İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK REDÜKSİYON-TERMAL DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE METALLERİN BORLANMASI (KRTD-BOR) VE SÜREÇLERİN OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Güldem KARTAL

Anabilim Dalı : Mühendislikte İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK REDÜKSİYON-TERMAL DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE METALLERİN BORLANMASI (KRTD-BOR) VE SÜREÇLERİN OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Güldem KARTAL
(521042002)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Eylül 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Aralık 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)
Doç. Dr. Levent TRABZON (İTÜ)
Dr. Ali ERDEMİR (ANL)

ARALIK 2011

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam süresince değerli yorumları, yönlendirmeleri, desteği ve güveni, en önemlisi özgürce araştırma yapabilme olanağı sağladığı için, Sayın Hocam ve Doktora Babam Prof. Dr. Servet TİMUR' a derin minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Değerli katkıları, yorumları ve destekleri için Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Dr. Ali ERDEMİR hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar olanaklarından sınırsızca faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, paylaşım ve destekleri için Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK, Prof. Dr. Süheyla AYDIN ve Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK hocalarıma ve sabırlarından dolayı Hüseyin SEZER' e, Talat ALPAK' a, Sevgin TÜRKELİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili çalışma arkadaşlarım Ar. Gör. Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU-FERİDUN' a, Dr. Levent ERYILMAZ' a, Dr. Christine MATTA' ya, Dr. Vivekanand SISTA' ya ve kardeşlerim Ar. Gör. Yasin KILIÇ' a ve Met. Yük. Müh Ayşe AYPAR KILIÇ' a samimi destekleri ve dostlukları için çok teşekkür ediyorum.

Sevgili mesai ve laboratuvar arkadaşlarım; Ar. Gör. M. İkbal IŞIK' a, Met. Yük. Müh. Barış DARYAL' a, Met. Müh. Emine BAKAN' a, Met. Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL' e, Met. Müh. Utku Can VAROL' a, Ar. Gör. Levent KARTAL' a, Mad. Müh. Cevahir DURMAZ' a, destekleri, anlayışları ve güler yüzleri için gönülden teşekkürler.

Tez çalışmamda ve araştırmalarımda bana yardımcı olan İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün tüm araştırma görevlileri, çalışanları ve öğrencilerine yardımları ve anlayışları için gönülden teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman benim yanımda olan ve her türlü sorunum için kapılarını 7/24 açma lüksünü sunan sevgili lojman arkadaşlarım; güzel insanlar: Onan GÜREN, Gönül ULUDAĞ ve Nagehan İLHAN' a dostluk ve destekleri için candan teşekkürler.

Hayatımın her döneminde bana koşulsuz güvenen, destek olan, doğru ve insanca yaşama onurunu öğreten, canım babam İzzettin KARTAL' a, gülen yüzüyle içimi aydınlatan ve tekrardan başlama gücü veren canım annem Gülay KARTAL' a ve Metalurji Mühendisi olmama neden olan, her zaman örnek aldığım canım ablam Güliz KARTAL AKKANAT' a varlıkları, destekleri ve bana olan sonsuz inançları için gönülden teşekkürler.

Sizsiz böyle olmazdı…

Aralık 2011

Güldem KARTAL

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK BİLGİLER **3**
2.1 Metallerin Borlanması 3
2.1.1 Borlama yöntemleri 6
2.1.1.1 Elektrokimyasal borlama 9
2.2 Metal Borürler 11
2.2.1 Metal borürlerin yapıları ve genel fiziksel ve kimyasal özellikleri 12
2.2.2 Geçiş gurubu metallerin borürlerinin yapısal analizi 18
2.2.2.1 İzole edilen bor atomlu borürler- Me_2B 18
2.2.2.2 Bor zincirli borür-MeB 19
2.2.2.3 Çift zincirli borürler (ağımsı yapılar) - Me_3B_4 21
2.2.2.4 İki boyutlu ağlı borürler- MeB_2 22
2.2.2.5 Üç boyutlu bor yapısında borürler-MeB_6-MeB_{12} 24
3. GÖREV TANIMI **27**
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **29**
4.1 Deney Düzeneği 30
4.2 Deneylerin Yapılışı 31
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **35**
5.1Çeliklerin Ergimiş Tuz Banyosunda Elektrokimyasal Borlanması 35
5.1.1 Çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında proses sıcaklığının ve süresinin etkisi 36
5.1.2 Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasına kinetik yaklaşım 41
5.1.3 Çelik taban malzemeler üzerinde tek fazlı Fe_2B tabakasının büyütülmesi 48
5.1.3.1 Elektrokimyasal borlama ve faz homojenleştirme 53
5.1.3.2 Basamaklı azalan elektrokimyasal borlama (BAEB) ve faz homojenizasyonu (FH) 60
5.1.4 Endüstriyel çelik parçaların borlanması 66
5.2 Elektrokimyasal Koşullarda Titanyumun Borlanması 70
5.2.1 Titanyumun elektrokimyasal koşullarda borlanmasına akım yoğunluğunun etkisi 73
5.2.2 Titanyumun elektrokimyasal borlanmasında işlem sıcaklığın ve sürenin etkisi 81

5.2.3 Titanyumun elektrokimyasal yöntemle borlanmasına kinetik yaklaşım..... 89
5.2.4 Endüstriyel titanyum parçaların borlanması..... 96
6. GENEL SONUÇLAR..... 99
KAYNAKLAR..... 107
EKLER..... 115
ÖZGEÇMİŞ..... 119

KISALTMALAR

KRTD : Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon
CRTD-Bor : Cathodic Reduction and Thermal Diffusion based Boriding Process
KRTD-Bor : Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon Yöntemiyle Borlama
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS : Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
XRD : X-Işını Difraksiyonu
HRC : Rockwell- C Sertlik
DB : Difüzyon Bölgesi
K : Hız Sabiti
Q : Aktivasyon Enerjisi
K_O : Hız Sabiti Faktörü
SPS : Kıvılcım Plazma Sinterleme
EB : Elektrokimyasal Borlama
FH : Faz Homojenleştirme
TBT : Toplam Borür Tabakası
BAEB : Basamaklı Azalan Elektrokimyasal Borlama
SPH : Sıkı Paket Hegzagonal
HMK : Hacim Merkezli Küp
d : Borür Tabakası Kalınlığı
t : Süre
K : Hız sabiti
T : Sıcaklık
K_0 : Üstel etken
Q : Aktivasyon Enerjisi
R : Gaz Sabiti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları 9
Çizelge 2.2 : Bazı refrakter borürlerin temel fiziksel özellikleri 17
Çizelge 2.3 : $CuAl_2$ - formundaki Me_2B borürler 19
Çizelge 2.4 : δ- fazındaki Mn-B sistemi 19
Çizelge 2.5 : FeB tipindeki MeB borürler 20
Çizelge 2.6 : MoB tipindeki MeB borürler 20
Çizelge 2.7 : CrB tipindeki MeB borürler 20
Çizelge 2.8 : Me_3B_4 borürlerin kafes özelliklerine ait temel büyüklükler 21
Çizelge 2.9 : AlB_2 yapısına sahip borürler, kırmızı renkle belirtilmiştir; Farklı olasılıklarda bükülmüş AlB_2 yapısına sahip metal borürler 23
Çizelge 2.10 : AlB_2 tipindeki MeB_2 borürler. 24
Çizelge 2.11 : CaB_6 tipindeki MeB_6 borürler 24
Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazların marka ve modelleri. 34
Çizelge 5.1 : Elektrokimyasal borlanan düşük alaşımlı çelik için hesaplanan hız sabiti değerleri, K…….. 43
Çizelge 5. 2 : Farklı yöntemler kullanılarak yapılana borlama işlemlerinde her sıcaklık aralığında ölçülen hız sabiti değeri, K……..…43
Çizelge 5.3 : Farklı Borlama yöntemleri kullanılarak benzer çelik türleri için hesaplanan Q değerleri ve ilgili geçerlilik sıcaklık aralıkları…… 44
Çizelge 5.4 : FeB ve Fe_2B fazlarının tipik karakteristik özellikleri……... 49
Çizelge 5.5 : Benzer çelik numunelere uygulanan farklı borlama yöntemleri ve işlem parametreleri üretilen Fe_2B tabakasının kalınlıkları……..66
Çizelge 5.6 : Literatürde rapor edilen TiB_2 – TiB tabakası için sertlik değerleri…...89
Çizelge 5.7 : Elektrokimyasal borlama sıcaklık aralığında hesaplana hız sabiti değeri, K…… 92
Çizelge B.1 : Elektrokimyasal borlama sıcaklık aralığında hesaplana hız sabiti değeri, K..... 118
Çizelge B.2 : FeB tabakası için hesaplanan kinetik sabitler..... 118

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı difüzyon sertleştirme yöntemleri kullanılarak çelikler taban malzemeler için hazırlanmış tipik işlem parametreleri ve modifiye edilen tabakanın genel özellikleri 5
Şekil 2.2 : Borür kaynağının fiziksel yapısına göre borlama prosesleri ve proseslerin genel özellikleri 8
Şekil 2.3 : İlk elektrokimyasal borlama kullanılan deneysel düzenek 10
Şekil 2.4 : Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi 13
Şekil 2.5 : Metal borürlerin yapısı içerindeki bor atomlarının olası konfigürasyonları: (a) Me_2B, (b) MeB, (c) Me_3B_4, (d)MeB_2, (e) MeB_4-MeB_6, (f) MeB_{12} 15
Şekil 2.6 : İzole bor atomlu borürler (büyük toplar: metal atomları, küçük toplar: bor atomlar) sol: δ- fazındaki Mn-B sistemi; sağ: $CuAl_2$ - formundaki Me_2B borürleri 19
Şekil 2.7 : Bor zincirleri içeren borür yapısının iz düşümü (daire ve çaprazlar ½ uzaklığında yerleşmişlerdir) Sol üst: CrB tipi, Sol alt: MoB tipi, Sağ: FeB tipi 20
Şekil 2.8 : (a) Ta_3B_4 kristal yapısı, (b) Ta_3B_4 kristal yapısının perspektifi a: x ekseni ve b: z ekseninden bakış 21
Şekil 2.9 : Orthorhombik kristal kafesine sahip Ta_3B_4'nin birim hücresi 21
Şekil 2.10 : AlB_2 yapısı 22
Şekil 2.11 : Farklı olasılıklarda bükülmüş AlB_2 yapısına sahip metal borürler (a) Düz hegzagonal düzlemlerin büküldüğü ($CaSi_2$ yapısına sahip ReB_2 ve TcB_2) (b) Düz hegzagonal düzlemlerin dalgalı olduğu (RuB_2 OsB_2) (c) karışık bükülmüş WB_2 yapısı (d) karışık bükülmüş WB_4 yapısı 22
Şekil 2.12 : BaB_6 kristal yapısı 25
Şekil 4. 1 : Elektrik direnç fırınında kurulan deney sistemi (a) şematik olarak kapak ve elektrotlar tutma sistemi (b) deney düzeneğinin ayrıntılı çizimi, a-anot, b-katot, c-termoçift, d-N_2 gaz girişi, e-kapak, f-SiC pota, g-alümina koruyucu kılıf, h-izolasyon ve dirençler, i-doğru akım kaynağı 30
Şekil 4. 2 : Yüksek frekanslı indüksiyon fırınında kurulan deney sistemi (a) ayrıntılı teknik çizimi, (b) katot ve potanın üsten görünümü: a-yüksek frekanslı fırın, b- doğru akım kaynağı, c-alümina koruyucu kılıf, d-grafit pota, e-katot f-termoçift, g-h- bilgisayar bağlantılıveri kaydetme sistemi 30
Şekil 4. 3 : Pilot çaplı deney sistemi (130 kg elektrolit kapasiteli) 31
Şekil 4.4 : Çelik yüzeyinde elde edilen borür tabakası üzerinde şematik olarak tabaka ölçümü gösterimi: toplam borür tabakası "a" harfi ve FeB tabakası "b" harfi ile gösterilmiştir 32
Şekil 4.5 : Titanyum yüzeyinde elde edilen borür tabakası üzerinde şematik olarak tabaka ölçümü gösterimi: TiB_2 tabakası "a" harfi ve TiB tabakası "b" harfi ile gösterilmiştir 32

Şekil 5.1 : Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin simetrik taranmış X-ışınları pikleri (a) 5 dk (b) 15 dk borlama süreleri [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3] 37
Şekil 5.2 : Demir borür tabakası yapısı [elektrokimyasal borlama- 950 °C, 1 saat, 200 mA/cm^2] 38
Şekil 5.3 : Demir-bor ikili denge diyagramı 38
Şekil 5.4 : Elektrokimyasal borlanmış çelik numunelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kesit alan mikro yap değişimleri [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3] 40
Şekil 5.5 : FeB ve Fe_2B fazlarının atom yerleşimleri 41
Şekil 5.6 : Toplam borür kalınlığının sıcaklığa ve elektroliz süresine bağlı değişimi 42
Şekil 5.7 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2] 42
Şekil 5.8 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının LnK-1/T değişimi [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3] 44
Şekil 5.9 : Akım yoğunluğuna bağlı toplam borür tabakasının ve FeB tabakasının kalınlık değişimi [1 saat, 900 °C, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3] 46
Şekil 5.10 : Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan toplam borür tabakasının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3] 47
Şekil 5.11 : Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak toplam borür tabakasının kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve %90Boraks + %10Na_2CO_3] 48
Şekil 5.12 : İki katmanlı borür tabakasında gözlenen potansiyel hatalar 49
Şekil 5.13 : Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak FeB tabakası kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve % 90 Boraks + % 10Na_2CO_3] 50
Şekil 5.14 : Farklı borlama işlem sıcaklıklarında demir borür tabakası büyüme hızı [AISI 1018 çeliği, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3, 200 mA/cm^2] 52
Şekil 5.15 : Demir borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi 53
Şekil 5.16 : EB ve Farklı FH işlemleri sonunda elde edilen mikro yapılar (a) 15 dk EB (b) 15 dk EB ve 15 dk FH (c) 15 dk EB ve 30 dk (d) FH 15 dk EB ve 45 dk FH [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 54
Şekil 5.17 : EB ve ilave FH işlemlerinde elde edilen borür tabaklarının faz değişimleri- simetrik taranmış X-ışınları difraktogramlar 55
Şekil 5.18 : EB ve ilave FH işlemlerinde elde edilen borür tabakalarının farklı asimetrik XRD taraması (a) θ=1° ve (b) θ=0,5° 56
Şekil 5.19 : 15dk EB ve ilave 45dk FH işleminde elde edilen borür tabakasının SEM fotoğrafı [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 57
Şekil 5.20 : 15 dk EB ve ilave 45 dk FH işleminde elde edilen borür tabakasının SEM-çizgisel elementel analizi: (a) borür tabakası üzerinde demir-bor genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) demir dağılımı, (d) demir-bor toplu dağılımı [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 57
Şekil 5.21 : Uygulanan FH süresine bağlı olarak ortalama FeB ve toplam borür tabakasının (TBT) kalınlık değişimi [950 °C, 200 mA/cm^2] 58
Şekil 5.22 : FH süresine bağlı olarak TBT kalınlık değişimi [950°C, 200mA/cm^2] . 58

Şekil 5.23 :15 dk EB sonunda elde edilen iki katmanlı (FeB+Fe_2B) borür tabakasını ve 15dk EB ve ilave 45dk FH işlemleri sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B tabakasının sertlik profili-100g..... 59
Şekil 5.24 : 15 dk EB ve ilave FH işlemleri sonunda elde edilen borür tabakalarının yüzeylerine uygulanan yapışma testi (a): 15 dk EB, (b) 15 dk EB ve 15 dk FH, (c) 15 dk EB ve 30 dk, (d) FH 15 dk EB ve 45 dk FH [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3]..... 60
Şekil 5.25 : (BAEB) ve (FH) deney planı [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] ... 61
Şekil 5.26 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde elde edilen borlanmış numunelerin kesit alan mikro yapıları [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 61
Şekil 5.27 : BAEB ve FH deneylerinde borlanan numunelerin yüzeylerinden çekilen simetrik geometrili XRD difraktogramları 62
Şekil 5.28 : F basamağında elde dilen borlanmış numunenin asimetrik XRD taraması giriş açısı, θ = 0,5° ve 1° 63
Şekil 5.29 : BAEB ve FH deneylerinde sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B borür tabakası [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 63
Şekil 5.30 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde elde edilen borür tabakalarının kalınları [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 64
Şekil 5.31 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde borlanmış numunelerin yüzeyine uygulanan yapışma testi sonucunda oluşan HRC indentasyon izlerinin optik resimleri [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3]..... 65
Şekil 5.32 : BAEB ve FH deneyi sonunda elde edilen tek fazlı borür tabakasının sertlik değişimi..... 65
Şekil 5.33 : Karbürizasyon işleminden gelen tarım parçasına uygulanan EB ve FH işlemleri sonunda iki yüzünün fotoğrafı (a) ön yüz, kullanım yeri açısında önemli kısım; (b) metalografik inceleneme için kesilen bölgeler..... 67
Şekil 5.34 : Numune alınan bölgelerin mikro yapı analizleri: (a) birinci bölgeden gözlenen mikro yapı; (b) ikinci bölgeden gözlenen mikro yapı; (c) üçüncü bölgeden gözlenen mikro yapı 67
Şekil 5.35 : Karbürlenmiş, EB ve FH işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında su verilmiş tarım parçasının makro görünümü 68
Şekil 5.36 : Karbürlenmiş, elektrokimyasal borlanmış ve faz homojenleştirme yapılmış ve en son su verme ışıl işlemine tabi tutulmuş tarım pulluğundan alınan numunenin; (a) makro yapı resmi (b) mikro yapı fotoğrafı (c) sertlik profili 69
Şekil 5.37 : Faklı akım yoğunlarında elektrokimyasal olarak borlanan titanyumun yüzeyinin ince film XRD analizi; (a) simetrik, (b) asimetrik (θ = 2°) [1000 °C, 30 dakika]..... 74
Şekil 5.38 : Ti-B ikili faz denge diyagramı 75
Şekil 5.39 : Farklı akım yoğunluklarında borlanan titanyum metallinin kesit alan SEM fotoğrafları 5000X [1000 °C, 30 dakika] 76
Şekil 5.40 : 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda borlanan titanyumun kesit alanda yapılan çizgisel elementel analizi: (a) borür tabakası üzerinde titanyum-bor genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) titanyum-bor toplu dağılımı [1000 °C - 30 dakika] 76
Şekil 5.41 : TiB ve TiB_2 nin kristal yapıları 77
Şekil 5.42 : Farklı akım yoğunluklarında borlanan titanyum üzerinde oluşan titanyum borür tabakalarının kesit alan SEM fotoğrafları 3500X [1000 °C, 30 dakika] 78

Şekil 5.43 : Titanyum borür fazlarının (TiB_2 ve TiB) uygulanan akım yoğunluklarına bağlı kalınlık değişimleri [1000 °C, 30 dakika] 79
Şekil 5.44 : Titanyum borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi [HSC Chemistry Ver. 4.1. programı] 80
Şekil 5.45 : Farklı elektroliz sıcaklıklarda 15 dakika borlanan titanyum numunelerin yüzeylerinin asimtrik X-ışınları difraktogramları ($\theta = 2°$) 82
Şekil 5.46 : Farklı elektroliz sıcaklığı ve sürelerinde borlanan titanyum numunelerin yüzeylerinde elde edilen borür tabakalarının kesit alan mikro yapılar [200 mA/cm^2, %90$Na_2B_4O_7$ + %10Na_2CO_3] 83
Şekil 5.47 : 1100 °C ve 1200 °C de bir saat elektrokimyasal borlama sonunda Ti-numunelerin köşe bölgelerininde elde edilen borür tabakaları 85
Şekil 5.48 : 1200 °C de 200 mA/cm^2 ve 600 mA/cm^2 akım yoğunluklarında bir saat elektrokimyasal borlanan titanyum yüzeyinde oluşan borür tabakasının kesit alan mikro yapıları 85
Şekil 5.49 : (a) 900 °C ve (b)1100 °C sıcaklıklarda iki saat borlama sonunda elde edilen titanyum borür tabakaları 87
Şekil 5.50 : 950 °C - 2 saat elektrokimyasal borlama sonunda titanyum numune yüzeyinde oluşan titanyum borür tabakasının kesit alan sertlik profili [25g] 88
Şekil 5.51 : TiB_2 tabakası kalınlığının elektrokimyasal borlama sıcaklığına ve süresine göre değişimi [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 90
Şekil 5. 52 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi 91
Şekil 5.53 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 tabaka kalınlığının Ln K-1/T grafiği [15-120dk, 200mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 92
Şekil 5.54 : Deneysel ve hesaplanan TiB_2 tabakasının kalınlığının elektroliz sıcaklığına ve süresine göre 95
Şekil 5.55 : Titanyum metallinin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak TiB_2 tabakasının kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve %90 Boraks + %10 Na_2CO_3 elektrolit bileşimi] 95
Şekil 5.56 : Ti-numunenin genel görünümü: (a) Borlama işleminden önce, (b) borlama işleminden sonra 96
Şekil 5.57 : 15dk elektrokimyasal borlama ve sonrasında 15dk akımsız olarak elektrolit içerisinde bekletilen titanyum tekstil parçasının kesit alan mikro yapı görüntüsü [200 mA/cm^2, 950 °C] 97
Şekil A.1 : Daimler-Benz Rockwell C testi, yapışma kuvvetti değerlendirme 116
Şekil B.1 : Deneysel olarak ölçülen FeB kalınlıkları 117
Şekil B.2 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen FeB tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3] 117
Şekil B.3 : Ln K- 1/T grafiği [15 - 120 dk, 200 mA/cm^2, % 90 Boraks + % 10 Na_2CO_3] 118

KATODİK REDÜKSİYON-TERMAL DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE METALLERİN BORLANMASI (KRTD-BOR) VE SÜREÇLERİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Klasik borlama teknolojilerinin yarattığı çevresel problemler (borlama işleminde ve sonrasında oluşan katı atık miktarının fazlalığı, zehirli gaz emisyonu vb.), uzun proses sürelerine duyulan gereksinim (≈8 saat) ve pahalı patentli kimyasal karışım gerekliliği, borlama işleminin olası yeni uygulamalarda kullanımını kısıtlamakta ve diğer difüzyon esaslı sertleştirme yöntemleri gibi yaygınlaşmasına engel teşkil etmektedir. Buna karşın, artan teknolojik ilerlemeler ve geçiş grubu metal borürlerin sahip olduğu özel karakteristikler bu malzemelerin ileri teknolojik uygulamalarda kullanımı için mükemmel aday olduğu gerçeğini yadsınmaz hale getirmektedir.

Günümüzde kullanılan borlama yöntemlerine bir alternatif sunmak ve borlama prosesindeki çevresel kaygıları gözardı etmeden, ucuz-kararlı standart bor tuzları kullanarak, borür tabakasını taban malzeme yüzeyinde hızlı büyütülmesine olanak sağlayacak bir borlama prosesi geliştirmek üzere bu tez çalışmasına başlanmıştır. Araştırmalarda öncelikle, yöntemin ekonomik ve kolay uygulanabilirlik kriterlerinin yanı sıra halojenürleri içermeyen basit tuz yapılarından oluşan elektrolit kullanımına dikkat edilerek, ekolojik açıdan dünyada malzeme ve proses çalışmalarında yeni gelişimlere uyumlu olması hedeflenmiştir.

Endüstriyel olarak borlamanın en yaygın kullanımına sahip çelikler üzerinde başlangıç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Demir borür yapısının büyüme mekanizması, oluşan borür tabakasının morfolojisi irdelenmiş ve demir borür fazlarının (FeB ve Fe_2B) oluşum kinetiği ve büyüme hız eşitlikleri çıkarılmıştır.

Demir borür tabakasının, Parabolik Hız Kanunu uyarınca büyüdüğü gösterilmiş ve deneysel olarak büyüme hız denklemleri çıkarılmıştır. Demir borür tabakasının aşağıda verilen denklemler uyarınca, artan elektroliz süresi ve sıcaklığına bağlı olarak artığı belirlenmiştir. (Toplam borür tabakası kalınlığı: d_{TBT}, μm, FeB tabakası kalınlığı: d_{FeB}, μm, elektrokimyasal borlama sıcaklığı: T, K ve süre: t, sn)

$d_{TBT} = 10156\sqrt{exp(-20779/T)t}$ 1123 K ≤ T ≤ 1273 K, 200 mA/cm^2

$d_{FeB} = 5837\sqrt{exp(-21520/T)t}$ 1123 K ≤ T ≤ 1273 K, 200 mA/cm^2

Çelik (AISI 1018) malzemenin borlanmasında toplam borür tabakasının çelik taban malzeme yüzeyinde büyümesinin aktivasyon enerjisi (Q) 172,75 kJ/mol ve hız sabiti faktörü (K_O) $1{,}03 \times 10^{-4}$ m^2/s olarak hesaplanmıştır. Farklı uygulama sıcaklıkları için elektrokimyasal borlamada ulaşılan hız sabiti değerleri, özellikle ticari uygulamalarda kullanılan pasta/kutu borlama yöntemlerinde elde edilen hız sabiti değerlerinden oldukça büyüktür (örneğin; 1223 K de 34 kat). Bu farklılık elektrokimyasal borlama yöntemiyle, borür tabakasının oluşumunun çok daha hızlı ve efektif gerçekleştiği ortaya koymaktadır.

Elektrokimyasal borlama sonunda oluşturulan borür tabakasının kesit alan sertlik değişimi incelemeleri, borür tabakasının en dışında yer alan FeB fazının sertliğinin 1700±200 HV, hemen altında bulunan alan Fe_2B fazının sertliğinin ise 1400±200 HV değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber çelik taban malzeme ile bileşim yapısı tanımlı borür tabakası arasında, çelik içine difüze olan ancak stokiyometrik bileşimi olmayan ve FeB_X ($x < 0,5$) bor içeriğine sahip difüzyon bölgesi (DB) tespit edilmiş olup bu bölgenin sertlik değerinin normal çeliğin sertlik değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Çeliklerin borlanması sonucu yüzeyde genellikle iki fazlı (FeB ve Fe_2B) borür tabakasının oluşumuna bağlı olarak endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan sorunlar irdelenmiş ve tek fazlı Fe_2B içeren borür tabakasının hızlı bir şekilde büyümesine olanak sağlayan işlem parametreleri belirlenmiştir. 15 dakika elektrokimyasal borlama (950 °C, 200 mA/cm^2 koşullarında) ve akabinde 45 dakika faz homojenleştirme işlemi sonunda; çelik taban malzeme içerisinde 90 μm derinliğe kadar uzanan ve ortalama kalınlığı 75 μm olan tek fazlı Fe_2B borür yapısı büyütülmüştür. Tek fazlı Fe_2B borür yapısının kalınlığını artırmaya yönelik çalışmalar, farklı faz homojenleşme ve değişik elektrokimyasal borlama parametrelerinde borür tabakasının kalınlığının daha da artırabileceği sonucunu ortaya koymuştur (Örneğin; 1,5 saatlik işlem neticesinde ortalama 100 μm kalınlıkta Fe_2B çelik matriks üzerinde büyütülmüştür.)

Deneysel olarak bor atomlarının, demir borür tabakası içerisinde çelik matrikse doğru difüzyon yönünün [001] oryantasyonda ilerlediği ve borür tabakası büyümesinin bu yönelme ile gerçekleştiği XRD analizi ile belirlenmiştir. Geliştirilen elektrokimyasal borlama tekniğinde, katodik reaksiyonlar neticesinde bor atomunun taban malzeme yüzeyinde oluşturulması ve bor atomunun sıcaklığın itici gücüyle taban malzemenin içerisine difüzyonu sonucu taban malzemenin atomlarıyla yüzeyde metal borür bileşiklerini oluşturmasını kapsayan bu teknik "Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon (KRTD)" prosesi olarak tanımlanmış proses sonucunda elde edilen yapının borür olması da dikkate alınarak kısaca KRTD-Bor olarak isimlendirilmiştir.

Özellikle son beş yıllık dönemde, ileri teknoloji malzemelere gereksinimin artmasına orantılı olarak, demir dışı metallerin borürlerine ilgi çoğalmakta ve konuyla ilgili paralel araştırmalar ivme kazanmaktadır. Titanyum metali, bilhassa ikinci dünya savaşı sonrası pek çok mühendislik uygularında ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmasına karşın, kötü tribolojik özelliklerinden ötürü (yüksek sürtünme ve düşük aşınma direnci) pek çok işlevsel sorunla karşılaşmaktadır. Titanyumun tribolojik özelliklerini en etkin biçimde iyileştireceği beklentisiyle titanyum metalinin elektrokimyasal esaslı borlanma tekniği ile borlanması, dünyada da ilk defa sistematik olarak bu tez kapsamında çalışılmıştır. Bu kapsamda KRTD-Bor tekniğini titanyum metali için uygulanabilirliği, titanyum borür tabakasının büyüme mekanizması ve borür yapısının morfolojisi irdelenmiş ve kinetiksel yaklaşım yapılmak suretiyle TiB_2 tabakasının elektrokimyasal büyüme koşullarında kinetik denklemi çıkarılmıştır. Titanyum borür tabakasının büyüme hız denklemleri kullanılarak endüstriyel uygulamalarda kullanımı pratikleştirmek için sıcaklık-zaman ve tabaka kalınlık diyagramları oluşturulmuştur.

Geliştirilen elektrokimyasal borlama yöntemiyle, Ti-taban malzeme üzerinde sürekli, titanyum diborür TiB_2 fazı baskın olmak üzere TiB fazını içeren titanyum borür tabakası 15 dakika gibi kısa elektroliz sürelerinde dahi büyütülebilmiştir. Titanyum

borür fazlarının, yakın termal genleşme katsayısı sebebiyle iki katmanlı titanyum borür tabakası (TiB_2+TiB) oluşumunun titanyum borür tabakaları arasında mikro/makro çatlak oluşumuna sebep olmadığı tespit edilmiştir. 850 °C-1100 °C sıcaklık aralığında TiB_2 tabakasının artan proses sıcaklığına ve süresine bağlı olarak aşağıdaki verilen ve Parabolik Hız Kanunu'na uyan denklem uyarınca artığı (TiB_2 tabakası kalınlığı: d_{TiB2}, µm, elektrokimyasal borlama sıcaklığı: T, K ve süre: t, sn) belirlenmiştir.

$d_{TiB2}= 682{,}67\ \sqrt{exp(-22833/T)t}$ $\qquad$ 1173 K ≤ T ≤ 1373 K, 200 mA/cm^2

Elektrokimyasal borlama koşullarında, TiB_2 tabakasının, Ti-numune yüzeyinde büyümesinin aktivasyon enerjisi (Q) 189,88 kJ/mol olarak ve hız sabiti faktörü ise (K_O) 4,66x10^{-7} m^2/s olarak hesaplanmıştır.

950 °C ve üzerindeki uygulama sıcaklıklarında, TiB kılcal yapıların yanal (x-yönünde) genişlediği belirlenmiştir. Sonuçta artan sıcakla beraber, TiB' ün; nano kılcal yapıdan (900 °C) → dendiritik dallara (1000 °C - 1100 °C) ve dendiritik dallardan → TiB adaları (≥ 1200°C) silsilesi ile büyüdükleri gözlenmiştir.

En kalın, homojen ve sürekli TiB_2 tabakasının oluşumunun sağlandığı ve en derin TiB kılcal yapılarının elde edildiği, 200 mA/cm^2 değeri titanyum metalinin elektrokimyasal borlanma prosesi için ideal akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.

Gibbs serbest enerji değişimi göz önüne alındığında, TiB_2 fazının en kararlı titanyum borür yapısı olduğu ve TiB fazının Ti-matriks atomlarının difüze olan bor atomları ile direkt reaksiyonu sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Buna ilave olarak faz sınırında TiB_2 fazının Ti-taban malzeme ile etkinleşmesi sonucu TiB oluşumu ise kısmen gerçekleşmekle beraber ana büyüme mekanizmasında etkin olmadığı varsayılmaktadır.

Elektrokimyasal borlanmış titanyumun kesit alan sertlik incelemesi sonucu titanyum borür tabakasının sertliğinin, fazın içerdiği bor konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı ve üst tabakada bulunan TiB_2 bölgesinin sertlik değerinin 3900±150 HV, altta bulunan TiB kılcallarının yoğun olduğu bölgenin sertlik değerinin 1500±500 HV olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, çeliklerde de görüldüğü gibi kısmen TiB kılcallarının ulaştığı, stokiyometrik olmayan bor içeriğine sahip bir difüzyon bölgesi (DB) (taban malzemesi titanyumun sertliğinden yüksek sertlikte, 250±50 HV) mevcudiyeti belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında geliştirilen, ucuz kimyasallar kullanılarak düşük maliyet ile oldukça hızlı borür tabakasının büyümesine olanak sağlayan ve çevresel negatif etkilerin bertaraf edildiği "KRTD-Bor" tekniği, endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayarak ülkemizde ve dünyada yeni bir uygulama tekniği olarak yer bulacaktır.

BORIDING OF METALS VIA CATHODIC REDUCTION AND THERMAL DIFFUSION METHOD (CRTD-Bor) AND OPTIMIZATION OF THEIR PRODUCTION PARAMETERS

SUMMARY

Boriding is an effective surface hardening process which has been used for the treatment of engineering materials to increase the mechanical hardness, stiffness, and strength as well as wear and corrosion resistance so that they can last much longer and perform better. As well known, the usage of expensive powder mixtures, the necessity of long process durations and the generation of huge amounts of solid wastes and gaseous emissions are the main drawbacks of conventional boriding processes, including pack and/or paste boriding. All these negative sides of currently available techniques make boriding process economically and environmentally very costly and hence hinder its widespread application.

The starting idea of this study was the necessity of an alternative boriding process with the capability of producing very thick boride layers in a fast and safe way and with the elimination of environmental issues which have become major concerns in recent years.

The initial studies were started on steel substrates which have the main application in manufacturing sector. The growth kinetics of electrochemically formed boride layers on low carbon steel were investigated for the first time with the environmentally harmless-uniquely formulated electrolyte composition for a wide range of boriding time and temperature. The formation rate of the boride layers was examined and kinetic equations and parameters were determined at a temperature range of 1123 K - 1273 K for periods of 5-120 minutes. Furthermore, the effects of process durations and electrolyte temperatures on the morphological and chemical state of boride layers were explored.

The rate of iron boride layer formation with respect to electrolysis time was found to have a parabolic character. The following empirical equations were derived to estimate the thickness of boride layers at different time and temperatures.

$d_{TBT} = 10156 \sqrt{exp(-20779/T)t}$ $\quad 1123\ K \leq T \leq 1273\ K;\ 200\ mA/cm^2$

$d_{FeB} = 5837 \sqrt{\exp(-21520/T)t}$ $\quad 1123\ K \leq T \leq 1273\ K;\ 200\ mA/cm^2$

Where d_{TBT} is the thickness of total iron boride layers in micrometer, d_{FeB} is the thickness of FeB layers in micrometer, T is the boriding temperature in Kelvin, and t is the boriding time in second.

The activation energies (Q) and the pre-exponential factor (K_O) of total iron boride layer produced by electrochemical boriding were determined as 172.75 kJ/mol and 1.03×10^{-4} m^2/s, respectively.

In electrochemical boriding, the iron boride layers exhibited a relatively high formation rate due to the fact that the growth rate constant for electrochemical

boriding was as high as $4x10^{-12}$ m^2s^{-1} at 1223 K which was 34 times higher than the conventional boriding processes ($1.19x10^{-13}$ m^2s^{-1}).

Cross-sectional micro hardness testing of the borided steel samples revealed that FeB phase was formed near the surface with the highest boron content of approximately 16 wt.% in the range of 1500–1900±100 HV. Underneath, Fe_2B phase was present with 8.33 wt.% with 1200-1600±80 HV hardness values. There was also non-stoichiometric boron content region called as diffusion zone (DZ) with higher hardness value than that of the substrate beyond visible boride layers.

The potential problems as a result of formation of duplex layer (FeB ve Fe_2B) on steel substrates was examined and the process parameters for the growth of single boride layer (Fe_2B) was determined. Even in some regions, the length of boride needles was nearly 90 μm, and on the average, a very dense and homogenously 75 μm thick single Fe_2B boride layer formed on the low carbon steel. During the study of single Fe_2B growth, it was observed that thickness of Fe_2B layer could be increased with different boriding conditions as an example of 100 μm average thickness achieved after 1.5 hours of treatment.

The special nature of preferred growth of iron boride layer in certain crystallographic orientations [001] on steel substrates was determined by XRD analyses.

The developed technique was essentially based on an electrochemical boriding in which the formation of atomic boron on the cathode (substrate) took place as a result of sequence of cathodic reactions and subsequently diffusion of boron into the interstitial sites to grow boride compounds/intermetallics occured in consequence of thermal excitations, hence the new process was called as "Cathodic Reduction and Thermal Diffusion" with abbreviation of **CRTD-Bor**.

The demands for the development of new methods and alternative materials have been increasing due to growing needs of advanced materials and requirements of energy-saving in manufacturing techniques. Among all the engineering compounds, titanium has been becoming distinct and cost-competitive in many applications by reason of their exceptional strength-to-weight ratios, high toughness, and excellent biocompatibility. However, titanium and its alloys are having many difficulties in tribological functions in consequence of their poor friction and wear resistance. Boriding seems to be a perfect candidate surface hardening process considering the positive contributions on the working efficiency and improvements in service life as observed in many implementations for steel compounds. In this study, firstly the electrochemical boriding was applied to titanium in a systematic manner and the effects of boriding process parameters on the morphological and chemical state of boride layers were explored. Moreover kinetic approach was conducted for the boriding of titanium in order to have growth equation of TiB_2 layer and to determine a practical diagram for potential applications.

With a developed boriding technique, a very dense and continuously thick titanium boride layers were able to form on the titanium substrates even after 15 minutes of boriding. There wasn't any crack formation determined between the dual titanium boride layers (TiB_2-TiB) due to the considerably closed coefficient of thermal expansion.

The thickness of TiB_2 was increased with increasing temperatures ranging 850 °C - 1100 °C and it obeyed Parabolic Law with the derived following empirical equations.

$d_{TiB2}= 682.67\sqrt{exp(-22833/T)t}$ 1173 K ≤ T ≤ 1373 K; 200 mA/cm^2

Where d_{TiB2} is the thickness of TiB_2 layer in micrometer, T is the boriding temperature in Kelvin, and t is the boriding time in second.

The activation energies (Q) and the pre-exponential factor (K_O) of TiB_2 layer produced via CRTD-Bor were determined as 189.88 kJ/mol and 4.66x10^{-7} m^{2}s^{-1}, respectively.

It was found that TiB grew in the lateral direction (x-axis) at a temperature of 950 °C and above. Consequently, the morphology of TiB was modifying within the order of whiskers (900 °C) → dendritic (1000 °C - 1100 °C) → island (≥ 1200 °C).

The ideal current density was determined as 200 mA/cm^2 due to the formation of optimal structure which provied the thickest thickness of TiB_2 layer and the deepest penetration depth of TiB on the titanium substrates.

Considering the Gibbs free energy variation of titanium borides, TiB_2 was the most stable phase and the main formation of TiB was happening with the direct reaction of diffused boron and substrate Ti atoms, even potentially TiB_2 layer and Ti substrate interacted with each others.

It was deduced from the results of the micro-indentation experiments, there was a declining hardness variation from top to matrix due to decreasing boron content. The hardness of the TiB_2 top layer was as high as 3900±150 HV, underneath TiB region presented with 1500±500 HV. Additionally, some further hardness values of substrate below titanium boride layer (non-sticometric boron content region, DZ) was still harder than that of CP-Ti such as 400 HV at 45 μm depth.

The new boriding technique developed within the scope of the thesis would find many new applications in our country and world wide with supplying the demands of industry by means of producing boride layers on different types of substrate in a considerably cheaper, faster, safer, and greener way.

1. GİRİŞ

Günümüzde pek çok makine parçası, kullanım yerinde korozyon, erozyon ve aşınma gibi zorlayıcı koşullara maruz kaldığından, servis ömründe ve performansında düşme gözlenmektedir. Bu zorlayıcı koşullarda malzeme cinsini değiştirmeden, yüzey işlemleri ve kaplama teknikleri ile malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ekonomik gerekçelerle yaygın bir uygulamadır. Bu yüzey işlemleri ve/veya kaplamaların temel prensibi; malzeme yüzeyinin sertliğini, dayanımını, korozyon ve aşınma direncini artırmak ve böylelikle parçanın ana yapısını koruyarak kullanım süresini ve işlev verimini daha iyi kılmaktır. Bu doğrultuda, çeşitli taban malzemeler üzerine ince film kaplamalar (TiN, TiC, vb) veya çift aşamalı kaplamalar (geleneksel termal difüzyon prosesi ve sonrasında ince film kaplama) kullanım yerlerine ve hedeflerine yönelik geliştirilmiştir. Ancak standart uygulamalarda ve geniş çaplı kullanım alanı için bu teknikler pahalı ve her zaman kullanışlı olmamaktadır. Bunların yerine karbürleme, nitrürleme, nitro-karbürleme ve borlama gibi klasik termal difüzyon esaslı sertleştirme yöntemleri büyük çaplı üretimler için daha çok getiri sağlamakta ve tercih edilmektedir. Özellikle artan performans beklentisine bağlı olarak borlama yöntemi uygulaması çeşitlenmekte ve yüksek maliyeti, çevresel açıdan proseslerin negatif etkilerine rağmen gittikçe artan kullanım alanları bulmaktadır.

