



Araştırma Makalesi-Research Article

Çelikler için Yüksek Korozyon Dayanımına Sahip Vanadyum Nitrür Kaplamalar

Vanadium Nitride Coatings with High Corrosion Resistance for Steels

Eray Abakay^{1*}

Geliş / Received: 14/12/2023

Revize / Revised: 13/03/2023

Kabul / Accepted: 24/03/2023

ÖZ

Düşük korozyon dayanımı, alaşımlı çeliklerden üretilmiş parçaların kullanım ömrünü sınırlamaktadır. Bu çalışmada Vanadyum nitrür (VN), termo reaktif biriktirmeyle AISI 4140 çeliği yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Kaplamanın mikroyapısal, kimyasal ve korozyon özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve AISI 4140 çeliğinin özellikleriyle kıyaslanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri kaplanmış numunenin; VN tabakası, nitrüleme bölgesi ve altlık malzeme bölgesi olmak üzere üç bölgeden oluştuğunu göstermiştir. 1000 °C sıcaklık ve 2 saat kaplama parametreleri için kaplama kalınlığı yaklaşık 5.69 µm'dir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizlerine göre kaplama tabakasının yapısı Vanadyum ve Azot elementlerini içermektedir. X-ışınları difraksiyon (XRD) analizine göre kaplama VN bileşiğinden oluşmaktadır. Tafel ekstrapolasyonuna göre VN kaplamanın korozyon potansiyeli (E_{kor})-0,604 V ölçülmüş olup, -0,717 V olan AISI 4140 çeliğinin E_{kor} değerine göre önemli miktarda yüksektir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisine (EIS) göre kaplama çözünmesi 0.5 M NaCl sulu çözelti ortamındaki korozyonu yük kontrollüdür. Nyquist eğrileri kıyaslandığında VN kaplamanın korozyon dayanımı AISI 4140 çeliğinkinden daha yüksektir. Sonuçlara göre VN kaplamalar AISI 4140 çeliğinin çamur tahliyesinde kullanılan pompalar, kâğıt kesme makineleri ve zirai aletler gibi korozyon ortamlarda kullanımı için ömrü artışı sağlayabilecek özelliktedir.

Anahtar Kelimeler- Vanadyum Nitrür Kaplamalar, Termo Reaktif Biriktirme, AISI 4140 Çeliği, Korozyon

ABSTRACT

Low corrosion resistance limits the service life of parts made of alloy steels. In this study, Vanadium nitride (VN) was successfully coated on the surface of AISI 4140 steel by thermo-reactive deposition. The microstructural, chemical, and corrosion properties of the coating were studied in detail and compared with those of AISI 4140 steel. Scanning electron microscopy (SEM) examinations showed that the coated sample consists of three regions: the VN layer, the nitriding region, and the substrate material region. For 1000 °C temperature and 2 h coating parameters, the layer thickness is 5.69 µm. X-ray diffraction (XRD) analysis show that the coating consists of VN compound. According to Tafel extrapolation, the corrosion potential (E_{corr}) of the VN coating was measured -0.604 V, which is significantly higher than that of AISI 4140 steel, which is -0.717 V. According to electrochemical impedance spectroscopy (EIS), coating corrodes under charge-controlled in 0.5 M NaCl aqueous solution. When Nyquist curves are compared, the corrosion resistance of VN coating is higher than that of AISI 4140 steel.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ebakay@sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2058-339X>)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Esentepe Kampüsü 54187 Serdivan, Sakarya, Türkiye

According to the results, VN coatings can increase the life of AISI 4140 steel for use in corrosive environments, such as pumps used in sludge discharge, paper cutting machines, and agricultural tools.

Keywords- Vanadium Nitride Coatings, Thermo Reactive Deposition, AISI 4140 Steel, Corrosion

I. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, mühendislik malzemelerinin özelliklerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Çelikler sahip olduğu yüksek mukavemet, yüksek tokluk, iyi talaşlı işlenebilirlik, üretim kolaylığı ve düşük maliyetleriyle günümüzde en çok tercih edilen malzemelerdir [1]. Ancak özellikle alaşımli çelikler Cl⁻ ve H⁺ gibi iyonların bulunduğu ortamlarda düşük korozyon dayanımı gösterirler. Korozyona bağlı kimyasal bozunum servis esnasında mekanik özelliklerin düşüşüne neden olarak; hasar oluşumu, bakım periyotlarının daralması, parça ömürlerinin kısalması, üretimin durması ve iş yeri kazaları gibi ciddi problemleri meydana getirebilmektedir. Yapılan incelemeler korozyon ve sonuçlarına bağlı bakım maliyetleri için gelişmiş ülkelerin gayri safi milli hasılatının (GSMH) %3 ile %5'i arasında bir miktarın harcadığını göstermektedir. Çin'de korozyon ve korozyondan korunma için yılda yaklaşık 4 milyar Yuan (GSMH'nin yaklaşık %5'i) harcanmaktadır [2].

Mühendislik malzemelerinin korozyon dayanımının artırılmasında çeşitli yöntemlerden yararlanılmaktadır. Bunlardan başlıcaları alaşımlama ve yüzeylerin kaplanmasıdır [3]. Yüzeylerin kaplanması; korunma sağlanması istenilen yüzeyde korozif ortama dayanıklı başka bir malzemenin biriktirilmesi veya yüzeyin modifiye edilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir [4,5]. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, elektrolitik kaplamalar, yüzey dönüşümlü kaplamalar, çeşitli termal sprey yöntemleri, kladlama, iyon aşılama, difüzyon esaslı kaplamalar gibi birçok farklı yöntem çeliklerin yüzeylerinin kaplanmasında kullanılabilir [6]. Difüzyon esaslı bir kaplama yöntemi olan termo reaktif difüzyon (TRD) ilk olarak 1960 yılında Tohrü Arai tarafından Japonya'da geliştirilmiştir. Bu yöntemle çeliklerin yüzeyinde karbür, nitrür veya borür tipi seramik esaslı kaplamalar oluşturulabilmektedir. Oluşan kaplamalar genellikle altlık malzemeye metalurjik bağlarla bağlı olması nedeniyle yapışması yüksek, boşluk ve çatlak gibi hatalar içermeyen ve pürüzsüz bir yapıdadır. İşlem tuz banyosu, akışkan yatak veya kutu yöntemleri ile gerçekleştirilebilir olup, kullanılan sarflar ve cihazlar ucuz ve basittir [7].

TRD kaplamaların çeliklerin korozyon dayanımına olan etkisi daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Castillejo vd. tarafından yapılan bir çalışmada AISI D2 çeliği yüzeyinde TRD yöntemiyle NbC, CrC ve NbCrC kaplamalar oluşturulmuş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir. Araştırmacılar 0,5M NaCl içeren sulu ortamda yapılan elektrokimyasal korozyon testleri sonuçlarına göre AISI D2 çeliğinin korozyondan korunmasında belirtilen kaplamaların yetersiz olduğu söylenmiştir [8]. Mariani vd. tarafından yapılan bir çalışmada kompakt grafitli dökme demir yüzeyinde NbC, VC ve NbVC esaslı kaplamalar elde edilerek aşınma ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara göre 0,5 M NaCl ortamı için üç kaplama da altlık malzemeye göre yüksek korozyon dayanımına sahiptir [9]. OrjuelaG vd. tarafından yapılan bir çalışmada AISI 1045 çeliği yüzeyine TRD yöntemiyle NbC kaplanarak korozyon dayanımı incelenmiştir. Sulu %3,0 NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri sonucuna göre NbC kaplama AISI 1045 çeliğini korozyona göre etkin bir şekilde korumuştur. Ancak kaplamanın gözenekli yapısı ilerleyen süreye bağlı olarak korozyon dayanımının azaldığını göstermiştir [10].

