azotu (NO₃-N) formundadır. Çalışmada azot kaynağı olarak kullanılan ikinci kimyasal ise üredir ve %46 Üre Azotu (NH₂-N) içermektedir. Üre ağırlıkça %46 azot oranıyla en yüksek azot oranına sahip gübre çeşididir. Yüzeyleri modifiye edilen numuneler SEM ve X-ışını analizi ile incelenmiştir. Yüzey ve analizler Jeol-6600 (SAU) ve Philips X L 30 Feg Apollo SDD markalı SEM cihazı (GYTE) ile yapılmıştır. Yüzeyde oluşan fazlar için ise Rigaku XRD D/Max/2200/PC ve Siemens D5000 modelli X-ışını cihazları kullanılmıştır. Aşınma deneyleri CSM Tribometer ile gerçekleştirilmiş ve 6 mm çapında Alumina bilye kullanılmıştır. Aşınma hesabı ağırlık kaybı ve aşınma izi profilinin ölçümü ile hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülük ve aşınma izi derinlik ve geometrisi Dektak 3ST yüzey profilometresi ile 12,5 µm yarıçaplı stylus kullanılarak ölçülmüştür.

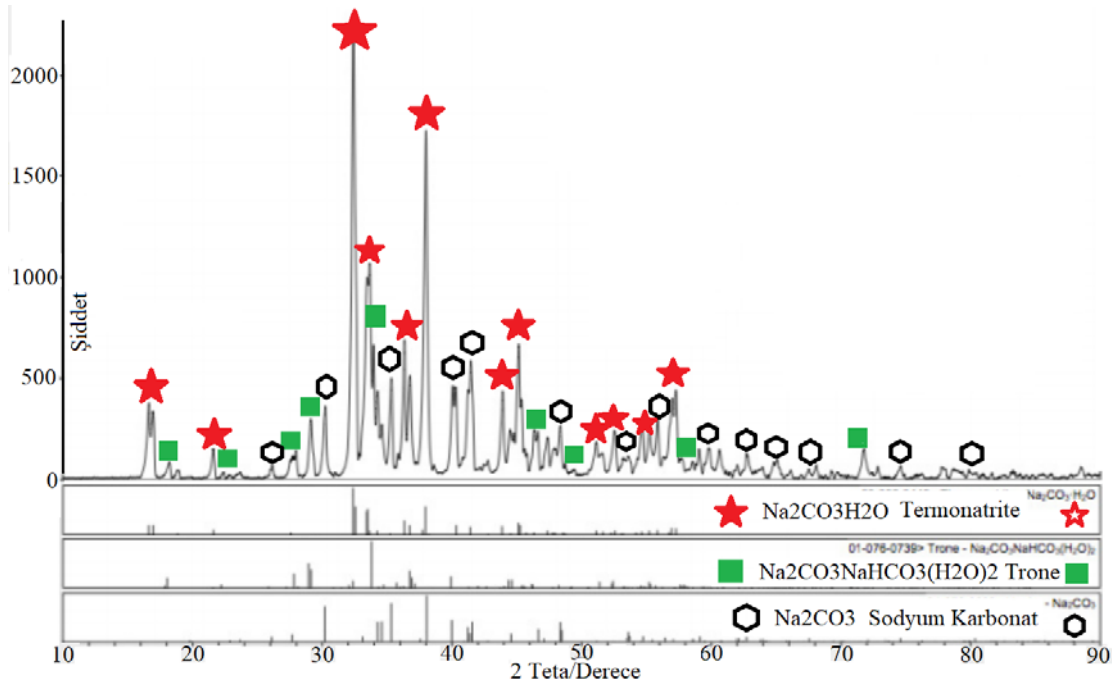
Elektrolitik plazma difüzyon işlemlerinde, en önemli proses değişkeni çözeltiliye ilave edilen kimyasallardır. Ayrıca her bir difüzyon tuzu için XRD incelemesi uygulanmıştır, XRD analiz sonuçları Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve EPT işlemleri esnasında numunenin difüzyon işlemi uygulanırken yüksek sıcaklık görüntüsü [10, 11] ise Şekil 5’de verilmektedir. SEM –EDS ve XRD analizleri sonucunda, sodyum karbonat tuzu (Natrit, Trone), H₂N-CO-NH₂ tuzunda (Urea), NH₄NO₃ tuzunda (Ammonium nitrate), şeklindeki ticari içerikler ile

belirlenmiştir. Elektrolitik plazma prosesinde, elektrolit içerisinde çözüldürülen organik, inorganik bileşenlerin sağladığı C, N gibi ara yer elementleri plazma deşarjları sırasında altık içerisinde nüfuz etmesi mümkün olmaktadır. Bu sebeple mühendislik malzemesi olarak çok yaygın kullanılan 316 L paslanmaz çeliği elementel analizleri Çizelge 2’de verilen ve C, N, O içeren elektrolitler [10, 12] kullanılarak difüzyon [13, 14] işlemine tabi tutulmuşlardır. Difüzyon işlemleri, her iki elektrolit için 5 sn, 1 dk, 15 dk, ve 30 dk. olmak üzere 4 farklı deney sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Difüzyon deneyleri sırasında proses parametreleri irdelenmiş, üretilen difüzyon tabakaları daha sonra optik mikroskopi, elektron mikroskobisi, sertlik, aşınma gibi incelemeler yapılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

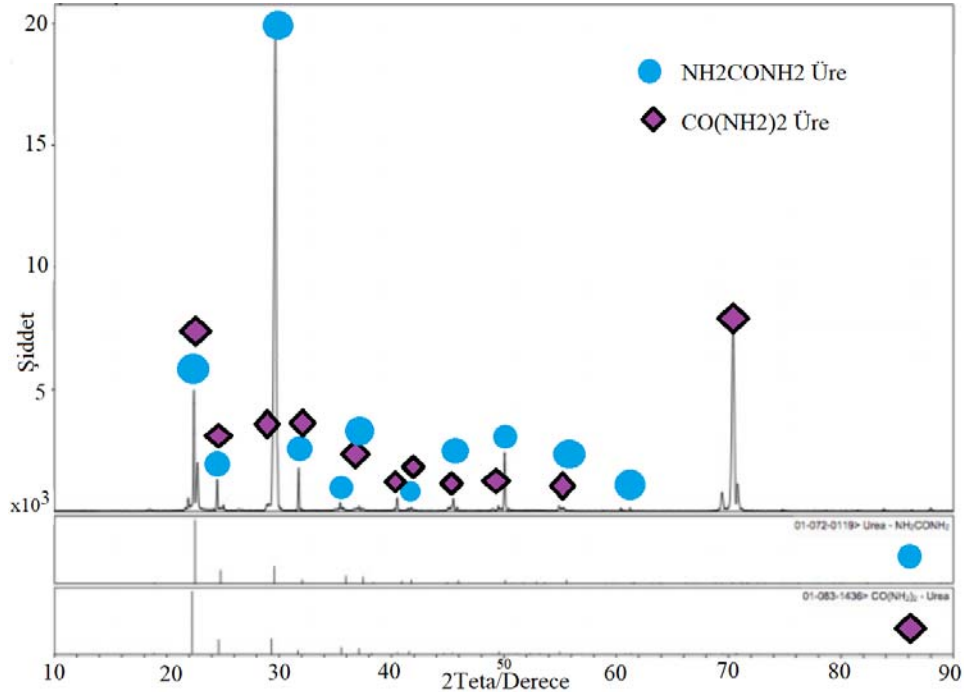
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. H₂N-CO-NH₂ içeren elektrolit ile yapılan difüzyon çalışmaları (Diffusion of H₂N-CO-NH₂ based electrolyte)

H₂N-CO-NH₂ esaslı elektrolit ile yapılan deneyler sonrasında, farklı difüzyon süreleri için plazmanın direkt olarak etkilediği yüzeylere ait için optik mikroskop görüntüleri Şekil 6’da verilmektedir. Mikro yapıda plazma deşarjlarına bağlı olarak oluşan mikro kraterler ve kraterlerin etrafında oluşan spheroid olarak tanımlanan mikro küresel oksit formları görülmektedir [10, 11]. 5 saniye ve 1 dakika işlem uygulanan numunelerde, plazma yüzeyi kuvvetli sparkların etkisi altında elektrolit bileşenleri ve iyonları ile etkileşime girerek oksidasyon ve nitrasyon reaksiyonları gerçekleşmiştir. Benzer mikroyapılar, 15 ve 30 dakika işlem



Şekil 2. Difüzyon işleminde kullanılan sodyum karbonat XRD paterni (Sodium carbonate XRD pattern used in diffusion process)