Çeliklerin borlanabileceğinin 1895 yıllında Moissan tarafından önerilmesiyle borlama prosesi başlamış olup, günümüzde borlama yöntemlerinde yapılan modifikasyonlarla demir dışı metaller de dâhil edilerek farklı taban malzemeleri üzerinde kullanılabilir bir yöntem haline getirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Geçiş grubu metallerin borürlerinin sahip olduğu eşsiz özellikler (yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, oldukça iyi kimyasal kararlılık, korozyon ve aşınma direnci, vb) göz önüne alındığında, borlama işleminin (yüzeye difüze olan bor miktarına bağlı taban malzemenin atomlarıyla yüzeyde metal borür büyütme) geçiş grubu metalleri için anlamı ve önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Borlama yönteminin en yaygın kullanım alanını çeliklerin oluşturması nedeniyle, borlama üzerine yapılan çalışmaların büyük bir kısmı çeliklerin borlama proseslerinin iyileştirilmesi üzerinedir. Ancak son on yıllık dönemde, özellikle ileri teknolojik malzemelerin gereksiniminin artmasına orantılı olarak ve geçiş grubu metallerin borlanması üzerine yapılan araştırılmalar önemli ivme kazanmıştır.

Ülkemizde ve dünyada endüstriyel olarak kullanılan borlama tekniği kutu ve/veya pasta borlama prosesidir. Bu borlama tekniklerinin çevresel negatif yönleri (borlama işlemi esnasında ve sonrasında ürettiği katı atık miktarının fazlalığı ve zehirli gaz emisyonu) ve uzun proses süresi (6-8 saat) gereksinimi gibi oldukça önemli olumsuz yanları olmasına karşın endüstriyel uygulama kolaylığından ötürü tercih edilmektedir. Ancak özellikle uzun işlem süreleri (toplam borlama prosedür süresi 30 saattir) ve en önemlisi yüksek maliyetli patentli kimyasallar kullanımı nedeniyle borlama işleminin çelikler dışında demir dışı metallerde kullanımını kısıtlamakta ve potansiyel uygulama alanlarını sınırlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, çevresel olarak hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan ve kararlı oksit esaslı elektrolitlerle periyodik olarak elektrolit ilavesiyle uzun süreli borlama banyosu kullanımına olanak sağlayan ve en önemlisi kısa borlama süresiyle ($\leq$1saat) endüstriyel olarak talep edilen kalınlıkta ve kompozisyonda borür tabakası eldesini mümkün kılacak alternatif borlama yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır.

Bu amaçlara ulaşmak için belirlenen yöntem, ergimiş tuz banyolarında basit bor içeren bileşiklerden katodik redüksiyon yolu ile çalışma parçası yüzeyinde atomal bor redükleyerek bu bor atomlarının yapı içine difüzyonun sağlanması prensibine dayandırılmıştır. Bu sayede ana yapıda herhangi bir (kaplama tabakası oluşumuna bağlı) boyutsal değişim oluşturmadan sadece yüzeyin bor ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve böylece proses sonrasında talaşlı bir yüzey işlem uygulamasına da gereksinimi ortadan kaldırılmıştır.

Tez çalışması sonucunda hedeflere başarı ile ulaşılmış, laboratuvar boyutlu deneysel çalışma sonuçları, endüstriyel parçalara pilot boyutlu deneysel çalışmalarla taşınmıştır. Elde edilen başarılı sonuçlar patent ile koruma altına alınmış ve endüstriyel uygulanmasına yönelik prototip hücreler kurulmaya başlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Metallerin Borlanması

Borlama, metallerin yüzeylerini sertleştirmede kullanılan ve bor atomunun metalik malzemeye difüzyonu sonucu yüzeyde tek fazlı Me_2B veya çok fazlı intermetalik (Me_2B+MeB) yapısının oluşumuna dayanan bir yüzey işlemidir. Borlama, sadece demir ve demir dışı malzemelere değil, sermet ve seramik malzemelere de uygulanabilmektedir. Borlama, malzeme yüzeyinde yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci ve özellikle yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dayanımı sağlamaktadır [1-3].

Borlama işlemi genelde yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 800 - 1100 °C sıcaklık aralığında 1 - 10 saat süreyle katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli borür kaynağı işlevi gören ortamlarda uygulanabilmektedir. Yeni teknolojik ilerlemelerle birlikte, termokimyasal borlama yöntemleri dışında; plazma borlama, akışkan yatakta, fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de borlama uygulamalarında kullanılmaktadır [1-12].

Tüm metaller borür oluştururken, sadece çok az metal borür oluşturmaz. Bunlar, altın, bizmut, kadmiyum, bakır, kurşun, antimon, tellür ve çinkodur. Bu metallerden sadece bakır ve altının ergime sıcaklığı 700 °C nin üzerindedir [4,6].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan borlama yöntemleri, termokimyasal borlama prensibine dayanmaktadır. Bor kaynağı; sıvı borlama tekniğinde ergimiş halde bulunan bor bileşikleri ($Na_2B_4O_7$, $NaBF_4$, vb), ticari olarak satılan borlama toz karışımları (amorf bor, ferrobor, B_4C ve $Na_2B_4O_7$ gibi bor kaynağı, SiC ve ferrosilis gibi redüktanlar ve $NaBF_4$, KBF_4, $(NH_4)_3BF_4$, NH_4CI, Na_2CO_3, BaF_2 gibi aktivatörler), gaz borlama birleşikleri (Di-boran (B_2H_6)-H_2 karışımı veya Bor Halojenür-H_2 ve vb.), veya benzeri bor içeren farklı fiziksel durumlardaki bor bileşikleri olabilir. Termokimyasal borlama yöntemlerinde her hangi bir taban malzeme yüzeyinde metal borür tabakası oluşması temel olarak, kullanılan bor

kaynağından bağımsız olarak iki reaksiyon basamağında meydana geldiği düşünülmektedir [1-30];

→ İlk reaksiyon adımı, bor kaynağı ile taban malzemenin ara yüzeyi arasında meydana gelmektedir. Taban malzeme yüzeyinde çekirdeklenme hızı, seçilen borlama tekniği ile direkt ilintilidir. Örneğin; seçilen tozun kimyasal bileşimi, elektrolit tipi (oksit veya florür esaslı; $Na_2B_4O_7$ veya KBF_4), kullanılan tozun numune yüzeyini sarma kalınlığı, borlama süresi ve sıcaklığı, akım yoğunluğu, vd.

→ İkincil olarak gerçekleşen adım ise, bor atomlarının taban malzemeye belli bir kristalografik yön boyunca difüzyonudur [31,32]. Borun, taban malzemeye difüzyonu proses sıcaklığına ve süresine bağımlıdır. Ancak taban malzemenin cinsi ve kimyasal kompozisyonu da borun kristal kafesin arayerlerine difüzyonunda önemli bir etmendir.

Borlama işlemi sürecinde bor atomları, küçük atomik çap ve yüksek mobilite sayesinde, taban malzemeye penetre eder ve taban malzemenin atomlarıyla Me_xB_y ($x \geq 1$; $y \geq 1$) metal borür intermetalik bileşikleri ve stokiyometrik bileşime denk gelmeyen taban malzemenin ara yer boşluklarda yer alarak difüzyon bölgesi oluştururlar.

Bor atomları zamana bağlı olarak yüzeyden içeriye doğru hareketlerine devam ettiklerinden dolayı, borlanan taban malzemenin yüzeyi ile borür tabakasının iç bölgeleri arasında borlama işlemi esnasında ve sonrasında bir difüzyon gradiyenti meydana gelmektedir. Gerçekleşen bu mekanizma gereğince bor atomu, zaman ve taban malzemede ulaştığı derinliğe bağlı konsantrasyon değişimi, Fick'in ikinci kanunu uyarınca hesaplanabilmektedir **(2.1)**.

$$\frac{dc_x}{dt} = D\left(\frac{d^2c_x}{dx^2}\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Borlama işlemi esnasında bor atomlarının taban malzeme içerisine penetre olarak taban malzemenin atomlarıyla oluşturduğu modifiye tabakanın kalınlığı, diğer difüzyon kontrollü yüzey sertleştirme proseslerinde olduğu gibi, zamana ve sıcaklığa bağımlıdır:

$$borür\ tabakası\ kalınlığı\ \propto K\sqrt{t}$$

Kinetik olarak, borür tabakasının büyümesi Parabolik Hız Kanunu ile açıklamaktadır **(2.2).**

$$d^2 = Kt \qquad \textbf{(2.2)}$$

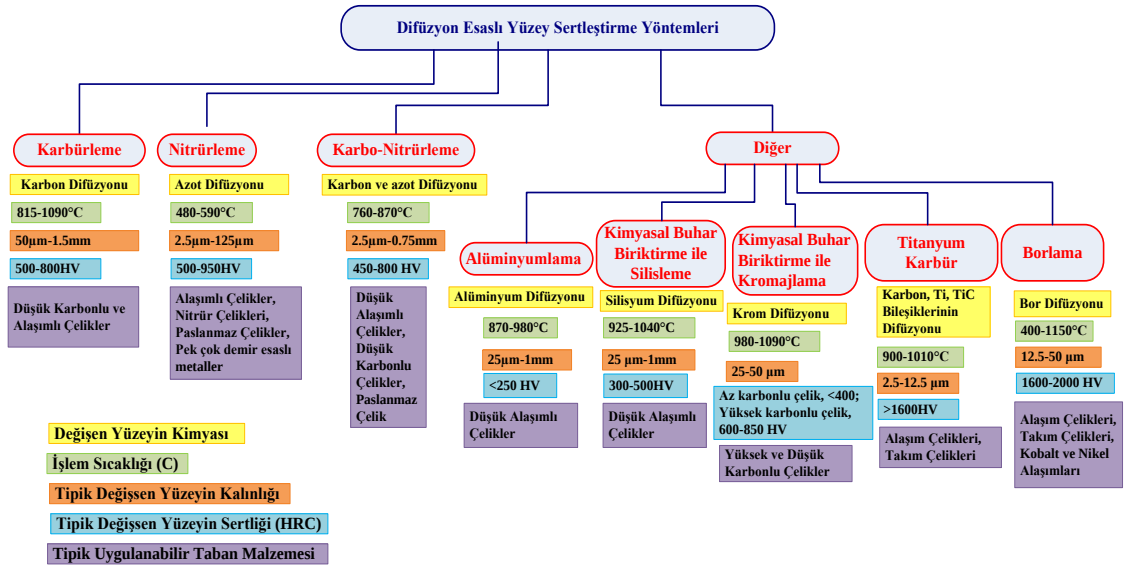
d borür tabakasının kalınlığı (m), K hız sabitti (m^2/s), t ise saniye cinsinde borlama süresidir.

Hız sabiti, K, borür tabakasının oluşum hızını belirler ve Arrhenius eşitliğine **(2.3)** göre sıcaklıktan, taban malzemenin kompozisyonundan ve borun konsantrasyon gradiyentinden etkilenmektedir.

$$K = K_0 exp(-Q/RT) \qquad \textbf{(2.3)}$$

K_0 üstel etken, Q aktivasyon enerjisi, T sıcaklık ve R gaz sabitidir.

Borlama, diğer difüzyon ile yüzey sertleştirme yöntemleriyle karşılaştırıldığında (Şekil 2.1), modifiye edilen tabakanın kalınlığı, karbürleme, alüminyumlama veya silislemeye göre daha az olmasına karşın, titanyum karbür kaplama hariç diğer bütün yöntemlerle elde edilen yüzeylerden daha sert tabaka oluşturan bir yöntemdir [1,3] Tez çalışmasının ilerleyen kısımlarda, metal borürlerin yapıları ve bu özel yapılarının Me-B (metal-bor) bağları sonunca kazanmış oldukları önemli üstün özellikler ayrıntıları ile ele alınmıştır.



Şekil 2.1 : Farklı difüzyon sertleştirme yöntemleri kullanılarak çelik taban malzeme için hazırlanmış tipik işlem parametreleri ve modifiye edilen tabakanın genel özellikleri [1-3].

2.1.1 Borlama yöntemleri

Çeliklerin borlanabileceğinin 1895 yıllında Moissan [2] tarafından önerilmesiyle borlama yöntemi başlamış olup, günümüzde borlama yöntemlerinde yapılan modifikasyonlarla demir dışı metaller de dâhil edilerek farklı taban malzemeler üzerinde kullanılabilir bir yöntem haline getirilmiştir. Günümüzde, farklı yöntemler ve farklı taban malzemeler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının mekanik, tribolojik, fizikokimyasal ve diğer özellikleri (kimyasal, elektrik iletkenliği, nötron adsorpsiyonu vb) ve borlanan malzemelerin olası yeni kullanım alanları hakkında sayısız çalışmalar ve araştırmalar devam ettirilmektedir.

Borlama yönteminin en yaygın kullanım alanını çeliklerin oluşturması nedeniyle, borlama üzerine yapılan çalışmaların büyük bir kısmı çeliklerin borlama proseslerinin iyileştirilmesi üzerinedir. Ancak son beş yıllık dönemde, özellikle ileri teknolojik malzemelerin geliştirilmesine yönelik olarak demirdışı metallerin borürlerinin sahip oldukları mükemmel fiziksel özelliklerden ötürü, geçiş grubu metallerin borlanması üzerine yapılan araştırılmalar da önemli bir ivme kazanmıştır.

Çok farklı yöntemlerle uygulanan borlama işlemi, genel olarak borür kaynağının fiziksel yapısına göre sınıflandırılmaktadır ve literatürde verilen bilgiler ve ana özellikler derlenerek genel bir şema halinde Şekil 2.2 de özetlenmiştir [1-30].

Endüstriyel uygulamalarda en çok tercih edilen borlama tekniği kutu borlama prosesidir. Borlama işleminde kullanılacak düzeneğin basit bir işçilikle yapılabiliyor olması ve operasyonun basitliği, emniyetli olması ve bu yöntemde fazla ekipmana ihtiyaç duyulmaması nedeniyle ekonomik olup yaygın olarak kullanılan bir metottur. Borlama işlem süresi 6 - 10 saat arasında değişmesine karşın; tüm proses süreci genel olarak numunelerin yerleştirilmesi ve kutu borlama tozları ile kaplanması (kutulama), ısıtma ve temizleme adımlarından oluşur ve ortama 40 saattir. Kutu borlama tozlarında ana bileşenler;

- → Bor kaynağı: Amorf bor, ferrobor, bor karbür (B_4C), $Na_2B_4O_7$
- → Katkı maddeleri (ana reaksiyonda yer almayıp, akışkanlık sağlama dolgu malzemesi olarak veya ilave redüktan olarak) : SiC ve Al_2O_3
- → borlamada aktivatör: $NaBF_4$, KBF_4, $(NH_4)_3BF4$, NH_4CI, Na_2CO_3, BaF_2

olarak sınıflandırmak mümkündür. Bunlara ek olarak Ekabor tozları gibi isimlerle satılan ve tam kompozisyonu firmalarca açıklanmayan karışımlar da kutu borlama amacıyla kullanılırlar. Ekabor ve benzeri ticari patentli ve bileşimi verilmeyen pahalı karışımlar genel olarak yukarıda ele alınan kimyasal bileşiklerin karışımından oluşmaktadırlar [1-3,11-22].

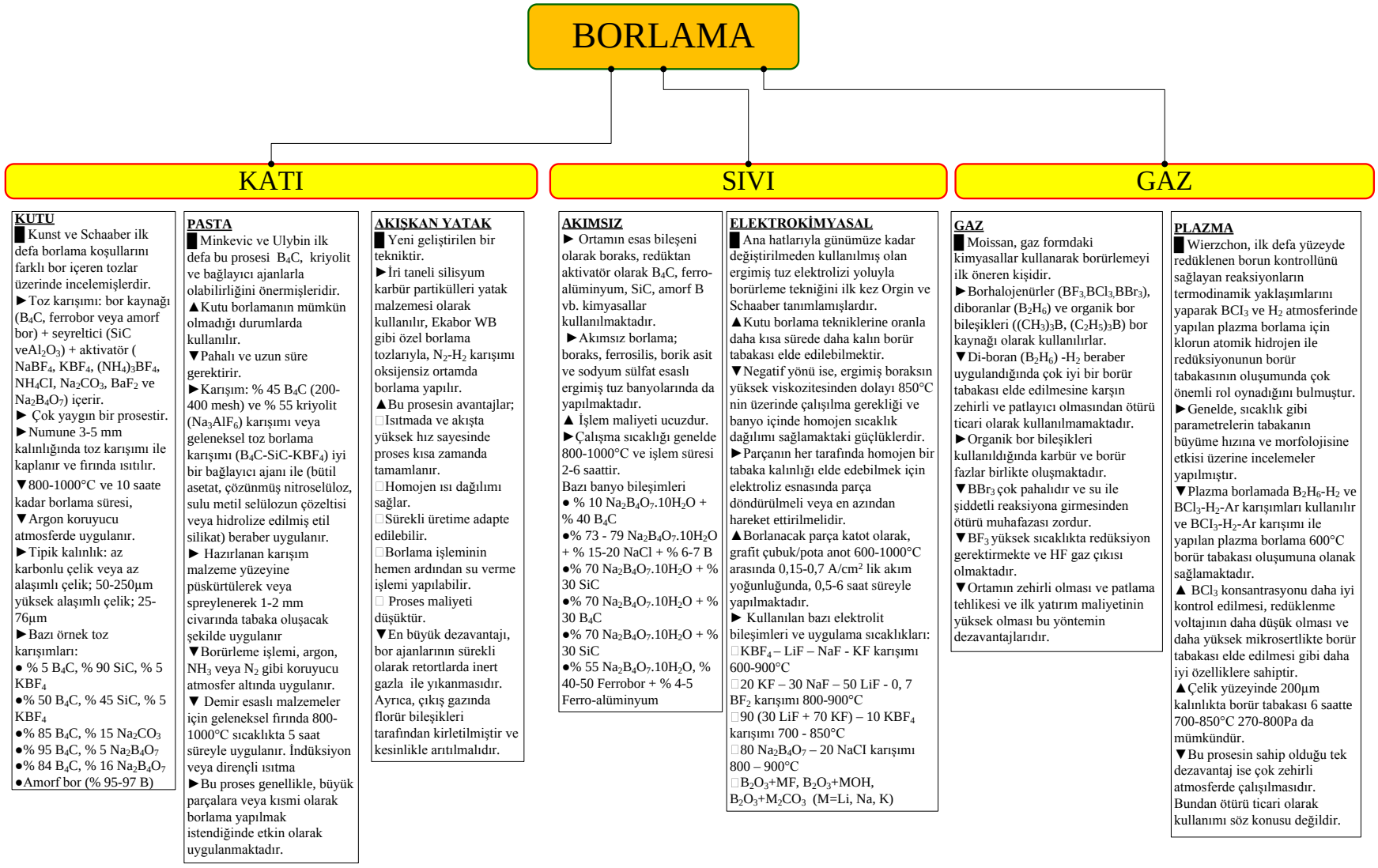
Tez çalışmasında kullanılan çevresel elektrolit bileşeni olan boraks, kutu borlama işleminde kullanılması durumunda gerçekleşmesi olası reaksiyonlar (**(2.4) – (2.5))** de verilmiştir.

$$Na_2B_4O_7+3SiC+3O_2 = 4B+3SiO_2+3CO_2+Na_2O \quad \textbf{(2.4)}$$

$$Na_2B_4O_7+4FeSi+4O_2 = 4B+4SiO_2+Na_2O+2Fe_2O_3 \quad \textbf{(2.5)}$$

Kutu borlama işleminde %5 mertebesinde ilave edilen ve borür tabakasının hızlı büyümesini olanak sağlayan florürlü ve klorürlü aktivatör katkılar ($NaBF_4$, KBF_4, $(NH_4)_3BF4$, NH_4CI, Na_2CO_3, BaF_2), kutu borlama işlemi esnasında halojenür gaz emisyonu neden olmaktadırlar [11-22]. Bu da günümüzde endüstriyel olarak en çok tercih edilen kutu ve pasta borlama prosesini ciddi çevresel problem yaratan bir yüzey işlemi hale gelmiştir.

Termokimyasal difüzyon prensibine dayanarak, bor atomunun taban malzemeye penetrasyonu sonucunda taban malzemenin atomlarıyla çeşitli metal borür fazları büyütme esasına dayanan borlama işlemi dışında, borür tabakasını bir taban malzeme üzerinde biriktirmek veya kaplamak da mümkündür. FBB, ortak iyonları içeren elektrolitlerden beraber redüksiyon ile elektrokimyasal sentez yöntemleri kullanılarak herhangi bir taban malzeme üzerinde herhangi bir metallin borürü kaplanabilmektedir. Örneğin, TiB_2, ZrB_2 gibi metal borürler, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile florürlü banyolardan çelik, inconel, grafit, molibden ve benzeri metal veya alaşımlar üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmaktadır [1,33-44]. Makyta ve çalışma grubu [42], elektrokimyasal sentez yoluyla florürlü elektrolitten (LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4) platin tel üzerine TiB_2 biriktirme prosesinin mekanizmasını incelemişler ve gerçekleşen reaksiyon basamaklarının belirlemişlerdir (**(2.6)-(2.9))**. Tezin ilerleyen kısımlarında ayrıntılı inceleneceği üzere, elektrokimyasal sentez yöntemi ile elektrokimyasal borlama yöntemleri arasında benzerlik gerçekleşen reaksiyonların da ortaya koyduğu gibi yoktur.



Şekil 2.2 : Borür kaynağının fiziksel yapısına göre, borlama prosesleri ve proseslerin genel özellikleri [1-30].

$TiF_6^{2-} + e^- \rightarrow TiF_6^{3-}$ **(2.6)**

$BF_4^- + 3e^- \rightarrow B + 4F^-$ **(2.7)**

$TiF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Ti + 6F^-$ **(2.8)**

$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ **(2.9)**

Diğer öne çıkan metal borür kaplama tekniği ise DC manyetron püskürtme (magnetron sputtering) yöntemi ile yüksek hız çelikleri, WC-kesici uçlar ve paslanmaz çelik gibi taban malzemeler üzerine TiB_2 gibi geçiş grubu metallerinin borürlerinin kaplanmasıdır [43,44].

Bu metal borür sentez yöntemleri, borlama işleminden tamamıyla farklıdır ve bu yöntemlerde taban malzemeye bor difüzyonu söz konusu değildir, direkt olarak metal borür taban malzeme üzerinde biriktirilmekte ya da kaplanmaktadır.

2.1.1.1 Elektrokimyasal borlama

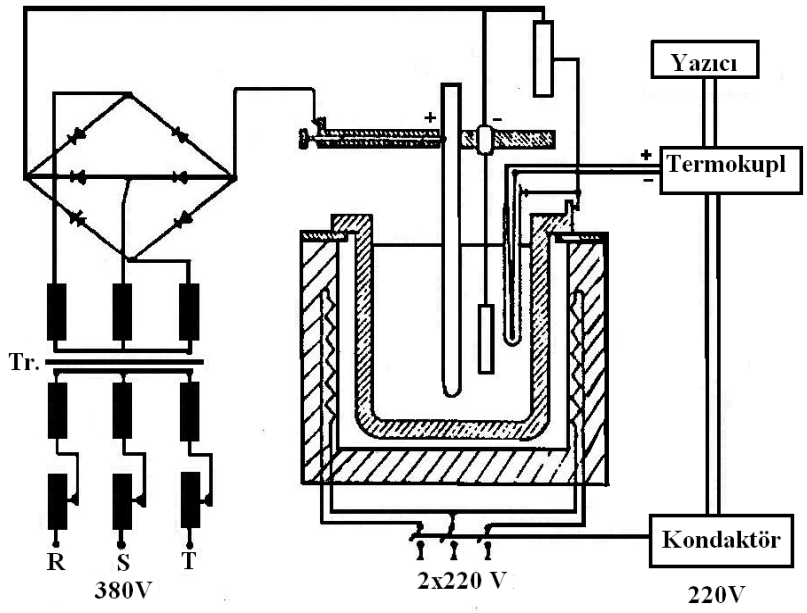
Ergimiş tuz elektrolizi, 19. yüzyılda Sir Humphrey Davy' nin alkali metalleri kendi hidroksit eriyiklerinden sentezlemeyi başarması ve aynı zamanlarda Michael Faraday'ın ergimiş kurşun halojenür kullanarak, elektroliz hakkında kendi kuralını hesaplaması ile başlamıştır. Yine bu yüzyıllın sonlarına doğru günümüzün büyük ölçekli fabrikalarının temellini teşkil eden elektrolitik alüminyum üretimini Héroult ve Hall (1886) ayrı ayrı tasarlamışlardır. Ergimiş tuz elektrolizi özellikle alüminyum başta olmak üzere alkali ve toprak alkali metallerin üretiminde ve rafinasyonunda vazgeçilmez bir üretim yöntemidir. Çizelge 2.1 de genel olarak ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları verilmiştir [40,41].

Çizelge 2.1 : Ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları [40].

Enerji	Metaller/Malzemeler	Kimyasallar
➢ Piller: dolum seviyesi, çekiş gücü, rezerv (askeri) ➢ Yakıt pilleri	➢ Kazanım: refrakter metaller, aktinitler, lântanitler, geçiş ve hafif metaller ➢ İşlem: ısıl işlem, tavlama, su verme, temizleme, sementasyon, elektrolitik şekillendirme ➢ Yüzey işlem: anot, kaplama ➢ Kompozit ➢ Geri kazanım	➢ Piroliz, geri dönüşüm, hurda değerlendirme, zehirli/toksik malzemelerin bertaraftı ➢ Sentez: organikler, gazlar ➢ Özel kullanımlarda: sıvı kristaller, tek kristal büyütme

Elektrokimyasal sistemlerin maliyeti, diğer ekstraksiyon yöntemlerine nazaran nispeten yüksektir. Bunun en önemli nedeni, ergimiş tuz elektrolizinin yüksek sıcaklıkta yapılması ve kullanılan malzemelerin ısıya ve özellikle yüksek korozyonuna karşı dayanımın zorunluluğunun getirdiği ilave maliyettir. Elektrolit bileşiminde kullanılan tuzların, higroskopik olması, zehirli gazların çıkması veya üretilen metalin hava ile temasının kesilmesinin gerekliliği vb. faktörlerden dolayı ergimiş tuz elektrolizi yüksek yatırım bedeli, yüksek enerji tüketimi ve iyi kalitede işçilik gerektirmektedir. Bilinen bu dezavantajlara rağmen, ergimiş tuz elektroliz, çoğu zaman teknolojik uygulama açısından kaçınılmaz bir çözümdür [40,41].

Ana hatlarıyla günümüze kadar değiştirilmeden kullanılmış olan ergimiş tuz elektrolizi yoluyla borlama tekniğini ilk kez Orgin ve Schaaber tanımlamıştır. İlk uygulamada, ergimiş boraks içinde grafit çubuk anot olarak ve borlanacak malzemede katot olarak kullanılmıştır ve Şekil 2.3 deki ilk ergimiş tuz elektrolizi sistemine ait düzenek kullanılmıştır [2].



Şekil 2.3 : İlk elektrokimyasal borlama kullanılan deneysel düzenek [2].

Bu yöntemin sağlamış olduğu en önemli avantaj, akımsız tuz banyosu veya kutu borlama tekniklerine oranla daha kısa sürede daha kalın borür tabakası elde edilebilmesidir. Yöntemin negatif yönü ise, ergimiş boraksın yüksek viskozitesinden dolayı 850 °C nin üzerinde çalışılma gerekliliği ve banyo içinde homojen sıcaklık dağılımı sağlamaktaki güçlüklerdir. Farklı akım yoğunluğu dağılımı özellikle karmaşık parçalarda homojen olmayan borür tabakası oluşumuna neden olmaktadır.

Parçanın her tarafında homojen bir tabaka kalınlığı elde edebilmek için elektroliz esnasında parça döndürülmeli veya en azından hareket ettirilmelidir. Diğer bir dezavantaj da işlem sonunda parça üzerine yapışan elektrolitin giderilmesidir. Uygulamada karşılaşılan bu zorluklarla beraber, sistemin kurulma maliyetinin diğer yöntemlere oranla pahalı olması ve uygulanmasındaki zorluklar diğer dezavantajlardır [1,2,12,23,25,45,46].

Banyoya, alkali ve toprak alkali metallerin, oksitlerini, karbonatlarını ve klorürlerinin (MeF, MeOH, MeCl, Me_2CO_3 (Me=Li, Na, K)) ilavesi ile bu problemler kısmen de olsa bertaraf edilebilmektedir. İlave katkılarla hücre içinde homojen akım dağılımı sağlanabilmekte ve numunenin borlama sonrası temizlenme işlemi de kolaylaşmaktadır. Bu katkılar aynı zamanda elektrolit viskozitesini azaltmakta ve kısmen daha az korozif banyo elde edilmesine olanak sağlamaktadır [2,28,30,45].

2.2 Metal Borürler

Borürler, borun birçok metalle ve yarı metalle bir araya gelerek oluşturdukları ikili veya çoklu katı bileşikler olarak tanımlanır. Borürler, metallik karaktere sahip olup, özellikle IVA, VA ve VIA ve III B grubu metallerinin oluşturdukları MeB_6 bileşikleri ve alüminyum ve silisyum borürler; yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ergime sıcaklığı, düşük termal genleşme ve iyi kimyasal kararlılık gösterirler. İkili metal borürler, geçiş elementleriyle borun oluşturduğu bileşikler olup yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler ve yüksek sıcaklık malzemeleri sınıfına girerler. İkili metal borürler aynı zamanda karbürler, nitrürler ve silikatlar gibi refrakter karakterli sert metal yapılardır [47-51]. Pek çok metal borür, Moissan tarafından bir asır önce üretilmesine karşın, modern teknolojide refrakter metal karbürler kadar yer alamamışlardır. Ama yine de günümüzde diğer malzemelerin yeterli olmadığı özel uygulamalarda metal borürler kullanılmaktadır [48].

Geçiş grubu metallerinin karbürleri, nitrürleri ve borürleri oda sıcaklığında yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, karışık kovalent, iyonik ve metalik bağları, düşük difüzyon katsayıları ve iyonik olmayan elektronik iletkenlikler gibi birçok benzer özelliğe sahiptirler. Bu özelliklerin çoğu seramiklere ait olmasına karşın, iletken elektronlar nedeniyle günümüzde bu özelliği taşıyan metalborürler, metalik seramikler olarak da isimlendirilmektedirler [50].

2.2.1 Metal borürlerin yapıları ve genel fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor, metallerle ağırlıklı olarak Me-B ve Me-Me bağları ve B-B etkileşimleri sonucu kovalent bileşikler oluşturmaktadır. Metal borürler gerek stokiyometri ve gerek geniş bileşik oluşturma yetileri (Me:B oranı 5:1 ila 1:66 arasında olmak üzere 24 değişim bilinmektedir) ile özel bir grupturlar. En genel metal borürler; MeB (monoborür), MeB_2 (diborür), MeB_4 (tetraborür), MeB_6 (hegzaborür), MeB_{12} (dodekaborür) ve MeB_{66} (hektoborür) lerdir [48, 51-54].

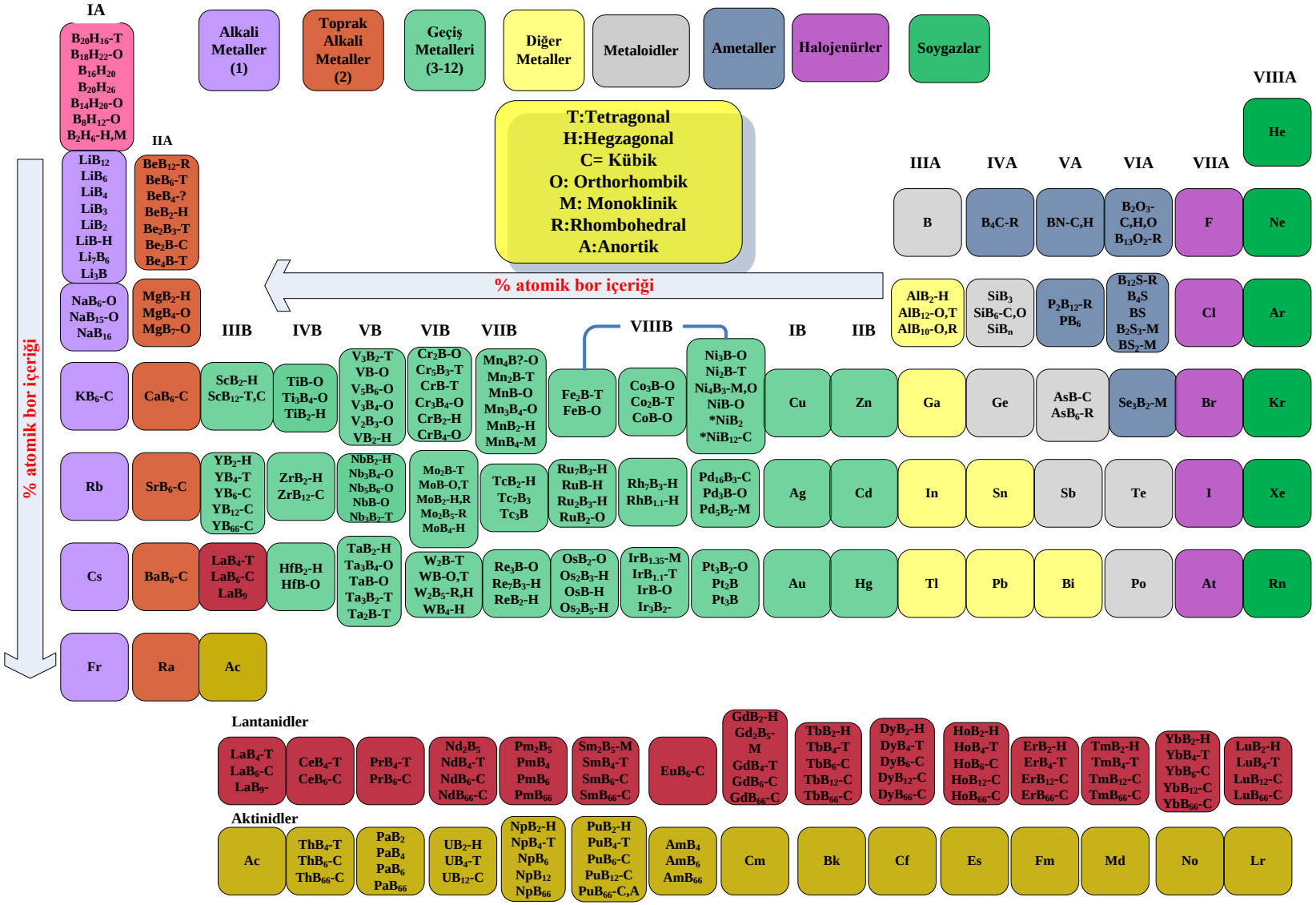
Elementlerin bor ile kararlı olarak oluşturdukları bileşikler ve oluşan borür yapılarına ait kristal kafesler, yapılan detaylı literatür taraması sonucu bir araya getirilmiş ve Şekil 2.4 de olası kararlı borürlerin periyodik tablosu hazırlanarak gösterilmiştir.

Literatür verilerinden derlenerek hazırlanan periyodik tablodan görüleceği üzere, bir elementin alabildiği değerlik sayısı ile bağlıntılı olarak intermetalik borür bileşiği oluşabilmektedir. Oluşan bileşik sayısı, d-grubu metallerde genellikle üç veya daha fazladır.

Bor elementinin normal koşullar altında kimyasal bileşik yapma eğilimi ametallerledir. Kendi sağında kalan ametaller ile klasik borür tuzları oluşturur. Bu tuzları oluşturabilmesi için, ametalin periyodik tabloda kendisinden mümkün olduğunca uzak olması gereklidir. Kendisine yakınlar ile yeterli aktivasyona ulaşamadığından, B_4C veya BN örneğinde olduğu gibi basit, suda dissosiye olan tuz bileşikleri oluşturamaz ancak özel koşullarda oluşabilen sert yapıları ile öne çıkan bileşikler oluşturur.

Borun bu özelliğine ilave olarak atom çapının küçüklüğü ve buna bağlı artan kimyasal reaksiyon eğilimi nedeni ile d-grubu metallerle (metal değerlik değişiminde 3 ve daha yüksek değerlik alabiliyor ise) bileşik oluşturur.

En önemli bileşik grubunu ise, doğal koşullarda 3 den az değerlik alabilen ve d-grubu metalli olmayan metallerle yapmaktadır. Bor, bu grupla yaptığı bileşiklerde metal olarak değil ametal olarak davranmaktadır. Özellikle ortamda oksijen var ise oksi-anyon kök oluşturarak 1A, 2A ve 3A grubu metalleriyle çok çeşitli ve genellikle yüksek bor içeren bileşikler oluşturur.



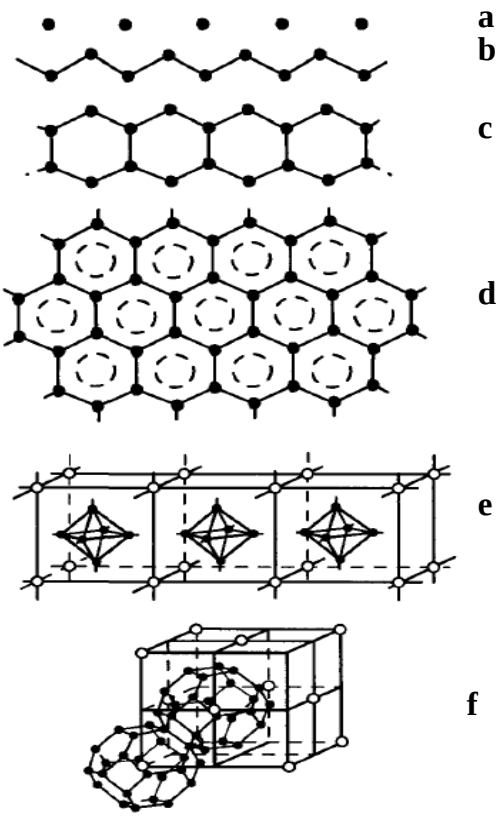
Şekil 2.4 : Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi.

Geçiş grubunun ilk sırasında bulunan metaller, borca zengin fazlar oluşturabilmektedirler. Örneğin, aynı periyotta bulunan titanyum, vanadyum, krom, mangan, demir ve nikel sırayla atomik yüzde (at.%) olarak (Ti,V,Cr) %67 bor, (Mn) %57 bor, (Fe,Ni) %50 bor ile bileşik oluşturmaktadır. İkinci periyotta yer alan geçiş grubu metallerinde bu eğilim daha azdır (zirkonyum %70B, niyobyum ve molibden için %70B). Ancak üçüncü periyottaki metallerde bu durum daha belirgin durumdadır, örneğin; lantan ve bazı lantanidler %86 B içeren bileşikler yaparken, tantal %72 B ve tungsten %68 B içeren bileşikler oluşturlar.

Geçiş grubu metallerinin borürlerinin % atomik bor içeriği, periyodik tabloda sağdan sola ve yukarıdan aşağıya artma eğilimi göstermektedir. Farklı Me:B oranına bağlı olarak borürlerin sınıflandırılması ilk defa Kiessling tarafından yapılmıştır [48]. Bu sınıflandırmaya göre, borürlerin yapısı, içerdiği bor miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Şekil 2.5 de metal borürlerin olası yapısı, bor atomlarının olası konfigürasyonlarına bağlı olarak verilmiştir. Genel olarak;

- Me_2B: izole bor atomları; (Şekil 2.4-a)
- MeB : zigzag zincirler, (Şekil 2.4-b)
- $Me_{11}B_8$: dallı zincirler,
- Me_3B_4 : çift zincirler, (Şekil 2.4-c)
- MeB_2 : iki boyutlu hegzagonal ağlar, (Şekil 2.4-d)
- MeB_3 : düzlem ağları
- Üç boyutlu: MeB_4 yapısında çapraz bağlı ağların, MeB_6 yapısında birbirleriyle bağlı B_6 oktahedralların (Şekil 2.4-e), MeB_{12} yapısında görülen B_{12} kübik-oktahedralların (Şekil 2.4-f) ve MeB_{66} yapısında biriyle bağlı B_{12} ikosahedraların içerisinde bulunduğu bor atomlarının üç boyutlu dizilişleri temel borür yapılarını oluştururlar [47,48,51,53].

Metal borürün bileşimi ve borür yapısını oluşturan kimyasal bağın cinsi, borürün fizikokimyasal (termomekanik, magnetik, elektrofiziksel, vb) ve mekanik özelliklerini direkt etkilemektedir. Bor atomunun genelde metallerle kovalent bileşikler oluşturduğu bilinmektedir. Me-B, Me-Me. Ayrıca B-B etkileşimleri de malzeme özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2.5 : Metal borürlerin yapısı içerindeki bor atomlarının olası konfigürasyonları: (a) Me_2B, (b) MeB, (c) Me_3B_4, (d)MeB_2, (e) MeB_4-MeB_6, (f) MeB_{12} [49].

Borür yapıların kendi içlerinde göstermiş oldukları bu farklılıklara bağlı olarak, kimi yapılarda bor metallik yapı içerisinde çevrelenirken; bazen lineer, düzlemsel veya üç boyutlu yapılar oluşturmaktadır (bkz Şekil 2.5). Metallerin bor ile etkileşimi sonucunda Me/B oranına bağlı olarak hemiborür (Me_2B) yapısından dodekaborür (MeB_{12}) yapısına kadar ve hatta bazı durumlarda amorf alaşımlarda dâhil olmak üzere çok geniş faz bileşimleri oluşabilmektedir [47,48,51,53].

G.P. Shveikin ve A L Ivanovskii [51] tarafında metal borürlerin kimyasal bağları ve elektronik özellikleri hakkında hazırlanan derleme makalede özetlediği gibi, atomlar arası bağlar ve borür yapısının değişen mertebelerini açıklamak için birçok model bulunmaktadır. G.P. Shveikin ve A L Ivanovskii [51] bor atomlarının düzlemsel ağsı yapılar oluşturarak meydana getirdikleri borürlerin oluşumunu, bor atomlarının sp^2 konfigürasyonu sonucunda oluştuğunu ve yüksek mertebedeki borürlerin ise, bor atomlarının üç boyutlu grupların (oktahedral, kübik oktahedral, vb.) sp^3 elektronik konfigürasyonu sonucunda oluştuğuna dayandırmaktadırlar. AlB_2 tipi-borür kristal

kafeslerinde gözlenen bor atomunun grafit benzeri değişimlerini ise, metal atomun elektron verici ve bor atomunun elektron alıcı olarak davranması şeklinde açıklanmaktadır.