Nitrür esaslı kaplamalar içerisinde Vanadyum nitrür (VN) sahip olduğu sürtünme, korozyon ve oksidasyon özellikleri ile dikkat çekmektedir. Aşınmaya maruz kalınan durumlarda VN yüzeyinde oluşan V₂O₅ tabakası katı yağlayıcı görevi görerek sürtünme katsayısında düşüşe neden olmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kalınan ortamlarda VN kaplamalar iyi oksidasyon dayanımı sağlamaktadır. Saldırgan ortamlarda yapılan korozyon deneyleri VN'nin yüksek korozyon dayanımına sahip olduğunu göstermektedir [11]. VN kaplamaların üretimi genellikle çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle yapılmaktadır [12]. TRD yöntemi ile VN üretimine yönelik literatürdeki çalışmalar oldukça sınırlıdır. Biesuz ve Sglavo tarafından yapılan bir çalışmada AISI 4140 çeliği yüzeyinde Krom ve Vanadyum Karbür ve Nitrür kaplamalar üretilerek mikroyapısal, sertlik ve kinetik özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlara göre VN'ün sertliğinin 1717 HV olduğu bildirilmiştir [13]. Uzun ve Şen yaptıkları bir çalışmada TRD yöntemiyle AISI 52100 çeliği yüzeyinde VN tabakası oluşturularak aşınma özelliklerini incelemiştir [14].

Yapılan literatür incelemeleri ve araştırmacıların tecrübeleri TRD yöntemi ile üretilen VN kaplamaların korozyon özelliklerinin incelendiği bir çalışmanın bulunmadığını göstermektedir. Bu bakımdan çalışma alanında ilktir. Ayrıca üretilen kaplamanın diğer yöntemlerle üretilenlere göre daha kalın olması, ekipman ve sarflarının ucuzluğu, yüzey yapışmasının daha yüksek olması gibi avantajları da bulunmaktadır. Bu avantajlarıyla kâğıt kesme bıçakları, çamur tahliyesinde kullanılan pompalar ve çeşitli tarım aletleri gibi parçaların kaplanmasında önemli bir alternatiftir.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. Numune Hazırlama

Çalışmada altlık malzeme olarak ticari kalitedeki AISI 4140 çeliği (Dörrenberg-Edelstahl) seçilmiştir. İşlemden önce kullanılacak numuneler 20 mm çap ve 5 mm kalınlığa sahip olacak şekilde kesilmiş ve işlenmiştir. Numune yüzeyleri; önce taşlanmış ve sonrasında metalografik olarak 1200 gride kadar zımparalanmıştır. Önceki işlemler esnasında yüzeylere bulaşan kir, yağ, pislik vs. aseton kullanılarak 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

Vanadyum nitrür (VN) kaplamanın oluşturulabilmesi için altlık malzemenin azotça zengin bir yüzeye sahip olması gereklidir. Bu nedenle hazırlanan numunelere nitrürleme işlemi uygulanmıştır. Gaz nitrürleme şeklinde yapılan bu işlemde sıcaklık 530 °C ve aktif azot difüzyon süresi 6 saattir. İşleme ait detaylı bilgiler literatürde mevcuttur [15].

B. Vanadyum Nitrür Kaplama İşlemi

Nitrürlenmiş AISI 4140 çeliği yüzeyinde VN tabakasının oluşturulması termo reaktif biriktirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İşlemden önce ilk olarak 50 gr. ferro-vanadyum (Aveks), 15 gr. amonyum klorür (Balmumcu Kimya), 34 gr. alümina (Balmumcu Kimya) ve 1 gr. naftalin tozları (Tray) karıştırılmıştır. Kullanılan bütün maddeler ticari kalitededir. Burada ferro-vanadyum vanadyum kaynağı, amonyum klorür aktivatör, alümina dolgu malzemesi ve naftalin deoksidan amaçlı kullanılmıştır. Hazırlanan toz karışımı AISI 309 kalite paslanmaz çelikten üretilen kutu içerisine alınarak numuneler toz bileşimi içerisine gömülmüştür. Son olarak oluşturulan kutudaki bileşimin üzeri oksitlenmenin önlenmesi için sırasıyla alümina ve şamot harcı ile kaplanmıştır. İşlem kül tipi fırında, 1000 °C sıcaklıkta ve 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonrası numuneler kutu içerisinde oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra çıkartılmış ve yüzeyleri sıcak suyla temizlenmiştir.

C. Karakterizasyon İşlemleri

Mikroyapısal incelemeler ve kimyasal analizler numunelerin kesit görüntülerinden yararlanılarak ve sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol Jsm-6060-Lv) ve bağlantılı çalışan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile yapılmıştır. Numune hazırlama sırasıyla metalografik kesme, sıcak kalıplama, zımparalama, parlatma ve dağlama adımlarını içermektedir. Zımparalama işlemi kademeli olarak 180-400-800-1200 grid zımparalarla yapılmıştır. Parlatma işlemi için -0,3 µm toz boyutuna sahip Al₂O₃ parçacıklar içeren süspansiyon kullanılmıştır. Dağlama işlemi 2 ml/L HNO₃ içeren nital dağlayıcısıyla yapılmıştır.

VN kaplamanın yüzey pürüzlüğü ortalama yüzey pürüzlüğü (R_a) değeri belirlenerek incelenmiştir. Ölçümlerde 2 boyutlu el tipi yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (Salutron, TR 200) kullanılmıştır. Numune yüzeyindeki 10 farklı bölgeden ölçüm alınmış ve ortalama pürüzlülük değeri belirlenmiştir.

Yapıda bulunan faz ve bileşikler X-ışını kırınımıyla (XRD, Rikagu DMax 2200) tespit edilmiştir. İşlemden önce monokromatize Cu-Kα (λ=1.5406 Å) kullanılmış olup, 2θ tarama aralığı 30-90° ve tarama hızı 1 dk⁻¹'dir. XRD paternleri MDI Jade 6.0 programı kullanılarak incelenmiştir.