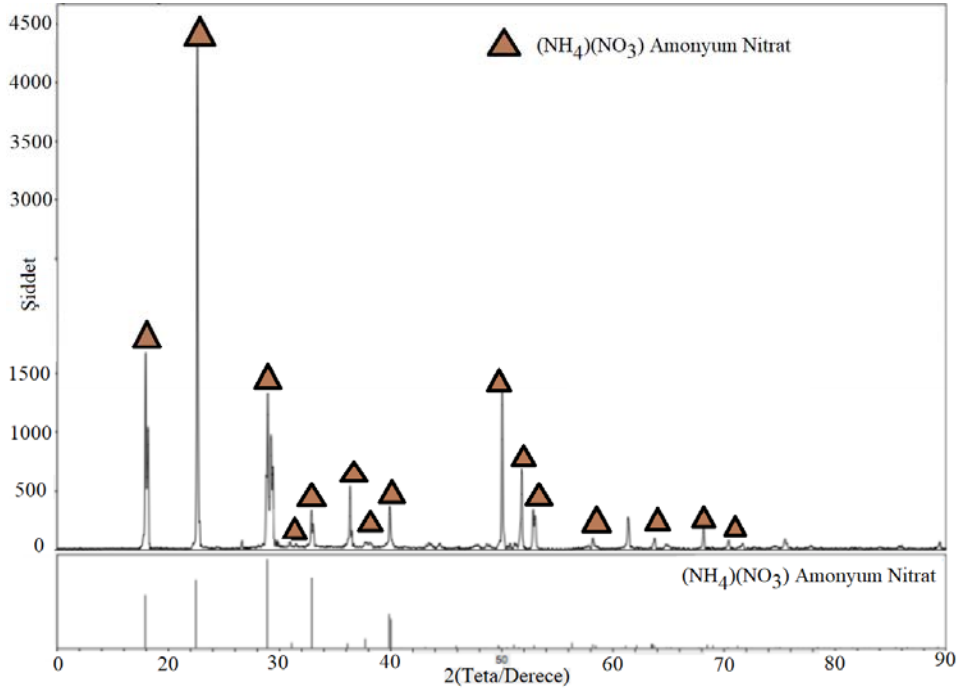


Şekil 3. Difüzyon işleminde kullanılan $H_2N-CO-NH_2$ (Üre) XRD paterni (Urea XRD pattern used in diffusion process)

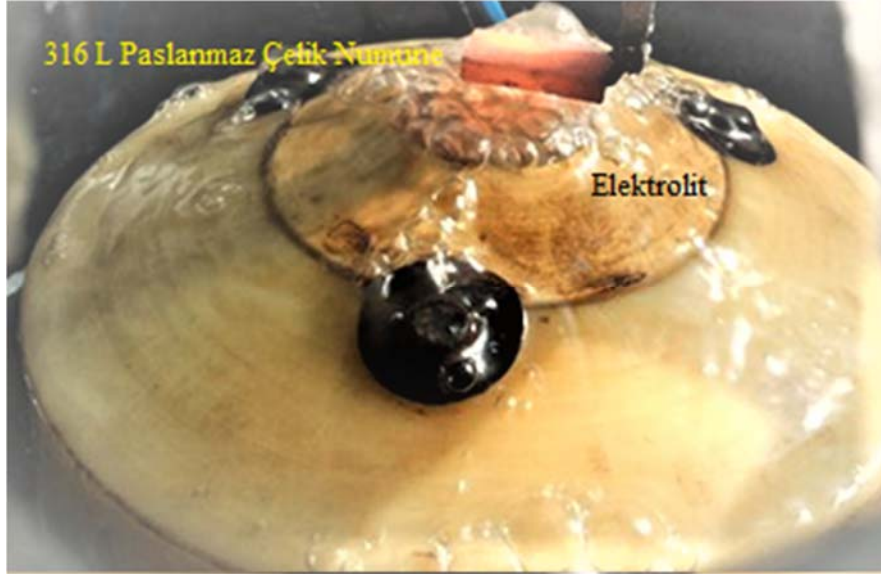
yapılan numunede daha yoğun bir oksit ve difüzyon tabakası oluşturacak şekilde görülmektedir. Genel anlamda tipik mikro pürüzlü yüzey plazma işlem yapılan yüzey boyunca homojen bir formda üretilmiş olup bu yapının ikincil bir yağlayıcı adhezyonu, boyama veya kaplama için ideal bir yüzey olduğu düşünülmektedir [3, 5]. Aynı zamanda proses zamanının değişimi [8] ile de yüzey pürüzlülük [15, 16] değeri kontrol edilebilmektedir [17, 18].

$H_2N-CO-NH_2$ grubu plazma difüzyon çalışmaları sonrasında, plazma yüzeyine ait SEM görüntüleri ve bu yüzeylerden ölçülmüş elementel analiz sonuçları sırası ile 5 sn, 1 dk., 15dk., 30 dk., işlem süreleri için, Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmektedir.

$H_2N-CO-NH_2$ grubu plazma işleminde arayer elementlerinden oksijen ve azotun difüzyonu ön plana



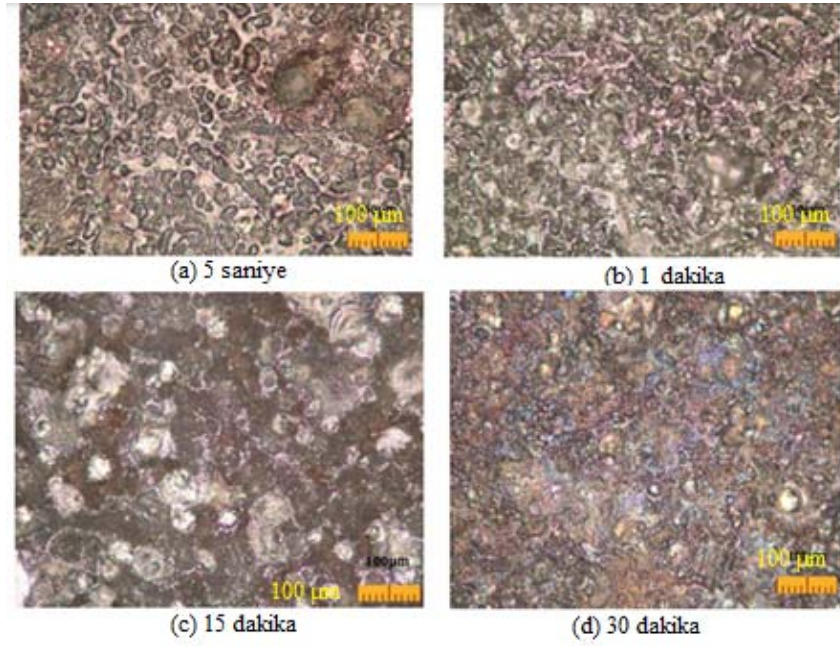
Şekil 4. Difüzyon işleminde kullanılan NH_4NO_3 (Amonyum Nitrat) XRD paterni (Ammonium nitrate XRD pattern used in diffusion process)



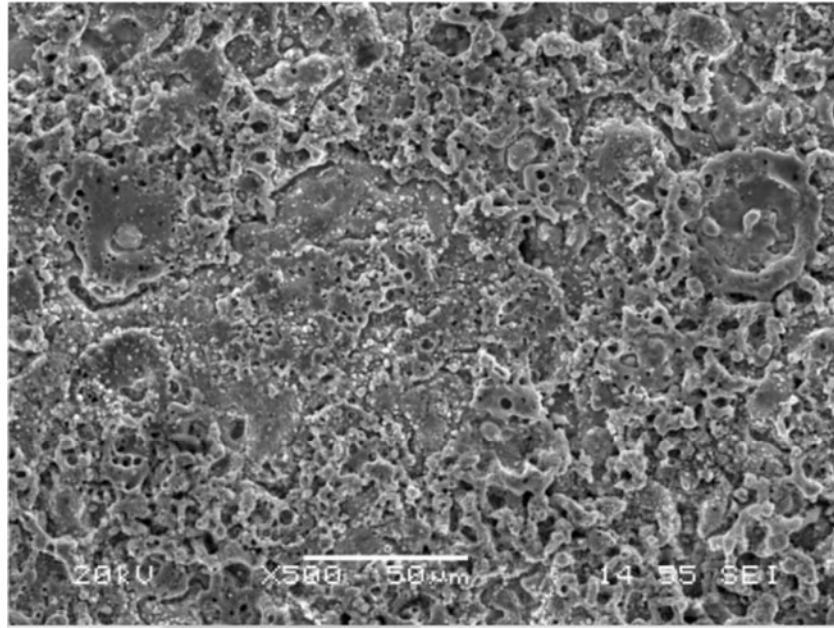
Şekil 5. EPT Difüzyon işlem görüntüsü (EPT diffusion process)

çıkma ile beraber, yer yer karbon elementi de bulunmuştur. Karbon elementi $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ içerisindeki yaklaşık ağırlıkça % 19 oranında bulunmaktadır ve plazma reaksiyonları sonucunda difüze olabilmektedir[4, 10]. Difüzyon işlemi azot, oksijen, karbon gibi birkaç elementin kombinasyonu şeklinde de gerçekleşebilmektedir. Nitekim EDS sonuçları azot, oksijen ve karbon elementlerinin kombine difüzyonunu göstermektedir. 1 dakika işlem yapılan numunede karbon elementine daha fazla noktalarda rastlanmıştır. Aynı zamanda birçok bölgede azot elementine rastlanmıştır. Azot ve karbonun birlikte bulunması difüzyon

kinetiğini etkin bir şekilde değiştirmektedir. Difüzyon hızını ve tabaka kalınlığını artırmaktadır. Artan işlem süresinin plazma yüzeyindeki azot ve karbon miktarını arttırdığı EDS sonuçlarına göre anlaşılmaktadır[4]. Gaz karbürleme ve kutu sementasyon gibi geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında elektrolitik plazma ile yapılan difüzyon işlemlerinde, işlem süresinin çok daha az olduğu ifade edilmiştir[14]. Bu kıyaslama sertlik artış değeri veya yüzey oksidasyon direnci ile belirlenmektedir. Kısa sürelerde gerçekleşen difüzyon işlemi, plazma içinde meydana gelen elektrik alanına bağlı olarak aktivasyon enerjisindeki düşüşe bağlanabilmektedir



Şekil 6. H₂N-CO-NH₂ elektrolitle (a) 5 saniye (b) 1 dk. (c) 15 dk. (d) 30 dk. işlem sonrası optik mikroskop görüntüsü
(Optical microscope image of samples treated with electrolyte containing H₂N-CO-NH₂ for (a) 5 sec. (b) 1 min. (c) 15 min. and (d) 30 min.)