Diğer taraftan bazı araştırmacılar, borürlerin sahip oldukları mükemmel özellikleri B-B bağlarına dayandırırken, bazı araştırmacılar ise Me-B arasındaki kovalent bağ oluşumuna dayandırmaktadır. Shveikin ve A L Ivanovskii göre her model, bir grup metal borürün kendi içerisindeki bir kısım karakteristiklerini açıklasa da, borürler için genel bir model ön görmek oldukça zordur [51].

Hagg [53] geçiş elementlerinin borürlerinin hidrürler, karbürler ve nitrürlere çok benzer metallik özellikleri taşıdığını belirterek;

- Metallik olmayan elementin çapının (r_X), metalik elementinin çapına (r_{Me}) olan oranı 0,59 dan küçük ($r_X/r_{Me} \leq 0,59$) ise metalik olmayan atomun metalik latisin uygun olan boşluklarına yerleşeceğini
- Eğer $r_X/r_{Me} \geq 0,59$ ise yapının oldukça karmaşıklaşacağını belirtmektedir.

Metal borürlerin en karakteristik özellikleri;

- yüksek ergime sıcaklıkları,
- yüksek sertlikleri,
- yüksek elektrik ve termal iletkenlikleri,
- oldukça iyi korozyon ve aşınma dirençleri ve
- oksitlerine göre yüksek termal şok dirençleridir.

Bazı tipik ve güncel metal borürlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2 de verilmiştir. İkili metal borürler içerisinde yüksek sıcaklıkta en stabil olanlar; titanyum, zirkonyum ve hafniyum borürdür ve bunların ergime noktaları 3000°C' nin üzerindedir. Pek çok metal borür paramagnetiktir.

Fathi Habashi [48] Knoop sertlik birimi cinsinden diborürlerin sertliğinin 1100-2600, hegzaborürleri 1650-2100, dodeka ve hekto borürlerin sertliklerinin ise 2300-2600 arasında değiştiğini söylemesine karşın; günümüzde geçiş metallerinin borürleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda Çizelge 2.2 de verilen metal borürlerinin sertlik değerinin oldukça üzerinde sertlik değerlerine sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır. Örneğin P. K. P. Rupa [43] ve grubu cam, silisyum ve paslanmaz çelik üzerine manyetron püskürtme yöntemi ile 1 μm ince film TiB_2 kaplamışlar ve TiB_2

sertliğini ~33 GPa ölçmüşlerdir. Diğer bir çalışma, S.K. Mishra [44] ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir, bu çalışmada silisyum üzerine ince film TiB_2 kaplama yapılmış ve TiB_2 nin sertliğini 36 GPa olarak ölçmüşlerdir. C. Lee [55] ve grubu ise TiB_2 fazının sertliğinin 52±8 GPa kadar çıkabileceğini ifade etmişlerdir.

Çizelge 2.2 : Bazı refrakter borürlerin temel fiziksel özellikleri [48].

Borür	**Yoğunluk, 10^3 g/m^3**	**Ergime noktası, K**	**Elektrik direnci, 10^{-8} Ωm**	**Knoop sertliği, Yük 0,1 kp**
β-B	2,35	2420	10^{12}	2600
TiB_2	4,52	3470	9-15	2600
ZrB_{25}	6,09	3520	7-10	1830
ZrB_{12}	3,61	2520	60-80	2580
HfB_2	11,2	3659	10-12	2160
VB_2	5,10	2670	16-38	2110
NbB_2	7,21	3270	12-65	2130
TaB_2	12,60	3370	14-68	2500
CrB_2	5,20	2170	21-56	1100
Mo_2B_5	7,48	2370	18-45	2180
W_2B_5	13,1	2470	21-56	2500
Fe_2B	7,32	1663	-	1800
FeB	7,15	1820	30	1900
CoB	7,32	1535	26	2350
NiB	7,39	1325	23	-
LaB_6	5,76	2985	7-15	2010
EuB_6	4,91	2890	80-170	1870
UB_4	9,38	2768	30	1850
UB_{12}	5,65	2500	22	2630
CaB_6	2,46	2540	160	1650
SiB_6	2,43	2140	$2x10^5$	2140
B_4C	2,52	2720	10^5-10^7	3000

Borürlerin elektrik karakterleri, bütün iletkenlik spektrumunu kapsar. Şöyle ki; Be, Mg, Ca, Eu, Al, ve Si metallerinin MeB_{66}, MeB_6, ve MeB_{12} fazları yarı iletken özellik gösterirken, TiB_2 ve ZrB_2 başta olmak üzere geçiş elementlerinin oluşturdukları borürlerinin bir çoğu metalik iletken özellik taşırlar. Bunların yanı sıra, NbB, YB_6 ve ZrB_{12} süper iletken ve LaB_6 ve diğer lantanit ve aktinit borürler (YB_6, ThB_6, GdB_6, vb) en iyi yüksek sıcaklık elektron yayıcıdırlar (emitör) ve bu grubun borürleri renklidirler, örneğin, ZrB_{12} pembe, GdB_6 mavi, LaB_6 mor ve ThB_6 kızıl kırmızıdır [48].

Metal borürler, yüksek sıcaklıkta (pek çoğu 1000 °C ve üzerinde) açık havada oksidasyona ve ergimiş metallere, bazik curuflara ve ergimiş tuzlara karşı yüksek direnç gösterirler. En iyi oksidasyon direncini geçiş metallerinin borürleri gösterir.

Örneğin, vanadyum, niyobyum, tantal, molibden ve tungstenin borürleri açık havada 1000 – 1200 °C e kadar oksitlenmezler. Zirkonyum ve titanyumun borürleri ise 1400 °C e kadar oksidasyon direnci gösterirler. Pek çok borür, yüksek sıcaklıklarda, hidrojene, nitrojene ve karbona karşı inerttirler. Buna karşın klor ve florla 400 °C de bile çok şiddetli reaksiyona girerler. Pek çok metal borür, nitrik ve sıcak sülfürik asit gibi oksitleyici asitlerde çözünürler. Metalborürlerin atmosfere açık ortamda nitratlar, karbonatlar ve hidroksitler gibi oksitleyici ergimiş tuzlara karşı son derece düşük direnci olduğu için, kimyasal analizlerde yapının dekompozisyonunda bu tuzlar kullanırlar [47,48].

2.2.2 Geçiş gurubu metallerin borürlerinin yapısal analizi

Geçiş grubu metalleri, birden fazla değerlik alma özellikleri ve elektron transferini d orbitalinden gerçekleştirme yetenekleri nedeni ile çok farklı metal borür oluşturabildiklerinden dolayı en ilgi çekici metal borürler grubunu oluşturmaktadırlar.

Me-B veya B-B bağlarının olduğu küçük atomlara sahip metallerin borürlerinde, bor atomunun çapı 0,86 Å - 0,88 Å aralığında değişmektedir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, ortalama değer olan 0,87 Å kabul edilebilir bir değerdir. Ancak CaB_6 yapısında en kısa bor dizimi 0,86 Å ile gözlenmiştir. Sadece çift zincirli borür yapısında bor dizilimi en kısa mesafeye (2 x 0,86 Å = 1,72 Å) sahiptir. Bu kısa dizilim büyük olasılıkla çift bağ oluşumuna bağlıdır [53]. Önceki bölümlerde ifade edildiği gibi, bor atomu, artan bor içeriğine bağlı olarak, çok farklı (ağsı zincir veya üç boyutlu, vb.) iskeletler oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle geçiş grubu metallerin borürlerinin yapıları ilerleyen kısımlarda yapıda borun dizimi esas alınarak incelenecektir.

2.2.2.1 İzole edilen bor atomlu borürler- Me_2B

İzole edilen bor atomlu borürler oldukça kalabalık bir grup olup (bkz Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4), Şekil 2.6 da verilen dizilime sahip $CuAl_2$ – formu ve δ- fazındaki mangan-bor yapısındadır. Her iki yapı, levha halindeki tetrahedral metal atomları ve bor atomlarını ve bu levhalar arasındaki boşlukları içerir. Her bor atomu, eşit mesafedeki sekiz komşu metal atomları tarafından çevrelenmiştir. $CuAl_2$ – formundaki metal borürlerde boşluk çapı, metal cinsine bağlı olarak değişmekte olup 0,96 Å (nikel) ila 1.11 Å (tantal) arasındadır. δ- fazındaki Mn-B

sistemi için boşluk çapı 0,98 Å dur. İzole edilen bor atomlarının çapı 0.87 Å olduğu düşünüldüğünde, bu boşluk oluşumları borür yapısı içerisinde oldukça önemli boyuttadır [53].

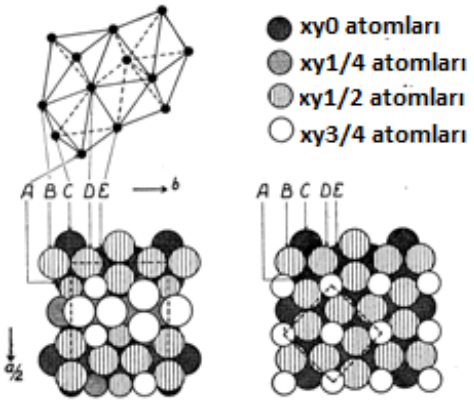
Çizelge 2.3 : $CuAl_2$ - formundaki Me_2B borürler [53].

Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	c (Å)	c/a	En kısa mesafe (Å)		
					Me-Me	Me-B	B-B
Ta	0,60	5,778	4,864	0,84	2,73	2,47	2,43
W	0,62	5,564	4,740	0,85	2,68	2,38	2,37
Mo	0,63	5,543	4,735	0,85	2,67	2,37	2,37
Mn	0,69	5,148	4,208	0,82	2,37	2,20	2,10
Fe	0,69	5,109	4,249	0,83	2,41	2,18	2,12
Co	0,69	5,016	4,220	0,84	2,37	2,15	2,11
Ni	0,70	4,990	4,245	0,85	2,36	2,14	2,12

*Hesaplamalarda bor çapı 0,87Å alınmıştır.

Çizelge 2.4 : δ- fazındaki Mn-B sistemi [53].

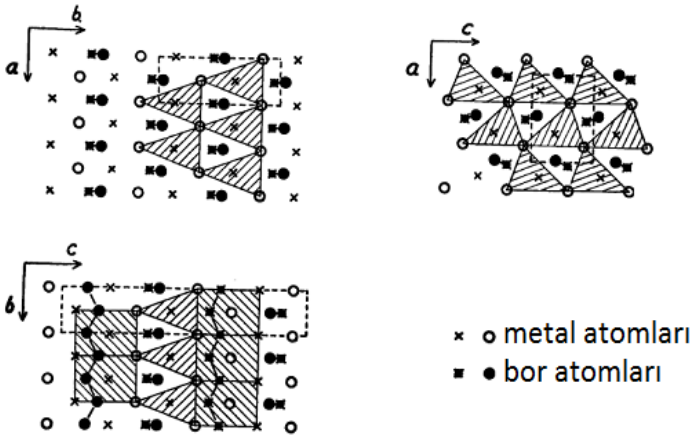
Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	En kısa mesafe (Å)		
					Me-Me	Me-B	B-B
Mn	0,69	14,53	7,293	4,209	2,41	2,19	2,11



Şekil 2.6 : İzole bor atomlu borürler (büyük toplar: metal atomları, küçük toplar: bor atomlar) sol: δ- fazındaki Mn-B sistemi; sağ: $CuAl_2$ - formundaki Me_2B borürleri [53].

2.2.2.2 Bor zincirli borür-MeB

MeB yapısında oluşan borürler, kendi aralarında oldukça benzerlik gösterirler (Çizelge 2.5 - Çizelge 2.7). Bu yapıda, metal latisler zig-zag zincirli bor dizilimine ait üçgensel prizmalar oluşturmaktadır (Şekil 2.7). Her bor atomu, üçgen prizmanın ortasına oturmuştur ve prizmanın kenarlarındaki altı metal atomu ile kontak halindedir ve yedinci metal atomu prizmanın biraz uzağında konumlanmıştır. Bu durumda her bor atomu ayrıca diğer iki bor atomu ile temas etmektedir [53].



Şekil 2.7 : Bor zincirleri içeren borür yapısının iz düşümü (daire ve çaprazlar ½ uzaklığında yerleşmişlerdir) Sol üst: CrB tipi, Sol alt: MoB tipi, Sağ: FeB tipi [53].

FeB ve CrB tipi borürler sabit bir kompozisyona sahiplerken, MoB tipi borürlerde geniş kompozisyon aralığı vardır (atomik bor oranı: 48,8< MoB <51,5; 48< WB <50,5). Artan bor içeriğine bağlı olarak MoB tipi borürlerde a-ekseni artarken, c-ekseninde kısalmalar gözlenmiştir. Bu borür yapılarında diğer bir ilginç nokta ise MoB tipindeki borürlerde B-B bağları arasındaki mesafe diğer FeB ve CrB tipi borürlere nazaran daha büyüktür. Bununda MoB tipi borürlerde gözlenen geniş homojenlik aralığının neden olduğu düşünülmektedir [53].

Çizelge 2.5 : FeB tipindeki MeB borürler [53].

Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	En kısa mesafe (Å)			Bor bağları arasındaki açı
					Me-Me	Me-B	B-B	
Mn	0,69	5,56	2,977	4,145	2,67	2,19	1,80	112°
Fe	0,69	5,506	2,952	4,061	2,63	2,15	1,80	110°
Co	0,69	5,253	3,043	3,956	2,60	2,12	1,86	110°

Çizelge 2.6 : MoB tipindeki MeB borürler [53].

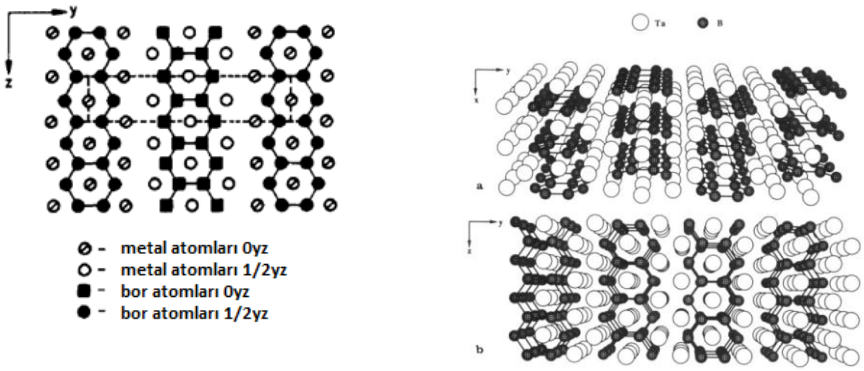
Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	c (Å)	c/a	En kısa mesafe (Å)			Bor bağları arasındaki açı
					Me-Me	Me-B	B-B	
W	0,62	3,115	16,93	5,44	2,86	2,23	1,74	127°
Mo	0,63	3,110	16,95	5,45	2,86	2,23	1,74	127°

Çizelge 2.7 : CrB tipindeki MeB borürler [53].

Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	b (Å)	c(Å)	En kısa mesafe (Å)			Bor bağları arasındaki açı
					Me-Me	Me-B	B-B	
Ta	0,60	3,276	8,669	3,157	2,90	2,40	1,86	116°
Cb	0,60	3,298	8,724	3,166	2,92	2,42	1,86	117°
Cr	0,69	2,969	7,858	2,932	2,65	2,19	1,74	115°

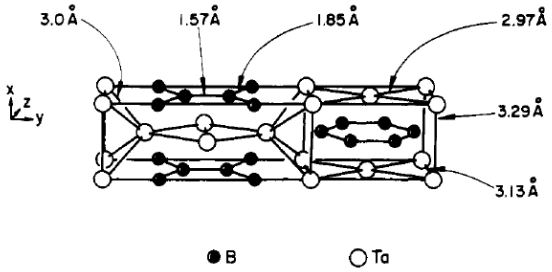
2.2.2.3 Çift zincirli borürler (ağımsı yapılar) - Me_3B_4

Çift zincirli borürler Me_3B_4 bileşiminde olup, Şekil 2.8 de görüleceği gibi bor atomları arasında çift zincir yapısı oluşur. Bu çift zincirimsi yapı, hegzagonal bor ağının bir parçası olarak da düşünülebilinir [53,54]. Orthorhombik kristal kafesine sahip Ta_3B_4'nin birim hücresi (Şekil 2.9); iki farklı uzunlukta bağlanan bor zincirleri ve dört farklı uzunlukta bağlanan tantal atomları içerir.



(a) (b)

Şekil 2.8 : (a) Ta_3B_4 kristal yapısı, (b) Ta_3B_4 kristal yapısının perspektifi a: x ekseni ve b: z ekseninden bakış [54].



Şekil 2.9 : Orthorhombik kristal kafesine sahip Ta_3B_4'nin birim hücresi [54].

Çizelge 2.8 de Me_3B_4 yapısın sahip borürler kafes özelliklerine ait temel büyüklüklerle verilmiştir [53,54].

Çizelge 2.8 : Me_3B_4 borürlerin kafes özelliklerine ait temel büyüklükler [53,54].

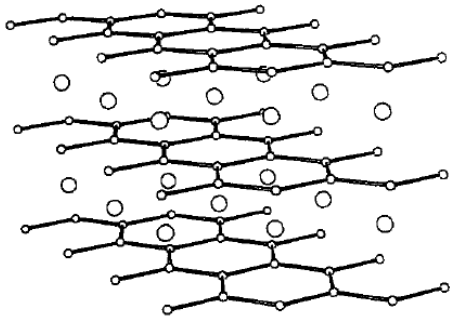
Metal	r_B/r_{Me}*	a (Å)	b(Å)	c(Å)	En kısa mesafe (Å)			
					Me-Me	Me-B	B-B (Çift)	B-B (zincir)
Ta	0,60	3,29	14,0	3,13	2,97	2,40	1,54	1,85
Cd	0,60	3,305	14,08	3,132	2,98	2,40	1,58	1,84
Mn	0,69	3,032	12,86	2,96	2,68	2,24	1,47	1,75
Cr	0,69	2,984	13,02	2,953	2,68	2,23	1,51	1,74
Nb	0,69						1,58	1,84

B-B arasında tek bağ uzunluğu yaklaşık olarak 1,70 Å - 1,74 Å olduğu düşünüldüğünde; bor-bor atomları arasındaki uzaklığı yaklaşık 1,50 Å değerindedir.

Bu da bor atomlarının çift bağ ile bağlandığı bor çiftlerinin oluşumunu kanıtlamaktadır. Hegzagonal yapının bir köşesindeki bor atomu altı + bir metal atomu ile ve iki tane bor atomu ile çevrelenmiştir. Hegzagonalin diğer köşesindeki bor atomu ise aynı uzaklıkta altı metal atomu ile ve aynı uzaklıkta iki bor atomu ve daha kısa uzaklıkta bir bor atomu ile çevrelenmiştir. Bütün borürler Me_3B_4 bileşimde sabit kompozisyona sahiptir [53,54].

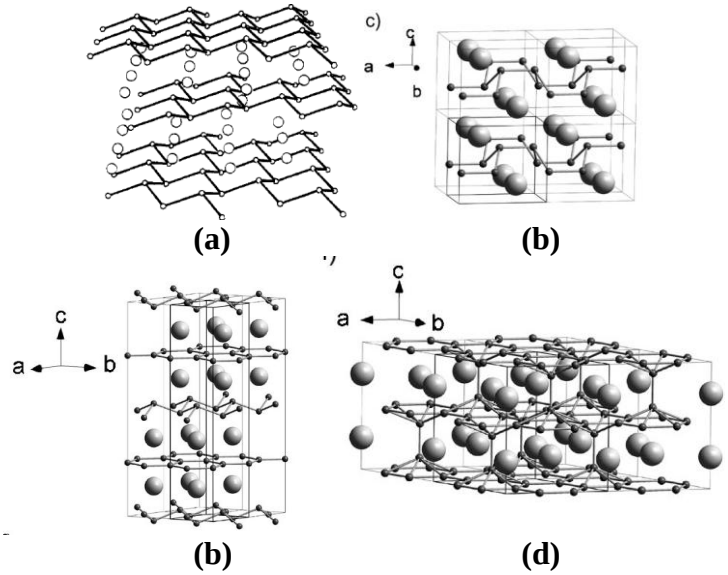
2.2.2.4 İki boyutlu ağlı borürler- MeB_2

MeB_2 borürleri, Şekil 2.10 da verilen grafit yapısını andıran hegzagonal AlB_2 yapısına sahiptir [57,58].



Şekil 2.10 : AlB_2 yapısı [57].

İlave elektronlar sonucunda düz hegzagonal yapısında bozulmalar sonucunda Şekil 2.11 de verilen farklı olasılıklarda bükülmeler gözlenmektedir [57,58].



Şekil 2.11 : Farklı olasılıklarda bükülmüş AlB_2 yapısına sahip metal borürler (a) Düz hegzagonal düzlemlerin büküldüğü ($CaSi_2$ yapısına sahip ReB_2 ve TcB_2) (b) Düz hegzagonal düzlemlerin dalgalı olduğu (RuB_2 OsB_2) (c) karışık bükülmüş WB_2 yapısı (d) karışık bükülmüş WB_4 yapısı [57,58].

Çizelge 2.9 da verilen periyodik cetvelin geçiş grubunun metallerinin sıralandığı çizelgede;

→ İlk sırasında bulunan Sc ile Mn arasında bulunan metallerin diborürlerinde metal ve bor düzlemleri arasında her hangi bir elektron transferi bulunmamaktadır, dolayısıyla düz AlB_2 yapısı sergilerler

→ İkinci ve üçüncü sırada ve yedinci ve sekizinci periyotlarındaki bulunan metallerin diborürleri bu yapıdan farklılık göstermektedir

→ ReB_2 ve TcB_2, $CaSi_2$ yapısı gibi bükülen bor ağlarına sahipken (Şekil 2.11-a)

→ RuB_2, OsB_2 nin yapısı biraz daha farklılık gösterir ve bor ağları nispeten dalgalı yapıdadır (Şekil 2.11-b)

→ WB_2 yapısında ise hem bükülmüş hem de düz paralel hegzagonal düzlemler bulunmaktadır (Şekil 2.11-c)

→ WB_2 sisteminde düz hegzagonalleri oluşturan bor atomları arasındaki mesafe 1,722 Å dur. OsB_2 ve RuB_2 yapısında bükülen B-B bağ uzunluğu 1,8878 Å ve 1,902 Å dur. Ancak WB_4 sisteminde B-B arası daha kısa olup 1,716 Å ve 1,737 Å dur (Şekil 2.11-d)

Bu tip yapılarda gözlenen, güçlü bağa sahip çok yoğun üç boyutlu bor ağları, geçiş metallerinin borürlerinin çok sert olmasına neden teşkil etmektedirler [57,58].

Çizelge 2.9 : AlB_2 yapısına sahip borürler, kırmızı renkle belirtilmiştir; Farklı olasılıklarda bükülmüş AlB_2 yapısına sahip metal borürler [57,58].

Mg								
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru**	Rh	Pd
Ba	La	Hf	Ta	W***	Re*	Os**	Ir	Pt

düz hegzagonal düzlemlerinin büküldüğünü, ** düz hegzagonal düzlemlerinin dalgalı olduğunu,karışık bükülmüş ve düz hegzagoneller temsil etmektedir*

Periyodik cetvelde ilk sırada bulunan metallerin diborürlerinde Me-B, B-B ve Me-Me arasında gözlenen bağlarda sağda sola doğru (Mn' den Sc' e doğru) bağlar arasındaki mesafede artış gözlenmektedir (bkz Çizelge 2.10) [53].

Çizelge 2.10 : AlB_2 tipindeki MeB_2 borürler [53,57].

Metal	r_B/r_{Me}	a (Å)	c (Å)	c/a(Å)	En kısa mesafe (Å)		
					Me-Me	Me-B	B-B
Sc					3,517	2,53	1,816
Ti	0,59	3,028	3,228	1,07	3,228	2,38	1,748
V	0,65	2,998	3,057	1,02	3,05	2,30	1,727
Cr	0,69	2,969	3,066	1,03	3,066	2,30	1,714
Mn					3,037	2,31	1,736
Zr	0,54	3,169	3,53	1,11	3,17	2,54	1,83
Ta	0,60	3,078	3,265	1,06	3,08	2,41	1,78
Cb	0,60	3,089	3,303	1,07	3,09	2,43	1,78
(Al)	0,61	3,00	3,25	1,08	3,00	2,38	1,73

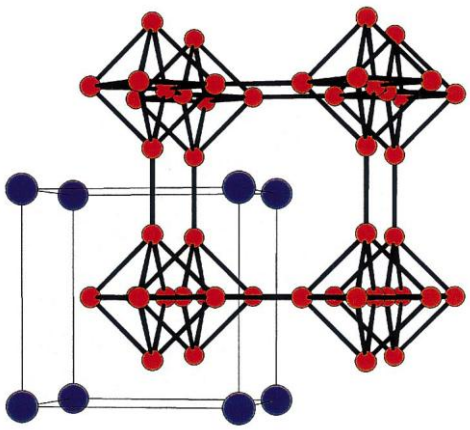
2.2.2.5 Üç boyutlu bor yapısında borürler-MeB_6-MeB_{12}

MeB_6 kompozisyonunda bir kısmı geçiş grubu elementinden oluşmayan çok sayıda metal borür sistemi rapor edilmiştir (bkz Çizelge 2.11). CaB_6 üzerinde gerçekleştirilen X-ışınları çalışmaları, bor atomlarının metal atomlarının aralarda bulunduğunu ve üç boyutlu çerçeveler oluşturduğunu ortaya koymuştur. Bor atomları oktahedral yapı oluşturmaktadır. Her bor atomu 1,72 Å mesafedeki 5 bor atomuna komşudur (dört tanesi aynı oktahedronda ve bir tanesi komşu oktahedronda). Ayrıca dört metal atomu komşuda bulunmaktadır ve böylelikle dört metal atomu ve bor atomu bir tetragonal piramit meydana getirir. Bor-metal mesafesi normal metal atomu ve bor atomu çaplarının toplamından oldukça uzundur. Örneğin, seryum için 3,05 Å ($r_{Ce} + r_B$ = 2,69 Å) dur. Bu durumun, muhtemelen metal atomlarının yüksek koordinasyon sayısına sahip olmasında dolayı oluştuğu düşünülmektedir, her metal atomunun yirmi dört bor atomu ve altı metal atomu komşusu vardır [51,53].

Çizelge 2.11 : CaB_6 tipindeki MeB_6 borürler [53].

Metal	r_B/r_{Me}	a (Å)	En kısa mesafe (Å)		
			Me-Me	Me-B	B-B
(Ba)	0,39	4,29	4,29	3,16	1,78
(Sr)	0,40	4,20	4,20	3,09	1,74
(Ca)	0,44	4,153	4,15	3,06	1,72
Yb	0,45	4,14	4,14	3,05	1,71
La	0,47	4,153	4,15	3,06	1,72
Ce	0,48	4,137	4,14	3,05	1,71
Nd	0,48	4,126	4,13	3,04	1,71
Pr	0,48	4,129	4,13	3,04	1,71
Gd	0,48	4,13	4,13	3,04	1,71
Th	0,48	4,16	4,16	3,07	1,72
Y	0,48	4,08	4,08	3,01	1,69

MeB_6 yapısındaki metal borürlerin hepsi eş yapılı (izomorf) olup, metal atomları basit küp latisleri oluştururlar (bkz Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : BaB_6 kristal yapısı [60].

Genel olarak bor atomlarında bor-bor etkileşiminin artması ve bor içeren fazların oluşması yönünde genel bir eğilim söz konusudur. Bu bor-bor etkileşimleri ya uygun boşlukların olması sonucunda ya da bor-bor kovalent bağları sonucunda meydana gelmektedirler. Genelde artan bor oranına bağlı olarak c yönünde bir uzama gerçekleşmektedir. Örneğin AlB_2 tipi borürlerde bor ağları c yönünde dizildiklerinde c yönünde genleşmeleri a yönünde genleşmelerine nazaran daha kolay olmaktadır [53].

3. GÖREV TANIMI

Pek çok makine parçası, uygulama yerinde korozyon, erozyon ve aşınma gibi zorlayıcı koşullara maruz kaldığından, servis ömründe ve performansında düşme gözlenmektedir. Bu zorlayıcı koşullarda malzeme cinsini değiştirmeden, yüzey işlemleri ve kaplama teknikleri ile malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ekonomik gerekçelerle yaygın bir uygulamadır.

Ancak standart uygulamalarda ve geniş çaplı kullanım alanı için klasik kaplama uygulamaları kimi zaman pahalı ve her zaman kullanışlı olmamaktadır. Dünya genelinde yaygın olarak uygulanan kitlesel yüzey işemlerinin (karbürleme, nitrürleme, borlama vd) iyileştirilmesi veya hızlandırılmış yeni yüzey modifikasyon teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar giderek daha çok önem kazanmaktadır.

Geçiş grubu metallerinin borürlerinin sahip olduğu eşsiz özellikler (yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, oldukça iyi kimyasal kararlılık, korozyon ve aşınma direnci, vb) göz önüne alındığında, borlama işleminin geçiş grubu metalleri için anlamı ve önemi gün geçtikçe artmaktadır ve dünyada oluşan yeni yöntem arayışlarında rakipleri içinde (karbürleme, nitrürleme, klasik kaplamalar) öne çıkmaktadır.

Ülkemizde ve dünyada endüstriyel olarak kullanılan borlama tekniği kutu ve/veya pasta borlama prosesidir. Bu borlama tekniklerinin çevresel negatif yönleri (borlama işlemi esnasında ve sonrasında ürettiği katı atık miktarının fazlalığı ve zehirli gaz emisyonu) ve uzun proses süresi (toplam borlama işlem süresi 30 saattir) ve en önemlisi yüksek maliyette formüle/patentli kimyasallar kullanımı borlama işleminin yaygınlaşmasını kısıtlamakta ve potansiyel uygulama alanlarını sınırlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, çevresel olarak hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan ve kararlı oksit esaslı elektrolitlerle periyodik olarak elektrolit ilavesiyle uzun süreli borlama banyosu kullanımına olanak sağlayan ve en önemlisi kısa borlama süresiyle endüstriyel olarak talep edilen kalınlıkta ve kompozisyonda borür tabakası eldesini

mümkün kılacak alternatif borlama yöntemi geliştirilmek üzere çalışmalar başlanmıştır.

Bu amaçlara ulaşmak için, ergimiş tuz banyolarında basit bor içeren bileşiklerden ($Na_2B_4O_7$, H_3BO_3) katodik redüksiyon yolu ile çalışma parçası yüzeyinde atomal bor redüklenerek bu bor atomlarının malzeme yapısı içerisine difüzyonun sağlanması prensibine dayalı bir sistem geliştirilmek üzere tez çalışmasının çerçevesi ve hedefleri belirlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

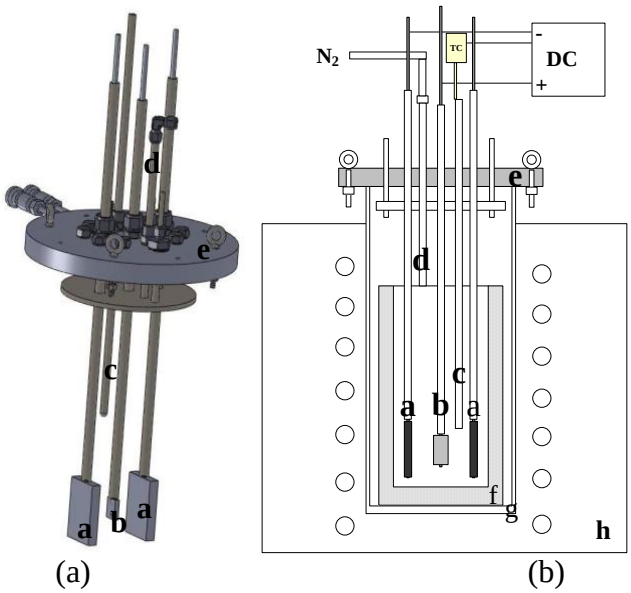
Deneysel çalışmalar, iki farklı taban malzeme için iki ana başlık altında yürütülmüştür. Öncelikle az alaşımlı çelik üzerinde oluşan borür yapılarının büyüme kimyası, morfolojisi ve oluşum mekanizmasının tanımlanması hedeflenmiştir. Çelik yapıda borür tabakası oluşumu ve bu yapıların oluşum kinetiğinin ve temel kinetiksel büyüklüklerin belirlenmesi araştırma hedeflerinin ikinci adımı olarak belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarının değerlendirilmesinde, klasik değerlendirmelere ilave olarak borür tabakaların elektrokimyasal büyüme koşullarında kinetik denklemi ve elde edilen deneysel verilerin endüstriyel diyagramla kolaylıkla uygulanmaya taşınabilmesi ve pratikleştirmesi üçüncü adımı oluşturmuştur.

Diğer taraftan elektrokimyasal borlamanın çelikler için endüstriyelleştirilmesindeki en büyük engel olan, FeB tabakasını oluşumunu engellemek ve/veya FeB fazını içeren farklı bileşimlere sahip demir borür yapısının yeni bir teknik tek fazlı ve Fe_2B bileşiminde olmasını sağlamaya yönelik olarak çalışmalar yapılması öngörülmüştür. Bu çalışmaların endüstriyel uygulanabilirliğinin pilot boyutlu sistemlerde yapılarak, laboratuvar boyutlu sistemlerde elde edilecek deneysel verileri sonuçlarının, endüstriyel uygulamaya daha gerçekçi bir yaklaşım ile taşınması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmaların yukarıda ele alınan sistematik yaklaşım paralelinde klasik yöntemlerde borlanması zor ve uzun süre gerektiren titanyum içinde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyumun borlanmasında tabakanın morfolojisi, büyüme kinetiği, büyüme denklemi ile ilgili kinetik büyüklüklerin belirlenmesi ve elde edilen tabaka yapılarının, proses koşullarına bağlı morfolojik ve fiziksel değişimlerin detaylı olarak belirlenmesi hedeflenmiştir.

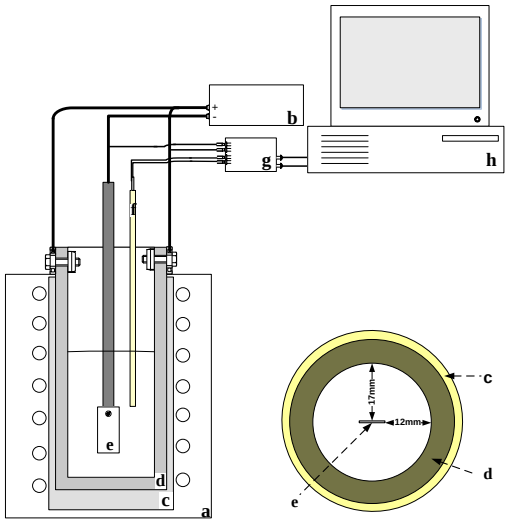
4.1 Deney Düzeneği

Ergimiş tuz elektroliz deneylerinde yüksek frekanslı ve elektrik direnç fırını olmak üzere iki farklı fırın tipi kullanılmıştır. Çeliklerin borlanmasında Şekil 4.1 de verilen elektrik direnç fırını kullanırken, titanyumu borlama deneylerinde Şekil 4.2 de verilen indüksiyon fırınında gerçekleştirmiştir.



(a) (b)

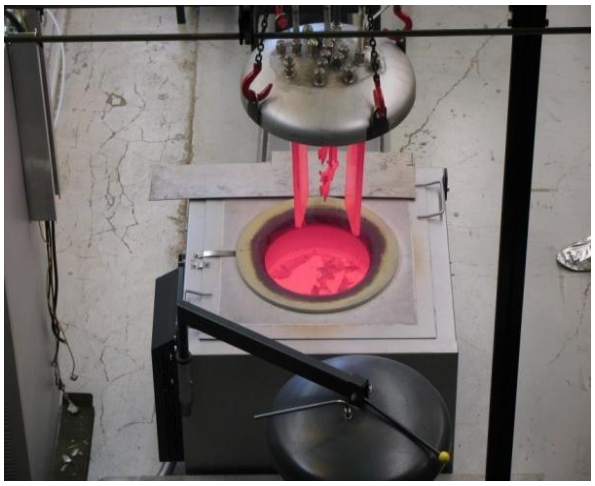
Şekil 4. 1 : Elektrik direnç fırınında kurulan deney sistemi (a) şematik olarak kapak ve elektrotlar tutma sistemi (b) deney düzeneğinin ayrıntılı çizimi, a-anot, b-katot, c-termoçift, d-N_2 gaz girişi, e-kapak, f-SiC pota, g-alümina koruyucu kılıf, h-izolasyon ve dirençler, i-doğru akım kaynağı.



a b

Şekil 4. 2 : Yüksek frekanslı indüksiyon fırınında kurulan deney sistemi (a) ayrıntılı teknik çizimi, (b) katot ve potanın üsten görünümü: a-yüksek frekanslı fırın, b- doğru akım kaynağı, c-alümina koruyucu kılıf, d-grafit pota, e-katot f-termoçift, g-h- bilgisayar bağlantılıveri kaydetme sistemi.

Çelik numuneler için idealize edilen elektrokimyasal borlama parametrelerinin endüstriyel parçalara uygulaması için pilot çaplı kurulan deney sistemine ait resmi Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3 : Pilot çaplı deney sistemi (130 kg elektrolit kapasiteli).

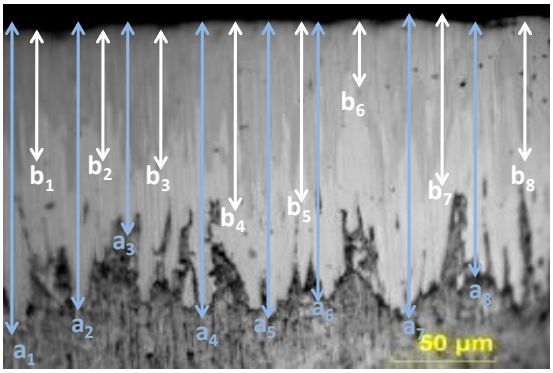
4.2 Deneylerin Yapılışı

Elektrokimyasal borlama deneylerinin laboratuvar boyutlu deneysel çalışmalarda, proses parametrelerini inceleme ve belirleme aşamasında 5 cm^2 yüzey alanında AISI 1018 az karbonlu çelik ve 10 cm^2 yüzey alanında ticari saflıkta titanyum kullanılmıştır.

Kinetik çalışma ve faz homojenizasyon deneylerinde kullanılacak olan çelik numuneler, öncelikli olarak yüzeyinin oksit tabakasını gidermek ve deneylerde tanımlı yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla 800 nolu zımparaya kadar standart işlemlerle zımparalanmıştır. Elektroliz sisteminde borlanacak çelik malzeme, katot olarak polarize edilmiştir, anot olarak grafit levhalar kullanılmıştır. Elektroliz SiC pota içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Kinetik çalışmalarda tabaka kalınlığının ölçümündeki hassasiyet, elde edilecek kinetik denklemin ve kinetik sabitlerin doğruluğunu direkt olarak etkilediği için borür tabakasının farklı bölgelerinden 15 adet kalınlık ölçümü alınıp bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır (Şekil 4.4 sembolik olarak sekiz ölçüm değeri verilmiştir).

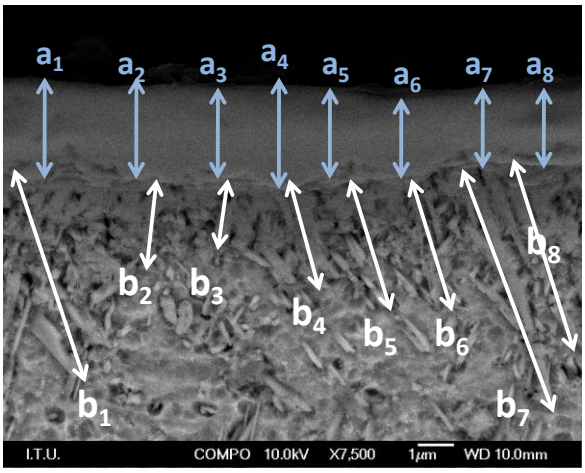
$$\text{Borür Tabakası Kalınlığı} = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n}$$



Şekil 4.4 : Çelik yüzeyinde elde edilen borür tabakası üzerinde şematik olarak tabaka ölçümü gösterimi: toplam borür tabakası "a" harfi ve FeB tabakası "b" harfi ile gösterilmiştir.

Titanyumun elektrokimyasal borlanmasının incelendiği çalışmalarda, titanyum test parçaları ayna kalitesinde parlatılmıştır. Bu aşamada çeliklere nazaran daha hassas bir parlatma uygulanmasının temel nedeni, öncelikle oluşan borür tabakasının daha ince olması ve deneysel çalışmalarda kullanılan titanyum plakaların yüzey pürüzlülüğünün kaba olmasından kaynaklanmaktadır. Anot olarak ergitmenin yapıldığı grafit pota kullanılmıştır.

Titanyum borür fazlarının ortalama kalınlıklarının ölçümünü için borür tabakasının farklı bölgelerinden 15 adet kalınlık ölçümü alınıp bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır (Şekil 4.5 sembolik olarak sekiz ölçüm değeri verilmiştir). TiB kılcalları yönlenmeli büyüdükleri için kalınlık ölçümleri kılcal yapının boyu ölçülerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5 : Titanyum yüzeyinde elde edilen borür tabakası üzerinde şematik olarak tabaka ölçümü gösterimi: TiB_2 tabakası "a" harfi ve TiB tabakası "b" harfi ile gösterilmiştir.