D. Korozyon Testleri

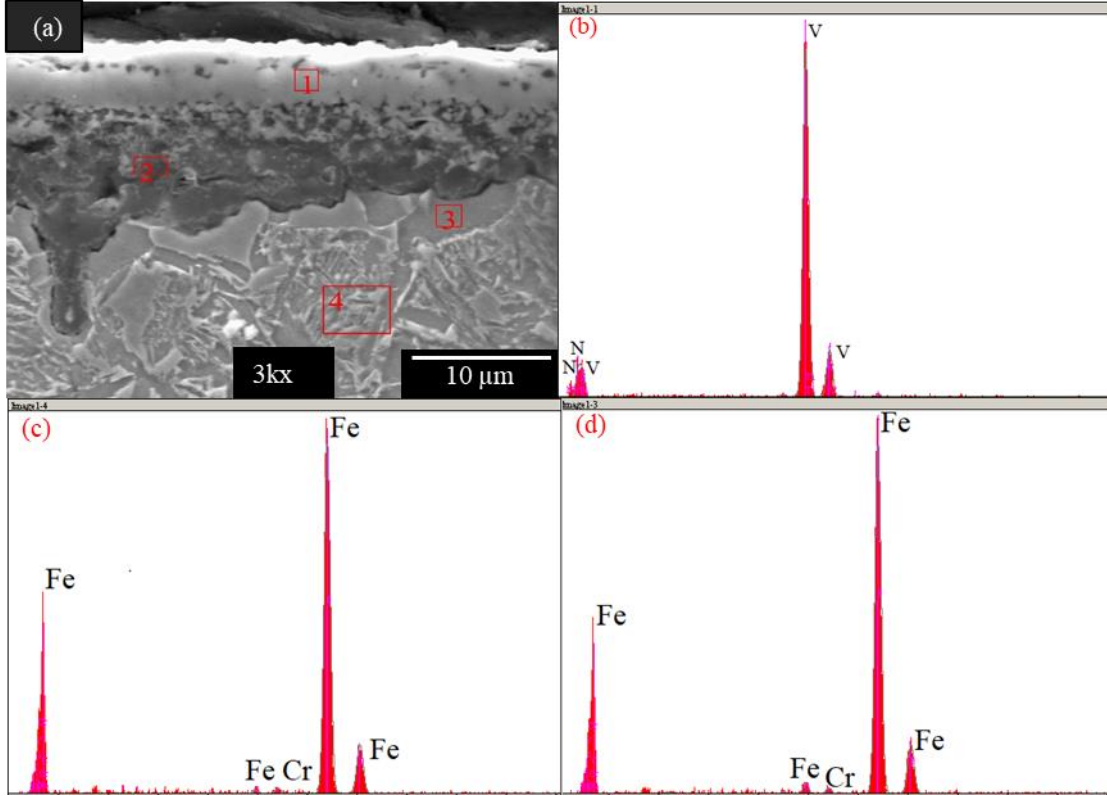
VN kaplamanın korozyon özellikleri potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her iki test öncesinde numuneler 1800 saniye korozyon ortamına daldırılarak açık devre potansiyeli değişimi gözlemlenmiştir. Testler bir potansiyostat/galvanostat (Gamry Instruments Reference 600) ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Gamry Instruments Paracell) kullanılarak, sulu 0.5 M NaCl ortamında ve üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Elektrokimyasal hücre; incelenen numune (çalışma elektrodu), grafit plaka (karşı elektrot) ve kalomel elektrottan (referans) oluşmaktadır. Tafel analiz parametreleri; 1,0 mV/dk tarama hızı ve +0,5 ile -0,5 V tarama aralığıdır. Tafel ekstrapolasyonu Gamry Echem yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş, korozyon potansiyeli, akımı, anot ve katot eğimleri (β_a, ve β_c) belirlenmiştir. EIS ölçümleri 10⁵-10⁻² Hz. aralığında oda sıcaklığında 10,0 mV (vs. açık devre potansiyeli) AC pertürbasyonunda gerçekleştirilmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. Kimyasal Bileşim İncelemeleri ve Faz Analizi

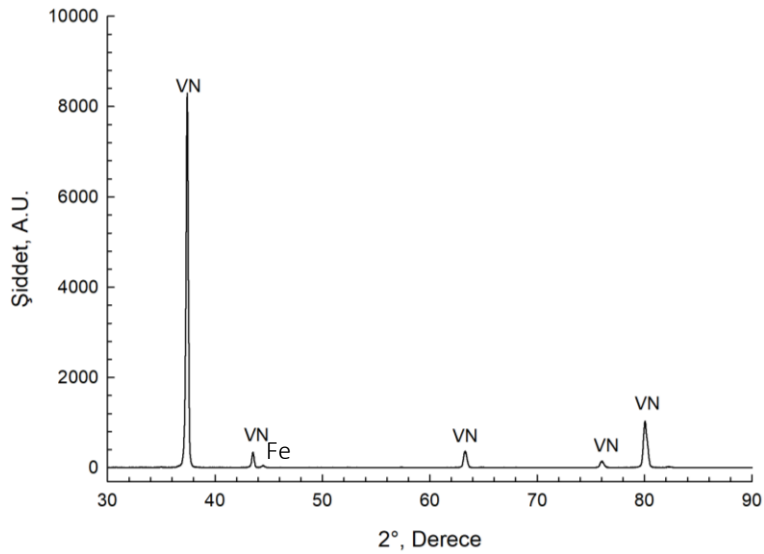
Şekil 1a'da VN kaplanmış AISI 4140 çeliğinin enine-kesit taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. Görüntüye göre kaplanmış numune; kaplama tabakası, geçiş ve altlık bölgelerinden oluşmaktadır. Kaplama tabakasındaki (1) numaralı alanın enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) analizinde Vanadyum ve Azot elementleri tespit edilmiştir (Şekil 1b). Geçiş bölgesi olarak adlandırılan (2) numaralı bölge nitrürleme işlemine bağlı olarak oluşmuştur. Koyu renkte olan bu bölge nitrürlenmiş çeliklerde

sıklıkla rastlanmaktadır [16]. (3) ve (4) numaralı bölgelerde sadece demir ve krom mevcut olup, daha önce yapılan çalışmalarda AISI 4140 çeliğinin EDS analizleri ile aynıdır [17].



Şekil 1. VN kaplamaya ait (a) enine-kesit SEM görüntüsü, (b-d) sırasıyla [1], [3] ve [4] bölgelerinden alınan EDS analizleri.

Kullanılan SEM ve EDS'nin çalışma prensibi nedeniyle atom numarası 11 (Na)'den küçük olan elementler net şekilde belirlenmemektedir. Bu nedenle kaplama tabakasının içerdiği elementlerin tam olarak belirlenmesi ve yapıyı oluşturan fazların tespiti X-ışını difraksiyonuyla (XRD) gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de verilen XRD paternine göre kaplanmış numune temel olarak VN bileşiğine ait pikler bulundurmakta, ayrıca Fe fazına ait bir minör faz da içermektedir. Biesuz ve Sglavo tarafından yapılan çalışmanın XRD paterninde VN için aynı pikler mevcuttur, ancak bu paternde VN bileşiğine ait piklerinin yanı sıra Fe fazına ait daha faz pik bulunmaktadır. Fe fazının bulunma nedeni daha önce yapılan birçok çalışmada ifade edildiği üzere kaplama tabakası altından alınan sinyaller sebebiyledir [18]. Bu sinyallerin alınmasında kaplama tabakası kalınlığının düşük olması ve poroz yapı etkili olmaktadır [19]. Bahsedilen çalışmada üretilen kaplamanın daha poroz bir yapıda olması daha fazla Fe pikinin görülmesine neden olmuştur.