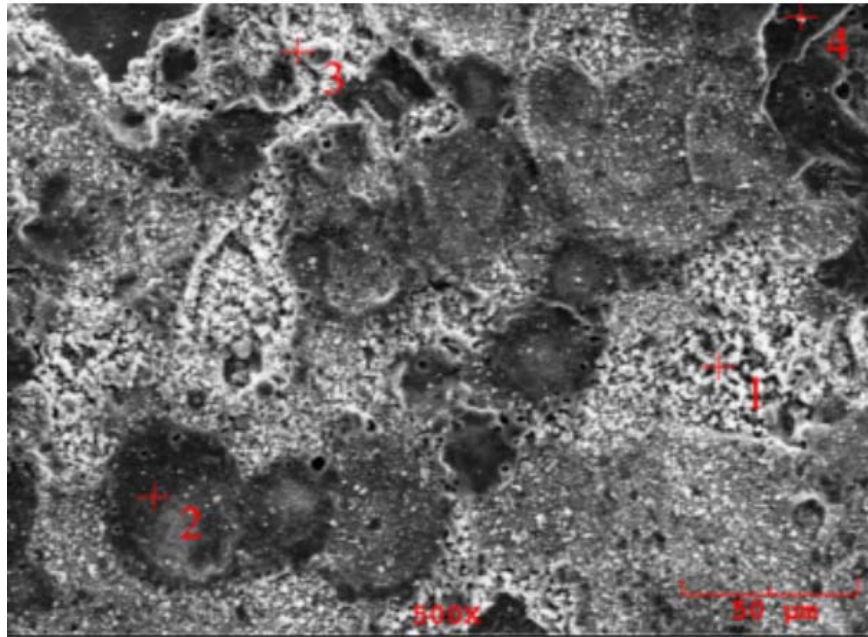


Element	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %
EDS	1	1	2	2	3	3	4	4
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,965	1,335
N	2,061	1,076	6,629	1,928	2,353	0,731	3,707	1,947
O	70,220	41,862	13,624	4,527	25,649	9,108	63,645	38,178
K	0,404	0,588	0,510	0,414	0,278	0,241	0,439	0,643
Cr	3,604	6,982	1,283	1,386	2,196	2,534	4,660	9,085
Mn	0,551	1,127	0,106	0,121	0,000	0,000	0,271	0,558
Fe	21,562	44,867	55,160	63,970	50,393	62,463	19,811	41,480
Ni	1,60	3,499	22,688	27,654	19,131	24,922	1,867	4,108

Şekil 7. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile 5 saniye plazma işlemi gerçekleştirilen numune SEM-EDS analizi
(SEM-EDS analysis of the sample that is plasma treated with H₂N-CO-NH₂ solution for 5 seconds)

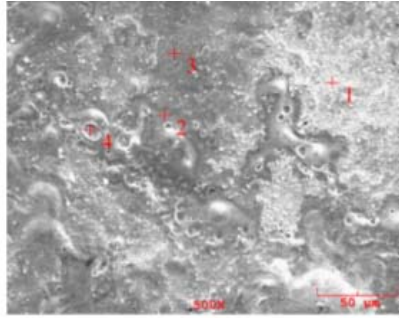
[4, 8]. Ayrıca elektrik deşarjları sırasında difüzanların yüzey aktivasyonları ve adsorbsiyon yetenekleri artmaktadır,

bununla beraber boşluk, dislokasyon gibi [10, 11] latis hatalarındaki artış bulk difüzyonu artırmaktadır [17, 19]. Bu



Element	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %
EDS	1	1	2	2	3	3	4	4
C	3,920	1,444	0,0	0,0	0,822	0,333	0,0	0,0
N	3,358	1,442	1,785	0,812	1,439	0,679	3,355	1,595
O	49,533	24,296	60,093	31,238	62,344	33,603	61,657	33,489
K	0,379	0,454	0,394	0,501	0,258	0,339	0,151	0,2
Cr	9,671	15,419	9,967	15,149	9,195	16,107	11,272	19,897
Mn	1,328	2,237	1,073	1,915	1,041	1,928	1,139	2,124
Fe	29,402	50,349	26,103	47,362	23,190	43,629	20,603	39,060
Ni	2,421	4,358	1,585	3,022	1,710	3,382	1,824	3,634

Şekil 8. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile 1 dakika plazma işlemi gerçekleştirilen numune SEM-EDS analizi (SEM-EDS analysis of the sample that is plasma treated with H₂N-CO-NH₂ solution for 1 minute)

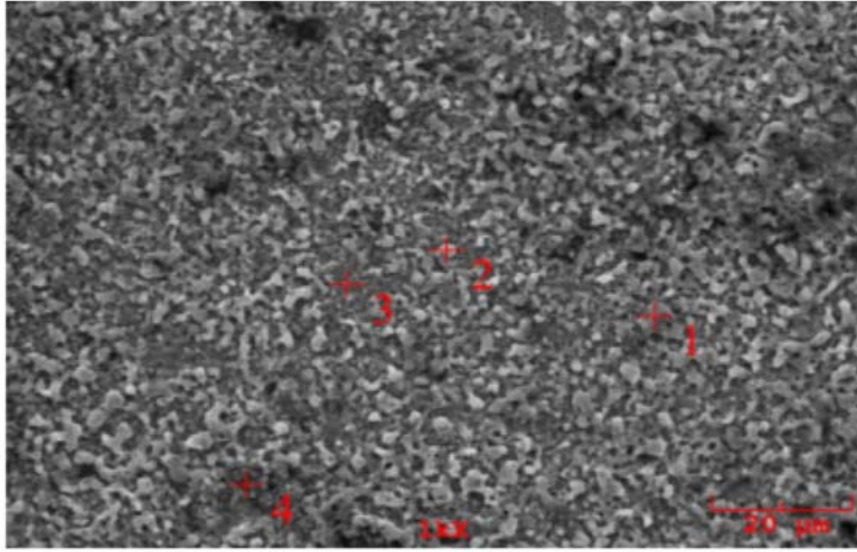


Element	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %
EDS	1	1	2	2	3	3	4	4
C	0,0	0,0	1,507	0,597	0,0	0,0	0,0	0,0
N	2,271	1,074	4,418	2,041	2,489	1,037	4,251	2,01
O	63,27	34,18	57,59	30,38	52,99	25,21	61,20	33,05
K	0,298	0,394	0,291	0,375	0,278	0,323	0,251	0,331
Cr	0,661	1,16	0,320	0,548	0,486	0,752	0,551	0,967
Mn	0,409	0,758	0,463	0,839	0,567	0,926	0,632	1,173
Fe	32,72	61,73	35,231	64,878	42,86	71,18	32,64	61,54
Ni	0,349	0,692	0,173	0,335	0,323	0,564	0,464	0,92

Şekil 9. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile 15 dakika plazma işlemi gerçekleştirilen numune SEM-EDS analizi (Sample SEM-EDS analysis of which plasma treatment was performed with H₂N-CO-NH₂ solution for 15 minutes)

sebeple 1 dakika gibi işlemlerde yapılan plazma difüzyon işlemlerinde karbon ve azot gibi elementlerin difüzyonu gerçekleşmektedir. 15 ve 30 dk. İşlem yapılan numunelerde

yine difüzyon işlem gerçekleşmiş yüzeyde N, C ve O elementlerine rastlanmıştır. H₂N-CO-NH₂ içeren elektrolit ile yapılan difüzyon işlemleri sonrası mikro sertlikler

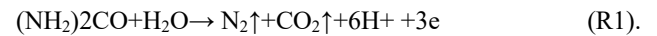


Element	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %	Atomik %	Ağırlıkça %
EDS	1	1	2	2	3	4	4
C	0,0	0,0	0,164	2,403	2,403	1,242	0,427
N	3,266	1,686	2,796	2,822	2,822	0,673	0,269
O	61,544	33,243	65,10	39,209	39,209	49,015	22,427
Ca	0,0	0,0	0,199	0,331	0,331	1,43	1,639
Cr	6,508	11,424	6,741	11,965	11,965	10,679	15,880
Mn	0,607	1,126	0,194	1,123	1,123	0,870	1,367
Fe	26,191	49,381	23,51	38,259	38,259	31,788	50,769
Ni	1,584	3,139	1,295	3,888	3,888	4,302	7,221