Çalışmalarda galvanostatik olarak çalışılmıştır. Tüm deneylerde elektrolit olarak daha önceki çalışmalarımızda çevresel ve geri dönüşüm olanakları dikkate alınarak optimize edilmiş %90 $Na_2B_4O_2$ ve %10 Na_2CO_3 kompozisyonu kullanılmıştır. Elektroliz esnasında, elektrolit sıcaklığı K-tip termokupl ve elektrolit yüzeyinden lazer termometre vasıtasıyla ölçülmüştür. Elektroliz deney düzeneğine bağlanan veri toplama sistemi sayesinde hücre voltajı, sıcaklık ve uygulanan akım miktarı 0,2 saniyede bir kayıt edilmiştir.

Borlama işleminden sonra numuneler, klasik metalografik işleme tabi tutulmuş ve mikro yapıları optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak incelenmiştir.

Borlanmış yüzeyin karakterizasyonunda;

- Borür tabakasının faz analizi: İnce film X-ışınları yöntemi kullanılmıştır. Asimetrik, bir diğer deyişle sabit giriş açılı tarama ve simetrik tarama geometrileri kullanılmıştır. Asimetrik taramada giriş açısı θ = 0,2°-0,5°-1°-2^o olarak seçilmiş ve her iki simetride de taramalar 10^o - 90^o arasında yapılmıştır. Çalışmada sunulan difraktogramların tümü en yüksek şiddete göre normalize edilerek ilgili fazların oranları hakkında kalitatif bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bazı durumlarda difraktogramlar, ilgili bölgelerin daha belirgin olarak gösterilebilmesi için belirtilenden daha dar tarama aralıklarında verilmiştir.
- Borür tabakasının sertliği: Vikers mikro sertlik test kullanılarak borür tabakalarının kesit alan sertlik profili çıkarılmıştır. Çelik numunelerde 100 gf uygulanmıştır. Titanyum numunelerde oluşan borür tabakası iç bölgelerde nano yapılı olduğundan dolayı 25 gf yük altında nano sertlik cihazı kullanılarak mikro sertlik değişimi incelenmiştir.
- Borür tabakasının yapışma özelliği: The Daimler-Benz Rockwell C test [61] uygulanmıştır. VDI 3198 standardına göre 1471 N yük borür tabakasının yüzeyine uygulanmış ve HRC indentasyonun çevresinde meydana gelen çatlaklar optik mikroskop ile yüzeyden incelenmiştir. HRC indentasyonu üç defa tekrarlanmıştır. Borür tabakasının yapışma özelliğini sınıflandırmak için EK A da verilen HF1 - HF6 arasında değişen Mercedes Benz yapışma tablosu kullanılmıştır. (HF1 ⇨ HF6, en iyi ⇨ kötü yapışma)

Çeliklerin, elektrokimyasal koşullarda borlama deneyleri endüstriyel parçalarda denenmek üzere pilot çaplı olarak kurulan sistemde, elektrik direnç fırını kullanılmış olup, elektroliz SiC pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak grafit levha ve katot olarak borlanması istenilen numune polarize edilmiştir. Laboratuvar ölçekli sistemde olduğu gibi deneysel veriler dijital veri toplama sisteminde kayıt altına alınmıştır. Elektrolit sıcaklık değişimi, SiC tüp içerindeki K tip termoçift vasıtasıyla takip edilmiştir. Pilot çaplı sistemde koruyucu atmosfer altında çalışılmış ve azot gazı akış hızı 10 l/dk olarak ayarlanmıştır. Endüstriyel parçalar borlanmadan önce eğer yüzeylerinde bir önceki prosesten kalma kalıntılar varsa, kumlama işlemi yapılmıştır, aksi takdirde direkt elektrokimyasal borlama işlemi uygulanmıştır.

Elektrokimyasal borlama deneyleri ve borür tabakasının karakterizasyonu esnasında kullanılan cihazlar marka ve modelleri ile beraber Çizelge 4.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazların marka ve modelleri.

Cihaz		**Marka / Model**
Elektrik Fırın	Laboratuvar çaplı deneylerde	Lindberg/Blue
	Pilot çaplı deneylerde	Nabertherm
Yüksek Frekanslı İndüksiyon Fırını	Laboratuvar çaplı ve endüstriyle deneylerde	Reterm, RT-380M
Doğru Akım Kaynağı	Laboratuvar çaplı deneylerde	Agilent 6683A (32V/160A) İnstek PSS-2005 ± 0,001 A)
	Pilot çaplı deneylerde	TDK Lambda (40V/250A)
Data Toplama Sistemi - Yazılım	Laboratuvar çaplı deneylerde	Labview 7 Coda Locomotive
	Pilot çaplı deneylerde	Labview 7
Parlatma Cihazı		Struers Pedemax 2 Struers LaboPol-5
Kesme Diski		Struers Labotom 3
Bakalite alma cihazı		Struers CitoPress-1
Optik Mikroskop		Olympus TGH – BH2
Lazer Termometre		Raytek (± 1^{o}C)
Mikro Sertlik Cihazı		Wilson/Tukon Model 300
Rockwell C Sertlik Cihazı		Wilson (150kg)
İnce Film X-ışınları		Philips Xpert2
Taramalı elektron mikroskobu		JSM-7000F Model Field Emission SEM ve Oxford instrument INCA x-sight EDS ünitesi

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

5.1 Çeliklerin Ergimiş Tuz Banyosunda Elektrokimyasal Borlanması

Bu tez kapsamında, klasik borlama teknolojilerine alternatif olmak üzere, elektrokimyasal redüksiyon - difüzyon esaslı bir sistemde metal ve alaşımlarının daha hızlı bir şekilde borlanmasını sağlayacak teknoloji/yöntem geliştirmek amacıyla çalışmalara başlanmıştır. Araştırmalarda ekonomik ve kolay uygulanabilirlik kriterleri yanı sıra basit tuz yapılarından oluşan ve özellikle çevresel açıdan ciddi sorunlara neden olan halojenür içermeyen elektrolit kullanımına dikkat edilerek, geliştirilecek sistemin ekolojik açıdan dünyada malzeme ve proses çalışmalarında yeni gelişimlere uyumlu olması hedeflenmiştir.

Gerçekleştirilmiş ön çalışmalar, malzeme yüzeyinde, borat esaslı elektrolitlerden elektrolitik redüksiyon yolu ile bor sentezi ve katot yüzeyinde redüklenen borun, malzeme içine difüzyonu ile metal borür tabakasının oluşturulabildiğini göstermiştir. Bu mekanizma uyarınca yüzeyde borür tabakasının büyüme özellikleri ve büyüme hızı itibari ile günümüz hâkim teknolojisi olarak ticari uygulamalarda kullanılan kutu veya pasta borlama yöntemine nazaran daha hızlı, daha çevreci ve daha ekonomik bir yöntemdir. Ön çalışmalar kapsamında çevresel kriterler dikkate alınarak belirlenmiş elektrolit bileşimi, gerek borlama sonrası yüzeyden daha kolay uzaklaştırılabilmesi ve gerekse daha kalın borür tabakası üretimine olanak vermesi ve hiçbir halojenür gaz salınımına sebep vermemesi nedeni ile % 90 $Na_2B_4O_7$ ve % 10Na_2CO_3 bileşimi kullanılmıştır.

Çeliklerin elektrokimyasal borlanmasını ayrıntılı olarak incelemek amacıyla, öncelikli olarak bor difüzyon hızını etkileyen en önemli iki faktörü olan sıcaklık ve borlama süresi çelik matriks malzeme için sistematik olarak incelenmiş ve borür tabakasının oluşum kinetiği ele alınmıştır.

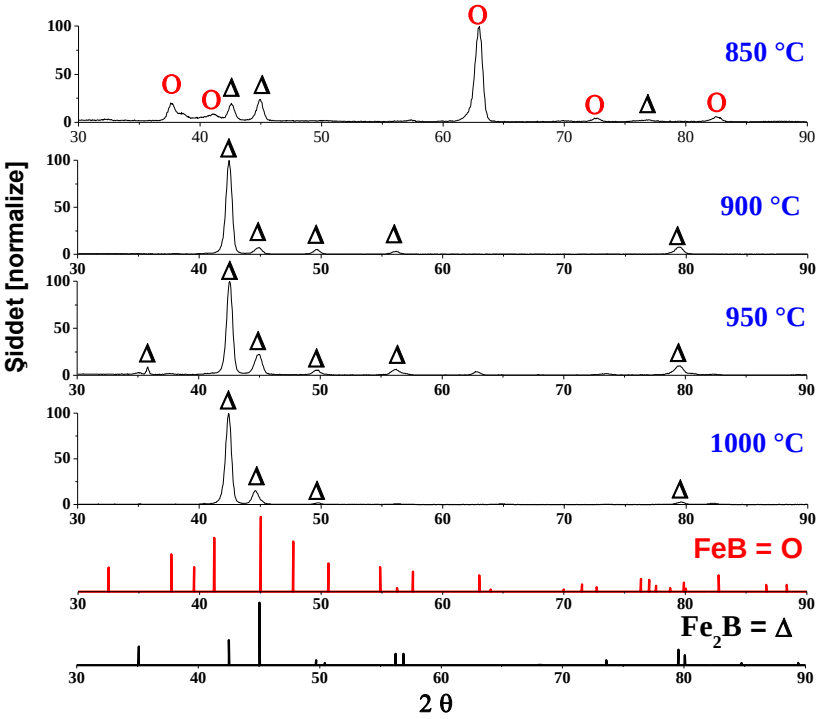
5.1.1 Çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında proses sıcaklığının ve süresinin etkisi

Çeliklerin (AISI 1018) elektrokimyasal yöntemle borlanması için daha önce gerçekleştirilen ön çalışmalar çerçevesinde [46] ideal olarak kabul edilen 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3 elektrolit bileşiminde 850 °C - 1000 °C ve 5 dakika - 120 dakika aralığında borlama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

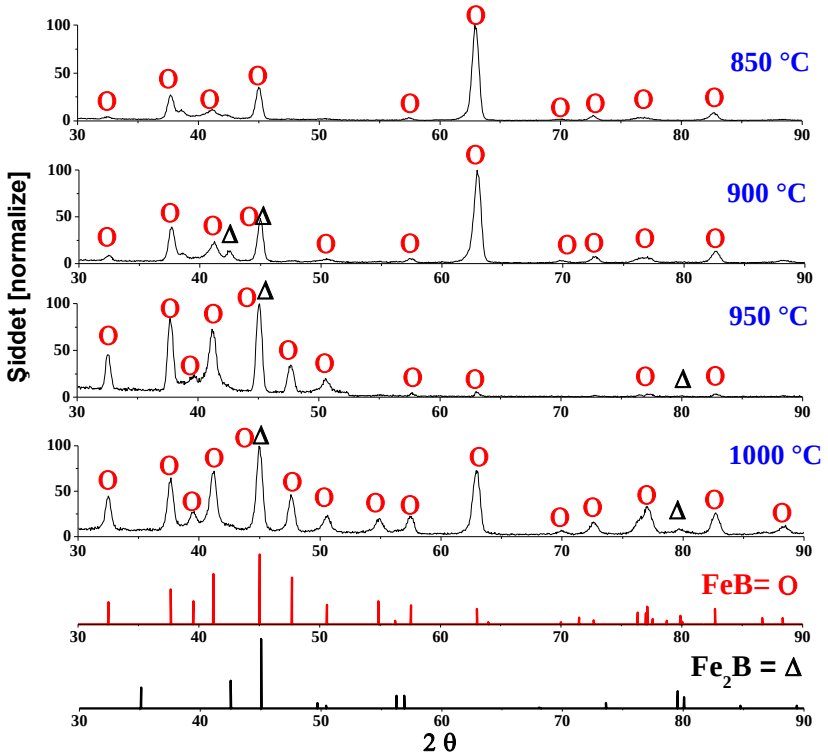
Borlama işlemleri sonucunda elde edilen borlanmış az karbonlu çelik numunelerin yüzeyinden, simetrik geometrili X-ışını difraksiyon taraması (Şekil 5.1) incelemeleri ile 900 °C, 950 °C ve 1000 °C de kısa süreli (5 dakika) borlama işlemi sonunda borür tabakasının tek fazlı Fe_2B fazından oluştuğunu ancak daha uzun süreli borlama işlemi sonunda ise ($t \geq 15$ dakika) yüzeyde iki fazdan oluşan (Fe_2B ve FeB) borür tabakasının büyüdüğü tespit edilmiştir.

Borlama işleminde borun, taban malzeme yüzeyinde oluşum ve yüzeyden taban malzemenin içerisine difüzyon hızına bağlı olarak bir konsantrasyon değişimi oluşmaktadır ve bor atomlarının bu değişimi teorik kısımda ifade edildiği gibi Fick'in ikinci kanunu uyarınca hesaplanabilmektedir.

Şekil 5.2 de bor difüzyonuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi ve oluşan fazların sertlik değişimi sembolize edilerek verilmiştir. Bu tanımlı intermetalik fazlar dışında borlama işlemin bir difüzyon prosesi olmasından ötürü, taban malzeme ile görünür borür tabakası arasında stokiyometrik olmayan bor içeriğine sahip difüzyon bölgesi (DB) oluşmaktadır. Bu bölgenin sertlik değeri bor içeriğine bağlı olarak yüzeyden tabana doğru azalmakla beraber, normal çeliğin sertlik değerinden daha yüksektir.

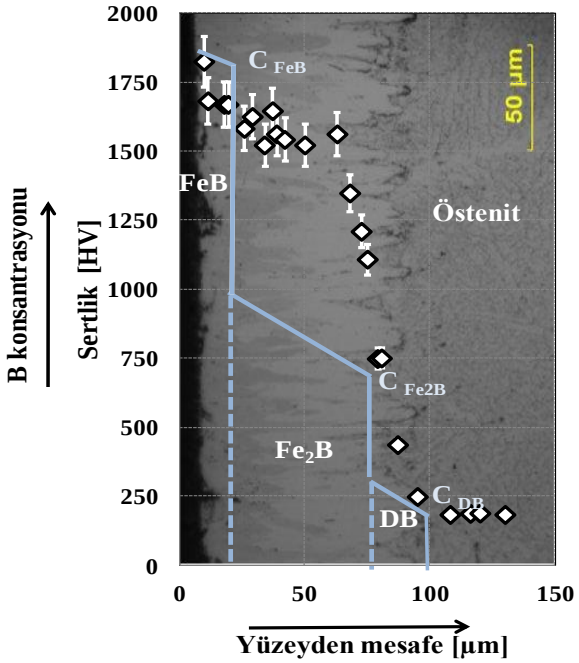


(a) 5 dakika



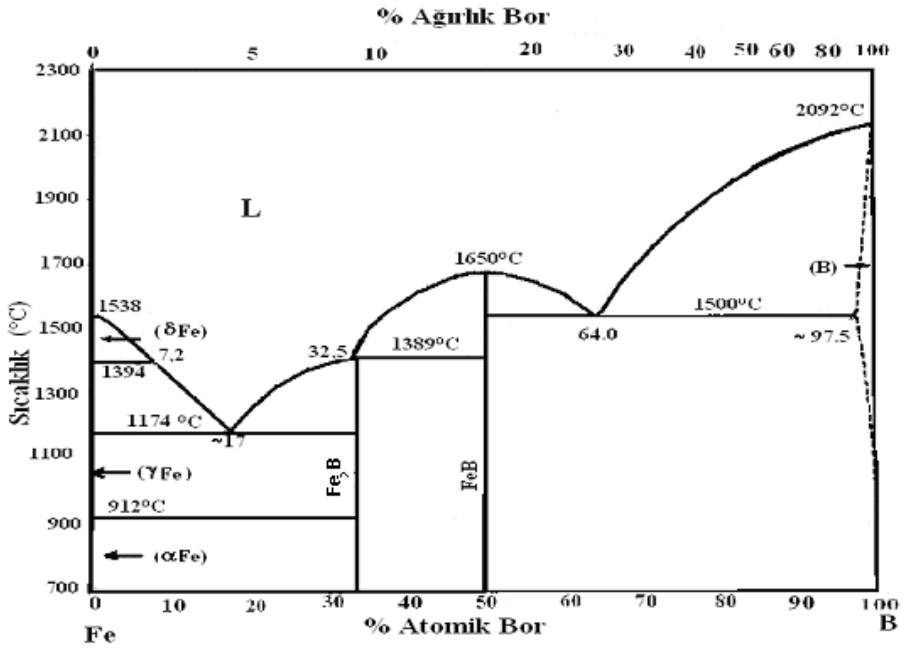
(b) 15 dakika

Şekil 5.1 : Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin simetrik taranmış X-ışınları pikleri (a) 5 dk (b) 15 dk borlama süreleri [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].



Şekil 5.2 : Demir borür tabakası yapısı [elektrokimyasal borlama- 950 °C, 1 saat, 200 mA/cm^2].

Demir-Bor ikili denge diyagramı gereğince (bknz. Şekil 5.3) demir bor sisteminde FeB ve Fe_2B olmak üzere iki intermetalik bileşik mevcuttur. Yüksek bor konsantrasyonunda oluşan FeB fazı, 1700±200 HV arasında sertlik değerinde olup borür tabakasının en dışında koyu renk kontrastında iken, hemen altında yer alan Fe_2B fazı 1400±200 HV sertlik değerindedir ve nispeten daha açık renktedir.



Şekil 5.3 : Demir-bor ikili denge diyagramı [52].

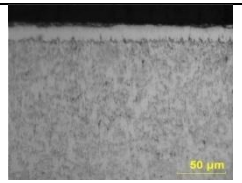
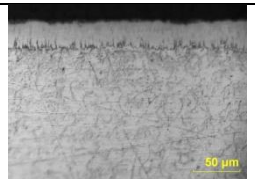
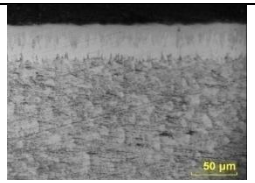
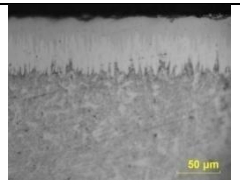
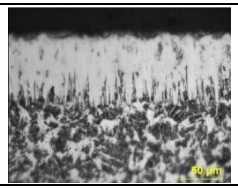
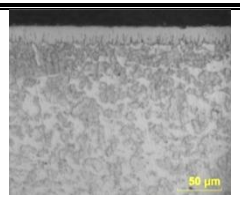
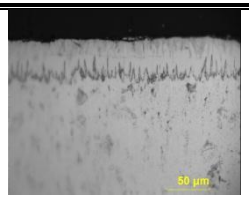
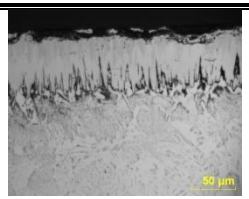
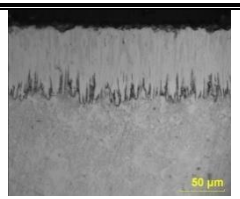
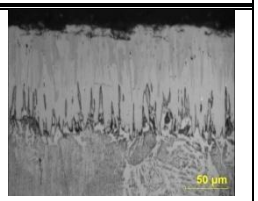
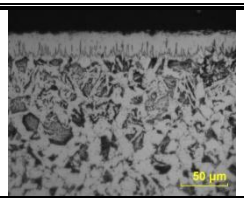
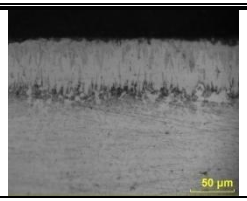
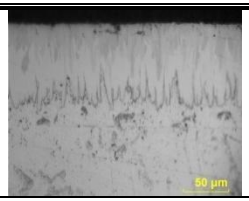
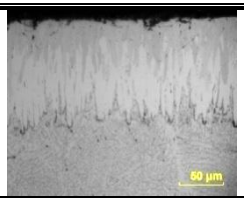
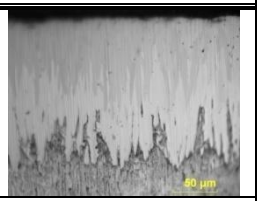
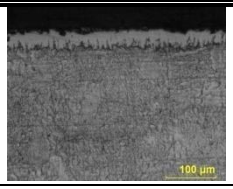
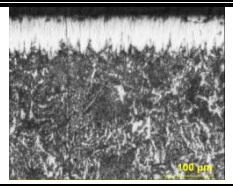
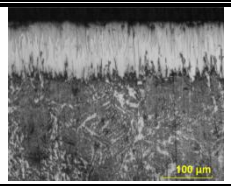
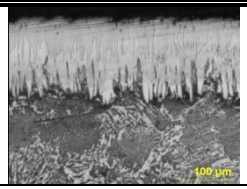
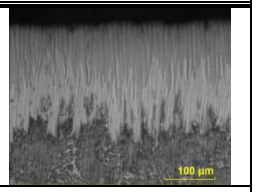
Şekil 5.1- a ve Şekil 5.1 -b de verilen XRD analizlerinde artan elektroliz süresine bağlı olarak yapıda oluşan faz değişimleri tespit edilmiştir. Bor difüzyonunun bor redüksiyon hızına eşit veya büyük olduğu durumlarda tek fazlı borür tabakası (Fe_2B) taban malzeme yüzeyinde elde edilirken (Şekil 5.1 -a), bor difüzyon hızının, bor redüksiyon hızından az olduğu durumlarda katmanlı (FeB - Fe_2B) (Şekil 5.1 -b) borür tabakasının oluşumuna neden olduğu ve nispeten uzun süreli borlama işlemlerinde ise her koşulda iki fazlı borür tabakası oluştuğu gözlenmiştir.

Farklı borlama süreleri ve sıcaklıklarında elde edilen borür yapısına ait morfoloji Şekil 5.4 de verilmiştir. Uygulanan her sıcaklıkta, 5 dakika gibi kısa sürede dahi son derece kalın, homojen ve sürekli dişli yapısına sahip borür tabakası oluştuğu belirlenmiştir. Ancak nispeten düşük sıcaklıklarda (bkz Şekil 5.4; 850 °C ve 5 dk - 120 dk) borür tabakası-taban malzemesi ara yüzeyi sıcaklığa bağlı bor difüzyonun yavaşlamasından ötürü daha düz bir yapı göstermektedir. Benzer şekilde, yüksek sıcaklıkta bor difüzyonun artmasıyla beraber borür tabakasının görünümü daha çok dişli hale gelmektedir (bkz Şekil 5.4; 1000 °C ve 5 dk - 120 dk).

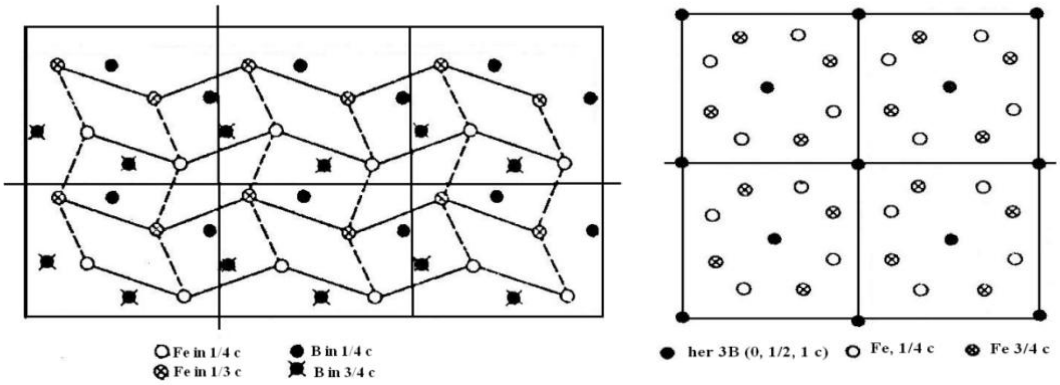
Az alaşımlı çelikler yüzeyinde gözlenen dişli veya kalın dendritik demir borür yapısı, E. Melkndez [31] ve A.J. Ninham [32] ayrı ayrı yapmış oldukları çalışmalarda, FeB ve Fe_2B fazlarının bor atomlarının [001] yönünde yönlemiş difüzyonundan ötürü olduğunu öne sürmektedirler. Campos- Silva ve grubu [59] çalışmasında FeB fazı için [001], [111] ve [111]+[001] olmak üzere üç tip yönlenme sergilediğinden bahsetmişlerdir.

Björstörm, Arnfelt ve Kiessling [2] ferroborun strüktürünü ayrıntılı olarak incelemişler ve FeB ve Fe_2B fazlarının atom yerleşimleri (001) projeksiyonu ile Şekil 5.5 de gibi vermişlerdir.

Literatür değerlendirme kısmında ifade edildiği gibi, Me_2B tipi borürlerin izole bor atomu modeline göre ve MeB tipi borürlerin ise zigzag zincirler halinde bor atomlarının difüzyonu sonucu büyüdüğü bilinmektedir. Demir borür yapıların taban malzeme içerisinde büyüyerek yapı ile derinlemesine bir bağlantı oluşturması ve keskin bir faz ayrımının olmaması borür tabakasının oldukça iyi tribolojik özellikler sergilenmesine neden olmaktadır [62-64].

850 °C					
	5 dakika	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika
900 °C					
	5 dakika	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika
950 °C					
	5 dakika	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika
1000 °C					
	5 dakika	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika

Şekil 5.4 : Elektrokimyasal borlanmış çelik numunelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kesit alan mikro yap değişimleri [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].



FeB yapısı **Fe_2B Yapısı**

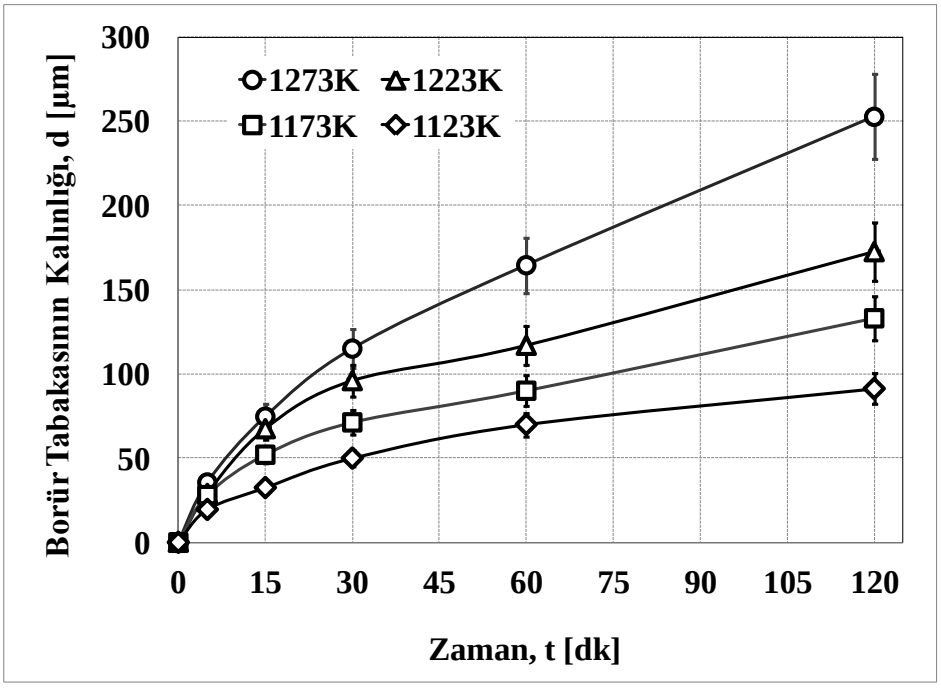
Şekil 5.5 : FeB ve Fe_2B fazlarının atom yerleşimleri [2].

5.1.2 Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasına kinetik yaklaşım

Az alaşımlı (AISI 1018) çelik taban malzeme yüzeyinde demir borür yapısının büyüme morfolojine ve kimyasına elektrokimyasal borlama işlem süresi ve sıcaklığının etkisi incelediği bir önceki bölümden elde edilen veriler doğrultusunda, demir borür tabakasının büyüme kinetiği, Parabolik Hız Kanunu **(2.2)** esas alınarak incelenmiş ve kinetik sabitler elde edilmek suretiyle toplam borür tabakasının (FeB + Fe_2B) borlama süresi ve sıcaklığına bağlı kalınlık değişimini veren kinetik denklem çıkarılmıştır.

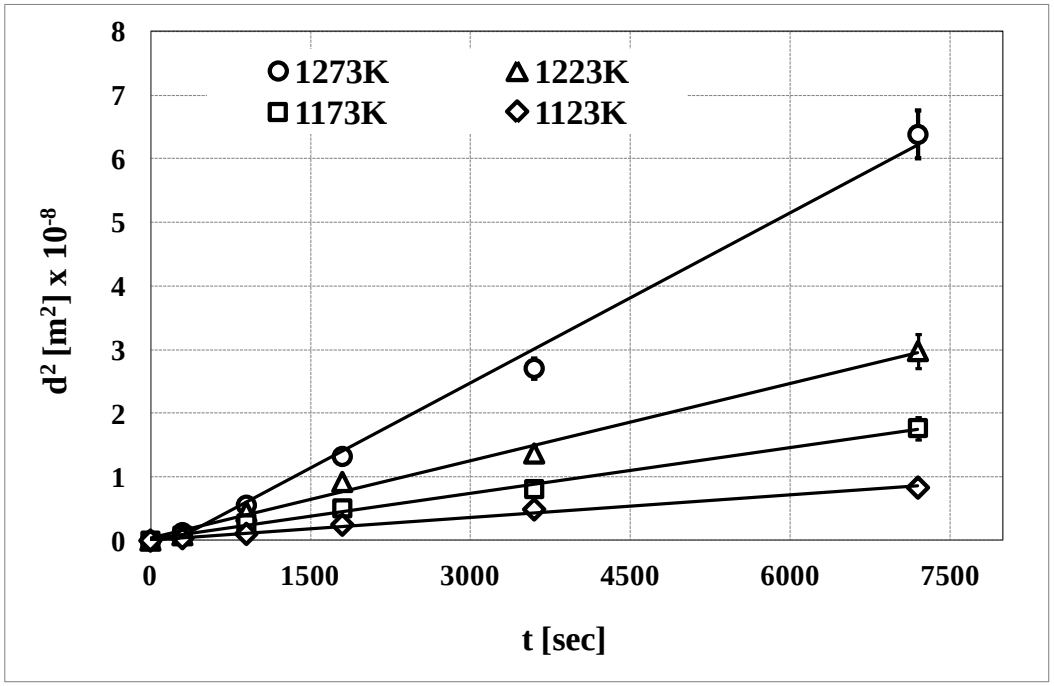
Farklı elektroliz sürelerinde ve sıcaklıkta ölçülen toplam borür tabakasının ortalama kalınlık değişim değerleri Şekil 5.6 da verilmiştir. Borür tabakasının kalınlığı, artan elektroliz süresi ve sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. İlk 30 dakikalık süreçte borür tabakasının büyümesi lineere yakın bir değişim sergilemektedir. Ancak, özellikle 1273 K sıcaklığı dışındaki sıcaklıklarda (1173 K, 1123 K, 1223 K) yapılan deneylerde 60 dakika ve daha uzun borlama sürelerinde elde edilen borür tabakası kalınlık değişimi, lineer değil parabolik bir değişim sergilemektedir. 1273 K sıcaklık değerinin elektrokimyasal borlama işlemi için oldukça yüksek olmasına bağlı olarak bor difüzyon hızının hayli artması, bu parabolik değişimin nispeten artan elektroliz süresine bağlı olarak lineere yakın bir değişim sergilemesine neden olmaktadır.

Kinetik denklemin belirlenmesinde, öncelikle farklı sıcaklıklarda elde edilen borür tabaka kalınlığının karesinin süreye bağlı olarak değişim grafiğinden (Şekil 5.7) hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.6 : Toplam borür kalınlığının sıcaklığa ve elektroliz süresine bağlı değişimi [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].

Çizelge 5.1 de bu çalışmada her sıcaklık değeri için hesaplanan hız sabiti değerleri (K) verilmiştir. Genel olarak, hız sabiti değerleri, artan sıcaklıkla beraber bor difüzyonun kolaylaşması sonucu artmaktadır.



Şekil 5.7 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2].

Çizelge 5.1 : Elektrokimyasal borlanan düşük alaşımlı çelik için hesaplanan hız sabiti değerleri, K.

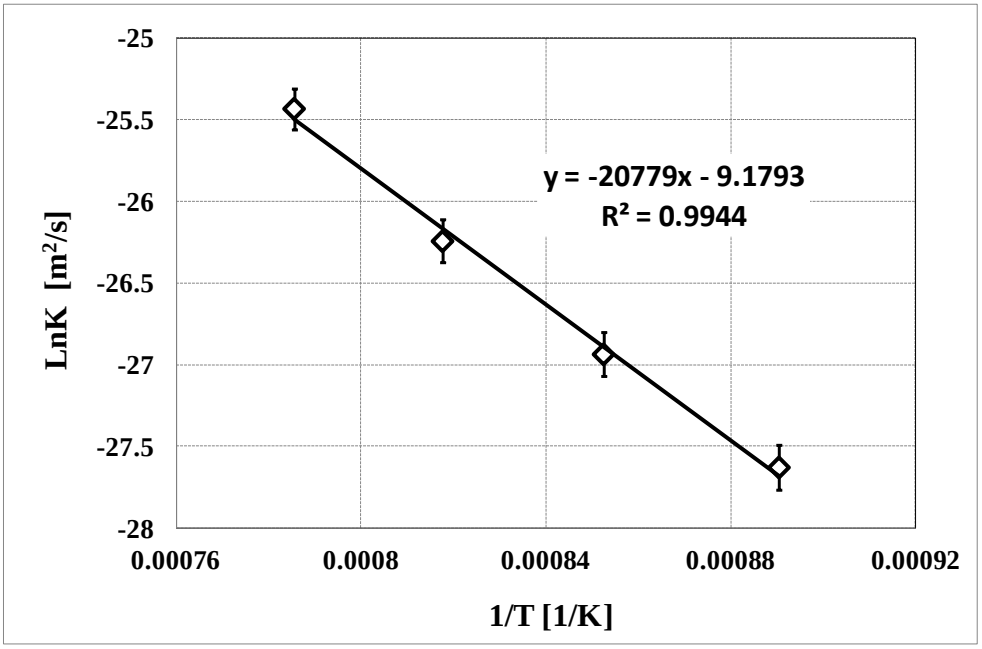
K, [m^2/s]	Geçerli Sıcaklık, [K]
$1x10^{-12}$	1123
$2x10^{-12}$	1173
$4x10^{-12}$	1223
$9x10^{-12}$	1273

Parabolik Hız Kanunu baz alarak, farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiş ve farklı borlama yöntemleri kullanarak benzer kimyasal bileşime sahip çelik malzemeler için hesaplanan hız sabiti değerleri Çizelge 5.2 de toplu olarak verilmiştir. Elektrokimyasal borlama ile ulaşılan hız sabitleri, diğer yöntemler ile elde edilen hız sabitleri ile karşılaştırıldıklarında, oldukça büyük değerlere sahiptir. Diğer bir ifade ile ergimiş tuz elektrolizi kullanılarak çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında, borür tabakasının daha kolay ve hızlı bir şekilde büyümesi sağlanmıştır. Örneğin, Campos ve arkadaşlarının [19] yapmış oldukları çalışmada 1223 K de hesapladıkları hız sabitti değeri bu tez çalışmasında hesaplanan hız sabitti değerinden yaklaşık 9 kat ve 1273 K de hesaplanan hız sabitleri değerinde karşılaştırıldığında ise 10 kat daha küçüktür. Benzer şekilde, Campos ve grubunun gerçekleştirdiği diğer bir çalışmasında [13] elde edilen verilere göre, tabaka büyüme hızları arasında tespit edilen fark, daha dramatik olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntemde (pasta borlama) elde edilen hız sabiti, 1223 K de yaklaşık 34 kat ve 1273 K de ise 22,5 kat daha küçüktür.

Çizelge 5.2 : Farklı yöntemler kullanılarak yapılana borlama işlemlerinde her sıcaklık aralığında ölçülen hız sabiti değeri, K.

Borlama Yöntemi	K, [m^2/s]	Geçerli Sıcaklık,[K]	Taban Malzeme	Kaynak
Pasta borlama	$4,59x10^{-13}$	1223	Armco demir	[18]
	$6,60\ x10^{-13}$	1253		
	$8,30\ x10^{-13}$	1273		
	$14,28\ x10^{-13}$	1373		
Pasta borlama (2mm pasta kalınlığı için)	$8,26x10^{-14}$	1193	AISI 1045	[13]
	$1,19x10^{-13}$	1223		
	$4,03x10^{-13}$	1273		

Bu tez çalışmasında hesaplanan hız sabiti (K) değerlerinden hareketle, aktivasyon enerjisi (Q) 172,75 kJ/mol ve hız sabiti faktörü (K_O) 1,03x10^{-4}m^2/s olarak bulunmuştur (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının LnK-1/T değişimi [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].

Değişik borlama yöntemleri kullanılarak kimyasal bileşimi benzer çeliklerin farklı borlama yöntemleri kullanılması sonunda hesaplanan Q değerleri (bknz. Çizelge 5.3) seçilen borlama yönteminin aktivasyon enerjisi değeri üzerinde önemli etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Bu değerler kendi içinde karşılaştırıldığında endüstriyel olarak tercih edilen pasta borlama tekniğinin en yüksek Q değerine sahip olduğu açıktır. Bu tez kapsamında geliştirilen, hızlı ve çevresel yük yaratmadan borlamayı sağlayan elektrokimyasal sistemde, Q değeri, Campos ve arkadaşlarının [13] pasta borlama tekniği ile tespit ettiklerine nazaran 53,95 kJ/mol (≈ %24) daha düşüktür.

Çizelge 5.3 : Farklı Borlama yöntemleri kullanılarak benzer çelik türleri için hesaplanan Q değerleri ve ilgili geçerlilik sıcaklık aralıkları.

Borlama Yöntemi	Taban Malzeme	Q [kJ/mol]	Sıcaklık Aralığı [K]	Kaynak
Deneysel veri	AISI 1018	172,75	1123-1273	
Elektrokimyasal borlama	Az karbonlu çelik	175.51	1023-1173	[12]
Pasta-borlama	AISI 1045	226.7	1193-1273	[13]
Kıvılcım plazma sinterleme (SPS)	Yumuşak çelik	145.84	973-1273	[8]

Elektrokimyasal veya termokimyasal borlama yöntemleri (kutu, sıvı, pasta ve SPS yöntemi, vb.) kullanılarak oluşturulan borür tabakası ulaşılan sonuç veya gerçekleşme adımlarının en son basamağı dikkate alındığında temelde benzerdirler.

Ana farklılık, bor atomunun malzeme yüzeyinde nasıl redüklendiğidir. Elektrokimyasal borlamada denklem (**(5.1) – (5.5)**) de verilen reaksiyon kademeleri sonucunda bor atomu, katot yüzeyinde oluşurken [28,30], termokimyasal borlamada malzeme yüzeyinde bor atomu, bor kaynağı (B_4C, boraks, vb.) olarak kullanılan bileşen ile redüktan ajanlar (SiC, veya ferrosilisyum, vb.) arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda oluşur (bknz. **(2.4) - (2.5)**).

$2Na_2B_4O_7 = 2\ Na_2B_2O_4 + 2B_2O_3$ **(5.1a)**

$Na_2B_2O_4 = 2\ Na^+ + B_2O_4^{2-}$ (ayrışma-iyonlaşma reaksiyonu) **(5.1b)**

$B_2O_4^{2-} = B_2O_3 + ½\ O_2 + 2e^-$ (anot reaksiyonu) **(5.2)**

$2Na^+ + 2e^- = Na^0$ (katot reaksiyonu) **(5.3)**

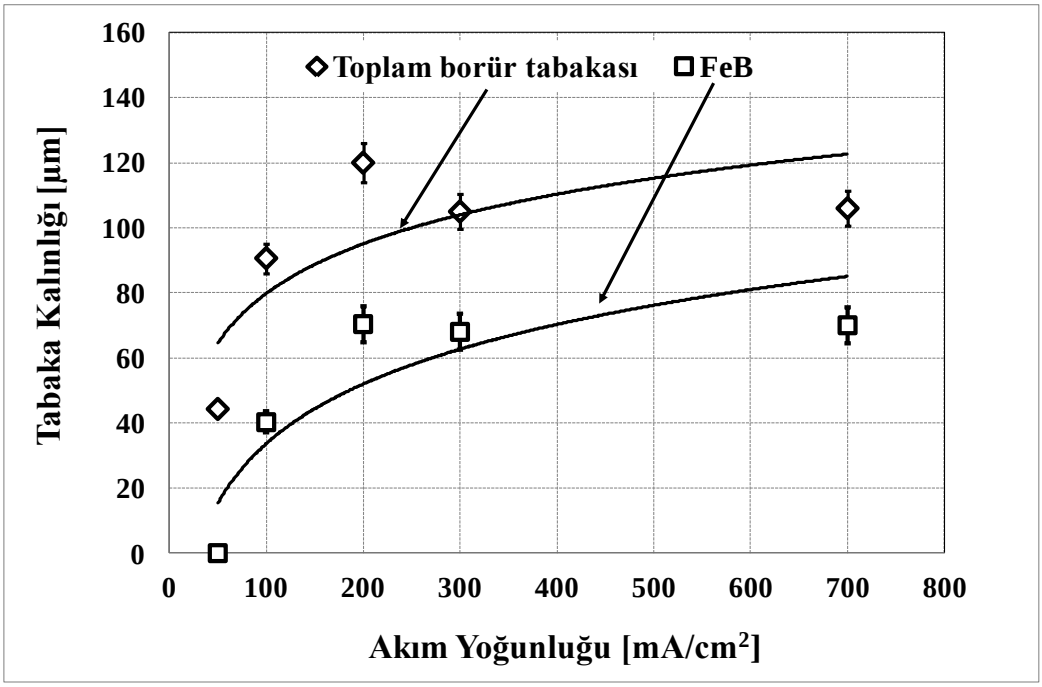
$6\ Na + 2\ B_2O_3 = 3\ Na_2O_2 + 4B$ (katot yüzeyinde) **(5.4)**

$Na + 2\ B_2O_3 = 3\ NaBO_2 + B$ (katot yüzeyinde) **(5.5)**

Yüzeyde bor atomunun oluşumun takip eden adım ise, bor atomunun matriks yüzeyine absorbsiyonu ve kristal kafesinin arayerlerine difüzyon sonucu demir hemi ve/veya mono borürleri (Fe_2B ve FeB) oluşturmasıdır. Hangi yapıların oluşacağı, çelik taban malzemesinin kimyasal bileşimine, uygulanan işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak penetre eden bor atom miktarının fonksiyonudur.