Şekil 2. VN kaplanmış AISI 4140 çeliğine ait XRD paterni

B. Mikroyapısal İncelemeler

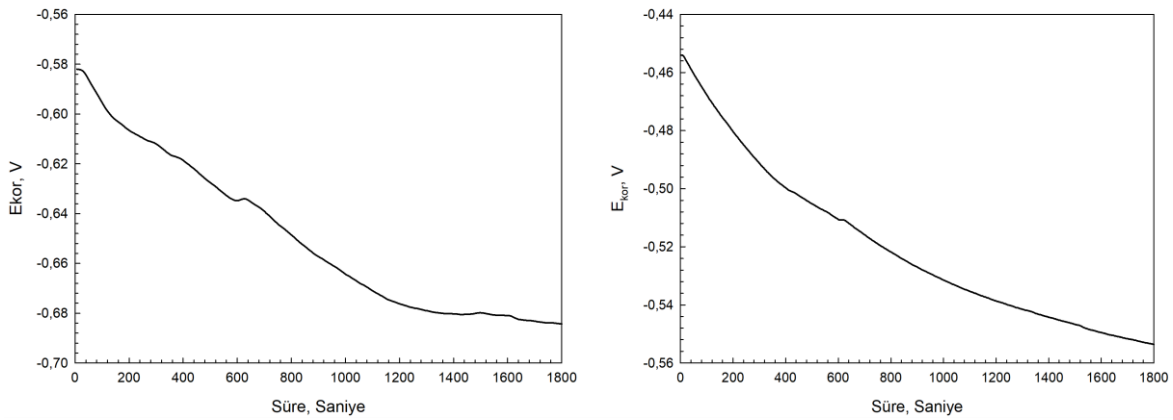
Şekil 1a'da verilen SEM görüntüsüne göre VN tabakası nitrürleşmiş AISI 4140 çeliği yüzeyinde başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. 1000 °C sıcaklık ve 2 saat işlem süresi için oluşan tabaka yaklaşık $5.69 \pm 0.2 \mu\text{m}$ kalınlığa sahiptir. Numune pürüzsüz bir yüzeye sahip olup, ortalama pürüzlülük (R_a) değeri $0,32 \pm 0.4 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Kaplama tabakasının altlık malzemeye yakın olan bölgesinde daha önce yapılan benzer çalışmalarda olduğu gibi dentikül yapı bulunmaktadır [20]. Tabaka genelinde çatlak bulunmamasına rağmen, poroziteler mevcuttur. Bu poroziteler genellikle tabakanın yüzeye yakın bölümlerinde bulunmaktadır. Biesuz ve Sglavo porozitelerin bulunmasının nitrürleme bölgesinin elementel dağılımının homojen olmaması nedeniyle olduğunu belirtmiştir [13]. Kaplama tabakasının altında nitrürleme bölgesi bulunmaktadır. Bu bölgenin kaplama tabakasına yakın olan yaklaşık $4.0 \mu\text{m}$ 'lik kısmında çökeltiler mevcutken altlık malzemeye yaklaştıkça bu çökeltilerde azalma görülmektedir. Altlık malzemenin nitrürleme bölgesine yakın olan bölgesinde sadece Fe-Cr katı eriyiği bulunmakta, malzemenin geri kalanında olduğu gibi karbür çökeltileri içermemektedir.

Termo reaktif biriktirme (TRD) termokimyasal reaksiyon temelli bir yöntemdir [21]. Nitrürleşmiş AISI 4140 çeliği yüzeyinde Vanadyum nitrür tabakasının oluşumu da birtakım reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Kaplama ortamının sıcaklığının $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşması ile aktivatör görevindeki Amonyum Klorür (NH_4Cl) parçalanarak NH_3 ve HCl gazları açığa çıkmıştır [22]. Sonrasında oluşan HCl ferro vanadyumla reaksiyona girerek VCl gazı oluşmuştur [23]. AISI 4140 çeliğinin nitrürleme bölgesinde bulunan Azot yüksek sıcaklık, basınç ve koruyucu atmosfer etkisiyle malzeme yüzeyinden ortama yayılım göstermiştir. VCl gazı ve N elementleri malzeme-ortam ara yüzey bölgesinde reaksiyona girerek VN tabakasının oluşumunu sağlamıştır. İşlem esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



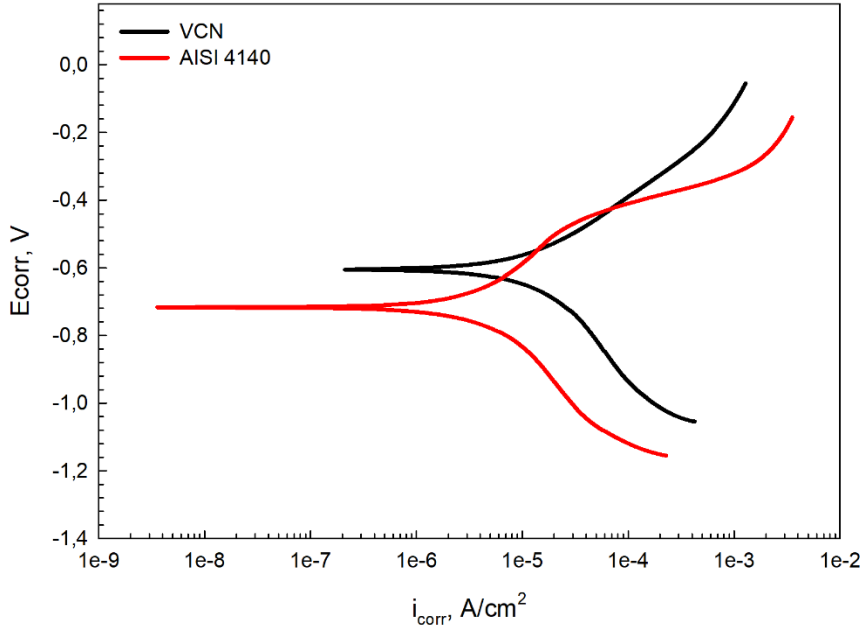
C. Korozyon Özellikleri

AISI 4140 çeliği yüzeyinde oluşturulan VN kaplamasının korozyon özellikleri sulu $0,5 \text{ M NaCl}$ ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri ile incelenmiş ve sonuçlar işlemsiz AISI 4140 çeliğinkilerle kıyaslanmıştır. Şek. 3a ve b'de sırasıyla AISI 4140 çeliği ve VN kaplamaya ait açık devre potansiyelleri (OCP) verilmiştir. AISI 4140 çeliği için başlangıçta yaklaşık $-0,58\text{V}$ olan korozyon potansiyeli 1400. saniyeye kadar azalma eğilimi göstererek bu sürenin sonunda $-0,68\text{V}$ olmuş ve sonrasında 1600 saniyeye kadar yatay olarak seyretmiştir (Şek. 3a). Metal ve alaşımlar için OCP'de görülen düşüş korozif ortamda çözünmenin gerçekleştiğini göstermektedir [24]. AISI 4140 çeliği de test esnasında 1400 sn. boyunca çözünmüştür. Bu sürenin sonunda yüzeyde oluşan oksit tabakasına bağlı olarak çözünme durmuştur. VN kaplama için başlangıçta işlemsiz AISI 4140 çeliğinkine göre daha pozitif bir E_{kor} değeri mevcuttur ($-0,45\text{V}$, Şek. 3b). 1600. saniyeye kadar gerilim parabolik bir azalma göstererek süre sonunda yaklaşık $-0,55 \text{ V}$ olmuştur. Poroz bir yapıya sahip kaplamalarda elektrolitin kaplama içerisine doğru ilerlemesi potansiyelin süreye bağlı olarak VN kaplamasının gibi davranışta bulunmasına neden olmaktadır [25].