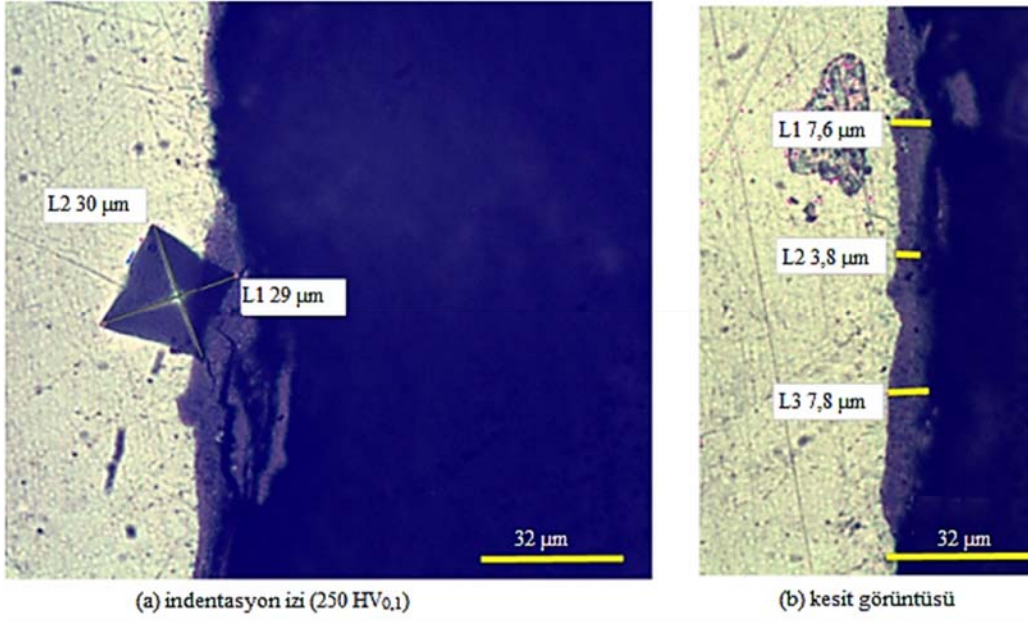
Şekil 10. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile 30 dakika plazma işlemi gerçekleştirilen numune SEM-EDS analizi (Sample SEM-EDS analysis of which plasma treatment was performed with H₂N-CO-NH₂ solution for 30 minutes)

modifiye edilen tabakanın kesitlerinden ölçülmüştür. Öncelikli olarak işlem yapılmamış 316 L numunenin ve 5 sn. difüzyon yapılan numunenin mikrosertlik değerleri ölçülmüştür, değerler ortalama 183,5 HV olarak ölçülmüştür. 5 saniye işlem yapılan numune yüzeyinden çekilen EDS analizinde yine N ve O yoğunluğu tespit edilirken sertlikte bir yükselme gözlenmemiştir (Şekil 11 - Şekil 13). Literatürde çok daha düşük yükler uygulandığında difüzyon tabakasının sertliğinin daha yüksek değerlerde ölçüldüğü kayıt edilmiştir[17]. 1 dakika süresince işlem yapılan numunede sertlik değeri 207 HV olup kesintili bir modifiye katman, çekirdeğe doğru nüfuz eden azot konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenmiştir (Şekil 14). 15 dakika işlem gören numunede sertlik değerleri ortalama 513 HV olarak ölçülmüştür. Modifiye tabakanın hat boyunca daha homojen olduğu belirlenmiştir. 30 dakika işlem yapılan numunede yüksek sıcaklıktaki plazma arklarına bağlı olarak numune içine doğru uzamış tabakalar görülmektedir. İşlem süresinin uzun olması bu tabakaları derinleştirmiş, kalınlığını arttırmıştır. Ancak artan sürenin üretilen kaplamaların tekrar koparak uzaklaştığına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu numunede sertlik değerleri ortalama 536 HV olarak ölçülmüştür. Bu değer başlangıç değerine göre yaklaşık 3 kat yüksektir. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile yapılan numunenin yüzeyinde meydana gelen modifikasyonlar XRD ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar Şekil 15’de verilmektedir. Artan işlem süresi, yüzeyde Fe₃O₄

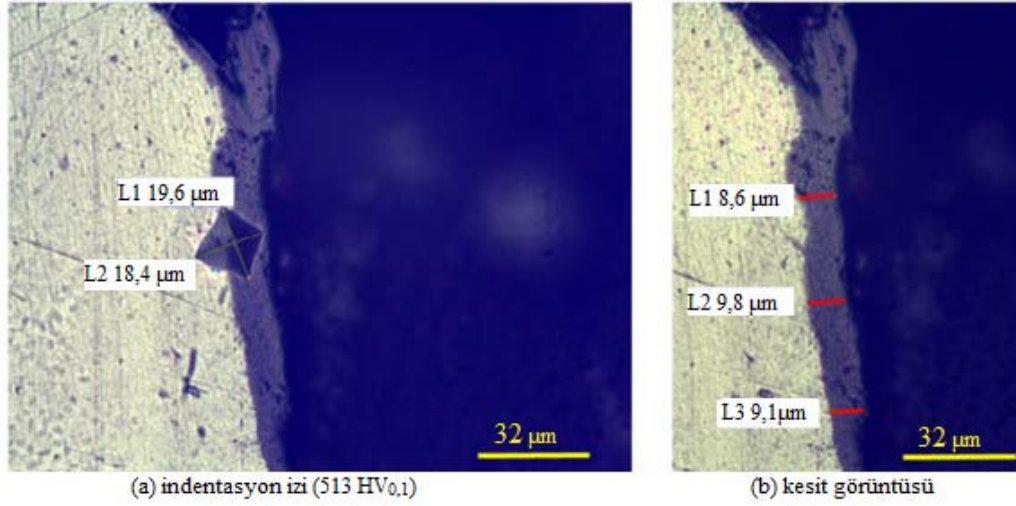
kimyasal formunda magnetit yapıda demiroksit ve sitokimietrik olmayan demir nitür (FeN_{0,076}) fazı oluşumuna sebebiyet vermiştir. Literatürde NH₂-CO-NH₂ (üre) bazlı elektrolit kullanılarak yapılan çalışmada Fe_{2,4}N [64] ve ε Fe₂₋₃N [3] fazlarının oluştuğu bildirilmiştir. 5 saniye süresince yapılan deneyde ise magnetit ile beraber Fe₂O₃ formunda hematit fazlar detekte edilmiştir. Aynı zamanda 50 ve 65 derecelerdeki pikler, azot, oksijen ve karbon ile genişlemiş ostenit difüzyon tabakasını göstermektedir, benzer sonuçlar literatürle uyum göstermektedir [17]. XRD çözümlenmeleri, Fe₃O₄ oksit fazı ile birlikte çakışık piklerde magnetit/kromit spinel yapıda (Fe, Cr)₂O₄ fazlarını da göstermektedir. Belirlenen oksit veya nitür fazları H₂N-CO-NH₂’nin dekompozisyonuna bağlı olarak teşekkül eden ürünlerin plazma ortamında aktive olması ile difüzyon olarak görev yapmıştır. H₂N-CO-NH₂’nin direk dekompozisyon denklemi anodik reaksiyon için Reaksiyon 1 ile ifade edilmektedir.



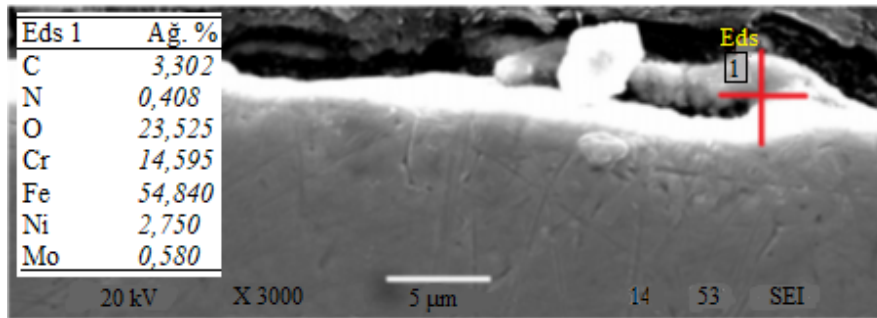
Bu reaksiyona göre ürünlerde oluşan azot ve karbondioksit gazları difüzyon ile altık malzeme üzerinde teşekkül eden modifikasyon tabakasına göç etmektedir. Ayrıca aşırı iletken H₂N-CO-NH₂ çözeltilerinde amonyak gazı dekompozisyon sırasında teşekkül etmektedir ve azot sağlayıcı olarak davranmaktadır [10, 17].