Katot yüzeyinin adsorbe bor atomları ile doygunluğa ulaşması, uygulanan akımın miktarına bağlıdır. Katot yüzeyinin bor atomları ile tamamen kaplandığı akım değeri, sınır bir değerdir ve bu kritik (sınır) akım değerinin üzerindeki akım uygulamalarında, borür tabakasının kalınlığı, sisteme uygulanan akım miktarı artışından (geçen yük miktarından) bağımsızlaşır.

Uygulanan elektrokimyasal borlama koşullarında kritik akım değeri, Şekil 5.9 da verilen akım yoğunluğu - borür tabakası grafiğinde görüleceği üzere 200 mA/cm^2 e denk gelmektedir.



Şekil 5. 9 : Akım yoğunluğuna bağlı toplam borür tabakasının ve FeB tabakasının kalınlık değişimi [1 saat, 900 °C, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].

Faraday yasası uyaraınca sistemden geçen akım değeri ile orantılı olarak yüzeyde süratle bor atomları redüklenir. Bu hızlı gerçekleşen reaksiyon serisi sonucunda elektrokimyasal sistemlerde taban malzemenin bor atomları tarafından doygunluğa ulaşması, kimyasal reaksiyonlara nazaran hızlıdır. Elektrokimyasal sistemlerde reaksiyonlar elektrolit - bulk arayüzeyinde yani direkt olarak borlanmak istenilen malzeme üzerinde bor atomunun oluşumuna olanak sağladıklarından dolayı borür tabakasının maksimum tabaka kalınlığına daha hızlı ulaşması sonucu ortaya çıkar. Gerçekleşen bu olayların sonucu, elektrokimyasal borlama ile ölçülen aktivasyon enerjisi değerinin diğer borlama yöntemlerine göre daha düşük mertebede oluşmasını sağlar.

Bu tez çalışmasında hesaplanan aktivasyon enerjisi ile yine elektrokimyasal borlama yöntemi kullanan K. Matiasovsky'in [12] çalışmasında hesapladığı Q değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 3 kJ/mol'dur; bu sapma büyük önem arz etmeyecek kadar küçüktür.

Kıvılcım plazma sinterleme (SPS) yeni bir borlama teknolojidir. Bu yöntemde numune borlama medyasıyla paketlendikten sonra SPS sistemine yerleştirilerek borlama işlemi gerçekleşmektedir [8,9]. SPS tekniğinde elde edilen Q değeri bu tez çalışmasında hesaplanan Q değerinden 27 kJ/mol daha az bulunmasına karşın, SPS

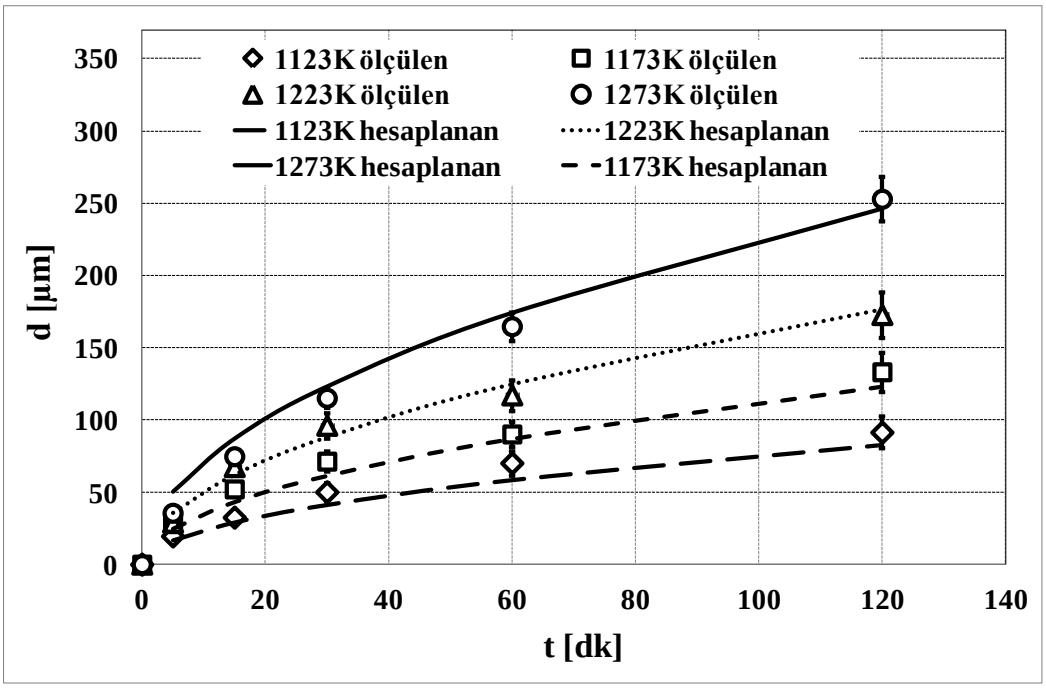
yöntemi kullanılarak elde edilen borür tabakası kalınlık değerleri (950 °C, 30 dk SPS prosesi 46 µm,) , elektrokimyasal borlama yöntemi kullanılarak elde edilen kalınlık değerlerinin (950 °C, 96 µm) yaklaşık yarısı kadardır.

Gerçekleştirilen kinetik yaklaşım doğrultusunda elde edilen kinetik sabitler kullanılarak deneysel olarak çıkartılan toplam borür tabakası kalınlığının elektrokimyasal borlama sıcaklığına ve zamanına bağlı değişimi veren ampirik denklem **(5.6)** aşağıda verilmiştir.

$d = 10156\sqrt{exp(-20779/T)t}$ $\quad 1123\ \text{K} \leq \text{T} \leq 1273\ \text{K},\ 200\ \text{mA/cm}^2$ **(5.6)**

d: borür tabakası kalınlığı (µm) , *T*: elektroliz sıcaklığı (K) , *t*: süre (sn)

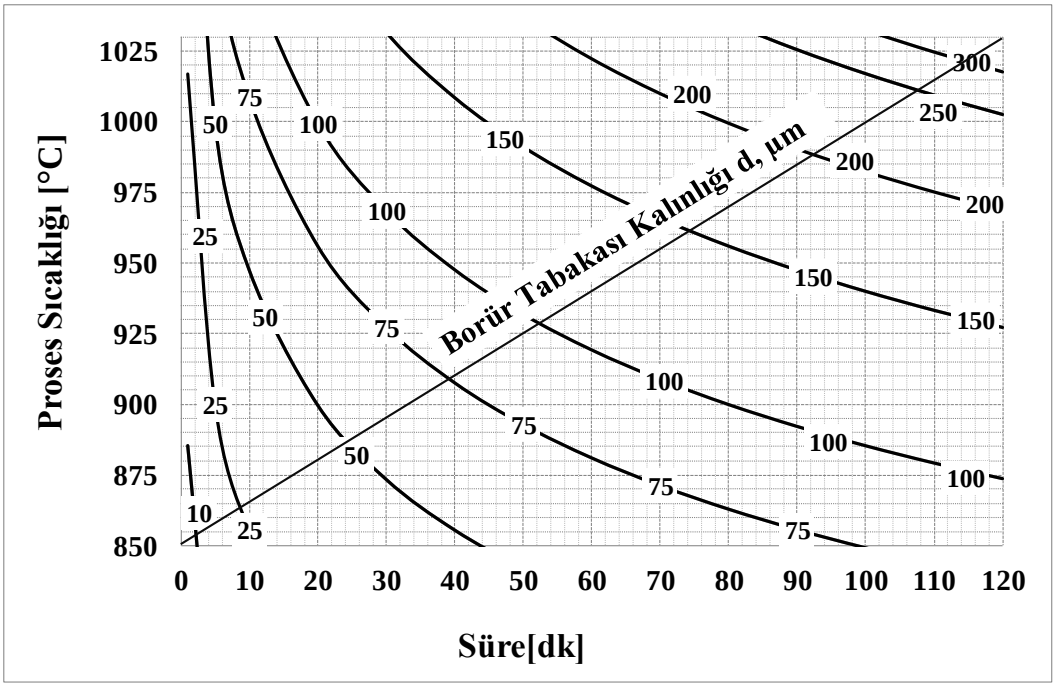
Deneysel verilerden elde edilen bu denklemin geçerliliği, bu denkleme göre hesaplanan eğriler ile deneysel olarak ölçülen borür tabaka kalınlık değişim eğrilerinin karşılaştırması aşağıda verilmiştir. Şekil 5.10'dan açıkça görüldüğü üzere, ampirik denklem ile hesaplanan olası kalınlık değerleri ile deneysel olarak ölçülen kalınlık değerleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 5. 10: Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan toplam borür tabakasının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi [200 mA/cm^2, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].

Borlama sürecinde uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak, metal borür tabakasının kalınlık değişimini veren ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanan borür tabaka değişim diyagramı (bknz. Şekil 5.11) denklem **(5.6)**

esas alınarak çıkarılmıştır. Bu diyagram, endüstriyel uygulamalarda istenilen kalınlıkta borür tabakasının büyütülmesi için işlem süresi ve sıcaklığının seçilmesi açısında büyük kolaylık sağlayacaktır. Özellikle bu basitleştirilmiş diyagramın uygulamada kullanılması ile elektrokimyasal borlamanın uygulama pratiğinin basitleşmesi beklenmektedir.



Şekil 5.11 : Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak toplam borür tabakasının kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve %90Boraks + %10Na_2CO_3].

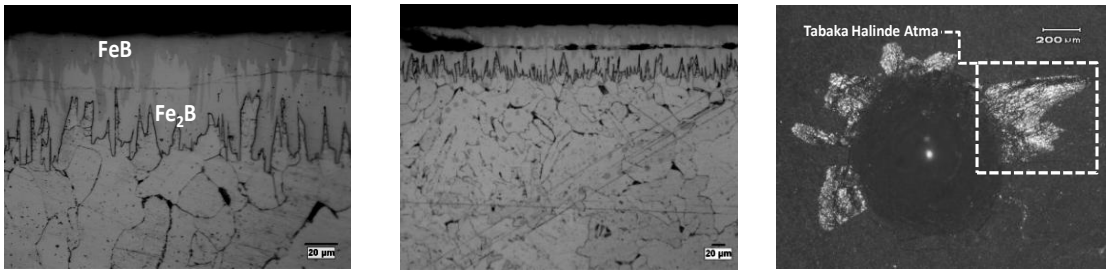
5.1.3 Çelik taban malzemeler üzerinde tek fazlı Fe_2B tabakasının büyütülmesi

Çeliklerin elektrokimyasal borlama kinetiği çalışmasında da irdelendiği gibi bor, küçük atom çapı ve yüksek mobilitesi sayesinde taban malzemenin arayer boşluklarına girerek taban malzemenin atomlarıyla intermetalik bileşikler oluşturmaktadır. Çeliklerin borlanmasında genellikle iki fazlı (FeB ve Fe_2B) borür tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir. Çizelge 5.4 de verilen FeB ve Fe_2B fazlarının tipik karakteristik özelliklerinden de görüleceği gibi, borür tabakasının yüzeyine yakın olan kısmında bulunan FeB tabakası, yüksek sertlikte olup kırılgan bir fazdır ve taban malzemeyi oluşturan çelikten ve düşük oranda bor içeren Fe_2B fazından farklı termal genleşme katsayısına sahiptir.

Çizelge 5.4 : FeB ve Fe_2B fazlarının tipik karakteristik özellikleri [1,2,59].

Özellik	**Fe_2B**	**FeB**
Kristal yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Elastik Modülü [GPa]	285-295	590
Elastik deformasyon [%]	3,93	3,24
Mikro sertlik, [GPa]	12-16	19-21
Bor İçeriği, [% Ağ.]	8,83	16,23
Yoğunluk, [g/cm3]	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı, [ppm/°C]	7,65 (200-600 °C) 4,25 (100-800 °C)	23 (200-600 °C)
Ergime Sıcaklığı, [°C]	1389-1410	1540-1657

İki katmalı borür tabakasının, demir borür fazlarının (FeB ve Fe_2B) farklı termal genleşme katsayıları yüzünden, borlama işlemi sonrasında uygulanan soğutma işlemi esnasında, termal genleşme farklılığı FeB tabakasında çekme gerilimi ve Fe_2B tabakasında basma gerilimi meydana gelmesine neden olmaktadır. Borür tabakasının içerisinde oluşan bu çekme-basma gerilimine bağlı olarak borür tabakasında FeB içeriğinin fazla olduğu koşullarda, FeB - Fe_2B ara yüzeyinde mikro ve/veya makro paralel çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. Bu bulgu diğer araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir [27,65-67]. Deneysel olarak yaklaşık %38 FeB içeren borür tabakasında gözlenen makro/mikro çatlak oluşumu Şekil 5.12 (a)-(b) de gösterilmiştir.



(a) (b) (c)

Şekil 5.12 : İki katmanlı borür tabakasında gözlenen potansiyel hatalar
(a) FeB-Fe_2B arayüzeyinde oluşan yanal makro çatlaklar
(b) FeB tabakasının toplam borür tabakasında koparak ayrılması
(c)Yük altında iki fazlı borür tabakasının yüzeyinden FeB tabakasının atması [Az karbonlu çelik, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3, 950 °C, 200 mA/cm^2, 30 dk borlama].

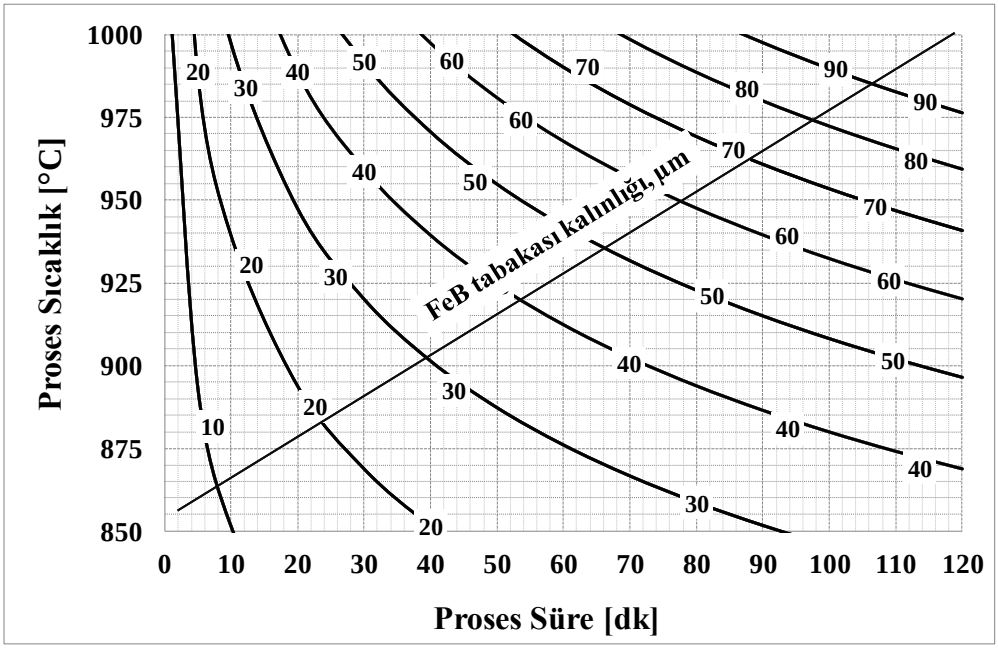
Borür tabakasının nispeten ince (≤15 µm) FeB fazı içermesi durumunda dahi karşılaşılabilecek bir diğer negatif etki ise; Şekil 5.11 (c) de iki katmalı borür tabakasına uygulanan HRC indentasyonu ile oluşan kopma ve çatlamalar verilmiştir. Yük altında FeB tabakası borür tabakasından koparak ayrılmasıdır.

FeB tabakasının toplama borür tabakası üzerinde yarattığı bütün bu olumsuz etkilerinden ötürü, endüstriyel uygulamalarda tek fazlı Fe_2B borür tabakası tercih edilmektedir.

Toplam borür tabakasının büyüme kinetiği için yapılan hesaplamalar, çelik yapısında oluşan FeB tabakası için de tekrarlanmış ve denklem **(5.7)** de verilen FeB tabakasına ait ampirik büyüme denklemi elde edilmiştir (yapılan hesaplamaların detayları, EK B de özetlenmiştir).

$$d_{FeB} = 5837\sqrt{\exp(-21520/T)t} \qquad 1123\ K \leq T \leq 1273,\ 200\ mA/cm^2 \qquad \textbf{(5.7)}$$

Borlama sürecinde uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak FeB tabakasının kalınlık değişimini veren ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanan FeB tabaka değişim diyagramı (Şekil 5.13) denklem **(5.7)** esas alınarak çıkarılmıştır.



Şekil 5.13 : Düşük alaşımlı çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak FeB tabakası kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve % 90Boraks + % 10Na_2CO_3].

FeB tabaka değişim diyagramı (Şekil 5.13), uygulanan işlem süresinde ve işlem sıcaklığında büyümesi beklenen FeB tabakanın kalınlığı hakkında genel bir bilgi vermektedir. Deneysel olarak oluşturulan bu endüstriyel diyagramın da açıkça ortaya koyduğu gibi, normal bir elektrokimyasal borlama prosesinde FeB tabakasının oluşumu kaçınılmaz olup uygulanan işlem süresi ve sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

Çoğu zaman kaçınılmaz olan FeB fazı içeren demir borür tabakasının büyümesini engellemek için;

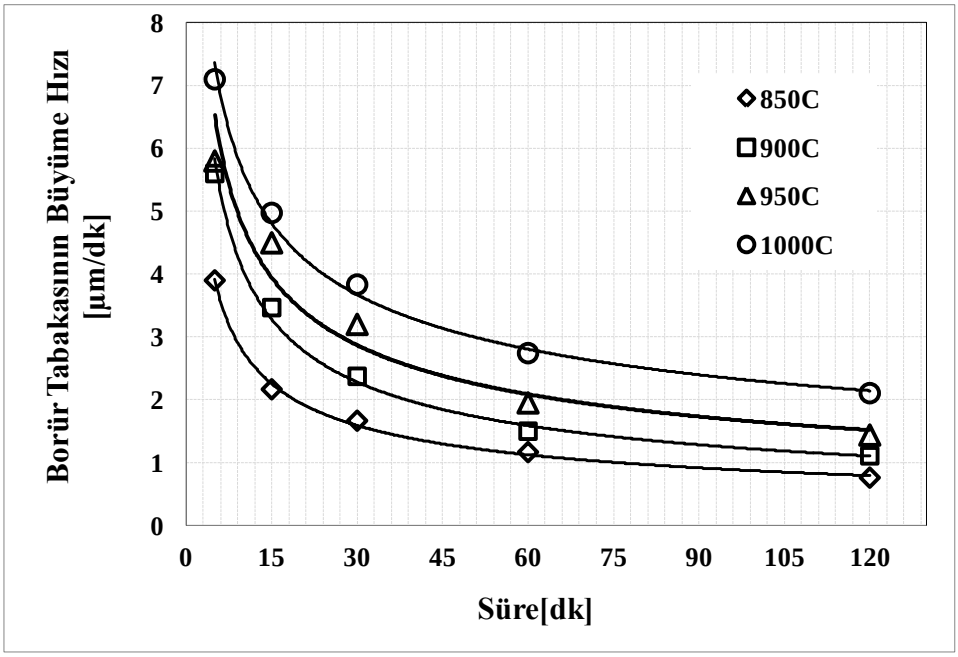
→ Endüstriyel olarak tercih edilen kutu borlama tekniğinde, bor kaynağının bor içeriğini seyreltme [2,10] ve/veya ince borür medyası uygulama [11,13,18] veya yüksek sıcaklıkta uzun süreler kutu borlama yapmak suretiyle FeB fazından Fe_2B fazına faz dönüşüm süresi sağlanmaya çalışılmaktadır [2,9,18,68].

→ Alternatif olarak P.Gopalakrishnan ve çalışma grubu [69] kesikli borlama işlemi adını verdikleri borlama işlemiyle, ısıl işlemi birleştiren bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde kutu borlama veya sıvı borlama işlemi esnasında numune fırından çıkarılarak açık havada bekletilmiş ve sonra tekrar borlama işlemine devam edilmiştir. Bu işlem çevrimi 4-5 defa tekrarlanmıştır. Önerilen tek fazlı Fe_2B içeren borür tabakası eldesini sağlayan işlem, 950°C de yapılmakta olup ve yaklaşık 5 saat sürmekte ve en önemlisi borlama işlemi esnasında numunelerin fırından 4 - 5 defa çıkarılmaktadır, bu kesikli çalışma sistematiği ve enerji kayıpları bu yöntemin endüstriyelleşmesin aşamasında kayda değer güvenlik önlemlerinin alınmasını ve yeni maliyetlerin üstlenilmesini gerekli kılmaktadır.

→ FeB tabakasına bağlı olarak ortaya çıkan kırılganlığı azaltmak için uygulanan diğer bir yaklaşım ise borlama işleminden sonra lazer ısıl işlemi uygulanmasıdır. Ancak bu yöntemin en önemli dezavantajı sadece borür tabakasının kimyasını ve yapısını değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda borür tabakasının yüzey sertliğini yaklaşık 900 HV değerine kadar önemli ölçüde düşürmesidir [70,71].

Literatür değerlendirme kısmında ifade edildiği gibi, borür tabakasının taban malzeme üzerinde iki temel aşamada meydana gelmektedir. İlk olarak bor atomu taban malzeme üzerinde redüklenmekte ve daha sonra taban malzeme içerisine difüze olmaktadır. Elde edilen deneysel veriler ışığında, borlamada iki fazlı borür tabakasının oluşumunun temel sebebi, bor redüksiyonunun, redüklenen borun taban malzemeye difüzyonuna göre daha yüksek hızda gerçekleşmesine bağlı olarak borun hali hazırda oluşan borür tabakasında FeB_X ($x \geq 1$) olarak birikmesidir.

Daha öncede ifade edildiği gibi, bütün borlama yöntemlerinde taban malzeme yüzeyinde oluşan bor atomunun malzeme içersine difüzyonu, seçilen borlama yönteminden bağımsız ve genel hatlarıyla aynıdır. Borlama işlemi esnasında bor redüksiyon hızının, bor difüzyon hızına eşit olduğu koşullarda tek fazlı borür tabakası eldesi mümkündür. Ancak; Şekil 5.14 verilen farklı borlama işlem sıcaklıklarında zamana bağlı bor difüzyon hızı grafiğinden açıkça görüldüğü gibi, zamana bağlı olarak borlanan malzeme yüzeyinde oluşan bor atomlarının taban malzeme içerisine veya hali hazırda oluşmuş borür tabakası içerisine difüzyon hızı sabit bir hız değildir, bor difüzyon hızı malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakasının kalınlığına bağlı olarak düşmektedir.



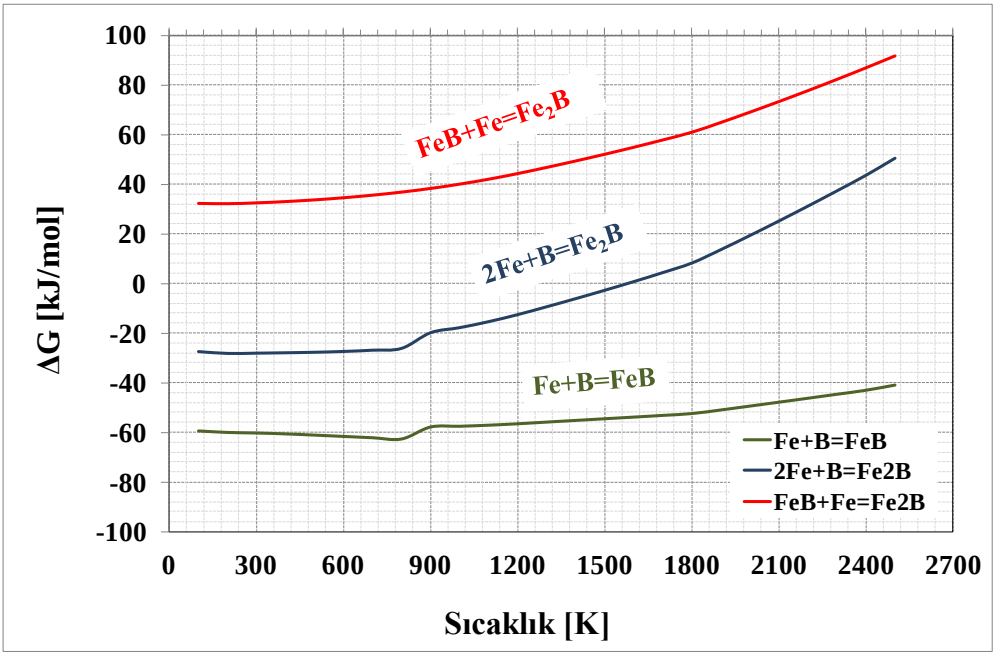
Şekil 5.14 : Farklı borlama işlem sıcaklıklarında demir borür tabakası büyüme hızı [AISI 1018 çeliği, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3, 200 mA/cm^2].

Demir borür yapılarının Gibbs serbest enerji değişimlerine incelendiğinde (Şekil 5.15), termodinamik oluşum enerjisi en negatif olması sebebiyle en karalı borür fazı olan FeB fazından, termodinamik olarak mümkün olma olasılığı olmayan denklem **(5.8)** de verilen reaksiyonu gerçekleştirmesi ve homojen tek fazlı Fe_2B yapısının çelik taban malzeme yüzeyinde oluşturulması motivasyonu ile faz homojenleştirme deneylerine başlanılmıştır.

$$FeB + Fe = Fe_2B \qquad \textbf{(5.8)}$$

Ancak elektrokimyasal borlama yönteminin, diğer borlama tekniklerine göre işlevsel özgür bir proses olması, yani proses parametrelerine borlama işlemi esnasında

doğrudan müdahale edilmesine olanak sağlaması, demir borür fazları homojenleştirme çalışmalarının başlatılmasını fikrini desteklenmiş ve birleşik elektrokimyasal borlama ve faz homojenleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.



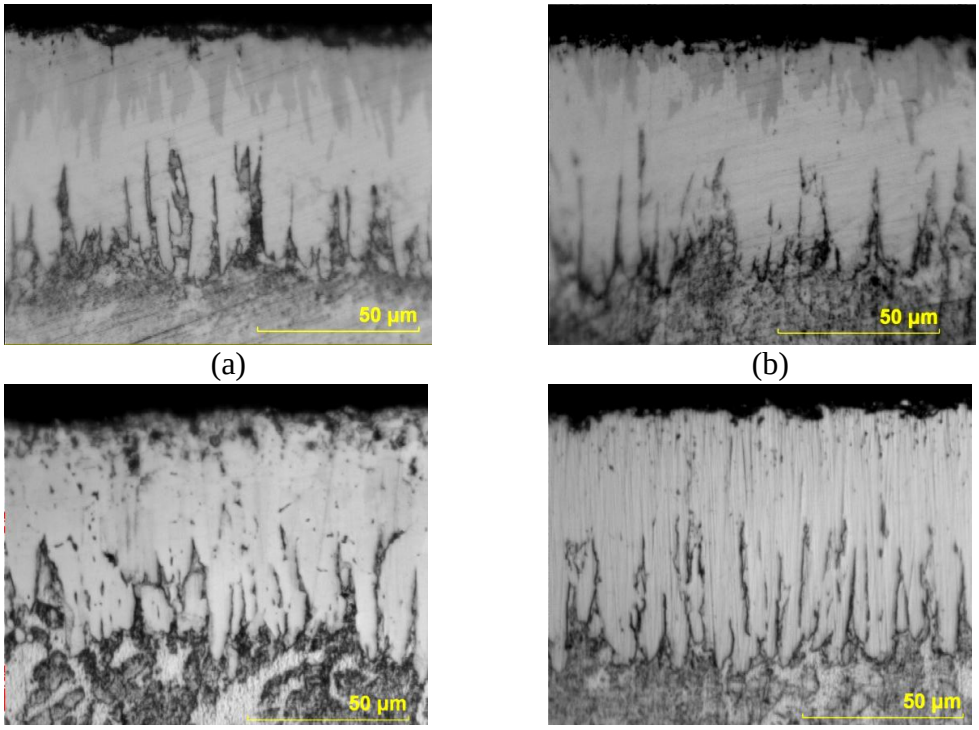
Şekil 5.15 : Demir borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi [HSC Chemistry Ver. 4.1. programı].

5.1.3.1 Elektrokimyasal borlama ve faz homojenleştirme

Tek fazlı Fe_2B borür tabakasını çelik taban malzeme yüzeyinde elde etmek için yapılan deney serisinde, öncelik elektrokimyasal borlama işlemi, 15 dakika, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 950 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Daha sonra (FeB + Fe_2B) katmanlı borür tabakasının Fe_2B tek fazlı borür tabakasına dönüşümü için gerekli faz homojenleştirme süresi taranmıştır. Faz homojenleştirme (FH) işlemi olarak tanımlanan, (FeB + Fe_2B) katmanlı borür yapısında → Fe_2B fazına dönüşüm işlemi, elektrokimyasal borlama (EB) aşaması tamamlandıktan sonra akımın kesilmesi (katot-anot polarizasyonu durdurulması) ve borlanmış numunenin 950 °C sıcaklıktaki %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3 bileşime sahip elektrolitte bekletilmesi işlemidir.

15 dakika EB işlemi ve ilave farklı FH süreleri sonunda elde edilen borür tabakalarının mikro yapıları Şekil 5.16 da verilmiştir. Genel olarak, EB ve farklı FH işlemlerinde elde edilen tüm borür tabakaları dişli morfolojiye sahiptir. Ancak artan FH süresine bağlı olarak, borür tabakasının dişleri arasındaki uzunluk farkı giderek azalmakta olduğu ve genel borür yapısının daha homojen, sıkı ve nispeten daha az

dişli - düz bir görünüme dönüştüğü belirlenmiştir. 30 ve 45 dakika FH işlemi ile elde edilen borür tabakasının kesit alan mikro yapı incelemelerinde, belirgin bir FeB tabakasının kalmadığı gözlenmiştir.



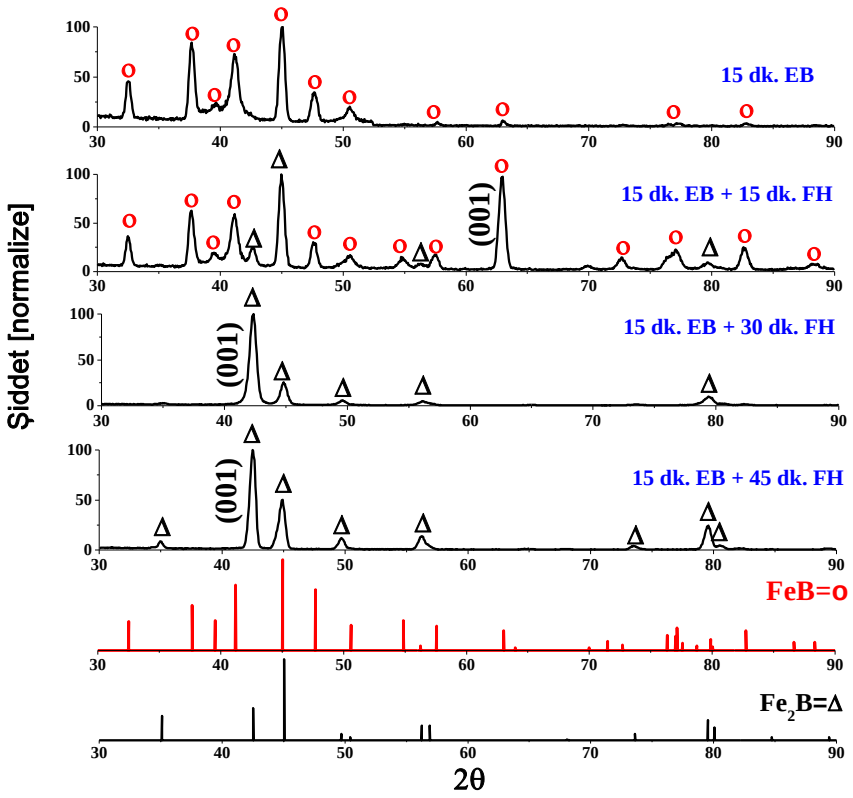
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.16 : EB ve Farklı FH işlemleri sonunda elde edilen mikro yapılar (a) 15 dk EB (b) 15 dk EB ve 15 dk FH (c) 15 dk EB ve 30 dk (d) FH 15 dk EB ve 45 dk FH [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

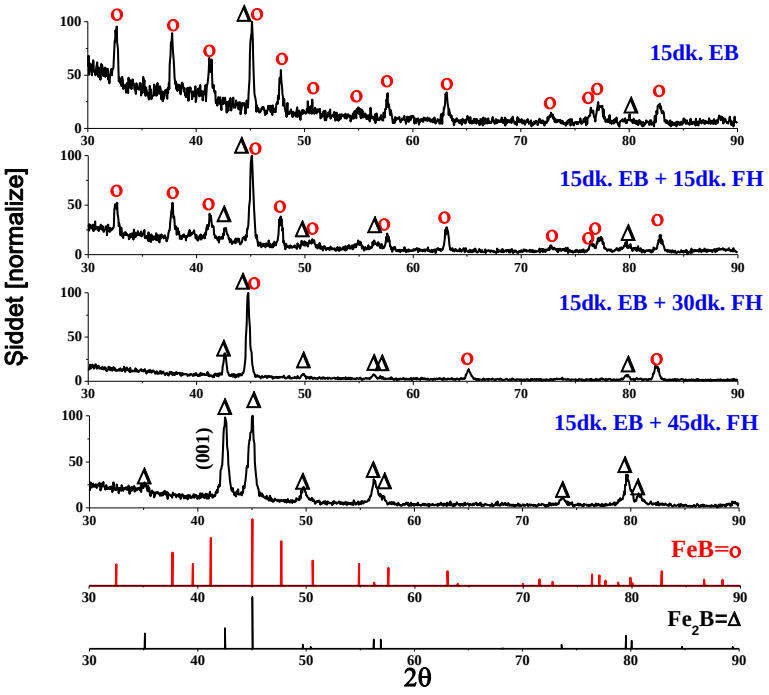
EB ve farklı FH süreleri uygulanmış numunelerin yüzeylerinden çekilen simetrik geometrili X-ışını difraksiyon taraması, 15 dk EB ve 15 dk EB ve ilave 15 dk FH işlemleri sonunda iki fazlı (FeB + Fe_2B) borür tabakası oluşumunu onaylamaktadır. Bununla birlikte, 30 dk ve üzeri FH uygulanan numunelerde XRD analizlerinde FeB piklerine rastlanmamıştır (Şekil 5.17). Vurgulanması gereken önemli bir nokta, FH işlemi esnasında borür yapısı içerinde bulunan bor atomlarının borür tabakası içerisinde matrikse doğru difüzyon yönünün [001] oryantasyondur. Bu yönelim, XRD analizinde, FeB ve Fe_2B fazlarının (001) düzlemine ait pik şiddetlerinin, 100 pikiyle aynı ve hatta daha yüksek şiddette olması ve Fe_2B fazına ait pik sayısının giderek artma eğilimi göstermesi olarak ortaya çıkmaktadır (15 dk EB ait spektrumda hiç Fe_2B piki yokken; sırasıyla 15 dk EB + 15 dk FH, 15 dk EB + 30 dk FH ve 15 dk EB + 45 dk FH ait spektrumlarda 4, 5 ve 8 adet Fe_2B fazına ait pikler belirlenmiştir). Melkndez [31], A.J. Ninham [32] ve I. Campos-Siva [59] yapmış oldukları çalışmalarda, FeB ve Fe_2B fazlarının bor atomlarının [001] yönünde yönlemiş

difüzyonundan ötürü borür yapısının dişli morfolojini sahip olduklarını açıklamalarına karşın, böylesine net bir şekilde XRD difraksiyonu üzerinde yönlenmiş büyümeyi göstermemişlerdir.

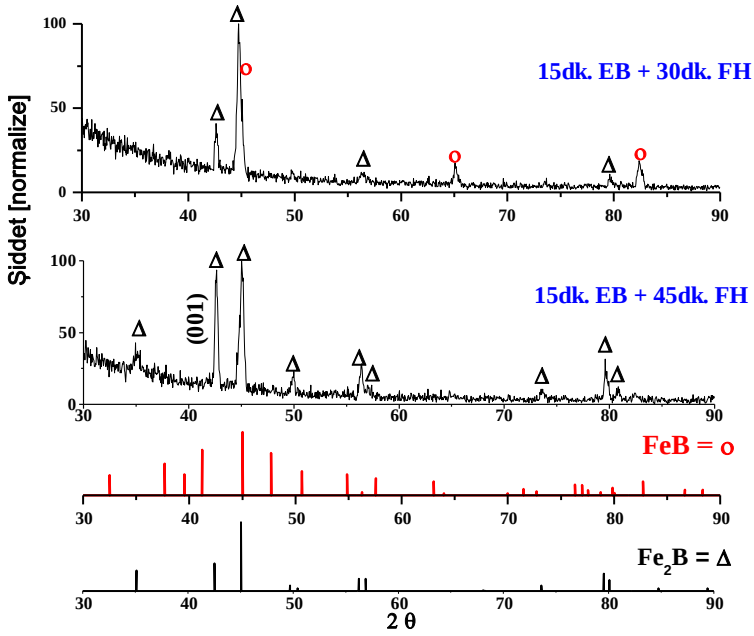


Şekil 5.17 : EB ve ilave FH işlemlerinde elde edilen borür tabaklarının faz değişimleri- simetrik taranmış X-ışınları difraktogramlar.

Borür tabakasının üst yüzeyinin faz bileşimi hakkında daha hassas bilgi edinmek amacıyla asimetrik X-ışını difraksiyon taramasında (θ = 0,5° ve 1°), [001] yönünde yönlenmiş bor difüzyonu gözlenmiştir. Şekil 5.18 (a) da, 45 dk FH işleminin sonunda elde edilen numunenin XRD spektrumunda, Fe_2B fazının (001) düzlemine ait pik şiddetlerinin 100 pikine yakın değerlere ulaştığı ve Fe_2B fazına ait pik sayısının artan FH süresine bağlı olarak giderek arttığı tespit edilmiştir (15 dk EB işlemi sonunda elde edilen numunede 2 adet Fe_2B pikine rastlanırken; 15 dk EB + 45 dk FH işlemi sonunda elde edilen numunede çekilen XRD spektrumda 9 adet Fe_2B piki belirlenmiştir). Aynı yönlenmiş büyüme, 1° lik θ açısında çekilen XRD spektrumlarında da gözlenmektedir (Şekil 5.18 (b)).



(a)



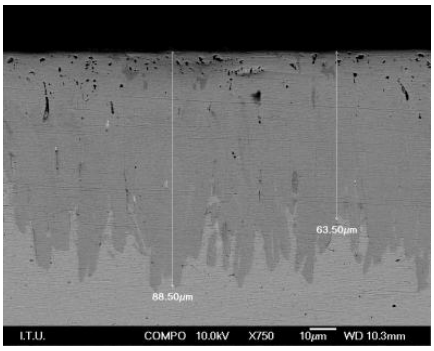
(b)

Şekil 5.18 : EB ve ilave FH işlemlerinde elde edilen borür tabakalarının farklı asimetrik XRD taraması (a) θ=1° ve (b) θ=0,5°.

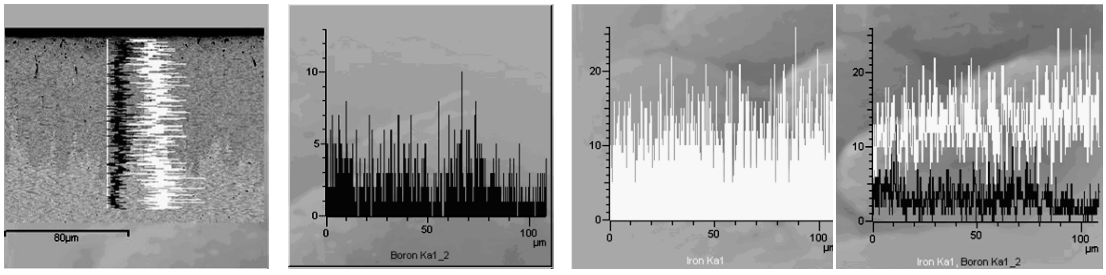
Düşük açılı asimetrik XRD analizi, 15 dk EB işleminde oluşturulan iki fazlı borür tabakasını homojenleştirip tek fazlı Fe_2B tabakası elde etmek için yeterli olan FH süresinin 45 dk olduğunu ortaya koymaktadır.

15 dk EB ve ilave 45 dk FH işleminde elde edilen borür tabakasının SEM fotoğrafı (Şekil 5.19) incelendiğinde**,** 45 dk FH işleminde elde edilen tek fazlı Fe_2B

tabakasının oldukça homojen, yoğun ve çatlak ve kopma içermediği görülmektedir. Bazı borür dişlerinin uzunluğu 90 µm derinliğe kadar gitmesine karşın, ortalama borür tabakasının kalınlığının 75 µm olarak belirlenmesi gerçekçi bir yaklaşım olacaktır. Ayrıca yapılan elementel çizgisel analiz de (Şekil 5.20), borür tabakası içerisinde elementel demir ve bor dağılımının homojenli olduğunu desteklemektedir.