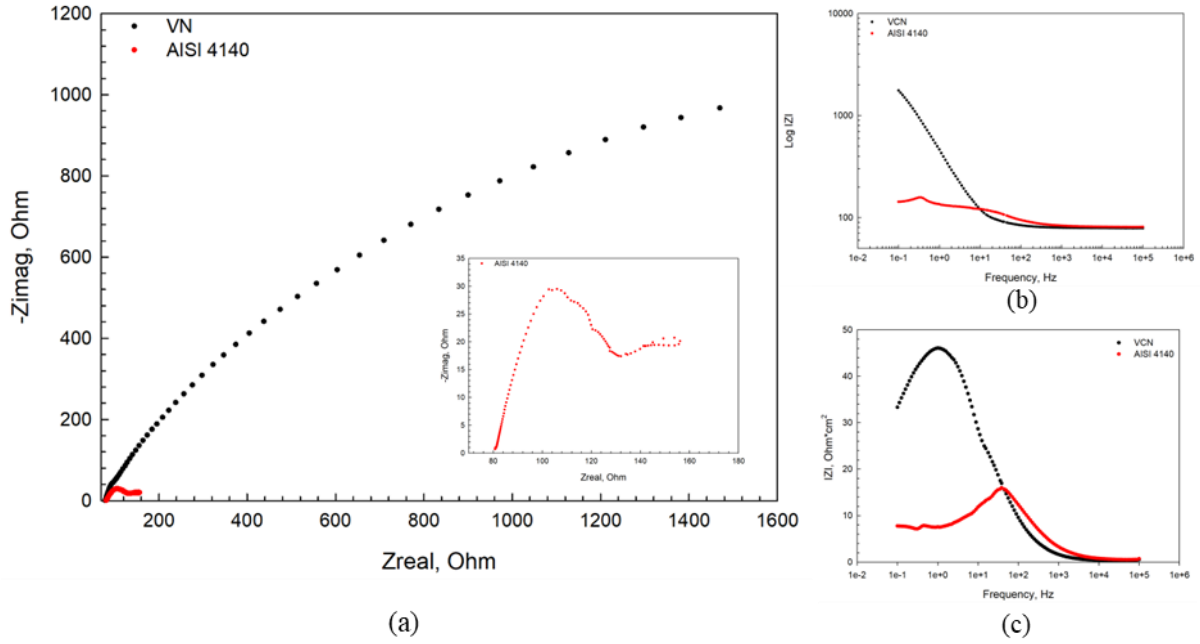
Şekil 3. 0,5 M NaCl içeren sulu çözelti ortamında yapılan korozyon testleri sonucunda elde edilen (a) AISI 4140 çeliği ve (b) VN kaplamaya ait açık devre potansiyelleri

Şekil 4'te VN kaplanmış numune ve AISI 4140 çeliğinin sulu 0,5 M NaCl ortamında elde edilen Tafel eğrileri verilmiştir. Eğrilere göre AISI 4140 çeliğinin yüzeyinin VN kaplanması eğride değişime neden olmuştur. Tafel ekstrapolasyon sonuçlarına göre VN kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli ($E_{\text{corr}}=-0,604\text{V}$) AISI 4140 çeliğinkine ($E_{\text{corr}}=-0,717\text{V}$) göre daha yüksektir. Korozyon akımı (i_{kor}) için AISI 4140 çeliğinin değeri $9,02 \mu\text{A}$ olup, VN kaplanmış olan numunenin $77,20 \mu\text{A}$ olan i_{kor} değeri düşüktür. Tafel ekstrapolasyonundan belirlenen anot ve katot eğim açılarının (β_a ve β_c) yüksek değeri numunelerin korozyon hızının polarizasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu nedenle i_{corr} , β_a ve β_c değerleri kullanılarak ve Butler-Volmer eşitliği ile korozyon hızı belirlenememiştir [26].



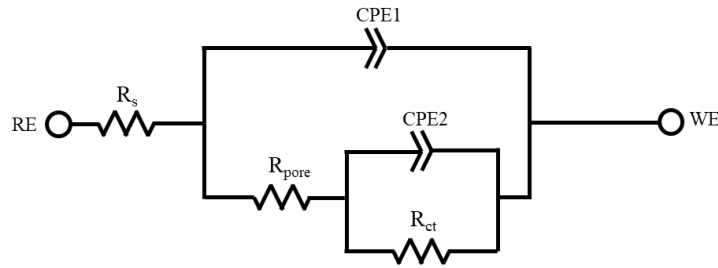
Şekil 4. 0,5 M NaCl içeren sulu çözelti ortamında yapılan korozyon testleri sonucunda elde edilen VN kaplama ve AISI 4140 çeliğine ait Tafel eğrileri.

VN kaplanmış numune ve AISI 4140 çeliğinin 0,5 M sulu NaCl ortamında yapılan korozyon testleri sonucu elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 5 (a-c)'de verilmiştir. VN kaplama için oluşan Nyquist eğrisi tek bir yaydan ibarettir. Bu durum korozif ortam ve kaplama arasında yük transferine dayanan bir mekanizma ile korozyonun gerçekleştiğini göstermektedir [26]. Yük transferinde VN kaplama ile korozif ortam arayüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka direnci etkili olmaktadır [27]. AISI 4140 çeliğinin Nyquist eğrisinde iki yay mevcuttur. Bunlardan birincisi, VN kaplanmış numune için olduğu gibi, yük kontrollü çözünmeye bağlı olarak oluşmuştur. İkinci yay oluşumu malzemenin korozyona uğramasına bağlı olarak yüzeyde oluşan oyuklar nedeniyledir [28]. Yay çapları korozyon hızı hakkında da önemli bilgiler vermektedir. Yapılan çalışmalarda daha büyük yay çapına sahip olan malzemelerin korozyon dayanımının daha yüksek olduğu bildirilmiştir [29]. VN kaplama ve AISI 4140 çeliğinin eğrileri karşılaştırıldığında da net bir şekilde VN kaplamanın daha yüksek çapta olduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen kaplama AISI 4140 çeliğinin korozyona karşı etkin bir koruma sağlamaktadır.



Şekil 5. Sulu 0,5 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda elde edilen, (a) VN kaplama ve (b) AISI 4140 çeliğine ait Nyquist eğrileri ve (c-d) Bode eğrileri.