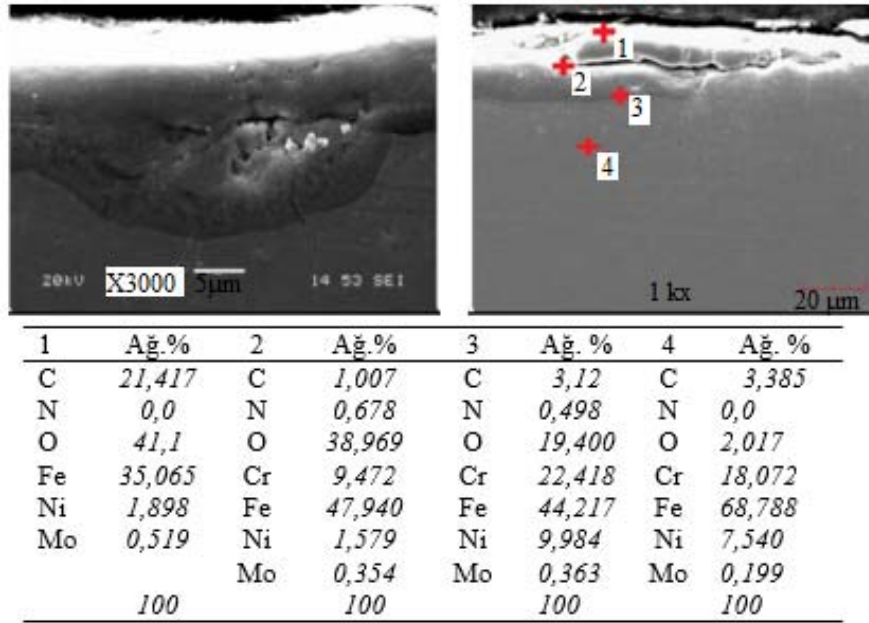
Şekil 11. 1 dakika işlem yapılan numune (a) indentasyon izi (250 HV_{0,1}) ve (b) kesit görüntüsü
(Sample treated for 1 minute (a) indentation trace (250 HV_{0,1}) and (b) sectional view)



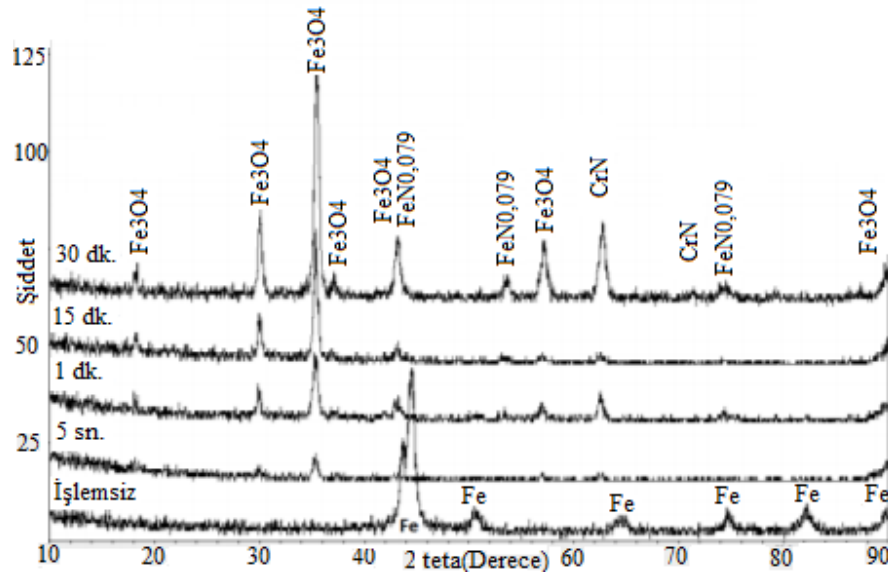
Şekil 12. 15 dakika işlem yapılan numune (a) indentasyon izi (513 HV_{0,1}) ve (b) kesit görüntüsü
(The sample treated for 15 minutes (a) indentation trace (513 HV_{0,1}) and (b) sectional view)



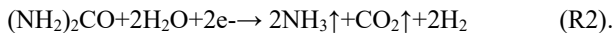
Şekil 13. H₂N-CO-NH₂ çözeltisi ile 5 saniye plazma uygulanan numune SEM görüntüsü ve EDS analizi
(SEM image and EDS analysis of the sample applied to plasma for 5 seconds with H₂N-CO-NH₂ solution)



Şekil 14. 1 dakika H₂N-CO-NH₂ ile modifiye edilen 316 L numune SEM görüntüleri ve EDS analizi (316L sample SEM images and EDS analysis modified with H₂N-CO-NH₂ for 1 minute)



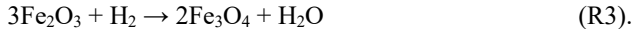
Şekil 15. H₂N-CO-NH₂ içeren elektrolit ile uygulanan EPT ve işlemsiz 316L numunesine ait XRD paternleri ve çözümleri (XRD patterns of EPT and un-treated 316L sample applied with electrolyte containing H₂N-CO-NH₂)



Doygun H₂N-CO-NH₂ içeren çözeltilerde katodik proses hidrojen formasyonu ve amonyanın redüksiyonu ile birlikte gerçekleşmektedir. Bu tür reaksiyon yukarıdaki eşitlikte verilmektedir. Reaksiyon 1 ve Reaksiyon 2'deki elektrot prosesleri gaz çıkışına sebebiyet vermektedir. Ancak anodik proseste aktif olmayan azot, katodik proseste ise aktif azot gazı aktif metal elektrot yüzeyinde NH₄NO₃'ün dekompozisyon ürünü olarak teşekkül etmektedir. Bu sebeple nitrasyon işlemi gerçekleştirmek için plazma elektrolizde katodik polarizasyon tercih edilmektedir [17].

Polarizasyon esnasında hidrokarbon ve karbon radikalleri, oksijen iyonları [4, 10] teşekkül etmektedir [14, 15]. Bu tür radikallerinde difüze olarak demir-krom oksit fazlarını oluşturması muhtemel olmaktadır. H₂N-CO-NH₂ içeren çözelti deneyleri XRD sonuçları arasında en bariz farklılık 5 sn. süresince plazma işlem yapılmış olan numunede öne çıkmaktadır. 2θ, 24, 33, 54 derecelerdeki pikler Fe₂O₃ olarak eşleştirilmiştir. Literatürdeki XRD analizleri ve azot atmosferindeki TGA ölçümleri de 480 °C derecelerde Fe₂O₃ oluşumunu desteklemektedir. Fe₂O₃ fazı 500 °C'nin altındaki nispeten düşük sıcaklıklarda teşekkül edebilmektedir. Ancak artan sıcaklıkla ve özellikle azot

ortamında Fe_3O_4 fazına dönüşmektedir. Bu durumda 5 saniye süresince bölgesel sıcaklık farkına bağlı olmakla beraber yer yer Fe_2O_3 fazı da oluşabilmektedir [20]. İlerleyen proses süresince daha kararlı ve koyu renkli Fe_3O_4 ve $(Fe, Cr)_2O_4$ fazlarına [4, 10] dönüşüm olmaktadır [20, 21]. Elektrolitik plazma işlemlerinde katodik gerilimde numune yüzeyinde hidrojen çıkışının gerçekleştiği bilinmektedir [22]. Fe_2O_3 fazının hidrojen gazı içeren ortamlardaki reaksiyonu aşağıdaki şekilde türetilmiştir. Reaksiyon 3'e göre hematit hidrojen ile magnetite dönüşme eğilimindedir [23].



Nitekim 5 sn. işlem uygulanan numunede oluşan hematit, katodik olarak üretilen hidrojen ile reaksiyona girerek magnetite dönüşmektedir.

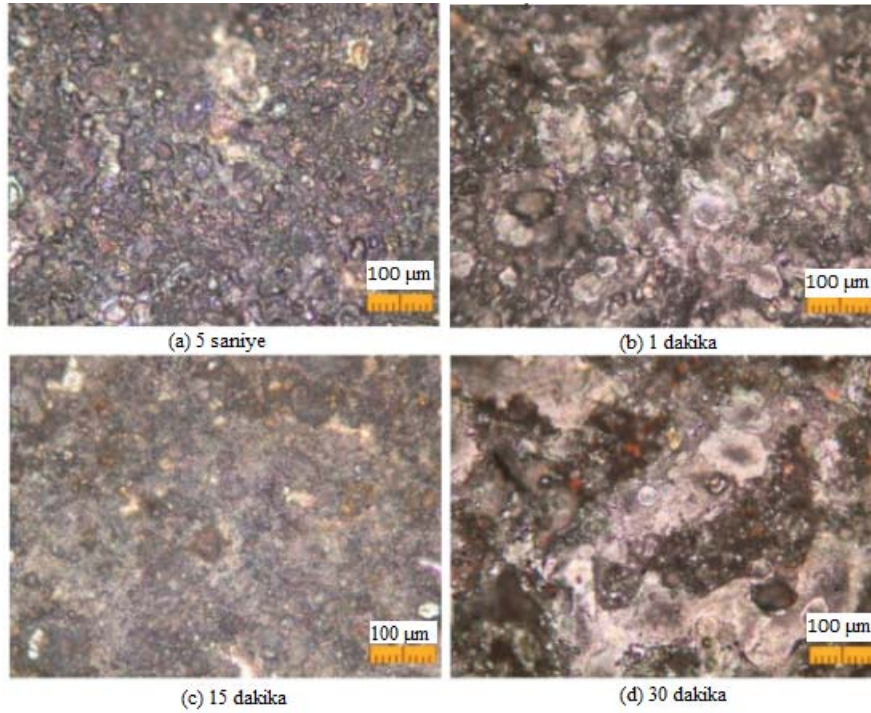
3.2. NH_4NO_3 içeren elektrolit ile yapılan difüzyon çalışmaları (Diffusion of NH_4NO_3 based electrolyte)

Bir diğer elektrolit ise NH_4NO_3 (amonyum nitrat) kullanılarak hazırlanmıştır. NH_4NO_3 ile hazırlanan elektrolitin iletkenliği 170-180 mS aralığında ölçülmüştür.