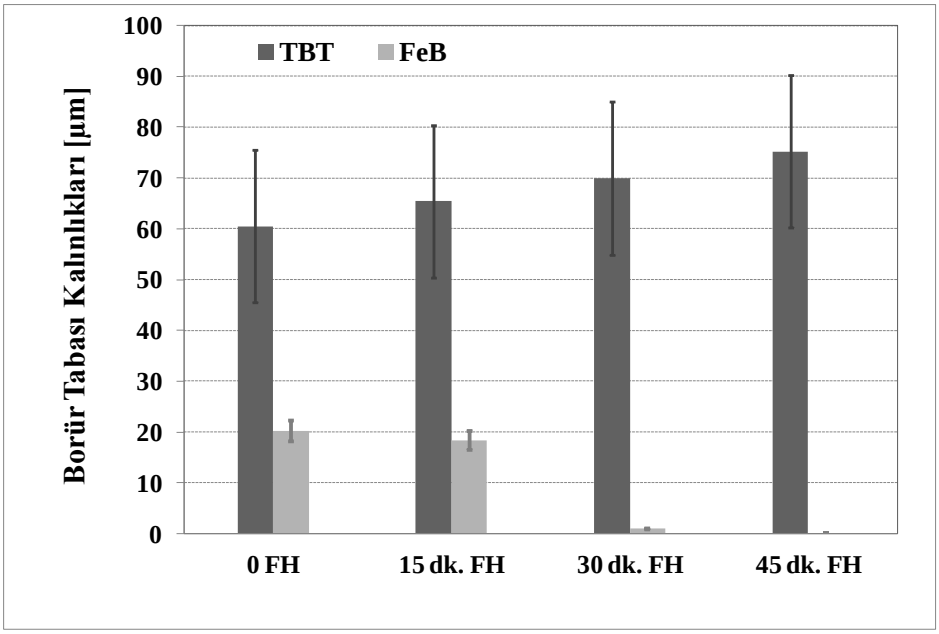
Şekil 5.19 : 15dk EB ve ilave 45dk FH işleminde elde edilen borür tabakasının SEM fotoğrafı [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].



(a) (b) (c) (d)

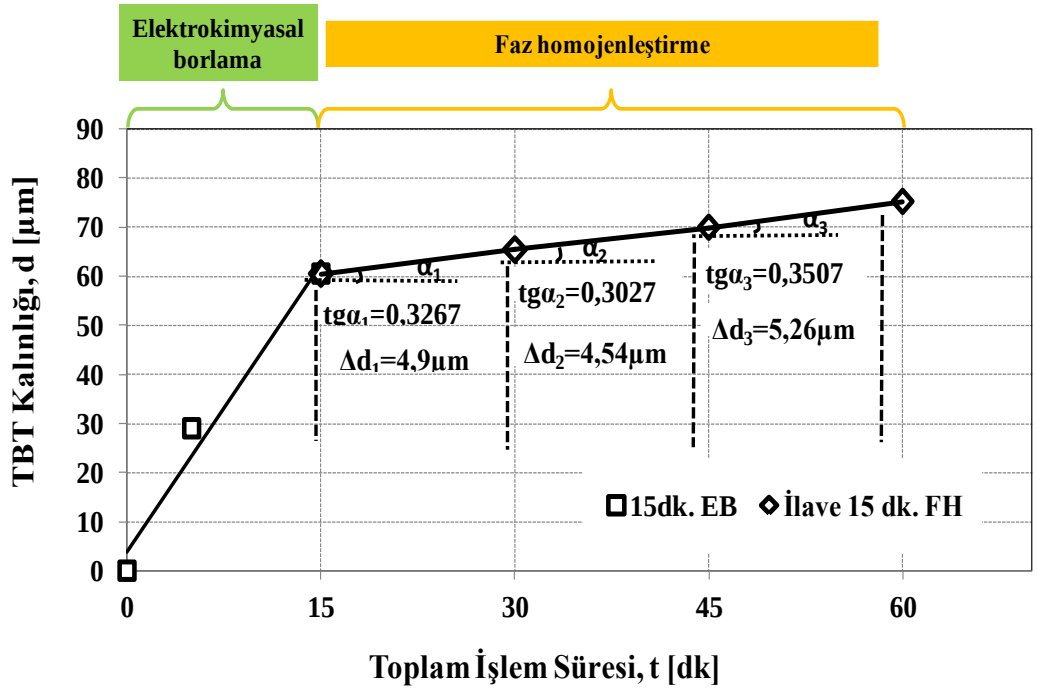
Şekil 5.20 : 15 dk EB ve ilave 45 dk FH işleminde elde edilen borür tabakasının SEM-çizgisel elementel analizi: (a) borür tabakası üzerinde demir-bor genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) demir dağılımı, (d) demir-bor toplu dağılımı [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

Uygulanan FH süresine bağlı olarak, ortalama FeB ve toplam borür tabakası (TBT) kalınlık değişimi Şekil 5.21 de verilmiştir. 15 dk EB işlemi sonunda, ortalama 60 µm kalınlıkta FeB ve Fe_2B fazlarında oluşan borür tabakası meydana gelmektedir. Yeni bor redüksiyonun olmadığı her 15 dk 'lık FH işlemi ardından TBT kalınlığı yaklaşık 5 µm artmakta olup FeB tabakasının kalınlığı giderek azalmaktadır. FH safhasında TBT ve dolayısıyla Fe_2B fazının büyümesini sağlayan bor kaynağı, FH işlemi esnasında kalınlığı giderek azalan FeB_X ($x \geq 1$) tabakasına yerleşmiş olan bor atomları tarafından sağlanmakta olduğu aşikârdır.



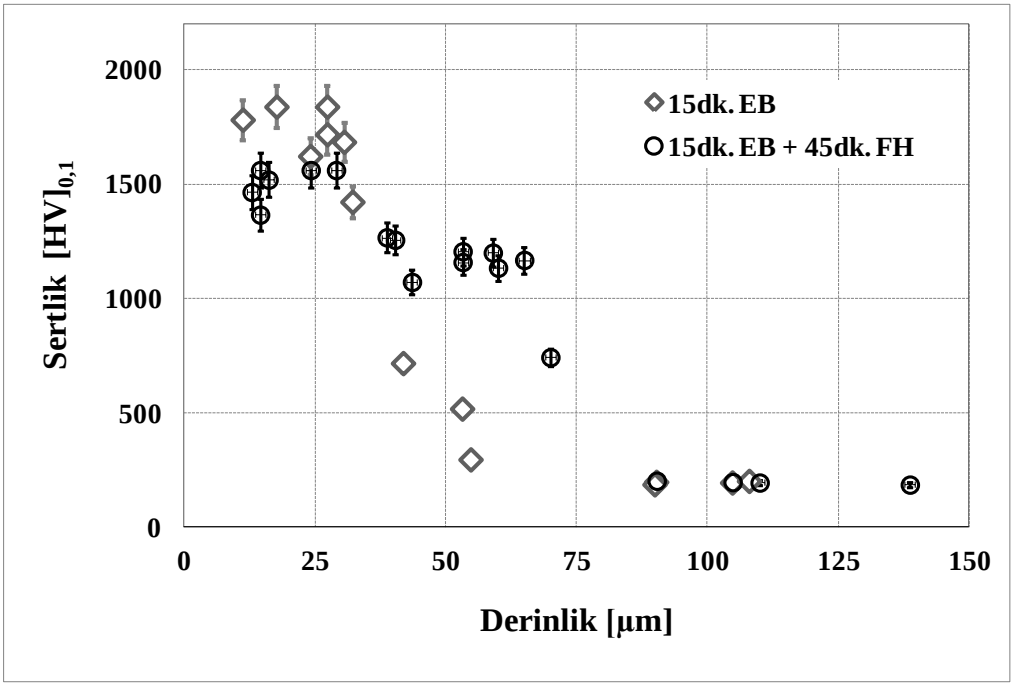
Şekil 5.21 : Uygulanan FH süresine bağlı olarak ortalama FeB ve toplam borür tabakasının (TBT) kalınlık değişimi [950 °C, 200 mA/cm^2].

FH süresince TBT'nın kalınlık değişim grafiğinden görüleceği üzere (Şekil 5.22), herhangi bir yeni bor redüksiyonunun olmadığı koşullarda (FH süreci), FeB yapısında ve/veya dış yüzeyde bulunan borca zengin tabakadan (FeB_X; x;≥1) çelik taban malzemesi içlerine difüzyonu 950 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 0,32 µm/dk sabit bir hızda ve [001] yönünde gerçekleşmektedir.



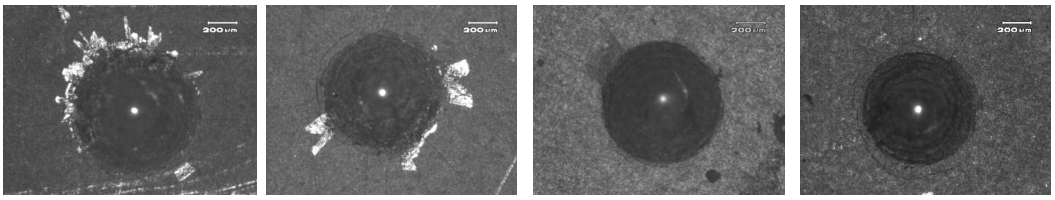
Şekil 5.22 : FH süresine bağlı olarak TBT kalınlık değişimi [950 °C, 200 mA/cm^2].

15 dk EB işlemi sonunda oluşan çift fazlı borür tabakasına ve 45dk FH işlemi neticesinde elde edilen tek fazlı Fe_2B tabakasına kesit alan sertlik incelemesi yapılmıştır (Şekil 5.23). İki katmanlı borür tabakasının yaklaşık 20 µm kalınlıkta olan üst yüzeye yakın kısmında, FeB tabakası bulunması nedeniyle daha yüksek sertlik değerleri (1700±200 HV) söz konusu iken TBT nin sertliği taban malzemeye doğru keskin bir düşüş sergilemektedir. Ancak 45 dk FH işlemi ile daha homojen ve daha kalın olarak oluşan borür tabakasının sertliği 1400±200 HV değerleri arasında değişmekte olup, taban malzemeye doğru daha ılımlı bir düşüş göstermektedir.



Şekil 5.23 : 15 dk EB sonunda elde edilen iki katmanlı (FeB+Fe_2B) borür tabakasını ve 15dk EB ve ilave 45dk FH işlemleri sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B tabakasının sertlik profili-100g.

15dk EB ve ilave FH işlemleri sonucunda elde edilen borür tabakalarının yüzeyine The Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi uygulanmıştır (Şekil 5.24). FeB tabakası içeriğine bağlı olarak HRC indentasyonun çevresinde kopmalar ve ayrılmalar gözlenmektedir. En iyi HF1 kalitesinde yapışmayı 30 dk FH ve 45 dk FH işlemi neticesinde elde yüzeyde hiç veya oldukça az (≤ 2 µm) FeB fazının bulunmasında ötürü mükemmel yapışma özelliği sergilemişlerdir.



(a) (b) (c) (d)

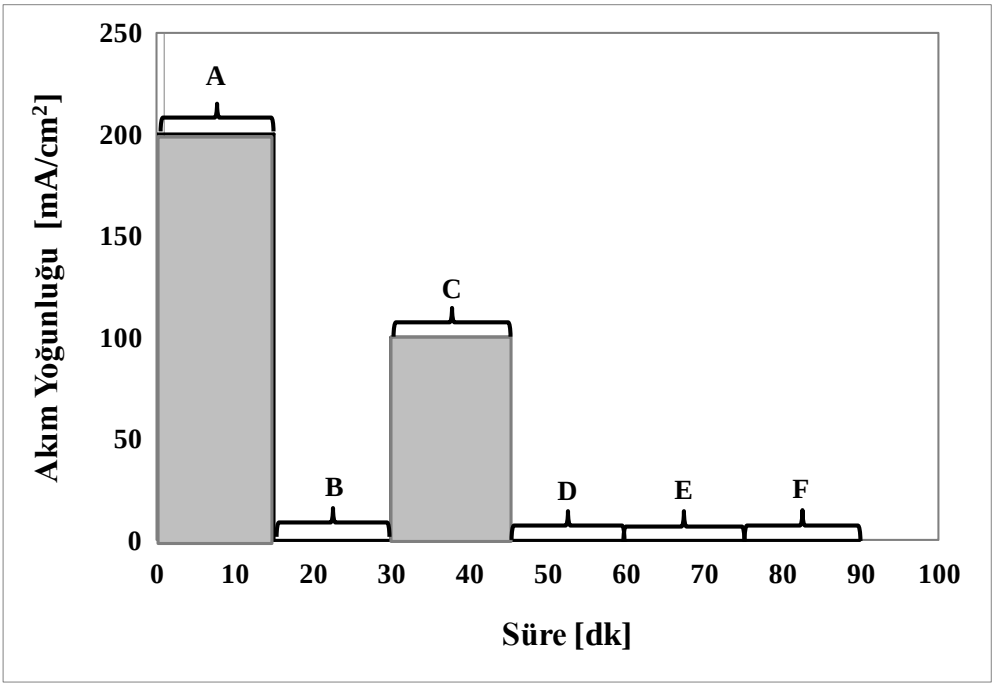
Şekil 5.24 : 15 dk EB ve ilave FH işlemleri sonunda elde edilen borür tabakalarının yüzeylerine uygulanan yapışma testi (a): 15 dk EB, (b) 15 dk EB ve 15 dk FH, (c) 15 dk EB ve 30 dk, (d) FH 15 dk EB ve 45 dk FH [950 °C, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

5.1.3.2 Basamaklı azalan elektrokimyasal borlama (BAEB) ve Faz homojenizasyonu (FH)

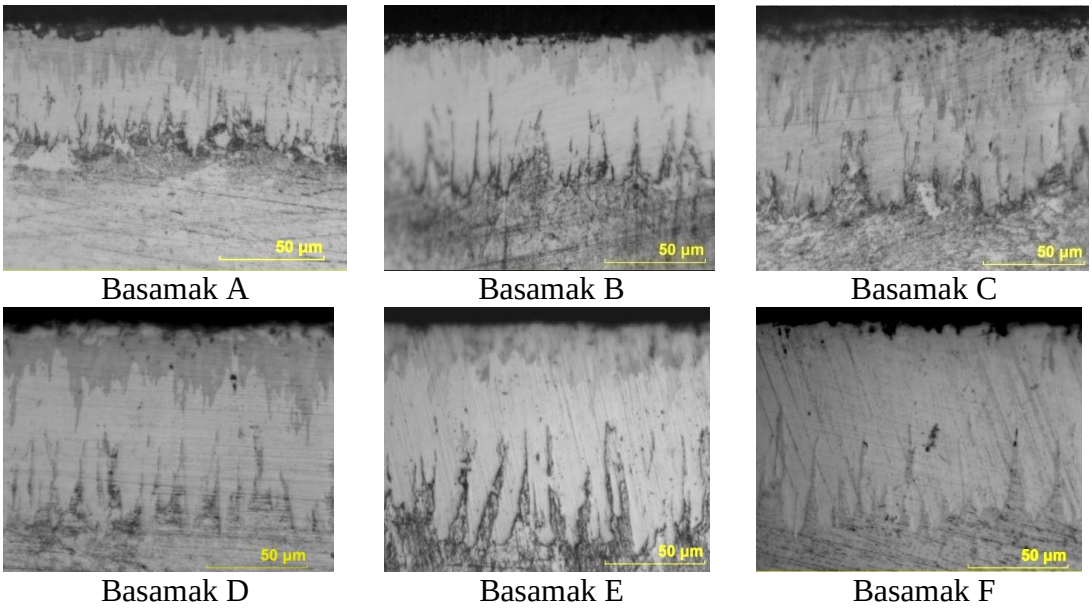
EB ve ilave FH işlemi sonrasında, elde edilen ortalama 75 μm kalınlıktaki tek fazlı Fe_2B tabakasının kalınlığını artırmaya yönelik olarak basamaklı azalan elektrokimyasal borlama (BAEB) ve faz homojenizasyonu (FH) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Bu gruptaki deneyler, bir önceki verilerle paralellik sağlaması açısından 950 °C sıcaklıkta, %90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3 bileşime sahip elektrolitte Şekil 5.25 de verilen deney planı çerçevesinde, basamaklı azalan akım yoğunluklarında ve ilave FH sürelerinde idealize edilmiştir. İlk adım olarak çelik numuneye 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 15 dk EB uygulanmış, daha sonra 15 dk numune akımsız olarak elektrolit içerisinde bekletilmek suretiyle 1. aşama FH işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonraki adımda, borlanmış numuneye 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda tekrar 15 dk EB işlemi uygulanmış ve akabinde 2. aşama FH işlemi uygulanarak ideal FeB $\rightarrow$ Fe_2B faz dönüşüm süresi aranmıştır. İdeal faz dönüşüm süresinin belirlenmesi için numune akımsız olarak sırasıyla 15 dk, 30 dk ve 45 dk elektrolit içerisinde bekletilmiştir.

BAEB ve FH deneyleri kademelerinde elde edilen borür tabakasının mikro yapı fotoğrafları Şekil 5.26 da verilmiştir. İlk FH aşamasında (basamak B) borür tabakasında bulunan FeB fazında önemli ölçüde azalma olduğu ancak uygulanan ikinci EB işlemi (basamak C) ile yine FeB ve TBT kalınlıklarında artma olduğu görülmektedir. İkinci FH uygulaması süresine (Basamak D-E-F) bağlı olarak borür dişleri, çelik taban malzeme içinde daha derinlere ulaşmakta ve daha önce yapılan EB ve FH deney serisinde gözlendiği gibi, borür diş yapıları, homojenleşmekte ve dişli yapıdan bant yapıya doğru dönüşmektedir.



Şekil 5.25 : (BAEB) ve (FH) deney planı [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].



Basamak A | Basamak B | Basamak C

Basamak D | Basamak E | Basamak F

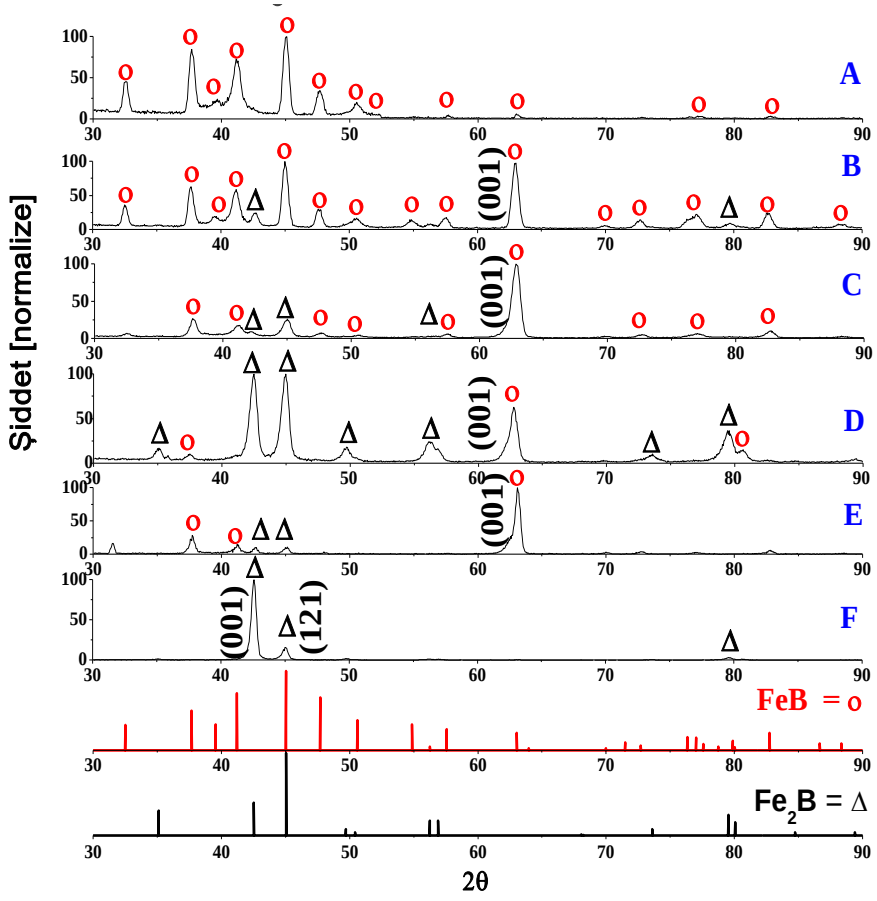
Şekil 5.26 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde elde edilen borlanmış numunelerin kesit alan mikro yapıları [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

BAEB ve FH deneyi kademelerinde elde edilen borlanmış numunelerin yüzeylerinden çekilen çekilen simetrik geometrili XRD taraması sonucunda sadece F basamağından sonra elde edilen borür tabakasının tek fazlı Fe_2B fazın oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5.27).

Daha önce yapılan EB ve FH deneylerinde gözlendiği gibi, bu seri deneyler de FH aşamasında FeB fazından Fe_2B fazına dönüşüm esnasında bor atomları borür yapısı

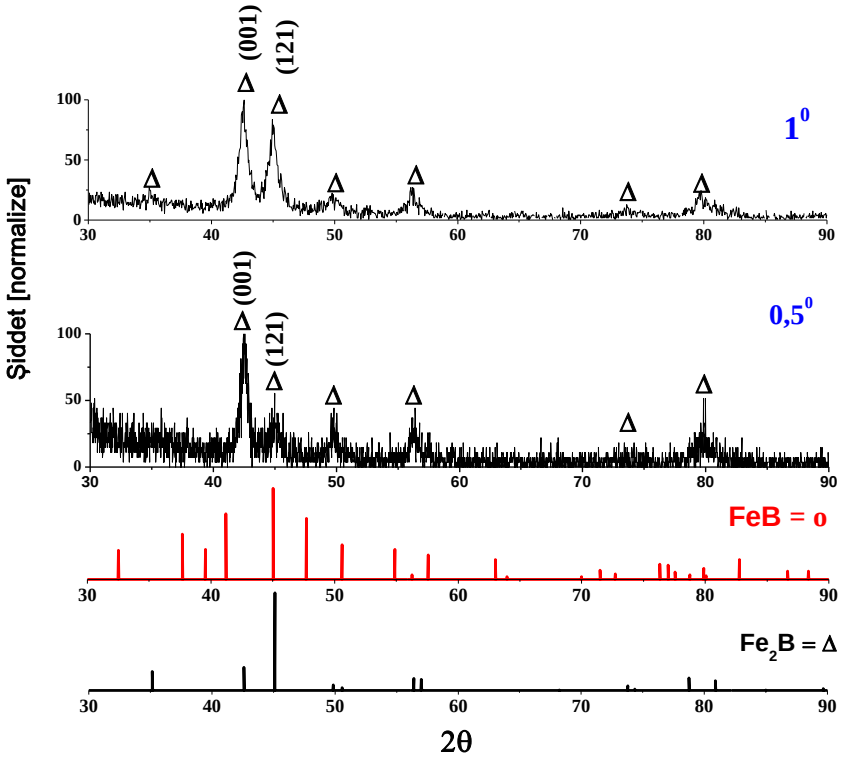
ve çelik matriks içerinde [001] yönünde yönlenmiş şekilde ilerlediği, (001) düzlemine ait pik şiddetlerinin neredeyse fazın 100 pikine eşit olmasıyla ve hatta E basamağında olduğu gibi daha yüksek şiddette pik vermesi ile tespit edilmiştir.

İkinci aşama, 100 mA/cm^2'lik akım yoğunluğunda gerçekleştirlen EB işleminde (C basamağında), FeB tabakasının hali hazırda oluşmuş borür tabakası (A ve B basamakları sonrası) üzerinde büyütülmesinin [001] yönünde gerçekleştiği görülmüştür. Bu büyüme, 62° deki FeB pikinin 45° deki 100 pikinin şiddetini aşmasıyla belirlenmiştir.



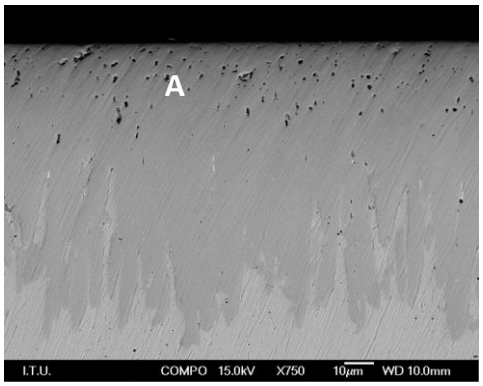
Şekil 5.27 : BAEB ve FH deneylerinde borlanan numunelerin yüzeylerinden çekilen simetrik geometrili XRD difraktogramları.

F kademesi sonucunda elde edilen borlanmış numunenin tek fazlı Fe_2B fazından oluştuğunu daha hassas bir şekilde analiz etmek için asimetrik XRD taramasından giriş açısı (θ) 0,5° ve 1° olarak seçilmiş ve sonuç difraktogramlarda sadece Fe_2B fazının ait piklerin varlıkları (Şekil 5.28.) tespit edilmiştir.



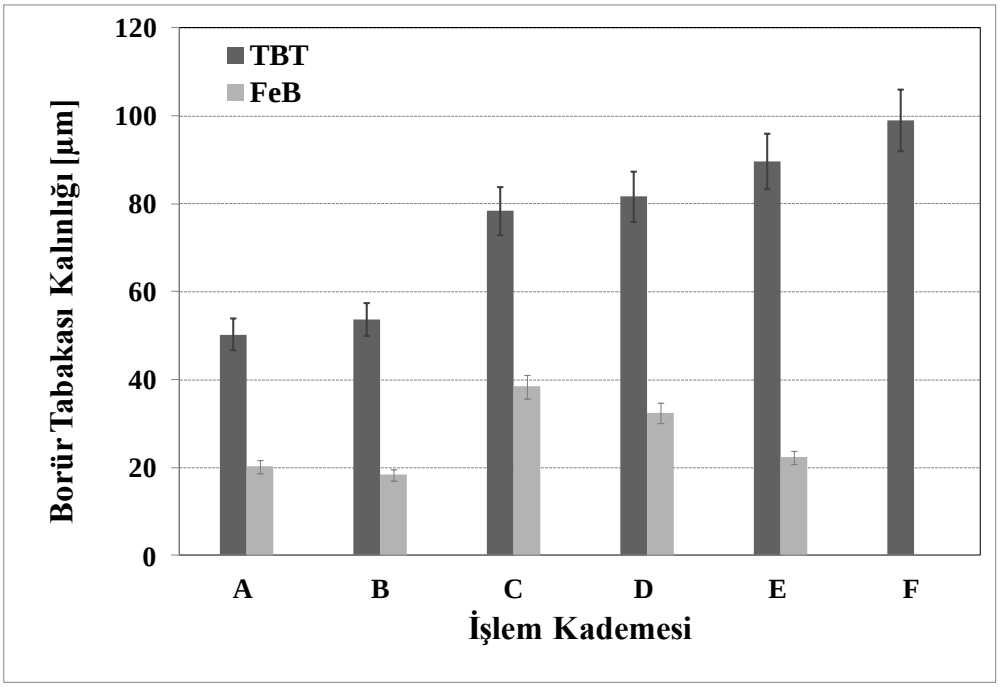
Şekil 5.28 : F basamağında elde dilen borlanmış numunenin asimetrik XRD taraması giriş açısı, θ = 0,5° ve 1°.

F kademesi sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B borür tabakasının oldukça homojen, yoğun ve hiçbir çatlak ve kopma içermediği yapıdan alınan SEM fotoğrafı da ortaya koymaktadır (Şekil 5.29). Bazı borür dişlerinin uzunluğu 114 µm derinliğe kadar gitmesine rağmen, homojenizasyon uygulanmış numunelerin ortalama borür tabakasının kalınlığı 100 µm olarak belirlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğrafında A bölgesinde yapılan EDS analizini de borür tabakasının kompozisyonunun (Ağ. % 8,13 B ve % 91,87 Fe) Fe_2B intermetallik bileşimine oldukça yakın olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 5.29 : BAEB ve FH deneylerinde sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B borür tabakası [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

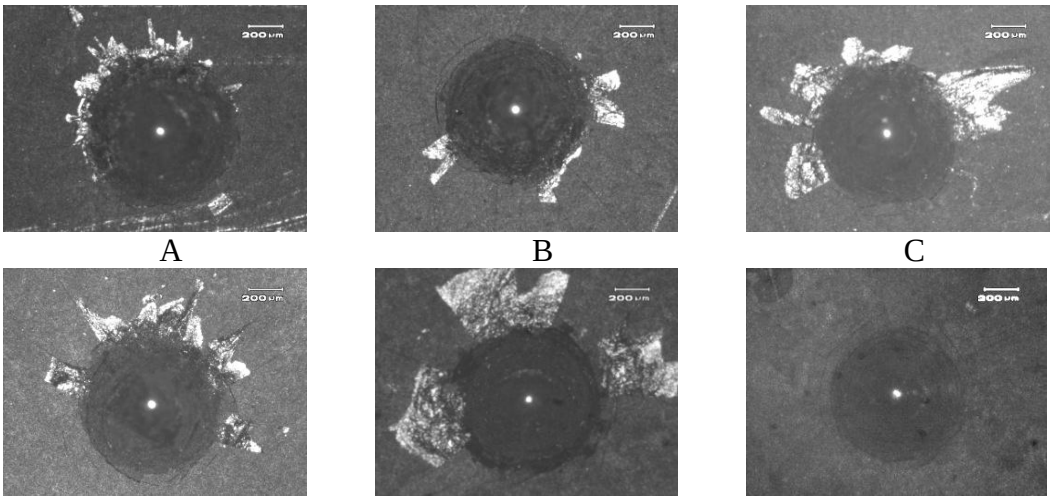
Uygulanan BAEB ve FH deneyleri kademelerinde elde edilen borür tabakalarının (FeB ve TBT) kalınlık değişimleri Şekil 5.30 da verilmiştir. Sadece C basamağında borlanmış malzeme yeniden düşük akım yoğunluğunda (100 mA/cm^2) polarize edilerek EB işlemine tabi tutulduğu için FeB tabakasının kalınlaştığı (≈38,5 μm) belirlenmiştir. 1. ve 2. aşama FH işlemleri esnasında genel olarak FeB tabakasında bir azalma gözlenirken TBT kalınlığında artma tespit edilmiştir.



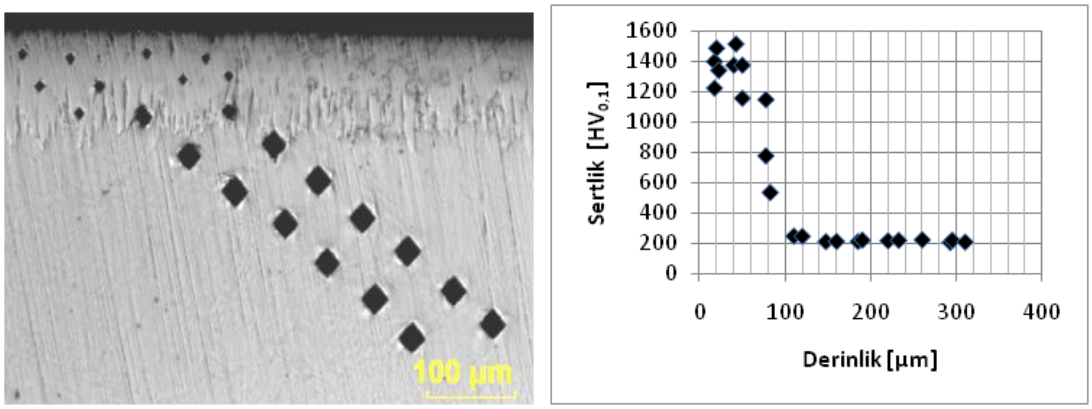
Şekil 5.30 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde elde edilen borür tabakalarının kalınları [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

BAEB ve FH deneyleri kademelerinde elde edilen borlanmış numunelerin yüzeylerine uygulanan yapışma testi sonunda oluşan HRC indentasyon izlerinin, optik resimleri Şekil 5.31 de verilmiştir. Daha önce elde edilen sonuçlara benzer şekilde en iyi yapışma özelliği (HF1 kalitesinde) tek fazlı yapıya ulaşılan F kademesi sonunda elde edilen Fe_2B tabakasına aittir.

BAEB ve FH deneyleri sonunda elde edilen tek fazlı borür tabakasının sertlik profilinden de (Şekil 4.32) görüldüğü gibi borür tabakasının sertliği Fe_2B sertlik değeri olan 1400±200 HV arasında değişmekte olup taban malzemeye doğru azalmaktadır.



Şekil 5.31 : BAEB ve FH deneyi kademelerinde borlanmış numunelerin yüzeyine uygulanan yapışma testi sonucunda oluşan HRC indentasyon izlerinin optik resimleri [950 °C, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].



Şekil 5.32 : BAEB ve FH deneyi sonunda elde edilen tek fazlı borür tabakasının sertlik değişimi.

Genel olarak, EB sonrasında elektrolit içerinde borlanan numune bırakılmak suretiyle uygulanan FH işlemi iki fazlı borür tabakasının FeB→Fe_2B faz dönüşümünü sağlamak suretiyle homojenleştirerek tek fazlı Fe_2B borür tabakasının elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Elektrokimyasal borlama ile beraber faz homojenliğini sağlayan bu birleşik proses sayesinde bir saate ortalama 75 µm ve bir buçuk saatte ortalama 100 µm kalınlıkta tek fazlı Fe_2B tabakası oluşturmanın mümkün olduğu ortaya konmuştur.

Farklı borlama yöntemleri ve işlem parametreleri kullanarak tek fazlı Fe_2B tabakasını benzer çelik tipleri üzerinde büyüten çalışmalar ve proses koşulları Çizelge 5.5 de karşılaştırılmıştır. Açıkça görüleceği gibi, bu tez kapsamında geliştirilen yöntemle tek fazlı Fe_2B tabakası normal kutu veya pasta borlama tekniğine göre [13,19] 6 kat

daha hızlı Fe_2B oluşumu sağlamaktadır. P.Gopalakrishnan ve çalışma grubunun [69] kesikli borlama işlemi adını verdikleri borlama tekniği ile uzun sürede (4 saat) daha kalın borür tabakası büyütmek mümkündür. Ancak daha önce de ifade edildiği gibi, P.Gopalakrishnan ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemde (kesikli kutu borlama yöntemi: borlanmış parça 4 defa fırından çıkarılıp tekrar fırına geri yerleştirilmesi işlemi), önemli ölçüde güvenlik önemleri alınması ve önemli enerji kayıplarının getirdiği maliyete katlanılması gereklidir.

Çizelge 5.5 : Benzer çelik numunelere uygulanan farklı borlama yöntemleri ve işlem parametreleri üretilen Fe_2B tabakasının kalınlıkları.

Borlama Tekniği	Taban Malzeme	Proses Koşulları	Fe_2B Tabaka Kalınlığı	Kaynak
EB ve FH	AISI 1018	950 °C - 1 saat	**75 µm**	Deneysel Çalışma
BAEB ve FH	AISI 1018	950 °C – 1,5 saat	**100 µm**	Deneysel Çalışma
Kesintili Kutu Borlama	Orta karbonlu çelik	950 °C - 4 saat	**150 µm**	[69]
Kutu Borlama	Armco demir	950 °C - 6 saat	**77µm**	[19]
Pasta Borlama	AISI 1045	950 °C - 6 saat	Pasta kalınlığı:2 mm **45 µm** Pasta kalınlığı:3 mm **75 µm** Pasta kalınlığı:4 mm **95 µm**	[13]

5.1.4 Endüstriyel çelik parçaların borlanması

Elektrokimyasal borlama yönteminin ilk endüstriyel parça çalışması ticari bir firmadan temin edilen ve tarım sektöründe kullanılan pulluk tırnakları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Firma tarafından sağlanan numuneler, ön işlem uygulanmış malzemelerdir. Temin edilen örneklere uygulanan ön işlemler, 890 °C de % 1.1C içeren karışımda 2 saat karbürizasyon ve yavaş soğutmadır. Karbürleme işleminden sonra parçaların yüzeyinde kalması olası karbon kalıntıları borlama işlemi yapılmadan önce kumlama yapmak suretiyle temizlenmiş ve daha sonra numuneler alkol içerisinde 30 dk ultrasonik olarak temizlenmiştir.

Kullanım alanında hedeflenen tek fazlı borür tabakası kalınlığı yaklaşık 60 µm olmasından ötürü, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %90 Boraks ve %10 Na_2CO_3 bileşime sahip elektrolitte 950 °C de 15 dk EB ve 45 dk FH işlemine tabi tutulmuşlardır.

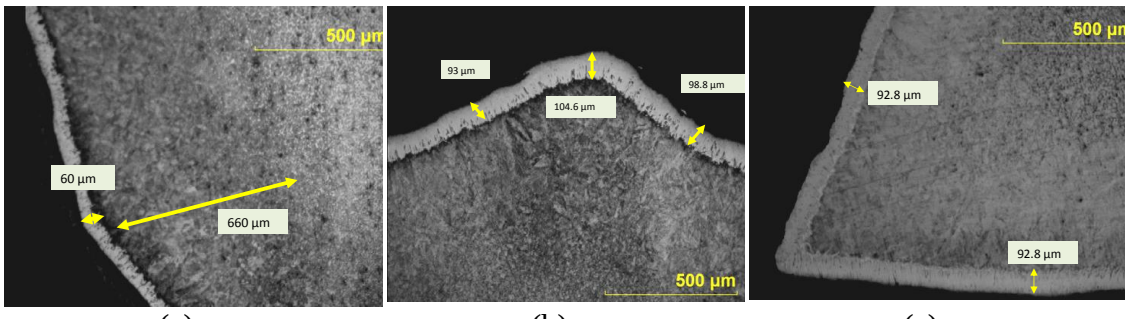
Uygulanan EB ve FH işlemleri sonunda borlanan tarım pulluklarının iki yüzünün fotoğrafı Şekil 5.33 de verilmiştir. Kullanım yeri açısından önem arz eden kısımlar Şekil 5.33 (a) da beyaz çerçeve içerisine alınarak gösterilmiştir. Metalografik inceleme için üç ayrı bölgeden (Şekil 5.33 (b)) numune alınmıştır.



(a) (b)

Şekil 5.33 : Karbürizasyon işleminden gelen tarım parçasına uygulanan EB ve FH işlemleri sonunda iki yüzünün fotoğrafı (a) ön yüz, kullanım yeri açısında önemli kısım; (b) metalografik inceleneme için kesilen bölgeler.

Numune alınan bölgelerin mikro yapıları, Şekil 5.34 de verilmiştir. Kullanım yeri için önem teşkil eden bölgeler ikinci ve üçüncü kısımlardır. Mikro yapı fotoğraflarından görüleceği gibi her bölgede en az 60 µm kalınlıkta borür tabakası sağlanmıştır. Hatta ikinci ve üçüncü bölgelerde yaklaşık 90±5 µm arasında değişen tek fazlı borür tabakası elde edilmiş olup tarım parçasının her bölgesinde oldukça homojen borür tabakası oluşturulmuştur.



(a) (b) (c)

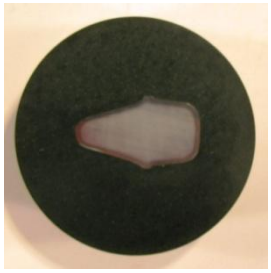
Şekil 5.34 : Numune alınan bölgelerin mikro yapı analizleri: (a) birinci bölgeden gözlenen mikro yapı; (b) ikinci bölgeden gözlenen mikro yapı; (c) üçüncü bölgeden gözlenen mikro yapı.

Firmanın bu tarım parçası için uygulamakta olduğu işlem prosedürü borlama işleminden sonra su verme ışıl işlemini kapsamaktadır. Bu yüzden parçalar tekrar 857.2 °C ısıtılan fırında 5 dakika bekletildikten sonra 150 °C deki tuz banyosunda 10 dakika bekletilmiş ve havada soğutulmaya bırakılmıştır. Su verme sonrası tarım parçasının makro fotoğrafı Şekil 5.35 de verilmiştir. Mikro yapı incelemeleri için üçüncü bölgeden tekrar numune alınmıştır.

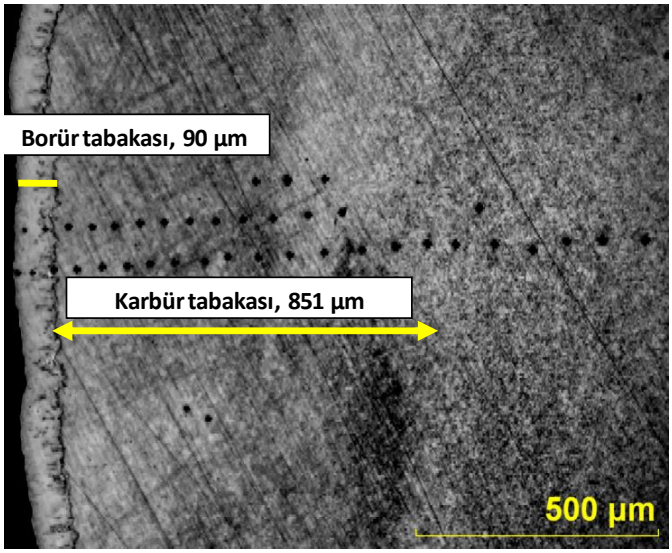


Şekil 5.35 : Karbürlenmiş, EB ve FH işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında su verilmiş tarım parçasının makro görünümü.