Şekil 1a'da verilen kesit SEM görüntüsü ve Şekil 5a-c'de verilen Nyquist ve Bode eğrilerinden yararlanılarak Şekil 6'da verilen VN kaplamaya ait eşdeğer devre oluşturulmuştur. Eşdeğer devrede korozyon deneylerinin bir çözelti içerisinde gerçekleştirilmesine bağlı olarak bir çözelti direnci (R_s) bulunmaktadır. Ortam ve kaplama arayüzündeki reaksiyonlar nedeniyle sabit faz elementi (CPE 1) eklenmiştir. VN kaplama daha önce de belirttiği gibi yapısında boşluklar bulundurmaktadır. Boşluklar boyunca gerçekleşen yük transferi R_{pore} ile temsil edilmiştir. Ayrıca boşluklardan ilerleyen iyonların altlık malzeme yüzeyinde gerçekleştirdiği reaksiyonlar nedeniyle ikinci bir sabit faz elementi (CPE 2) ve R_{ct} ile temsil edilen yük transferi direnci de devreye ilave edilmiştir. Tablo 1'de eşdeğer devre için empedans parametreleri verilmiştir. Oluşturulan eşdeğer devre TRD yöntemi ile üretilen Krom-Vanadyum Karbür ve Niyobyum Karbür kaplamalar için de uygundur [10,30]. Bu kaplamaların Bode eğrileri incelendiğinde VN kaplamaninkine benzerlik göstermektedir.



Şekil 6. Sulu 0,5 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon deneylerinde VN kaplama için kullanılan eşdeğer devre.

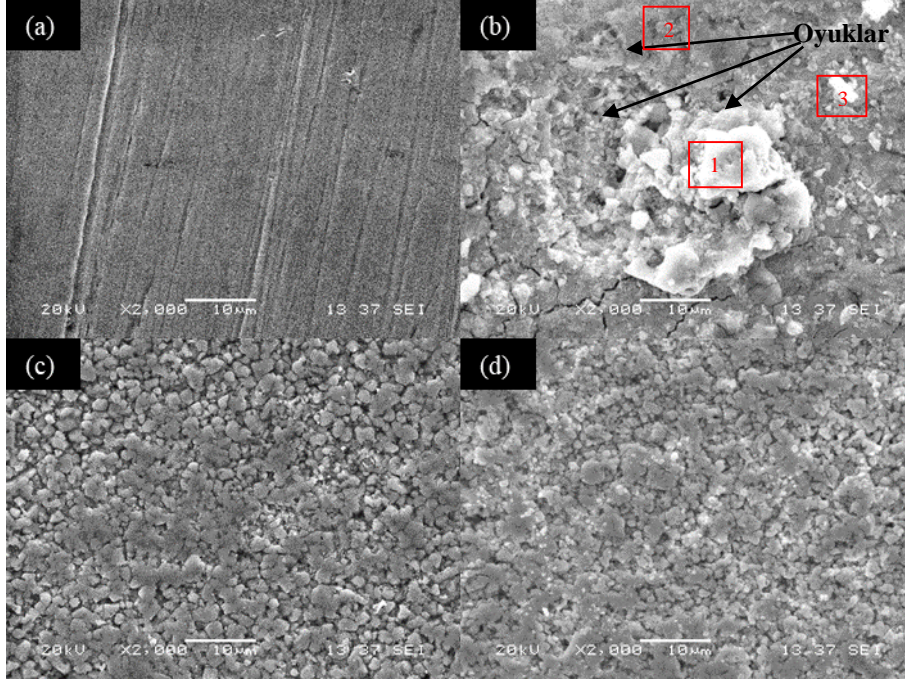
Tablo 1. Sulu 0,5 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan empedans parametreleri.

R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE 1		R_{pore} ($\Omega.cm^2$)	CPE 2		R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
	Y_0	α		Y_0	α	
78,56	$459,7 \times 10^{-6}$	$783,4 \times 10^{-3}$	179,0	$100,3 \times 10^{-6}$	$740,5 \times 10^{-3}$	$2,138 \times 10^3$

İşlemsiz AISI 4140 çeliği ve VN kaplama için 0,5 M NaCl ortamında yapılan korozyon deneyleri öncesi ve sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri Şekil 7 (a-d)'de verilmiştir. İşlemsiz AISI 4140 çeliği için yüzeyde zımpara çizikleri mevcut olup, başka herhangi bir hata tespit edilmemiştir (Şekil 7a). Çeliğin korozyona maruz kalması

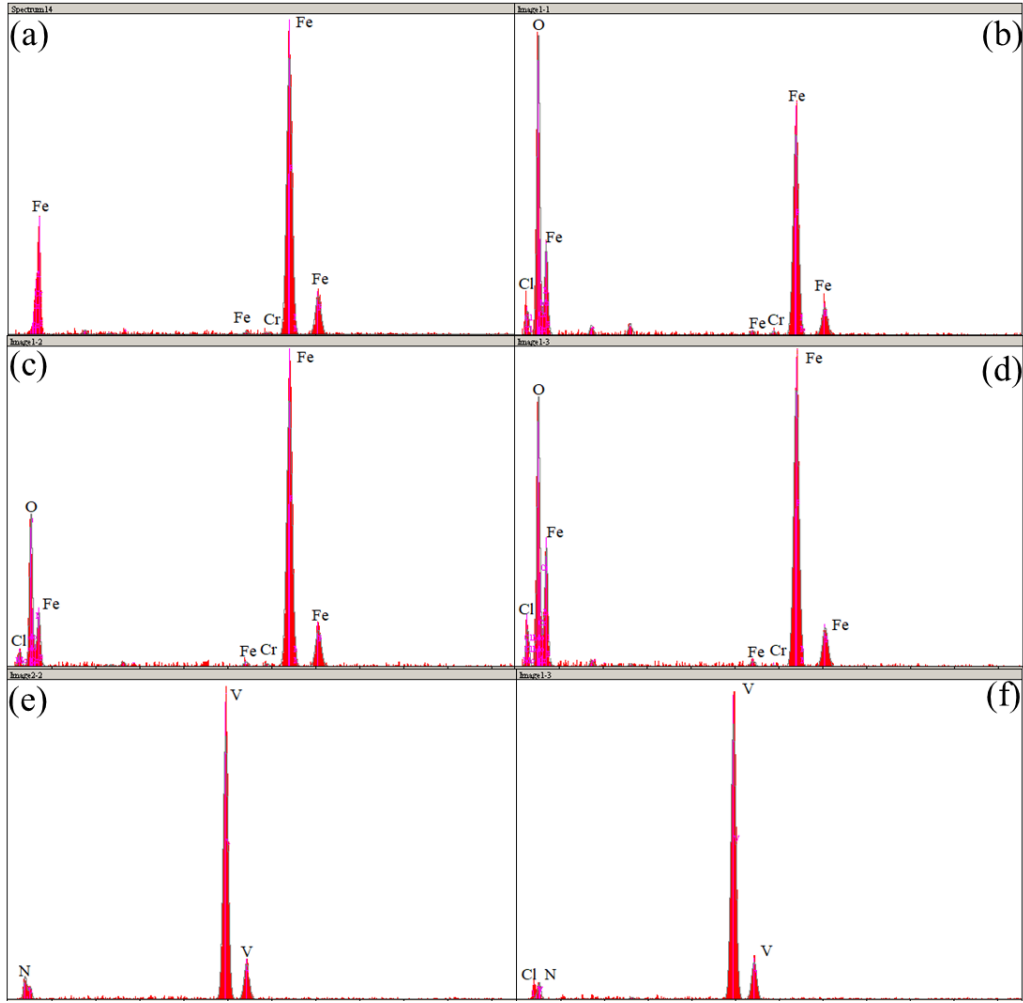
sonucunda yüzeyinde oyuklar, çatlaklar ve korozyon ürünleri oluşmuştur (Şekil 7b). Ayrıca meydana gelen korozyon homojen türde olup, bütün yüzeyde korozyon ürünleri mevcuttur. AISI 4140 gibi düşük alaşımlı çeliklerin korozyon davranışı sulu 0,5 M NaCl çözeltisi ortamında yapılan korozyon deneyleriyle detaylı şekilde incelenmiştir. Korozyon ortam içerisinde çeliklerin yüzeyinde oyukların oluşumu genellikle görülmekte olup, oluşum mekanizmaları çeşitli çalışmalarda incelenmiştir [32,33]. Korozyon sonucu oluşan oksit tabakası koruyucu türde olmayıp deney süresince malzeme korozyona uğramaya devam etmektedir [33]. Ayrıca bu tabaka çatlama ve dökülme eğilimleri de göstermektedir [34].