Şekil 16. NH_4NO_3 elektrolitle (a) 5 saniye, (b) 1 dakika, (c) 15 dakika ve (d) 30 dakika işlem görmüş numunelere ait optik mikroskop görüntülerini göstermektedir. Görüntüler temel olarak $H_2N-CO-NH_2$ ile aynı morfolojide olup, artan proses zamanının oksit ve sferoid oluşumunu artırdığını desteklemektedir. 30 dk. İşlem uygulanan yüzeyde

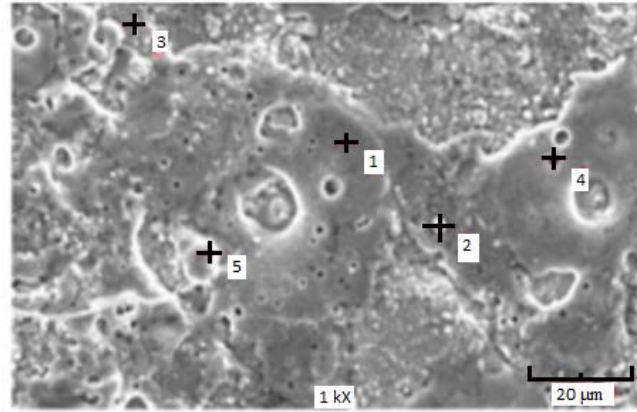
bozulmalar gözlenirken, 15 dk. ve daha az sürelerde yapılan deney sonucunda kesit yüzeyinde modifiye katmanlar gözlenmiştir bu katman kalınlığı işlem süresi ile orantılı olarak artmıştır. Şekil 17, NH_4NO_3 çözeltisi 1 dakika süre ile gerçekleştirilen plazma difüzyon deneyi sonrasında yüzeylerden çekilmiş SEM görüntülerini ve karakteristik bölgelerden alınmış noktasal EDS analizlerini göstermektedir.

NH_4NO_3 çözeltisi ile yapılan çalışmalarda, N ve O difüzyonunun gerçekleştiği EDS sonuçlarına göre anlaşılmaktadır. Bazı noktalarda C elementi detekte edilmiştir. Bu elementin numune hazırlama işlemleri esnasında bulaşması muhtemeldir. Plazma işlem uygulanan yüzey genel anlamda krateler şeklinde artan işlem zamanına bağlı olarak değişmiştir. Süre arttıkça krater yoğunluğu artmıştır. NH_4NO_3 ile yapılan difüzyon işlemleri takiben numune kesitlerinden ölçülen mikro sertlik değerleri ve mikro yapı görüntüleri Şekil 18'de verilmektedir. En yüksek değer 500 HV olarak 15 dk. işlem gören numunede elde edilmiştir. 30 dk.'lık numunede sertlik değeri 280 HV olup plazma süresindeki artışın yüzey filmini tekrar bozarak sertliği düşürdüğü düşünülmektedir. 1 dakika işlem gören numune sertliği de 250 HV olarak ölçülmüştür, bu numunede yüzeyde bozulma gözlenmemiştir. Yüzeydeki modifiye tabakaya ait SEM görüntüsü Şekil 19'da 15 dk.'lık numune için gösterilmektedir. Demir-oksit-nitrür içerikli bu katmanın kesit görüntüsü ve kalınlığı SEM görüntüsünde verilmiştir. Yüzeyde oksijen ve azot elementlerinin difüzyonu söz konusu olup azot konsantrasyonu ağırlıkça %1 seviyesine ulaşmaktadır.



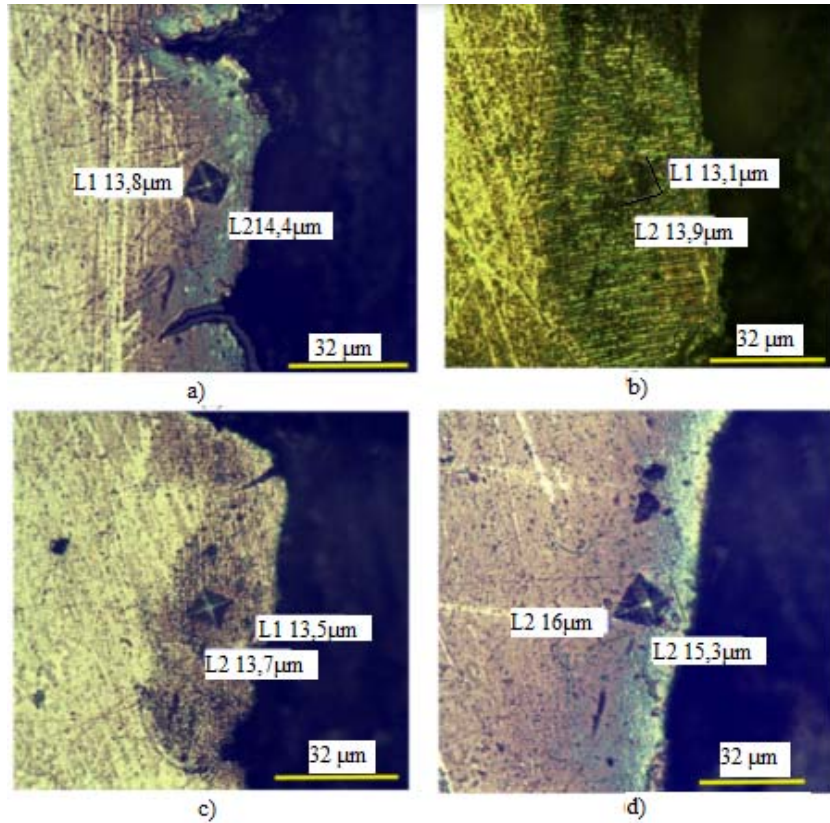
Şekil 16. NH_4NO_3 elektrolitle (a) 5 saniye, (b) 1 dakika, (c) 15 dakika ve (d) 30 dakika EPT uygulanmış numunelere ait optik mikroskop görüntüleri

(Optical microscope images of the samples treated with NH_4NO_3 electrolyte for (a) 5 seconds, (b) 1 minute, (c) 15 minutes and (d) 30 minutes EPT)

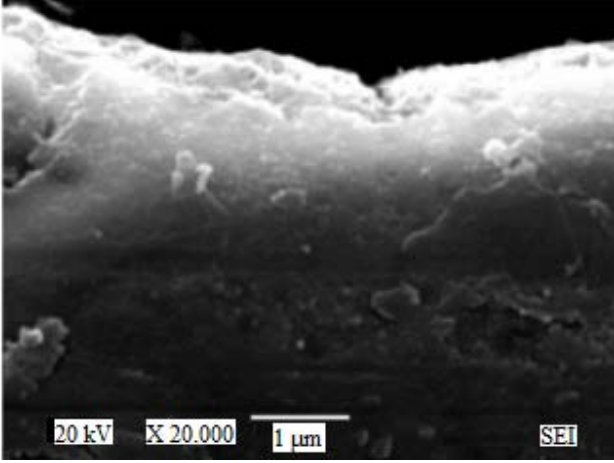


Element	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %
EDS	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
C	1,081	0,436	0,0	0,0	1,137	0,449	1,416	1,72	5,547	1,72
N	1,736	0,816	2,678	1,218	0,521	0,24	1,775	0,776	2,145	0,776
O	60,806	32,663	59,707	31,017	61,433	32,359	19,611	14,177	34,32	14,177
Cr	9,302	16,239	4,648	7,848	5,406	9,254	20,271	7,898	5,883	7,898
Mn	0,771	1,422	0,0	0,0	0,478	0,865	1,557	0,0	0,0	0,0
Fe	22,855	42,852	28,043	50,849	25,342	46,463	48,463	65,563	45,47	65,563
Ni	1,489	2,935	4,403	8,39	4,471	8,639	2,813	9,454	6,238	9,454

Şekil 17. NH_4NO_3 içeren elektrolit ile 1 dakika EPT işlemi gerçekleştirilen numune SEM-EDS analizi (SEM-EDS analysis of the sample with EPT treatment for 1 minute with the electrolyte containing NH_4NO_3)

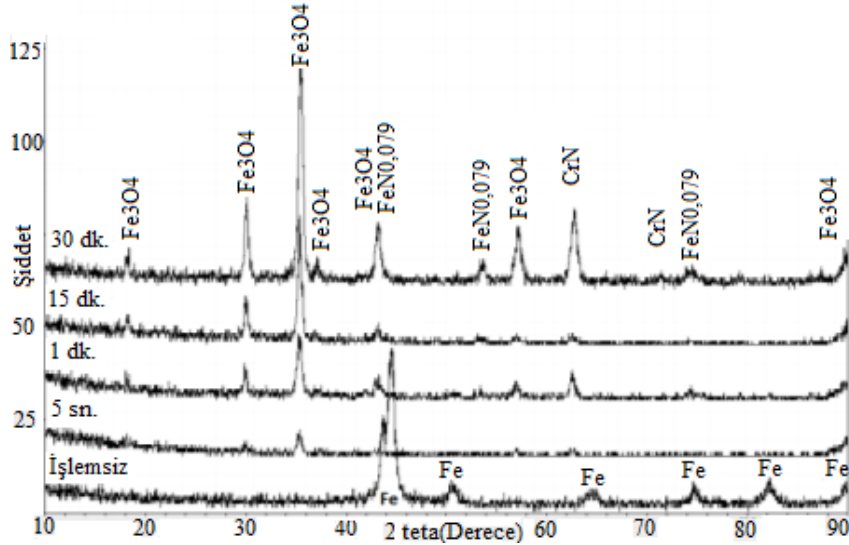


Şekil 18. Mikro sertlik izleri, değerleri ve kesit görüntüleri (a) 30 dk.-280-400 HV, (b) 15 dk. 500 HV (c) 1 dk.-250 HV ve (d) 5 sn.-170 HV (Micro hardness traces, values and section images (a) 30 min.-280-400 HV, (b) 15 min. 500 HV (c) 1 min.-250 HV and (d) 5 sec.-170 HV)