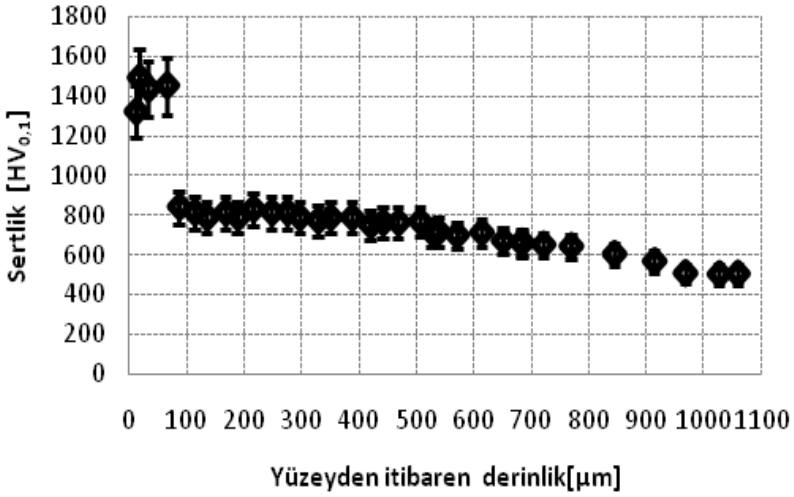
Üç nolu bölgeden alınan numunenin, mikro ve makro yapı fotoğrafları ve kesit alan sertlik profili Şekil 5.36 de verilmiştir. Özellikle bakalit içerisinde makro yapı resminde açıkça görüleceği üzere, numune yüzeyini son derece homojen saran borür ve karbür tabakası oluşturulmuştur. Oldukça kompakt bir yapıya sahip olan tek fazlı borür tabakasının kalınlığı yaklaşık 90 µm ve hemen akabinde gelen karbür tabakasının kalınlığı ise yaklaşık 850 µm olarak ölçülmüştür. Kesit alan sertlik profili incelendiğinde, borür tabakasının bulunduğu yüzey bölgesinin sertliğinin 1400±100 HV değerinde ve hemen altında bulunan karbür bölgesini sertliğini ise 700±100 HV değerinde olduğu göstermiştir. Sonuçta dört kademeli işlem (karbürleme, elektrokimyasal borlama, faz homojenleştirme ve su verme) neticesinde tarım parçasını yüzeyinde oldukça homojen ve ılımlı azalan sert modifiye edilmiş bölge oluşturulması sağlamıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.36 : Karbürlenmiş, elektrokimyasal borlanmış ve faz homojenleştirme yapılmış ve en son su verme ışıl işlemine tabi tutulmuş tarım pulluğundan alınan numunenin; (a) makro yapı resmi (b) mikro yapı fotoğrafı (c) sertlik profili.

Tarım parçasını sağlandığı ticari firma, borlama işlemi için kutu borlama yöntemini kullanmaktadır. Aynı tarım parçasına sekiz saat kutu borlama işlemi yaptıktan sonra 60 µm kalınlığında tek fazlı borür tabaka oluşturulmaktadır. Bu tez çalışmasında geliştirilen elektrokimyasal borlama ve faz homojenizasyonu tekniği ile sekiz kat daha kısa zamanda daha kalın (90 µm) borür tabakası büyümesine olanak sağlanmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal borlamanın akabinde direk olarak su verme işlemine geçilmesiyle, ilave ısıtma kademesinin elemine edilmesi olasıdır.

Çevresel olarak halojenür zehirli gaz (flor, klor) salınımı ve üretilen büyük kütlelerdeki katı toz atıklar çevresel olarak kutu borlamada büyük problem arz

etmektedirler. Bu tez çalışmasında geliştirilen yöntemde oldukça ucuz stabil oksit bileşikleri kullanıldığı için herhangi bir gaz salınımı ve katı atık üretimi söz konusu değildir, bilakis aynı banyo belirli aralıklara elektrolit bileşenleri ilave edilmek suretiyle oldukça uzun süre kullanılabilmesi ön görülmektedir.

5.2 Elektrokimyasal Koşullarda Titanyumun Borlanması

Tez çalışmasının bu bölümünde borürleri (TiB, Ti_3B_4, TiB_2) farklı kristal sistemine sahip geçiş grubu elementlerinden titanyum metalinin borlanması üzerine çalışılmıştır. Titanyumun seçimindeki en önemli etmen, bu metalin sahip olduğu düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemeti, düşük elastik modülü ve mükemmel korozyon, erozyon ve oksidasyon direncinden ötürü uçak-uzay ve savunma sanayileri başta olmak üzere biyomedikal ve kimya sektörü gibi pek çok alanda vazgeçilmez olmasıdır [72-74]. Bu özelliklerinin yanı sıra, titanyum ve alaşımlarının tribolojik karakteristikleri son derece zayıf olmasından dolayı yüksek sürtünme ve düşük aşınma direnci göstermektedirler. Titanyum ve alaşımlarının zayıf yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla nitrürleme, borlama ve mikro ark oksidasyonu gibi pek çok yüzey işlemi uygulanmaktadır [75-88]. Bu yüzey işlemleri içerinde borlama, titanyumun sertliğini en çok arttıran yöntem olması nedeniyle titanyumun tribolojik özelliklerini en etkin biçimde iyileştireceği ön görülerek, titanyum metalinin elektrokimyasal borlanması ulaşılabilen kaynaklar dikkate alındığında, dünyada da ilk defa sistematik olarak bu tez kapsamında çalışılmıştır.

Titanyum ve alaşımlarının farklı borlama yöntemleri kullanılarak borlanması konusunda maalesef fazla sayıda çalışma bulunmamaktadır. Aşağıda, ulaşılabilen tüm kaynaklarda mevcut çalışmalar genel hatları ile ele alınmıştır. Maddeler halinde verilen çalışmalardan da görüleceği gibi kutu borlama tekniği ile ticari saflıktaki titanyum ve Ti6Al4V alaşımının borlanması ve borür tabakasının tribolojisi sınırlı sayıda çalışmada araştırılmıştır.

→ Tikekar ve grubu, [87] titanyum metallinin kutu borlanmasında, seçilen borlama sıcaklığının (850 °C - 1050 °C) ve borlama süresinin (3- 4 saat) çift katmanlı (TiB_2 + TiB) titanyum borür tabakasının kalınlığına ve özellikle TiB kılcal yapılarının morfolojisine ve taban malzemeye penetrasyon derinliğine olan etkisini incelemişlerdir.

→ Tikekar [88], 2007 yıllında Utah Üniversitesi' nde tamamlamış olduğu doktora tezinde, titanyum ve Ti6Al4V alaşımının kutu borlama tekniği kullanılarak borlanmasını, TiB_2 + TiB çift katmanlı borür tabakasının oluşumunu ve TiB kılcal yapılarının morfolojisine bor difüzyon kinetiğinin sıcaklık ve zaman parametreleri baz alınarak etkilerini araştırmış ve irdelemiştir.

→ Li ve arkadaşları [89], Ti6Al4V alaşımının kutu borlanmasında toplam borür tabakasının (TiB_2 + TiB) oluşum kinetiğini 5 saat - 20 saat borlama süresi ve 1000 °C - 1050 °C borlama sıcaklık aralığı için incelemiştir.

→ Sanders ve grubu [86], kutu borlanma tekniği kullanarak çift katmanlı (TiB_2 + TiB) borür yapısının titanyum parçalar üzerinde oluşturulmasını, biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere yüzey matlığı ve pürüzlülüğü esas alarak β dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında gerçekleştirilen farklı stres giderme tavlaması ve değişik borlama parametreleri için irdelemişlerdir.

→ Aich ve Ravi Chandran [90], titanyum metalini 800 °C - 1000 °C ve 1-24 saatte gerçekleştirilen kutu borlama işlemi sonunda oluşan, kılcal TiB yapıların morfolojisini mekanik özelliklerini ve taban malzemeye peneterasyon derinliğini incelemişlerdir.

→ Brandstötter ve grubu [91], titanyum, molibden, tantal metallerinin kutu borlama tekniği ile borlanabildiğini göstermiş ve 1300 °C de 3 saat borlama işlemi sonunda, yaklaşık 8 μm kalınlıkta TiB_2 ve 20 μm kalınlıkta TiB içeren borür tabakasını titanyum üzerinde büyütmüşlerdir.

→ Atar ve arkadaşları [92], kutu borlama tekniği kullanarak, 10 μm kalınlıkta TiB_2 ve TiB fazlarından oluşan borür tabakasını Ti6Al4V alaşımın üzerinde oluşturmuşlar ve bu yapının tribolojik performansını test etmişlerdir. Borlanmış titanyumun kuru ve yağlı ortamda oldukça iyi aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı gösterdiğini tespit etmişlerdir.

→ Lee ve grubu [55], kutu borlanmış Ti6Al4V topların, alüminaya karşı olan aşınma, sürtünme ve mikro-mekanizmasını test etmişler ve borlanmış topların % 97 yoğun alümina topa göre % 40 oranında daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir.

→ Kaestner ve arkadaşları [84], plazma yardımlı borlama ile titanyum ve Ti6Al4V alaşımının borlanmasını Ar-BCI_3 atmosferinde 700 °C - 900 °C de

TiB_2 ve TiB çift katmanlı borür yapısının oluşumunu 2 saat ve 4 saat borlama süreleri için incelemişlerdir.

→ Tsipas ve grubu [93], yaklaşık 25 yıllık yüzey işlemlerinde kullanılma geçmişi olan akışkan yatak teknolojisini kullanarak sert borür kaplamaları çelik ve titanyum taban malzeme üzerinde 900 °C ve 1100 °C de 1-6 saat uygulamışlardır. Yaklaşık 10 μm TiB_2+TiB toplam borür yapısının Ti6Al4V üzerinde 1000 °C de 6 saatte ve Ti üzerinde 950 °C de 3 saatte büyütmüşlerdir.

Değişik borlama yöntemiyle yapılan titanyum ve Ti6Al4V alaşımının borlanması çalışmaları dışında, genel olarak geçiş grubu metal borürlerin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesine yönelik çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Yapılmış araştırmalar, elektrolit bileşenleri olarak ayrı ayrı metal ve bor kaynağı olan bileşikleri barındıran ve bu bileşiklerin redüklenerek katotta biriktirilip metal borür kaplamanın yüzeyde oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Bu konuda ilk çalışmayı L. Andrieux, 1929 yılında gerçekleştirmiştir [94]. Günümüze kadar elektrokimyasal sentez yöntemiyle florürü elektrolitlerden (ötektik Flinak karışımını (LiF-NaF-KF-K_2TiF_6-KBF_4)) çeşitli taban malzemeler üzerine TiB_2 biriktirilmesi/kaplanması ve oluşum mekanizmasının açıklanması (bknz **(2.6)-(2.9)**) konusunda sayısız çalışma ve derleme makaleler mevcuttur [95-104].

Titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanmasına, çevresel alternatif bir yöntem sunmak ve çeliklerin elektrokimyasal borlanması kısmında irdelendiği gibi hızlı borür tabakası oluşumuna olanak sağlayan elektrokimyasal borlama tekniğini titanyum metali için uygulanabilirliğini incelemek amaçlı, tezin bu kısmında titanyum metalinin elektrokimyasal borlama kinetiğinin titanyum borür fazlarının morfolojine ve oluşum mekanizmasına olan etkisi araştırılmıştır.

Elde edilecek sonuçlar gerek elektrokimyasal borlama yöntemine yeni uygulama alanları kazandırılması ve gerekse titanyum ve alaşımlarının potansiyel farklı bir yöntemle borlanmasına farklı bir bakış açısı getirmesi yönünden önem arz etmektedir.

5.2.1 Titanyumun elektrokimyasal koşullarda borlanmasına akım yoğunluğunun etkisi

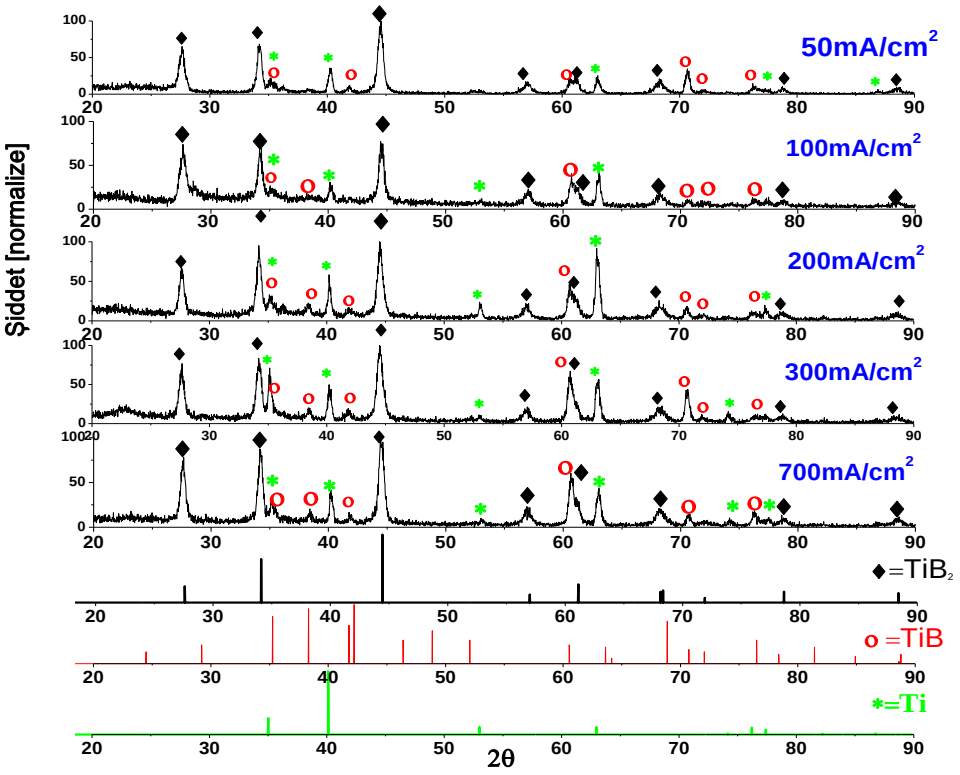
Elektrokimyasal sistemlerde uygulanan akım, en önemli etken değişken olduğu için öncelikli olarak sabit sıcaklıkta (1000 °C) ve sürede (30 dk) önceden ideal elektrolit bileşimi olarak kabul edilen (%90 $Na_2B_4O_7$ ve %10 Na_2CO_3) elektrolit bileşiminde, farklı akım yoğunluklarının (50 mA/cm^2 - 700 mA/cm^2) titanyum borür tabakasının büyüme hızına, kalınlığına, kimyasına ve morfolojine olan etkileri incelenmiştir.

Sabit parametreler seçilirken titanyum metalinin, 882,5 °C deki hegzagonal sıkı paket kristal kafesine sahip α-Ti fazından hacim merkezli küp β-Ti fazına geçişi göz önüne alınmıştır. Gerek uygulama açısından yüksek sıcaklık korozyonuna sebep vermemek ve gerekse kristal kafes değişiminden yararlanarak daha kolay ve düzenli olarak taban malzemeye bor difüzyonunu sağlamak adına, deneysel çalışmalar için sabit sıcaklık değeri olarak 1000 °C belirlenmiştir.

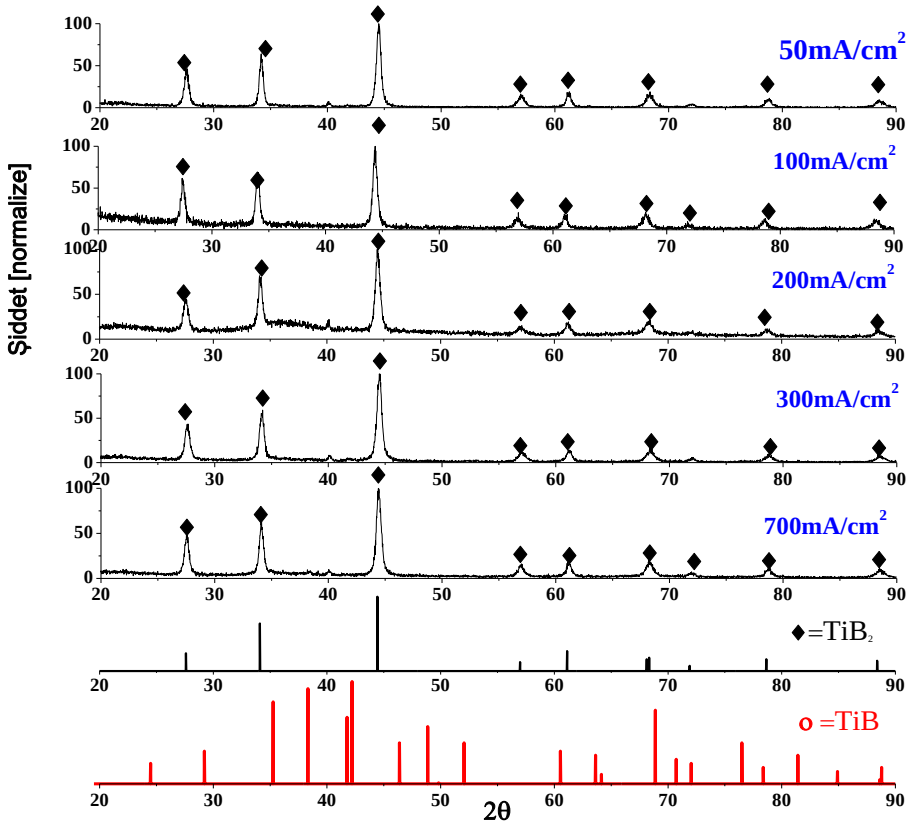
Elektroliz süresi 30 dk olarak seçilmesindeki kriter, daha önce çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında elde edilen deneyim çerçevesinde sürekli ve homojen borür tabakasının büyümesine olanak sağlanması için yeterli süre olarak ön görülmesidir.

Akım yoğunluğu deneylerinde elde edilen borlanmış Ti-numunelerin yüzeylerinde çekilen simetrik XRD analizleri (Şekil 5.37 -a), uygulanan her akım yoğunluğunda TiB_2 fazı baskın olmak üzere TiB fazını içeren titanyum borür tabakasının Ti-taban malzeme üzerinde büyütüldüğünü ortaya koymuştur.

Borür tabakasının üst kısmından daha hassas bilgi almak adına asimetrik XRD (θ = 2°) incelemesi (Şekil 5.37 -b), uygulanmış ve elektrokimyasal borlama sonunda titanyum borür tabakasının üst bölgesinde homojen sürekli titanyum diborür (TiB_2) fazının oluştunu belirlenmiştir.



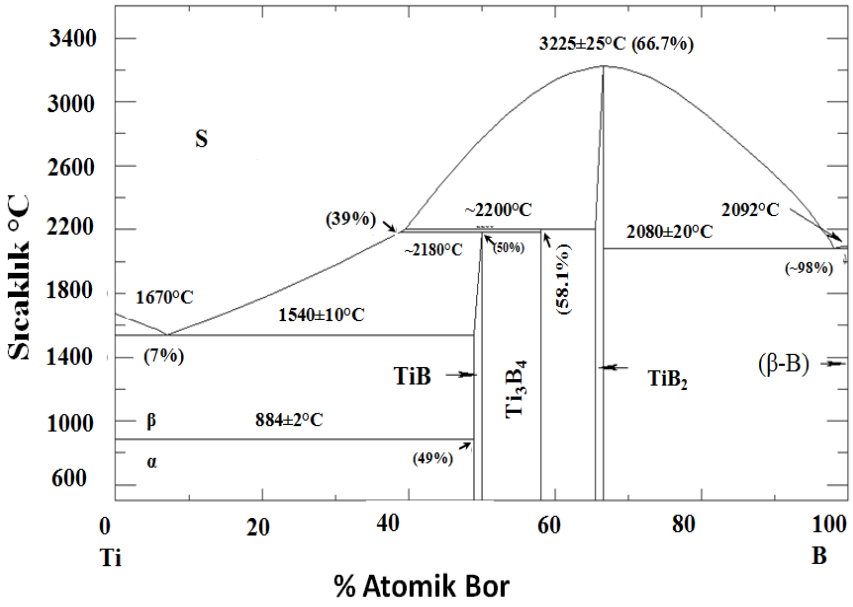
(a)



(b)

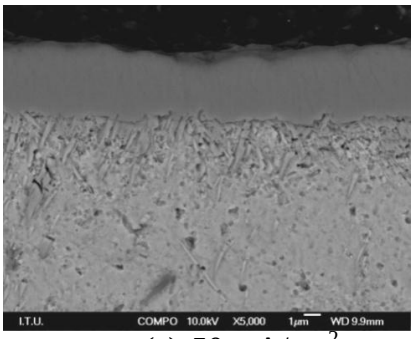
Şekil 5.37 : Faklı akım yoğunlarında elektrokimyasal olarak borlanan titanyumun yüzeyinin ince film XRD analizi; (a) simetrik, (b) asimetrik (θ = 2°) [1000 °C, 30 dakika].

Titanyum-Bor ikili denge diyagramı (Şekil 5.38), ve borlama işleminin doğası gereği bor atomlarının taban malzemeye difüzyonu esnasında yüzeyden Ti-taban malzemeye doğru bor içeriğine bağlı olarak $TiB_2 \rightarrow Ti_3B_4 \rightarrow TiB$ fazlarının titanyum borür yapısı içerisinde oluşması beklenirken, sadece TiB_2 ve TiB fazlarının borür tabakasının bileşimde olduğu tespit edilmiştir. Ti_3B_4 fazının borür yapısı içerisinde oluşumunun belirlenememesinin olası nedeni, bu fazın borlama işlemi sürecinde geçici olarak oluşmasına bağlı olarak nihai borür tabasının faz bileşiminde bulunmamasıdır. Diğer araştırmacılarda, Ti-metali ve alaşımlarının borlanması üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarda Ti_3B_4 fazına titanyum borür yapısı içerisinde rastlanmamıştır [84-92,104,105].

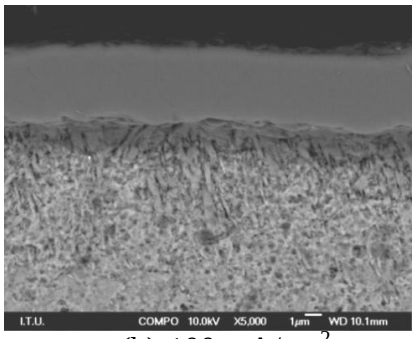


Şekil 5.38 : Ti-B ikili faz denge diyagramı [52].

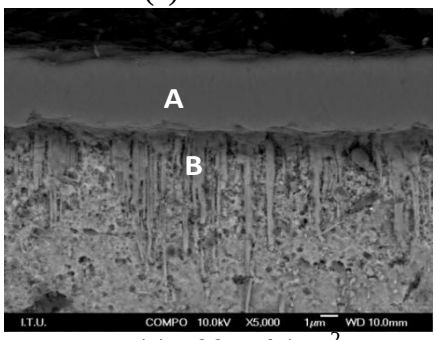
Farklı akım yoğunlarında elektrokimyasal olarak borlanan titanyum numunelerin kesit alan SEM görüntüleri (Şekil 5.39), uygulanan her akım yoğunluğunda (50 mA/cm^2 - 700 mA/cm^2) homojen ve sürekli titanyum borür katmanın, özellikle en dış TiB_2 fazı için, titanyum taban malzeme yüzeyinde büyütüldüğünü ortaya koymuştur. 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen borür tabakasının kesit alanında A ve B noktalarından alınan EDS analizleri, A ve B bölgesinin sırasıyla ((ağ.) %33,60 B - %66,4 Ti ve %14,35 B - %85,65 Ti) TiB_2 ve TiB intermetallik kompozisyonlarının faz karışım aralıklarında olduğunu belirtmiştir.



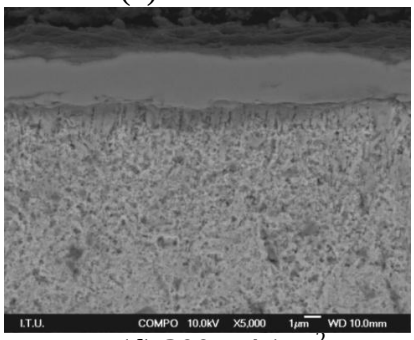
(a) 50 mA/cm^2



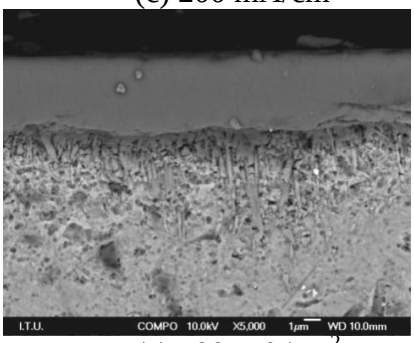
(b) 100 mA/cm^2



(c) 200 mA/cm^2



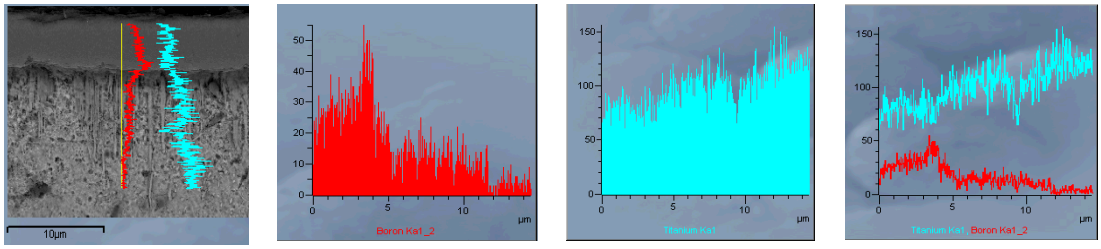
(d) 300 mA/cm^2



(e) 700 mA/cm^2

Şekil 5.39 : Farklı akım yoğunluklarında borlanan titanyum metallinin kesit alan SEM fotoğrafları 5000X [1000 °C, 30 dakika].

200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda büyütülen borür tabakasına yapılan SEM çizgisel elementel analiz sonuçları (Şekil 5.40) ile borür tabakasının kendi içerisinde oldukça homojen bir elementel dağılım gösterdiği görülmüştür.

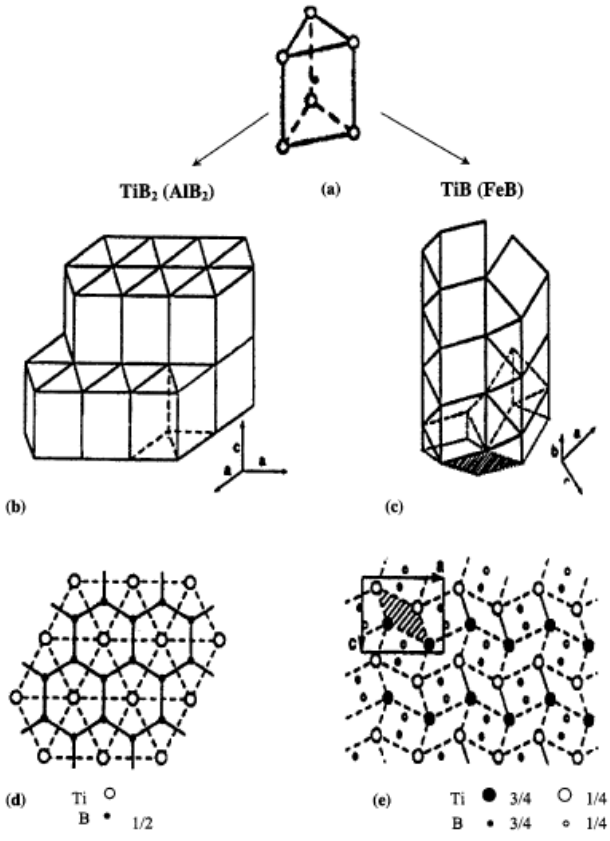


(a) (b) (c) (d)

Şekil 5.40 : 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda borlanan titanyumun kesit alanda yapılan çizgisel elementel analizi: (a) borür tabakası üzerinde titanyum-bor genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) titanyum-bor toplu dağılımı [1000 °C - 30 dakika].

SEM görüntülerinden de açıkça görüleceği gibi (Şekil 5.39), iki katmanlı titanyum borür tabakası (TiB_2 + TiB) oluşumu, çeliklerde gözlenen iki katmanlı borür tabakasında (FeB + Fe_2B) rastlanan, fazlar arası mikro/makro çatlaklı yapıdan farklıdır. Zira TiB_2 fazının termal genleşmesi katsayısı ($8,1x10^{-6}$ /^{0}C) ve TiB fazının termal genleşmesi katsayısına ($8,5x10^{-6}$ /^{0}C) oldukça yakındırlar. Termal genleşmesi katsayılarının yakınlığına bağlı olarak borlama işlemi sonrası soğuma esnasında fazlar arasında herhangi bir stres oluşumu ve çatlak oluşumu tetiklenmemektedir. İki fazlı titanyum borür tabakası (TiB_2 + TiB) oluşumunun uygulama yerinde negatif bir etki sunmayacağı açıktır.

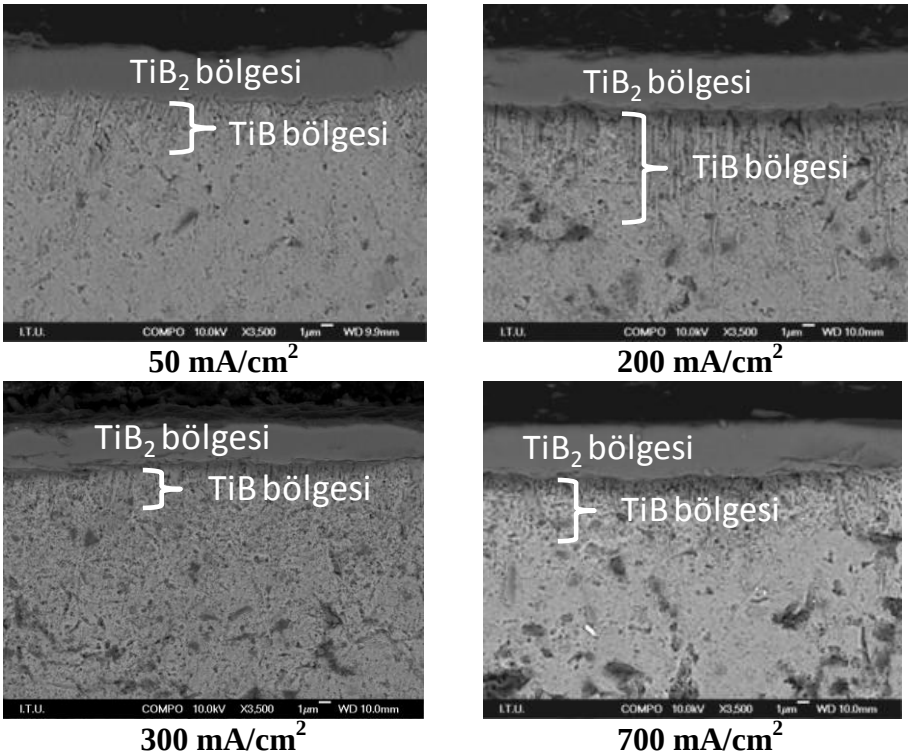
Titanyumun stabil borür bileşiklerinin kristal yapısı, genel olarak Şekil 5.41 -a verildiği gibi üçgensi prizma yapılarında oluşmaktadır. TiB yapısında altı Ti-atomumun oluşturduğu üçgensel prizmanın ortasında B atomu bulunmaktadır ve aynı FeB yapısında olduğu gibi [010] yönünde B atomlarının zigzag bağları bulunmaktadır. TiB_2 kristal kafesi de aynı AlB_2 yapısında olduğu gibi komşu prizmaların bütün yüzlerinin paylaştığı sıkı paket dikey istifli üçgensel prizmalardan meydana gelmektedir.



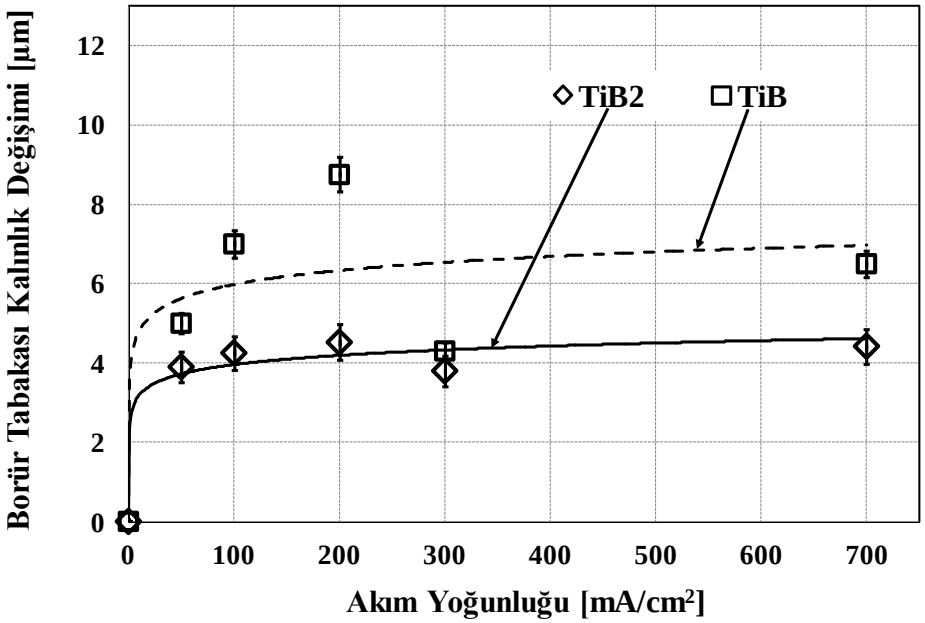
Şekil 5.41 : TiB ve TiB_2 nin kristal yapıları [89,105,106].

SEM görüntülerinde gözlenen TiB fazının yönlenmiş iğnesel-kılcal büyümesini, Fan ve grubu [106] yapmış oldukları çalışmada B atomlarının [010] yönünde difüzyonuna bağlı olarak tanımlamışlardır. (Aynı çeliklerin dişli yapısının nedeninin [001] yönlenmesinde olduğu gibi). Fan ve grubuna göre, titanyumun borlanmasında [010] yönünde diğer yönlere nazaran ([100], [101] ve [001]) 10 kat daha hızlı bor difüzyonun gerçekleşmesi sonucunda iğnesel (whisker) yapısının oluşumuna neden olmaktadır. Yine aynı çalışmada [106], TiB ve TiB_2 fazlarının oluşumunu, bor atomunun TiB ve TiB_2 fazları içerisinde boşluk difüzyonu mekanizmasına dayandırarak büyüdüğünü ileri sürülmektedir. Araştırmacılar, TiB içerisinde bor daha az aktivasyon enerjisi ile bir boyutlu olarak $[010]_{TiB}$ yönünde, TiB_2 fazında ise $<1\bar{1}00>_{TiB2}$ yönünde iki boyutlu ağlar halinde büyüdüğünü belirlemişlerdir.

Artan akım yoğunluğunda ($\leq$ 200 mA/cm^2), TiB_2 tabakasının kalınlığında ve TiB kılcal yapıları titanyum taban malzemesine penetrasyonunda artma olduğu, ancak 200 mA/cm^2 üzerindeki akım yoğunlarında TiB iğnesel yapılarının boyunun artmadığı aksine nispeten azaldığı ve TiB_2 tabakasının kalınlığının ise neredeyse aynı kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.42 ve Şekil 5.43).



Şekil 5.42 : Farklı akım yoğunluklarında borlanan titanyum üzerinde oluşan titanyum borür tabakalarının kesit alan SEM fotoğrafları 3500X [1000 °C, 30 dakika].



Şekil 5.43 : Titanyum borür fazlarının (TiB_2 ve TiB) uygulanan akım yoğunluklarına bağlı kalınlık değişimleri [1000 °C, 30 dakika].

Borür fazlarının kalınlıklarında gözlenen bu değişimin olası nedeni olarak, Faraday kanuna göre artan akım yoğunluğunun, elementel bor redüksiyon hızının artmasına neden olması ve buna bağlı olarak yüksek akım yoğunluklarında ($\geq$ 200 mA/cm^2), daha kısa sürede TiB_2 tabakasının oluşmasını sağlamasıdır. TiB ve TiB_2 fazlarını oluşumu için olası oluşum denklemleri **(5.1) - (5.3)** ve Şekil 5.44 de de ilgili reaksiyonların Gibbs serbest enerji değişimleri verilmiştir.

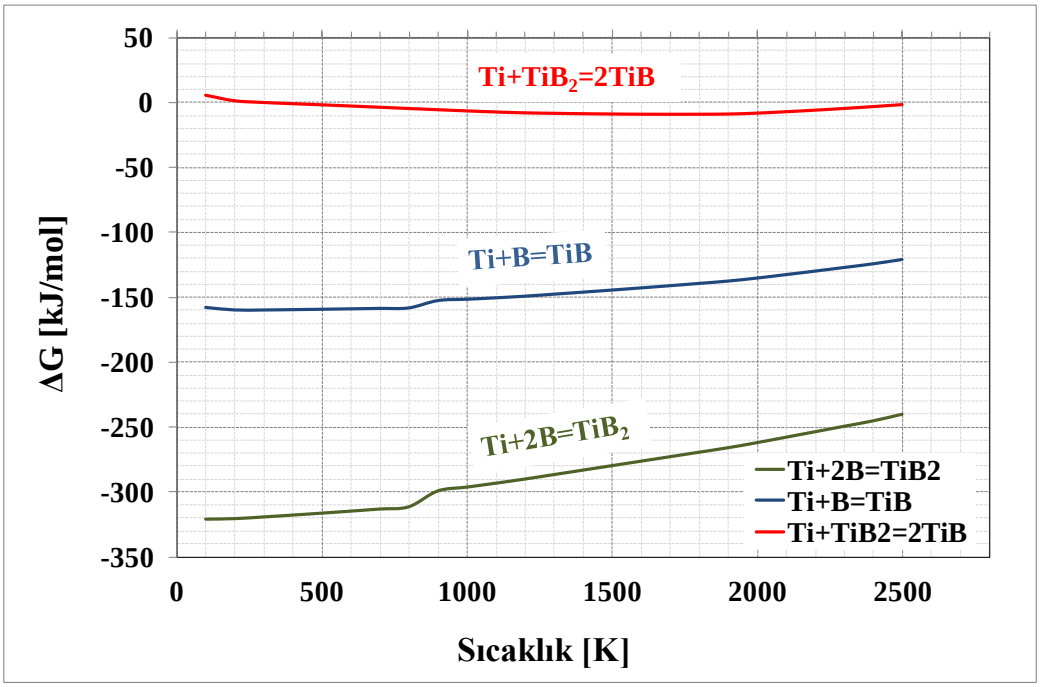
$Ti + B \Rightarrow TiB$ **(5.1)**

$Ti + 2B \Rightarrow TiB_2$ **(5.2)**

$Ti + TiB_2 \Rightarrow 2TiB$ **(5.3)**

Gibbs serbest enerji değişimi en negatif olan TiB_2 fazı (1200K de $\approx$ 290 kJ/mol) en kararlı titanyum borür yapısıdır. TiB fazının büyümesi için olası reaksiyonlar göz önüne alındığında **(5.1) - (5.3)**, **(5.1)** de verilen reaksiyonun sıcaklığa bağlı daha negatif serbest enerji değişimi sergilemesi termodinamik olarak daha olası bir reaksiyon olduğunu ortaya koymasına karşın, denklem **(5.3)** de verilen reaksiyon uyarınca TiB_2 fazının ve Ti-metalinin bulunduğu durumda TiB fazının oluşumunun olması yadsınamaz. TiB fazını oluşturan ana reaksiyon, Ti-matriks atomlarının difüze olan bor atomları ile direkt etkileşimidir. Sonuçta TiB_2 ve TiB fazları, Ti-

taban malzemeye difüze olan borun direkt olarak Ti atomları ile reaksiyonu sonucu difüze olan bor miktarına bağlı olarak oluşması kaçınılmazdır.



Şekil 5.44 : Titanyum borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi [HSC Chemistry Ver. 4.1. programı].

Yüksek akım yoğunluğu uygulamaları (≥ 200 mA/cm^2), Ti-numune yüzeyinin bor atomları ile daha kısa sürede doygunluğa oluşmasını sağlamakta ve TiB_2 tabakasının kalınlığı seçilen borlama süresi ve sıcaklığı için sınır değerine daha kısa proses süresinde ulaştırmaktadır. Bu kritik (sınır) akım yoğunluğu (200 mA/cm^2) değerinin üzerinde, borür tabakasının oluşumu artan akım yoğunluğundan bağımsız hale gelmektedir. Denklem **(5.3)** de verilen reaksiyon gereğince, TiB_2 fazının Ti-taban malzeme ile etkileşmesi sonucu TiB kılcallarının oluşması termodinamik olarak bor atomlarının Ti atomları ile direk olarak reaksiyonu ile TiB kılcallarının büyümesinden daha az tercihli olması nedeniyle hali hazırda büyüyen TiB_2 tabakası TiB kılcallarının büyümesini engellemektedir. İlerleyen borlama süresinde TiB_2 yüzeyinde oluşan bor atomları sıkı paket dikey istifli üçgensel prizmalardan meydana gelen TiB_2 fazını geçerek Ti matrikse ulaşması oldukça zor gerçekleşmesi sonucu, TiB kılcallarının boyunda yüksek akım yoğunluğunda kısalma gözlenmiştir.