VN kaplama için korozyon deneyi sonucunda yüzey görüntüsünde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 7c ve d). Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen VN kaplamalar bölgesel korozyona uğramakta olup çatlak veya boşluk türü hatalar içermektedir [35,36]. Ancak, çalışmamızda üretilen VN kaplamada benzer bir durum görülmemiştir. VN iyonik bağlarla bağlı bir seramik malzeme olup, Cl⁻ iyonlarına karşı kararlı bir davranış sergilemiştir.



Şekil 7. AISI 4140 çeliği ve VN kaplama için sulu 0,5 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon testleri öncesi ve sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 8a'da işlemsiz AISI 4140 çeliği ve VN kaplamaya ait sulu 0,5 M NaCl çözeltisinde yapılan korozyon deneyleri öncesine ve sonrasına ait EDS analizleri verilmiştir. İşlemsiz AISI 4140 çeliği için numune yüzeyi, Şekil 1 (c) ve (d) verilen EDS analizleri ile tutarlı bir şekilde Fe esaslı olup eser miktarda Cr içermektedir. Korozyon deneyleri sonrasında işlemsiz AISI 4140 çeliğinin (1), (2) ve (3) noktalarından alınan EDS analizleri incelendiğinde Fe ve Cr'a ilave olarak Cl ve O de belirlenmiştir (Şekil 8b-d). O'nin üç bölgede de tespit edilmesi numunenin bütün yüzeylerinin korozyona uğradığını göstermektedir. Cl tespit edilmesi korozyon deneyleri sonucunda yüzeyde kalan NaCl artıkları nedeniyledir. Şekil 8e korozyon testleri öncesi VN kaplamanın bütün yüzeyinden alınan EDS analizini göstermektedir. Kaplama yüzeyinde sadece V ve N elementleri mevcut olup, Şekil 1b'de verilen EDS analizi ile sonuçlar uyumludur. Korozyon deneyi sonrasında alınan EDS analizinde V ve N elementlerine ilave olarak Cl tespit edilmiştir. AISI 4140 çeliği gibi Cl iyonu tespit edilmesi korozyon sıvı nedeniyledir. Harici bir elementin tespit edilmemesi sulu 0,5 M NaCl ortamında VN kaplamanın kararlı bir davranış göstererek çözünmediğini göstermektedir.



Şekil 8. (a) İşlemsiz AISI 4140 çeliğinin korozyon deneyi öncesi bütün yüzeyine ait, (b-d) sulu 0,5 M NaCl çözeltisi ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrasında sırasıyla (1), (2) ve (3) noktalarından alınan, (e) Korozyon deneyi öncesi VN bütün kaplama yüzeyine ait ve (f) sulu 0,5 M NaCl çözeltisi ortamında yapılan korozyon deneyleri sonrasında bütün yüzeyinden alınan EDS analizleri.

Vanadyum nitrür (VN) tabakası korozif ortamlara karşı dayanıklı bir seramiktir [37]. 0,5M sulu NaCl ortamı ve altlık malzeme arasında VN tabakası bulunması ortam-malzeme arasındaki temasın kesilmesini sağlamıştır. Kaplamanın yoğun karakterli olması ortamda bulunan Cl- iyonlarının altlık malzeme yüzeyine temas ederek korozyona neden olmasını engellemiştir. Korozyon prosesi test şartlarında sadece kaplamanın çözünmesi şeklinde devam etmiş ve sonlanmıştır. Bu duruma kaplamanın güçlü bağlar içeren seramik özellikte olması önemli rol oynamıştır. Sonuçlara göre VN kaplama çeliklerin korozyona karşı uzun süreli korunma sağlayacak niteliktedir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada AISI 4140 çeliği yüzeyi termo reaktif biriktirme yöntemiyle VN kaplanmıştır. Üretilen kaplamanın mikroyapısal, kimyasal ve korozyon özellikleri detaylarıyla incelenmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

- Kaplanmış numune; VN kaplama tabakası, nitrürlenme işlemine bağlı azotça zengin bölge ve altlık malzeme bölgelerinden oluşmaktadır.
- Kaplama tabakası 1000°C sıcaklık ve 2 saat işlem parametrelerine bağlı olarak 5,69 µm olup, sadece VN bileşimini içermektedir.
- VN kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli – 0,604 V olup AISI 4140 çeliğine göre (-0,717 V) daha yüksektir.

• Elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelemelerine göre sulu 0,5 M NaCl ortamında VN kaplama yük kontrollü olarak çözünmektedir. Kaplanmış numune ve AISI 4140 çeliğinin Nyquist eğrileri kıyaslandığında, VN kaplama AISI 4140 çeliğine etkin korozyon dayanımı sağlamaktadır.

Sonuçlara göre VN alaşımli çeliklerin korozyon dayanımının artırılması için uygulanabilecek bir kaplamadır. Kâğıt kesme bıçakları, çamur tahliyesinde kullanılan pompalar ve çeşitli tarım aletleri gibi parçalar kaplanarak ömür artışı sağlanması muhtemeldir.

Yapılan çalışma neticesinde Vanadyum nitrür kaplamaların farklı özelliklerinin incelenmesi gerektiği belirlenmiştir. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda kuru korozyon (oksidasyon), yüksek sıcaklık aşınması, X-ışını fotoelektron ve Raman spektroskopisi, elektron geniş açılım kırınımı incelemeleri yapılarak literatüre kazandırılması düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmanın hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Uğur Şen, Prof. Dr. Şaduman Şen, Doç. Dr. Egemen Avcu 'ya teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKÇA