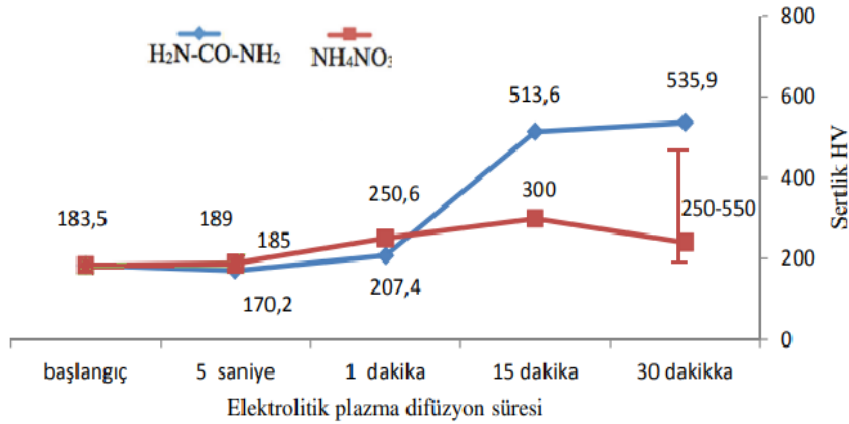


Şekil 19. NH_4NO_3 deneyleri 15 dakika EPT işlemi yapılan numune SEM görüntüsü
(SEM image of NH_4NO_3 experiments 15 minutes EPT treated sample)

NH_4NO_3 grubu elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen EPT deneyleri sonrasında satasyon işlemi gerçekleştirilmiş yüzeye ait ve EPT işlemi uygulanmamış 316L numunelere ait XRD sonuçları Şekil 20’de verilmektedir. XRD sonuçlarına göre ağırlıklı olarak manyetit [10], demir-krom oksit ve demir-nitrür, krom nitrür fazları tespit edilmiştir benzer nitrür fazlar [17, 24] literatürde tespit edilmiştir [25, 26]. $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ içeren çözelti sertlik değeri 539 HV gelmektedir. NH_4NO_3 içeren çözelti ile yapılan deneylerde sertlik de oranla daha düşük bir miktar artışı elde edilmiştir. Ancak ince bir film şeklinde olan yüzeye indentasyon etkin bir şekilde uygulanamamıştır. Yüksek yüklerde kenara yakın bölgelerde deformasyon oluşmuş veya iz ucu matris içine kaymıştır. Dolayısı ile sertlik değeri daha düşük ölçülmüştür. Düşük yüklemelerde ise indentasyon izinin çok küçük olması nedeni ile ölçülen sertlik sapmalar olmuştur. Sertlik değerleri 250-550 HV aralığındaki değerlerde ölçülmüştür. $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ve NH_4NO_3 esaslı çözeltilerde de demir-nitrür, demirkarbür, demirkromoksit, yapıları ve ostenit içine difüze



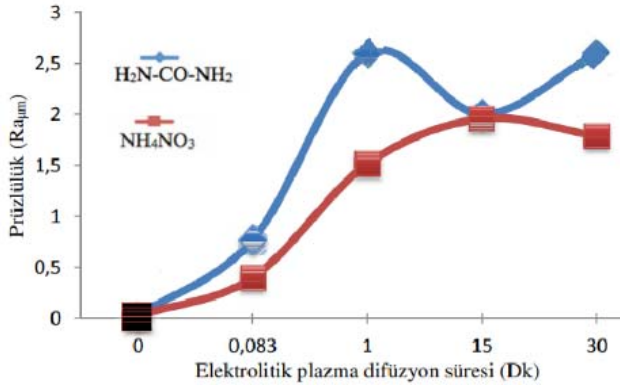
Şekil 20. NH_4NO_3 içeren elektrolitlere uygulanan EPT işlemleri ve EPT uygulanmamış 316L numuneye ait XRD paternleri (EPT processes applied to electrolytes containing NH_4NO_3 and XRD patterns of 316L samples without EPT)



Şekil 21. $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$, NH_4NO_3 içeren elektrolitler ile farklı sürelerde uygulanan EPT işlemleri sonrasında ölçülen yüzey sertlikleri

(Surface hardnesses measured after EPT processes applied with electrolytes containing $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$, NH_4NO_3 for different durations)

olmuş azot-karbon fazları, bu fazlara ait sertlik değerleri elde edilmiştir.



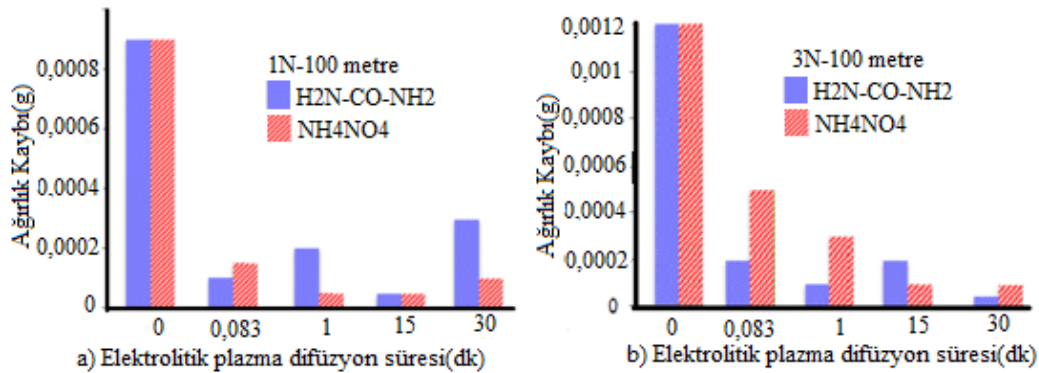
Şekil 22. H₂N-CO-NH₂, NH₄NO₃ içeren elektrolitler ile farklı sürelerde uygulanan EPT işlemleri sonrasında ölçülen yüzey sertlikleri

(Surface hardnesses measured after EPT processes applied with electrolytes containing H₂N-CO-NH₂, NH₄NO₃ for different durations)

Difüzyon işlemi sonrasında numune yüzeylerine profilometre ile uygulanan pürüzlülük sonuçları her iki grup elektrolit için Şekil 22’de verilmektedir. Başlangıç pürüzlülüğü 0,1 µm olan deneysel numuneler, plazma işleminin uygulama süresine bağlı olarak, genel anlamda bir artış eğilimindedir. Plazma deşarjlarının, numune yüzeyinde uygulanan gerilime bağlı olarak, oluşturduğu yarı kararlı yüksek sıcaklık fazları, dengede olmayan katı çözeltiler, kompleks karışık bileşenler, camı fazlar [4] ile pürüzlülük değerini değiştirdiği aşıkardır [12, 22]. Yüzeydeki plazma deşarjlarının [27, 28] yoğunlaşması ise pürüzlülüğü artırmaktadır [29, 30]. Modifiye edilen yüzeylere ve işlem görmemiş parlatılmış haldeki yüzeylere 1 N ve 3 N yükler altında uygulanan aşınma deneyi süresince elde edilen zamana bağlı, aşınma deney verileri Şekil 23’de verilmektedir. Sekillerde difüzyon işlemi yapılmamış numuneye ait aşınma deneyi verileri “0” ile gösterilmektedir.

Genel anlamda tüm modifiye edilen yüzeylerde gerçekleştirilen deneylerde sürtünme katsayısının düştüğü

gözlenmiştir. Sürtünme katsayısının düşmesi ile aşınma kaybının orantılı olduğu anlaşılmıştır. 1 N ve 3 N yük ile yapılan deneylerde aşınma kaybı net bir şekilde düşüş göstermiştir. Aşınma yükünün 1 N’den 3 N’a artırılması ile aşınma kayıpları artış göstermiştir. 1 N yük altında en iyi performansı 15 dakika süresince H₂N-CO-NH₂ ve NH₄NO₃ çözeltileri ile modifiye edilen yüzey göstermiştir. 3 N yük altında ise 30 dakika plazma modifikasyonu işlemi gerçekleştirilen numune yüzeylerinde ise en az aşınma gerçekleşmiştir. 5 saniye işlem gerçekleştirilen numunelerde dahi aşınma kayıpları H₂N-CO-NH₂ çözeltileri için 100 metre kayma mesafesinde 6 kata kadar azalma olduğu ölçülmüştür. Modifiye edilen katmanın ince olması kısa mesafeli kayma mesafelerinde aşınma direncini arttırmıştır. Kısa mesafeler için 1 N ve 3 N yük altında ciddi bir aşınma hasarı meydana gelmemiş, yüzeyde oluşan asperitler ve pürüzler aşınmada etkin gerçek yüzeyi oluşturmamıştır. Sürtünme katsayısı değerleri değişken bir davranış göstermiş olup 1N ve 3N yük altında yapılan aşınma deneyleri ile işlemsiz numune deneyleri 100 metre kayma mesafesi için kıyaslandığında düşüş göstermiştir. İşlemsiz-parlatılmış yüzeyli numunenin, 1 N yük altında ortalama sürtünme katsayısı 0,2 iken 3 N yük altında ise bu değer 0,216 olarak kayıt edilmiştir. Aşınma direnci açısından en ideal sonuçlar, difüzyon proses zamanı ve aşınma direnci bazında değerlendirilecek olursa, 3N yükte üre içeren çözeltide, 1N yükte ise amonyum nitrat içeren çözeltide elde edilmiştir. Yüzeyde oluşturulan sert ve sürekli modifiye katmanının aşınmaya karşı direnç sağladığı düşünülmektedir. Genel anlamda her iki çözelti için, yüzeyde oluşturulan oksit ve nitrit esaslı difüzyon tabakanın aşınma direncini artırdığı düşünülmektedir. Literatürde, Fe₃O₄ fazının sürtünme katsayısını düşürdüğü ve aşınma direncini artırdığına dair araştırmalar yapılmıştır. İlave Fe₃O₄ fazının nitrasyon ön işlemi yapılan numunelere uygulanan post oksidasyon işlemi ile daha kararlı bir faz olarak tesekkül ettiği açığa çıkarılmıştır [11]. Bu çalışmada da prosesin doğası gereği yüzey modifikasyonunun sonuna doğru gerilim artmakta ve doğal bir post-okidasyon işlemi gerçekleşmektedir. Sıcaklığın tufal oluşum sıcaklığının altındaki kademelerde kontrol edilmesi durumunda ise demir-oksit yapıların kararlı bir oksit olarak yüzeyde belirmesi mümkün olmuştur.