- [1] Attarzadeh N., Molaei M., Babaei K., & Fattah-alhosseini A. (2021). New Promising Ceramic Coatings for Corrosion and Wear Protection of Steels: A Review, *Surfaces, and Interfaces*, 23, 100997.
- [2] Xu H., & Zhang Y. (2019) A Review on Conducting Polymers and Nanopolymer Composite Coatings for Steel *Corrosion Protection Coatings*, 9, 807.
- [3] Galedari S. A., Mahdavi A., Azarmi F., Huang Y., & McDonald A. (2019). A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures *J Therm Spray Tech*, 28, 645–77.
- [4] Bekmurzayeva A., Duncanson W. J., Azevedo H. S., & Kanayeva D. (2018). Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material *Materials Science and Engineering: C*, 93, 1073–89.
- [5] Ludwig G. A., Malfatti C. F., Schroeder R. M., Ferrari V. Z., & Muller I. L. (2019). WC10Co4Cr coatings deposited by HVOF on martensitic stainless steel for use in hydraulic turbines: Resistance to corrosion and slurry erosion *Surface and Coatings Technology*, 377, 124918.
- [6] Fenker M., Balzer M. & Kappl H., (2014). Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts *Surface and Coatings Technology*, 257, 182–205.
- [7] Arai T. (2015). The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, 703–35.
- [8] Castillejo F. E., Marulanda D. M., Olaya J. J., & Alfonso J. E. (2014). Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD *Surface and Coatings Technology*, 254, 104–11.
- [9] Mariani F. E., Takeya G. S., Lombardi A. N., Picone C. A., & Casteletti L. C. (2020). Wear and corrosion resistance of Nb-V carbide layers produced in vermicular cast iron using TRD treatments *Surface and Coatings Technology*, 397, 126050.
- [10] Orjuela G. A., Rincón R. & Olaya J. J., (2014). Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition *Surface and Coatings Technology*, 259, 667–75.
- [11] Aissani L., Alhussein A., Nouveau C., Ghelani L., & Zaabat M. (2019). Influence of film thickness and ArN2 plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings *Surface and Coatings Technology*, 378, 124948.
- [12] Suszko T., Gulbiński W., Urbanowicz A., & Gulbiński W. (2011). Preferentially oriented vanadium nitride films deposited by magnetron sputtering *Materials Letters*, 65, 2146–8.
- [13] Biesuz M., & Sglavo V. M. (2016). Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel *Surface and Coatings Technology*, 286, 319–26.
- [14] Şen U., Uzun M., & Şen Ş. (2012). Tribological Properties of Vanadium Nitride Coated AISI 52100 Steel *Advanced Materials Research*, 445, 643–8.
- [15] Kovacı H., Hacısalihoğlu İ., Yetim A. F., & Çelik A. (2019). Effects of shot peening pre-treatment and plasma nitriding parameters on the structural, mechanical and tribological properties of AISI 4140 low-alloy steel *Surface and Coatings Technology*, 358, 256–65.
- [16] Li C. X., Georges J. and Li X. Y. (2002). Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel *Surface Engineering*, 18 453–7.
- [17] Ozturk M., Husem F., Karademir I., Maleki E., Amanov A., & Unal O. (2023). Fatigue crack growth rate of AISI 4140 low alloy steel treated via shot peening and plasma nitriding *Vacuum*, 207, 111552.

- [18] Kurt B., Özdoğan L., Güney B., Bölükbaşı Ö. S., & Günen A. (2020). Characterization and wear behavior of TiBC coatings formed by thermo-reactive diffusion technique on AISI D6 steel *Surface and Coatings Technology*, 385, 125332.
- [19] Lobe S., Dellen C., Finsterbusch M., Gehrke H. G., Sebold D., Tsai C. L., Uhlenbruck S., & Guillon O. (2016). Radio frequency magnetron sputtering of Li₇La₃Zr₂O₁₂ thin films for solid-state batteries *Journal of Power Sources*, 307, 684–9.
- [20] Sen U. (2005). Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels *Materials & Design*, 26, 167–74.
- [21] Günen A., Kalkandelen M., Gök M. S., Kanca E., Kurt B., Karakaş M. S., Karahan İ. H., & Çetin M. (2020). Characteristics and high temperature wear behavior of chrome vanadium carbide composite coatings produced by thermo-reactive diffusion *Surface and Coatings Technology*, 402, 126402.
- [22] Wu X., Gao D., Wang P., Yu H., & Yu J. (2019). NH₄Cl induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C₃N₄ nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution *Carbon*, 153, 757–66.
- [23] Fawazul R., & Mochtar M. A. (2019). Effect of FeV Residual Powders as an Innovation of Thermo Reactive Deposition Process (TRD) with Material Balance Method to Carbide Surface Characteristics on SUJ2 Tool Steel *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 553, 012018.
- [24] Sridhar T. M., Kamachi Mudali U. & Subbaiyan M. (2003). Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel *Corrosion Science*, 45 237–52.
- [25] Guilemany J. M., Espallargas N., Suegama P. H., & Benedetti A. V. (2006). Comparative study of Cr₃C₂–NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings *Corrosion Science*, 48 2998–3013.
- [26] Sun Y. P., Yang C. T., Yang C. G., Xu D. K., Li Q., Yin L., Qiu C. S., Liu D., & Yang K. (2019). Stern–Geary Constant for X80 Pipeline Steel in the Presence of Different Corrosive Microorganisms *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 32, 1483–9.
- [27] Allahkaram S. R., Nazari M. H., Mamaghani S. & Zarebidaki A. (2011). Characterization and corrosion behavior of electroless Ni–P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in the presence of acetic acid *Materials & Design*, 32, 750–5.
- [28] Mohammadloo H. E., Sarabi A. A., Alvani A. A. S., Salimi R., & Sameie H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film *Materials and Corrosion*, 64, 535–43.
- [29] Ramkumar T., Selvakumar M., Mohanraj M., Chandramohan P., & Narayanasamy P. (2020). Microstructure and Corrosion Behavior of ZnO-Mg Coating on AISI 4140 Steel Fabricated by Spray Coating *J. of Materi Eng and Perform*, 29, 5796–806.
- [30] Joseph A., Gautham V., Akshay K. S., & Sajith V. (2022). 2D MoS₂-hBN hybrid coatings for enhanced corrosion resistance of solid lubricant coatings *Surface and Coatings Technology*, 443, 128612.
- [31] Castillejo F., Olaya J. J., & Alfonso J. E. (2019). Wear and Corrosion Resistance of Chromium–Vanadium Carbide Coatings Produced via Thermo-Reactive Deposition *Coatings*, 9 215.
- [32] Su H., Wei S., Liang Y., Wang Y., Wang B., & Yuan Y. (2020). Pitting behaviors of low-alloy high strength steel in neutral 3.5 wt% NaCl solution based on in situ observations *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863 114056.
- [33] Ebrahimi M., Sohi M. H., Raouf A. H. & Mahboubi F. (2010). Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation *Surface and Coatings Technology*, 205 S261–6.
- [34] Hara S., Kamimura T., Miyuki H., & Yamashita M. (2007). Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge *Corrosion Science*, 49 1131–42.
- [35] Je H., & Kimura A. (2014). Stress corrosion cracking susceptibility of oxide dispersion strengthened ferritic steel in supercritical pressurized water dissolved with different hydrogen and oxygen contents *Corrosion Science*, 78 193–9.
- [36] Caicedo J. C., Zambrano G., Aperador W., Escobar-Alarcon L., and Camps E. (2011). Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films *Applied Surface Science*, 258 312–20.
- [37] Escobar C. A., Caicedo J. C., and Aperador W. (2014). Corrosion resistant surface for vanadium nitride and hafnium nitride layers as function of grain size *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75 23–30.
- [38] Peng X., Huang C., Dai J., & Liu Y. (2022). Uniform cobalt grafted on vanadium nitride as a high efficient oxygen evolution reaction catalyst *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 4386–93.