Şekil 23. Difüzyon sonrası 1N ve 3N yük-100 metre mesafede uygulanan aşınma deneyi ağırlık kaybı verileri (Wear loss data that performed under 1N and 3N load and 100 m sliding distance)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik altıkların yüzeyi $H_2N-CO-NH_2$ ve NH_4NO_3 esaslı elektrolitler kullanılarak N, O ve C ile saturasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Saturasyon işlemleri için altlık yüzeyinde plazma tabakası 300-600 V gerilim uygulanarak oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalara ait sonuçlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

- Elektrolitik plazma işlemleri, farklı ara-yer elementleri içeren $H_2N-CO-NH_2$ ve NH_4NO_3 tuzlarının suda çözündürülmesi ile difüzyon amaçlı kullanılmıştır.
- $H_2N-CO-NH_2$ elektrolit ile yapılan deneylerde, yüzeyde Fe_3O_4 kimyasal formunda magnetit yapıda demiroksit ve sitokimietrik olmayan demir nitrür, ($FeN_{0,076}$) ve krom nitrür gibi fazlar oluşmuştur. Sertlik değeri 187 HV den 535,9 HV ye yükselmiştir. Elektrolitik plazma difüzyon işlemi sonrası aşınma kaybı önemli ölçüde azalmıştır.
- NH_4NO_3 elektrolit ile yapılan deneylerde, en yüksek sertlik 550 HV değerine kadar yükselmiştir. XRD analizleri neticesinde yüzeyde Fe_3O_4 kimyasal formunda yaklaşık 3-4 μm kalınlıkta magnetit yapıda demiroksit ve sitokimietrik olmayan demir nitrür ($FeN_{0,076}$), krom nitrür fazları oluşmuştur. Yüzeyde oksijen ve azot elementlerinin difüzyonu söz konusu olup, azot konsantrasyonu ağırlıkça %1 seviyesine ulaşmıştır.

Sonuç olarak, Elektrolitik plazma teknolojisi, işlem süresinin çok kısa olması nedeniyle enerji sarfiyatı düşük, kolay uygulanabilen, çevreci ve ekonomik bir prosestir. Çok yaygın olarak kullanılan çeliklere uygulanabilirliği anlaşılmış ve mevcut lokal yüzey sertleştirme işlemlerine alternatif, hatta üstün olabileceği ortaya konmuştur. Nitekim elektrolit içinde çözünen Azot (N), Karbon (C) gibi elementlerin plazma deşarjları sırasında 316L çelik yüzeyinden malzeme kristal yapısı içindeki boşluklara difüze olarak bir saturasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Artan süre ile difüzyon derinliği ve yüzey pürüzlülüğü artış göstermiştir. Bu durum yüzeyde meydana gelen demir-nitrür, demir-karbür, krom-nitrür, krom-karbür veya demir-nitro-karbür gibi üçlü fazların da oluştuğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen aşınma deneylerinde elektrolitik plazma ile 30 dakika ve daha kısa sürelerde aşınma dayanımının 6 kata kadar arttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Gräfen W., Edenhofer B., New developments in thermochemical diffusion processes, *Surface & Coatings Technology*, 200 1830–1836, 2005.
2. ASM International, *Heat Treating*, 4, ASM Handbook, 4, 1991.
3. Aliofkhaeze, M., Rouhaghdam, A. S., Shahrabi S., *Journal of Alloys and Compounds* 460, 614–618, 2008.
4. Yerokhin A.L., *Surface and Coatings Technology*, 122 (2-3), 73-93, 1999.
5. Paulmier T., Bell J.M., Fredericks M., *Thin Solid Films* 515, 2926–2934, 2007.
6. Yaghmazadeh M., Dehghanian C., *Plasma Process. Polym.*, (6), S168–S172, 2009.

7. Kumruoğlu L.C., Özel, A., *Materials and Manufacturing Processes*, 25 (9) 923 – 931, 2010.
8. Tarakci M., Korkmaz K, Gencer Y., Usta M., *Surface and Coatings Technology*, 199 (2-3), 205-212, 2005.
9. Luk S.F., Leung T.P., Miu W.S., and Pashby I., *Materials Characterization*, 42, 65–71, 1999.
10. Kumruoğlu, L.C., “Elektrolitik plazma teknolojisi ile çeliklere uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
11. Kumruoğlu, L.C., “Improvement of Surface Properties of Pure Iron Modified by Novel Plasma Electrolytic Oxy-Carburising Technique”, *Journal Of Materials And Electronic Devices*, 1 (1) Art. sy 1, Nis. 2020.
12. Mukhacheva T.L., Belkin P.N., Dyakov I.G., Kusmanov S., *Wear mechanism of medium carbon steel after its plasma electrolytic nitrocarburising*, *Wear*, s. 203516, c. 462-463, 2020.
13. Kusmanov SA., Silkin S.A., Belkin P.N., *Effect of Plasma-Electrolytic Polishing on the Corrosion Resistance of Structural Steels after Their Anodic Saturation with Nitrogen, Boron, and Carbon*, *Russ J Electrochem*, 56, 356-364, 2020.
14. Shen, D.-J., Wang, Y.-L Nash, P., Xing, G.Z., A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding, *Materials Science and Engineering: A*, 458 (1), 240-243, 2007.
15. Meletis, E.I. Nie, X. Wang, F.L. Jiang, J.C., *Surface and Coatings Technology*, 150, 246–256, 2002.
16. Wang Y. et al. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1685–1688, 2010.
17. Nie X., et al. *Surface and Coatings Technology*, (139),135-142, 2001.
18. Meletis E. I., Nie X. Wang F. L., Jiang J. C., *Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces*, *Surface and Coatings Technology*, 150, 246-256, 2002.
19. Kato H., Sasase M., Suiya N., *Tribology International*, 43, 925–928, 2010.
20. Cao X., Prozorov R., Koltypin Y, Kataby G., Felner I., Gedanken A., *Synthesis of pure amorphous Fe2O3*, *Journal of Materials Research*, 12, 402-406, 1997.
21. Belkin, P.N., Pasinkov, E.A., *Heat treatment and case hardening of steel subjected to heat in electrolyte solutions*, 4, 12-17, 1989.
22. Taheri P., ve Dehghanian C., *A Phenomenological Model of Nanocrystalline Coating Production Using the Plasma Electrolytic Saturation (PES) Technique*, 16 (1) 87-91, 2009.
23. Yu J., Han Y., Li Y., Gao P., Li W., *Mechanism and Kinetics of the Reduction of Hematite to Magnetite with CO–CO2 in a Micro-Fluidized Bed*, *Minerals*, 7, 12, 2017.
24. Yerokhin A L., Nie X., Leyland A., Matthews A., S. J. Dowey, *Plasma electrolysis for surface engineering*, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93, 1999.
25. Stojadinović S., Jovović J., Tadić N., Vasilić R., Šišović NM., *The characterization of cathodic plasma electrolysis of tungsten by means of optical emission spectroscopy techniques - IOP science*, 110 (4), 2015.

26. Marušić, K., Otmačić, H., Landek, D., Cajner, F., Stupnišek-Lisac, Surface & Coatings Technology, 201, 3415–3421, 2006.
27. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering-An overview, Surface and Coatings Technology, 201, 21, 8746-8760, Ağu. 2007.
28. Tyulyapin A.N., Tyurin Y.N., Traino, AI. ve Yusupov, V.S., Electrolyte-plasma hardening of circular saws, Met Sci Heat Treat, 40 (1), 11-13, 1998.
29. Mahzoon F., Behgozin, S.A., Kazerooni N.A., Bahrololoom, M.E., Study the wear mechanism of a plasma electrolytic nitrocarburised (PEN/C) 316 L austenitic stainless steel, 10 (3), 5, 2013.
30. Mukhacheva T.L., Belkin P.N., Burov S.V., Dyakov I.G., Silkin Kusmanov, S.A., Increasing wear resistance of austenitic stainless steel by anodic plasma electrolytic nitrocarburising, Journal of Physics, 6, 2020.