Ti-metalinin elektrokimyasal borlanmasına akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği aşamada elde edilen veriler ışığında, gerek en kalın homojen sürekli TiB_2 tabakasının oluşumunun sağlandığı ve gerekse en derin TiB kılcal yapılarının elde edildiği akım

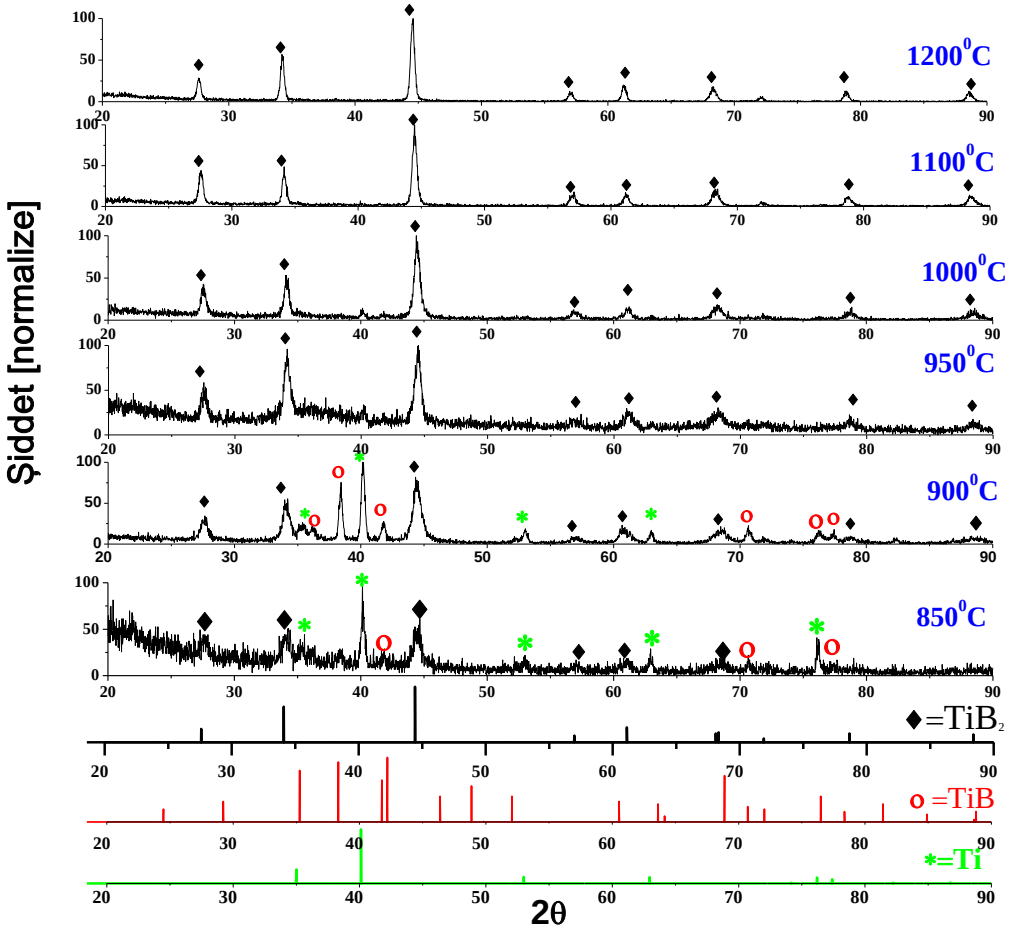
yoğunluğu değeri 200 mA/cm^2 olması nedeniyle, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri ideal olarak kabul edilmiştir. Bu akım yoğunluğu değeri, titanyumun elektrokimyasal borlanmasında uygulanan işlem sıcaklığını ve süresinin borür tabakasının kalınlığına, kimyasına ve morfolojisine olan etkisinin incelenmesinde sabit değer olarak kullanılacaktır.

5.2.2 Titanyumun elektrokimyasal borlanmasında işlem sıcaklığın ve sürenin etkisi

Titanyumun elektrokimyasal borlanmasında, titanyum borür tabakasının kalınlığına, kimyasına ve morfolojine borlama süresinin ve sıcaklığının etkisinin incelendiği bu seri deneylerde ideal olarak seçilen sabit akım yoğunluğu (200 mA/cm^2) ve elektrolit bileşiminde (% 90 Boraks + % 10 Na_2CO_3) çalışılmıştır.

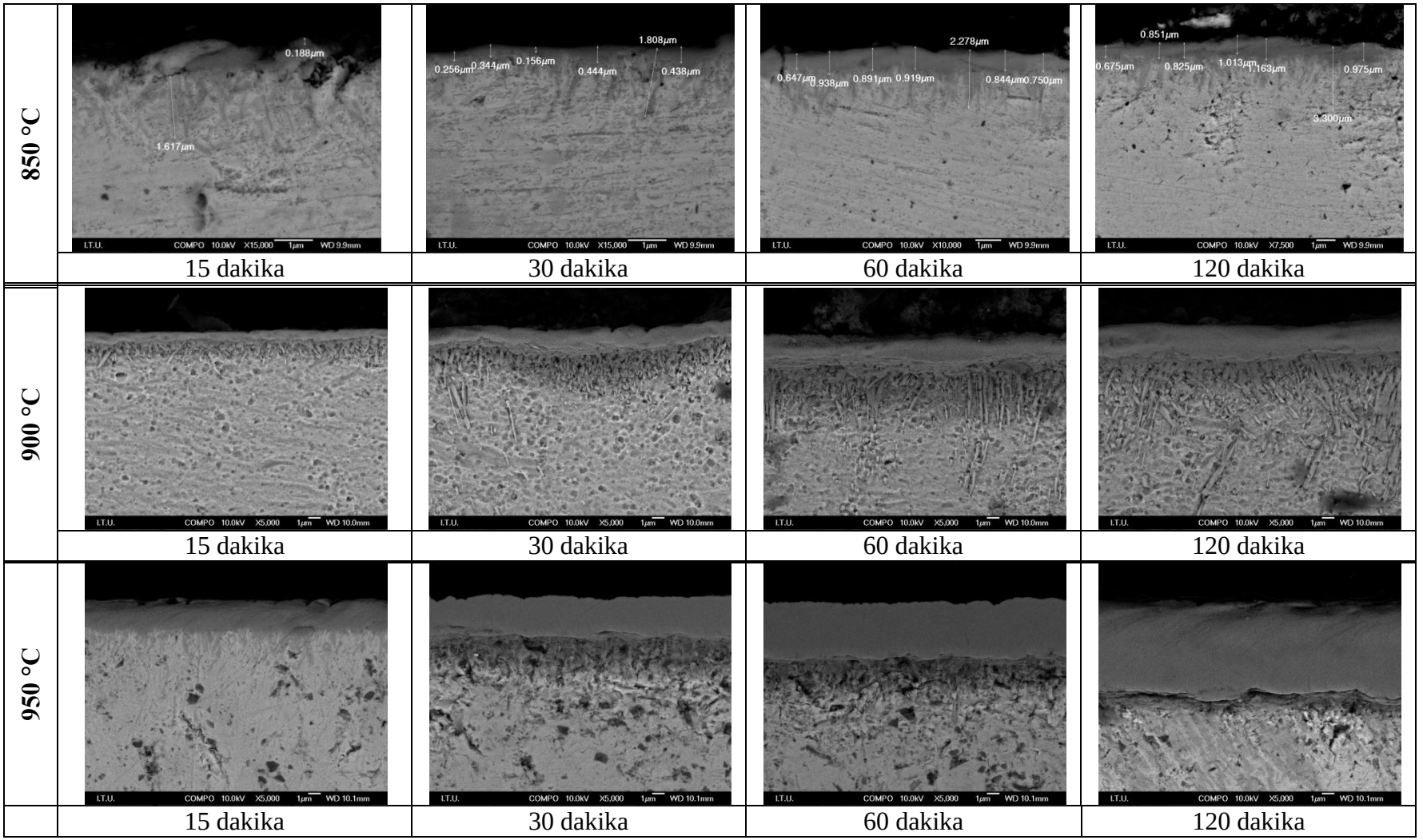
Farklı elektroliz sıcaklıklarda (850 °C - 1200 °C) 15 dakika süre ile borlanan titanyum yüzeyinden asimetrik X-ışınları ($\theta = 2°$) taraması (Şekil 5.45) çalışmaları, oluşturulan borür tabakasının genel olarak iki fazlı (TiB_2 ve TiB) borür tabakası içerdiğini ortaya koymuştur. Düşük sıcaklıklarda (850 °C - 900 °C) düşük bor difüzyon hızına bağlı olarak daha ince TiB_2 tabakası oluştuğundan, TiB kılcal yapısından da difraksiyon alınmıştır. Ancak 950°C ve üzeri sıcaklıklarda, β dönüşüm sıcaklığında (SPH α-Ti fazından HMK β-Ti fazına geçişi sıcaklığı; 882,5 °C) yeteri kadar yüksek sıcaklık olduğunda bor difüzyonu daha kolay gerçekleşmiş ve TiB_2 fazı daha kalın ve homojen olarak Ti-taban malzeme üzerinde büyümüştür. Bu nedenle TiB kılcallarından 2 derece ile ince film difraksiyon alınamamıştır.

Farklı elektroliz sıcaklığı ve süresinde borlanan, Ti-numunelerin kesit alan mikro yapıları incelendiğinde, sadece 850 °C de gerçekleştirilen 15 dakikalık borlama işleminde homojen olmayan süreksiz TiB_2 yapısının oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5.46). Genel olarak, 850 °C ile 1100 °C sıcaklığa kadar TiB_2 tabakasının kalınlığı artan sıcaklığa ve süreye bağlı olarak artığı ve daha eş dağılımlı bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Ancak, 1200 °C farklı sürelerde elektrokimyasal borlanan Ti-numunelerde büyüyen TiB_2 tabakasının kalınlıklarının 1100 °C de elde edilen kalınlıklardan daha az olduğu tespit edilmiştir.

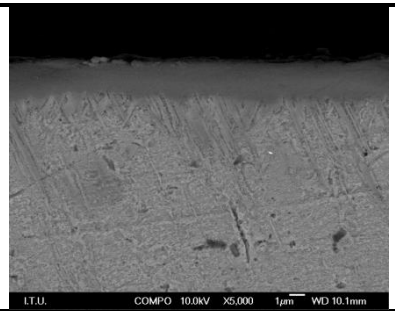
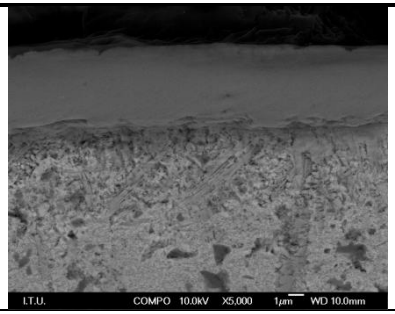
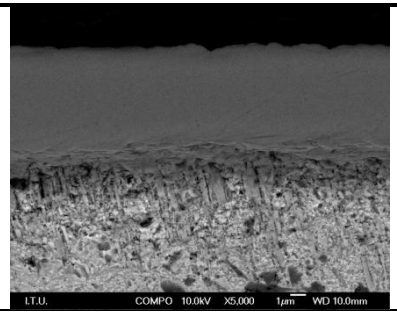
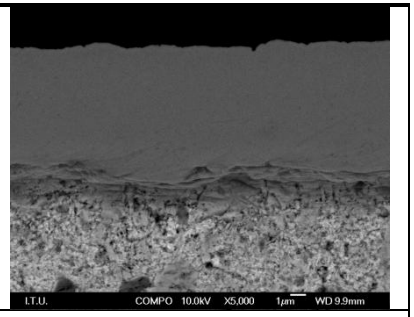
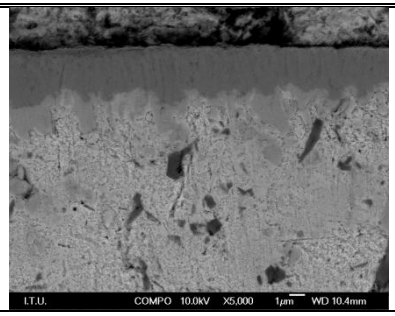
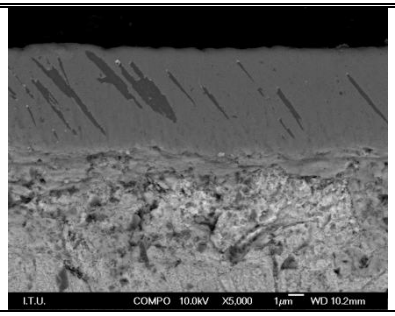
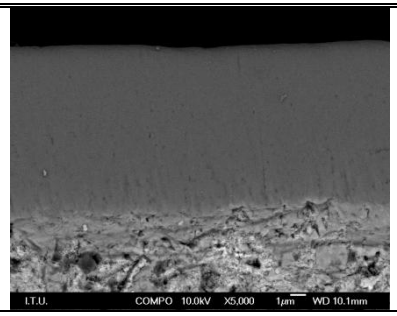
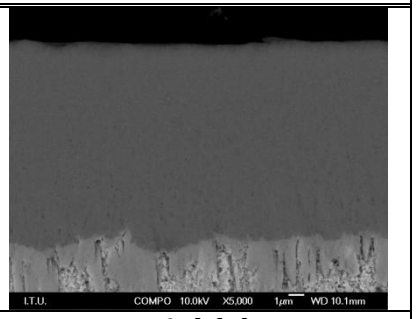
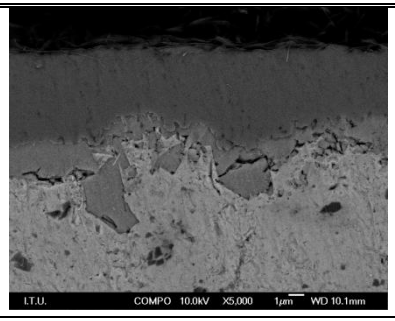
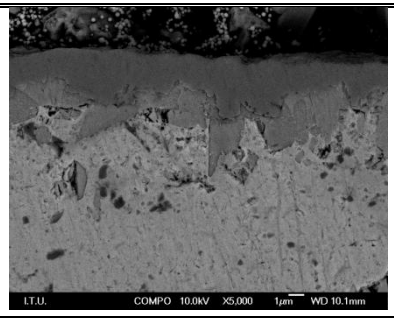
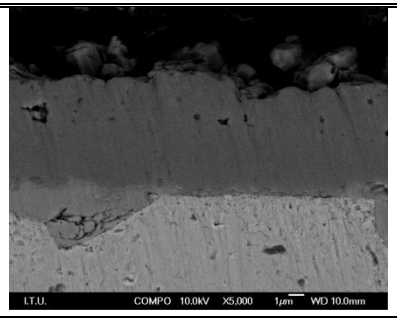


Şekil 5. 45 : Farklı elektroliz sıcaklıklarda 15 dakika borlanan titanyum numunelerin yüzeylerinin asimtrik X-ışınları difraktogramları (θ = 2°).

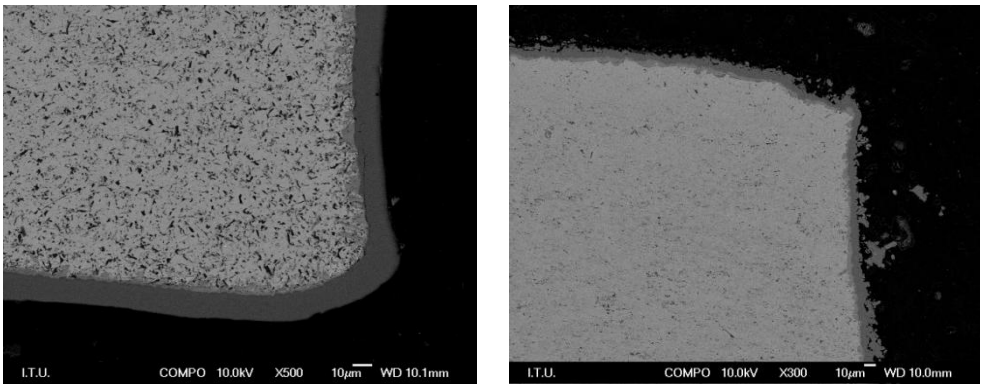
Ayrıca Şekil 5.46 de verilen kesit alan mikro yapılarında özellikle 1100 °C oluşturulan TiB_2 tabakasının dış yüzeyi düz ve homojen olmasına karşın; 1200 °C elde edilen TiB_2 tabakasının dış yüzeyinin daha yıpranmış ve saçılmış olduğu gözlenmektedir (bkz. Şekil 5.46; 1200 °C 30 dk ve 60 dk). Bu farklılık Şekil 5.47 da verilen titanyum borür tabakasının genel durumunu gösteren köşe kesit alan mikro yapı resimlerinde daha da belirgindir. Yüksek sıcaklıklarda karşılaşılan bu beklenmedik borür tabakasındaki azalışın olası sebebi olarak, yüksek sıcaklıkta boraks esaslı elektrolitin oldukça agresifleşmesi ve buna bağlı olarak yüzeyde oluşan TiB_2 tabakasını çözdüğü düşünülmektedir.



Şekil 5.46 : Farklı elektroliz sıcaklığı ve sürelerinde borlanan titanyum numunelerin yüzeylerinde elde edilen borür tabakalarının kesit alan mikro yapılar [200 mA/cm^2, %90$Na_2B_4O_7$ + %10Na_2CO_3].

1000 °C				
	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika
1100 °C				
	15 dakika	30 dakika	60 dakika	120 dakika
1200 °C				
	15 dakika	30 dakika	60 dakika	d6

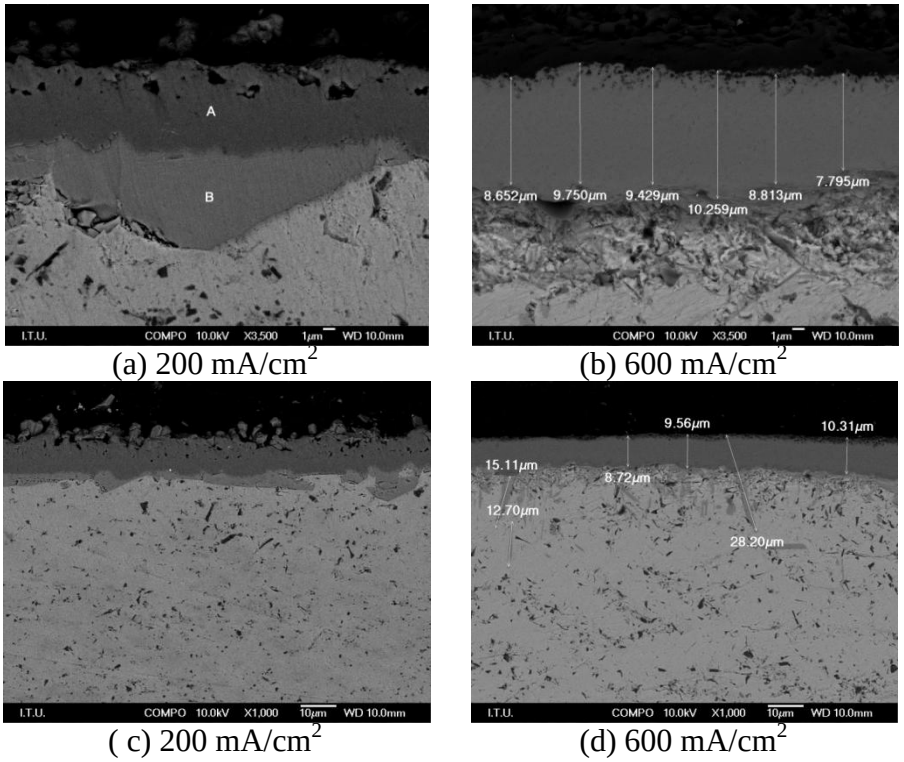
Şekil 5.46 : Farklı elektroliz sıcaklığı ve sürelerinde borlanan titanyum numunelerin yüzeylerinde elde edilen borür tabakalarının kesit alan mikro yapılar [200 mA/cm^2, %90$Na_2B_4O_7$ + %10Na_2CO_3] (devam).



1100 °C **1200 °C**

Şekil 5. 47 : 1100 °C ve 1200 °C de bir saat elektrokimyasal borlama sonunda Ti-numunelerin köşe bölgelerininde elde edilen borür tabakaları.

Yüksek sıcaklıkta (1200 °C) oluşan TiB_2 tabakasının boraks tarafından çözünüp çözünmediğini anlamak için uygulanan akımın, yaklaşık 3 katını uygulayarak daha kalın TiB_2 tabakası oluşturulmaya çalışılmış ve bir saat süreyle 1200 °C de borlama işlemi yapılmıştır. Elde edilen mikro yapı fotoğrafları aynı sıcaklıkta (1200 °C) 200 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki kesit alan mikro yapı fotoğraflarıyla beraber Şekil 5.48 de karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.



(a) 200 mA/cm^2 (b) 600 mA/cm^2

(c) 200 mA/cm^2 (d) 600 mA/cm^2

Şekil 5.48 : 1200 °C de 200 mA/cm^2 ve 600 mA/cm^2 akım yoğunluklarında bir saat elektrokimyasal borlanan titanyum yüzeyinde oluşan borür tabakasının kesit alan mikro yapıları.

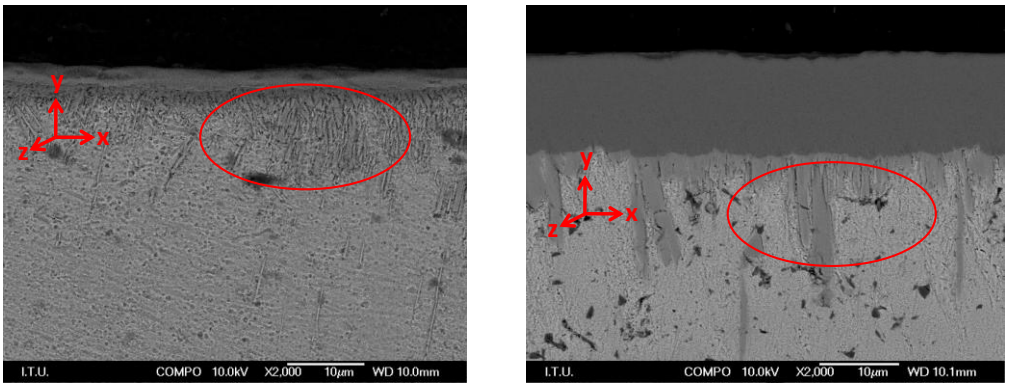
Açıkça görüldüğü gibi (Şekil 5.48), Faraday kanuna göre titanyum borür tabakası kalınlığı üç kat artmamış ancak yaklaşık % 36 artmıştır (≈7 μm kalınlıktan ≈9,5 μm kalınlığa). Bu da 1100 °C elde edilen TiB_2 kalınlığında (10,5 μm) daha az veya neredeyse eşdeğeridir.

Kısaca, yüksek sıcaklıkta elektrolitin agresifliğini yüksek akım yoğunluyla fazla bor redüksiyonuna bağlı TiB_X ($x \geq 2$) katmanını kalınlaştırarak nispeten kompanse etmek mümkün olmasına karşın, tamamen ortadan kaldırılamayan bir etki olduğu görülmektedir.

Şekil 5.46 de toplu olarak verilen kesit alan mikro yapı fotoğraflarında gözlenen önemli bir diğer morfolojik değişim, TiB kılcal/iğnesel yapılarında iki farklı biçimde gözlenmiştir.

→ İlk göze çarpan değişim, artan sıcaklıkla beraber TiB kılcallarının kalınlıklarının zx düzlemi boyunca yanal büyümesinin xy boyunca dikey büyümesinden daha fazla olmasıdır (Şekil 5.49). Bu durum daha belirgin bir biçimde, Şekil 5.48- (a) verilen B bölgesinde TiB kılcallarının TiB adası oluşumu olarak ortadadır (yapılan EDS analizi bu bölgenin TiB faz kompozisyonunda olduğunu göstermektedir). Sıcaklığın artmasıyla, titanyum taban malzemesinde TiB fazının morfolojinin değişimine ve dikey dendritik (-y) büyümeden yanal büyümeye (x) neredeyse tabakalaşmaya başlama olarak görünmektedir.

→ TiB kılcallarında gözlenen diğer önemli morfolojik beklenemeyen değişme ise, β faz dönüşüm sıcaklığına (882,5 °C) yakın olan 900 °C de TiB kılcallarının daha derine nüfuz etmesidir (Şekil 5.46; 900 °C – 60 dk ve Şekil 5.49 (a)). 950 °C ve üzerinde TiB kılcal yapıları daha ziyade yanal (x-yönünde) genişlemekte (Şekil 5.46; 950 °C, 60 dk ve 120 dk) ve titanyum taban malzeme içerisinde daha az penetre olmaktadır. Bu değişimlere bağlı olarak yapısal olarak nano kılcallardan dendiritik dallara dönüşüm gerçekleşmektedir (Şekil 5.49).



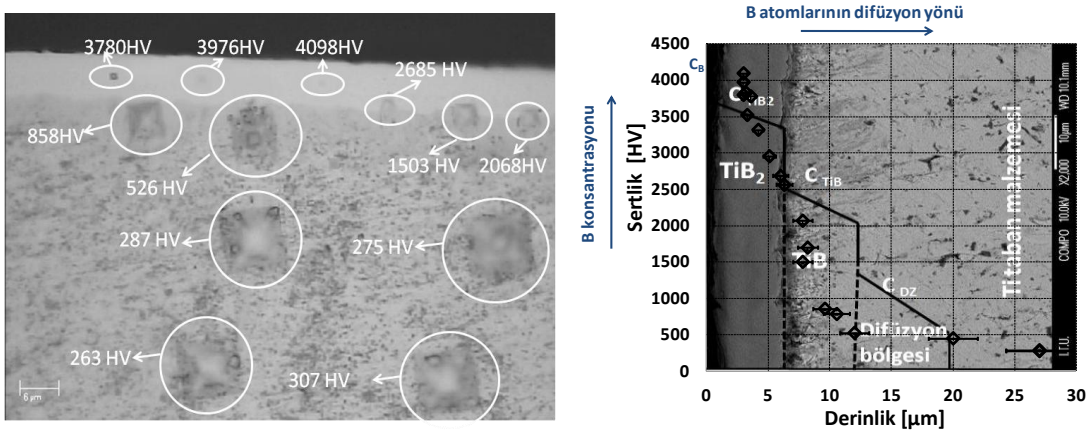
(a) 900°C (b) 1100°C

Şekil 5.49 : (a) 900 °C ve (b)1100 °C sıcaklıklarda iki saat borlama sonunda elde edilen titanyum borür tabakaları.

TiB iğnesel yapılarında gözlenen β faz dönüşüm sıcaklığına (882,5 °C) yakın olan 900 °C de TiB kılcallarının daha derine nüfuz etmesi ve yüksek sıcaklıklarda (≥ 950 °C) daha kısa dendritik kolları oluşumunu oldukça beklenmedik bir gelişmedir. Zira C, N β-Ti fazındaki Ti numunenin arayerlerine difüzyon hızı α-Ti fazına oranla yaklaşık üç kat daha hızlıdır. Tikekar [87,88], Sanders [86] ve Aich [90] çalışmalarında bu durumun nedenini tam açıklayamamışlardır. Ancak Tikekar [87,88] olası neden olarak, faz dönüşüm sıcaklığına yakın sıcaklıklarda atomik akının artığını ve bunun da malzeme yüzeyinin bor atomları tarafından daha çok doygunlaştırıldığına ve dolayısıyla TiB kılcallarının oluşumunu tetiklediğini ileri sürmektedir. Ayrıca, araştırmacılar, TiB içerisindeki borun anizotropik difüzyonun da önemli bir etmen olduğunu düşünmektedirler. Bu durum için, titanyumun SPH kristal sisteminden HMK kristal sistemine geçişi sıcaklığının ve zamanın bir fonksiyonu olmasından ötürü, yüksek sıcaklıkta yüzeydeki titanyum daha kolay HMK yapıya geçmesi ve bor difüzyonun daha kolay x yönünde yanal olarak gerçekleşmesine bağlı olmasının da mümkün olduğunu ileri sürmektedirler. Zira bu tez çalışmada yüksek frekanslı fırın kullanımına bağlı olarak, titanyum numunenin yüzeyinin iç bölgelere oranla daha sıcak olması ve daha önce net olarak tespit edilemeyen oldukça kalın dendirttik yapıların hatta TiB adalarının gözlenmesine sebep olmuştur.

Elektrokimyasal borlama yöntemi ile büyütülen iki katmanlı (TiB_2 + TiB) borür yapısının mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amaçlı, 950 °C de 2 saat de elde edilen borür tabakasına kesit alan sertlik testi yapılmış ve derinlik-sertlik profili çıkarılmıştır (Şekil 5.50). Elde edilen sonuçlara göre, genel olarak borür tabakasının

sertliği içerdiği bor konsantrasyonun bağlı olarak artış göstermektedir. Üst tabaka TiB_2 gölgesinin sertlik değeri 3900±150 HV olarak, alt TiB kılcallarının yoğun olduğu borür bölgesinin sertlik değeri 1500±500 HV olarak bulunmuştur. Ayrıca, aynı çeliklerde görüldüğü gibi kısmen TiB kılcallarının ulaştığı, taban malzemesi titanyumun sertliğinden yüksek (250±50 HV), stokiyometrik olmayan bor içeriğine sahip bir difüzyon bölgesi mevcuttur.



Şekil 5.50 : 950 °C - 2 saat elektrokimyasal borlama sonunda titanyum numune yüzeyinde oluşan titanyum borür tabakasının kesit alan sertlik profili [25g].

Literatürde farklı yöntemler kullanılarak üretilen titanyum borür tabakaları (TiB_2+TiB) için oldukça değişik sertlik değerleri rapor edilmiştir (Çizelge 5.6). Genel olarak bu tez çalışmasında, TiB_2 ve TiB kılcal bölgeleri için bulunan sertlik değerleri, Tikekar [87], ve Lee'nin [55] yapmış oldukları kutu borlama ile üretilen titanyum borür tabakları için ölçülen sertlik değerlerine nispeten daha yakın ve benzer eğilim göstermelerine rağmen yinede yüksek değerler sergilemektedirler. Elektrokimyasal borlama yöntemiyle borlanan Ti-numunelerin borlama işlemi sonunda yüzey sertlikleri 13 - 15 kat artırılabilmiştir. Bu da potansiyel olarak titanyumun sahip olduğu kötü tribolojik özelliklerin borlama uygulaması ile başta aşınma direnci olmak üzere farklı özelliklerinin de iyileştirilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.6 : Literatürde rapor edilen TiB_2 – TiB tabakası için sertlik değerleri.

Borlama Tekniği	Taban Malzeme	Sertlik [HV]	Kaynak
Kutu borlama	Ti6Al4V	3200-3000 HV TiB_2 tabakası	[86]
Kutu borlama	Ti6Al4V	3300 HV- 2500 HV-TiB_2 tabakası 2300 HV-1800 HV-TiB kılcalları	[55]
Kutu borlama	Ti6Al4V	2200 HV-TiB_2 tabakası 500 HV-TiB kılcalları	[89]
Kutu borlama	Ti6Al4V	2570-TiB_2 tabakası 635 HV-TiB kılcalları	[92]
Kutu borlama	Titanyum	>3000 HV-TiB_2 tabakası >2000 HV -TiB kılcalları	[87]
Kutu borlama	Ti6Al4V	3200-2700 HV-TiB_2 tabakası 1900-1500 HV -TiB kılcalları	[88]
Plazma borlama	Titanyum	2800 HV-TiB_2 tabakası	[83]
FBB	Kalın TiB_2 kaplama	5200 HV	[107]

5.2.3 Titanyumun elektrokimyasal yöntemle borlanmasına kinetik yaklaşım

Titanyum metallinin elektrokimyasal borlanma yöntemi kullanılarak borlanmasının kinetiksel karakteristiğini incelemek amacıyla ideal olarak kabul edilen sabit akım yoğunluğunda (200 mA/cm^2) ve elektrolit bileşiminde (%90 Boraks ve %10 Na_2CO_3), 1173 K - 1373 K (850 °C - 1200 °C) sıcaklık aralığında ve 15-120 dakika elektroliz sürelerinde borlama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Kinetik çalışma koşullarında Ti-matriks yüzeyinde büyüyen TiB_2 tabakasının kalınlığının uygulanan proses süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 5.51 de verilmiştir.

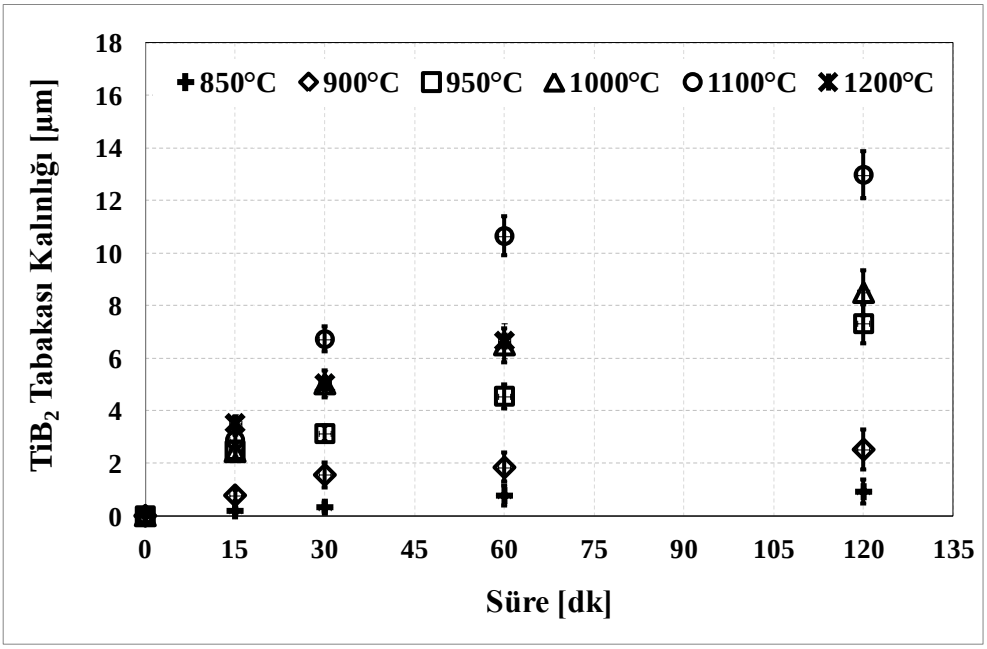
Titanyum borür tabakasının Ti-matriks üzerinde büyümesinin kinetiksel incelemesine, TiB fazının dahil edilmemesinin ve sadece TiB_2 tabakasının kalınlık değişimi üzerinden kinetik hesaplamaların yapılmasının temel nedenleri;

→ Kesit alan mikro yapı resimlerinin (Şekil 5.46 ve Şekil 5.49) ortaya koyduğu gibi, β faz dönüşümü sıcaklığına (882,5 °C) yakın olan 900 °C de TiB kılcallarının daha derine nüfuz etmesine bağlı sadece 900 °C de diğer sıcaklıklarda (≥ 950 °C) daha uzun TiB iğnesel yapılarının elde edilmesi

→ Yüksek sıcaklıkla (≥ 950 °C) beraber, TiB büyüme morfolojinin değiştirilmesine bağlı olarak Ti-taban malzemeye difüzyon derinliğinin çok

değişmesi ve zx düzlemi boyunca yanal büyümenin, xy düzlemi boyunca dikey büyümeden daha hızlı gerçekleşmesidir.

Ele alınan bu istisnalar nedeni ile TiB fazının dahil olduğu toplam borür tabakasının sıcaklığa bağlı kalınlık değişimi, normal difüzyon kontrollü sistemlerde gözlendiği gibi artan uygulama sıcaklıklarıyla artan kalınlık eğilimi göstermektedir. Zira 900 °C de TiB nano-kılcallarının uzunluğu 35 µm (1100 °C ölçülen en uzun TiB dendirtti yaklaşık 25 µm) bulunmuştur. Dolayısıyla TiB iğnesel veya dendirttik yapılarının dahil olduğu, titanyum borür tabakası için bir kinetik genellemenin toplam borür tabakasını doğru tanımlamayacağını söylemek mümkündür.



Şekil 5.51 : TiB_2 tabakası kalınlığının elektrokimyasal borlama sıcaklığına ve süresine göre değişimi [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

Elektrokimyasal borlama sıcaklığının, TiB_2 tabakasının kalınlığına ve homojenliğine son derece önemli etkisi bulunmaktadır. Şöyle ki;

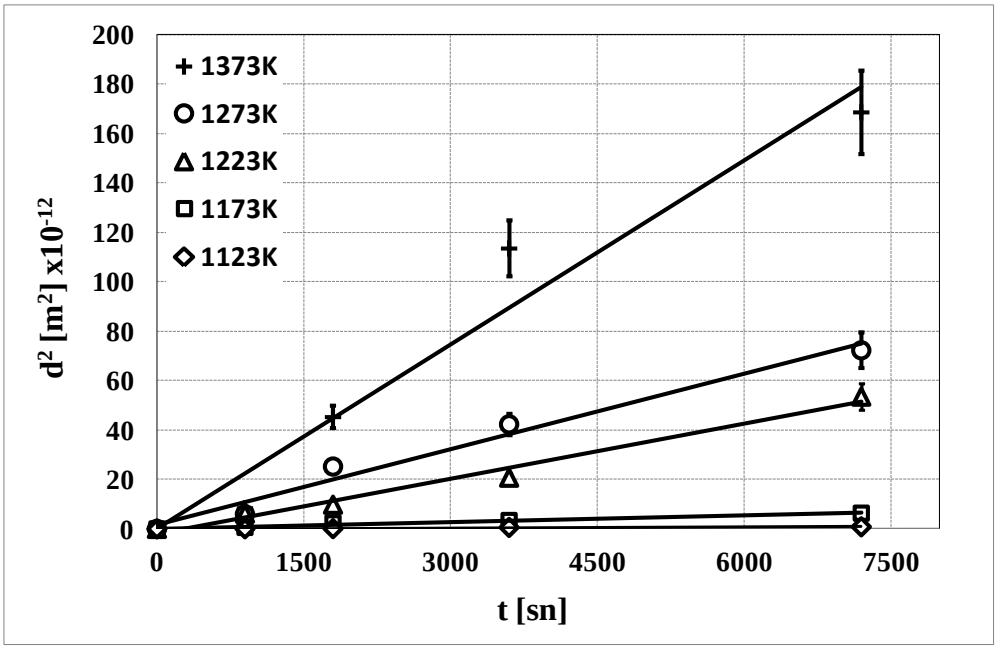
→ Oksit esaslı ve çevresel kaygılardan ötürü ideal olarak belirlenen elektrolit bileşiminin ergime sıcaklık aralığının ≈ 800 °C olması, 850 °C de gerçekleştirilen borlama işleminde TiB_2 tabakasının sürekli homojen büyümesini negatif yönde etkilemiştir (bknz. Şekil 5.46). Her ne kadar ortalama değerler ile kalınlık değişimi hesaplansa da, TiB_2 katmanının süreksizlik göstermesinden dolayı kinetik denklemin doğruluk derecesini

azaltacağından 850 °C de elde edilen sonuçlar kinetik hesaplamaya dâhil edilmemiştir.

→ Benzer istisnai duruma, 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama deneylerinde de karşılaşılmıştır. 1200 °C ve üzeri sıcaklıklarda boraks esaslı elektrolit çok agresif/korozif olmasından ötürü TiB_2 tabakasının kalınlığı 1200 °C deneylerinde 1100 °C elde edilen kalınlıklardan daha azdır. Artan sıcaklıkla tabaka kalınlığının azalması, difüzyon kontrollü sistemlerde beklenmedik bir olaydır. Elektrolit yapısından kaynaklanan bu etkinin, kinetik hesaplamaları ve dolayısıyla TiB_2 tabakasının büyümesi için çıkarılacak kinetiksel denklemi etkilememesi için 1200 °C kinetik hesaplamalara dâhil edilmemiştir.

850 °C ve 1200 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama deneylerinde, TiB_2 tabakasının Ti-matriks üzerinde büyümesinde karşılaşılan olumsuzluklardan ötürü, kinetik hesaplamalar 1173K - 1373K (900 °C -1100 °C) arasında Parabolik Hız Kanunu **(2.2)** esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle elektrokimyasal borlama deney sıcaklıklarında elde edilen TiB_2 tabaka kalınlığının karesinin süreye bağlı olarak değişim grafiğinden (Şekil 5.52) hız sabitleri hesaplanmıştır. Her sıcaklık değeri için bulunan hız sabiti değerleri (K) Çizelge 5.7 de verilmiştir.

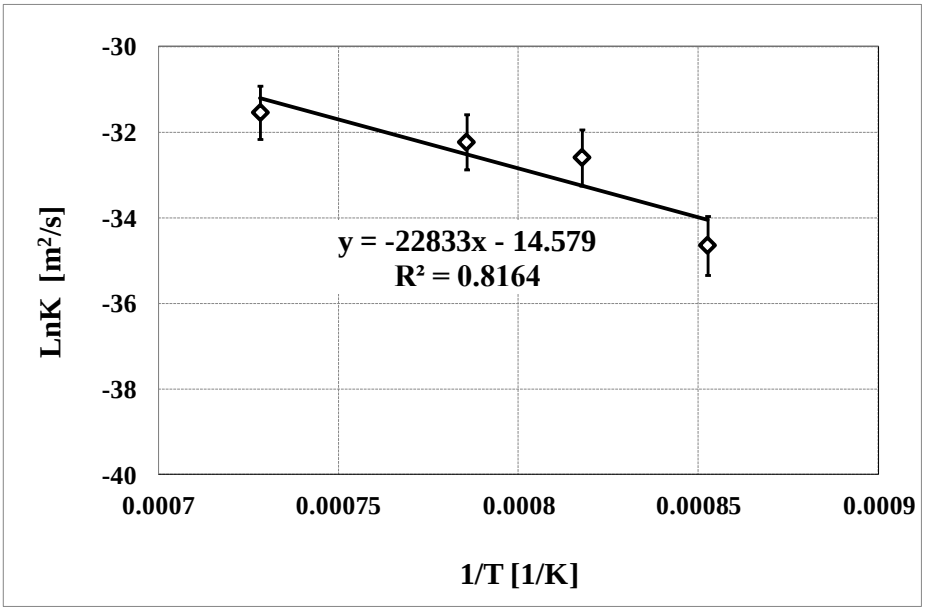


Şekil 5.52 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi.

Genel olarak, K, hız sabitinin değerleri artan sıcaklıkla beraber, Ti-taban malzemeye bor difüzyonun kolaylaşması sonucu artmaktadır. Deneysel olarak bulunan K değerlerinden hareketle (bknz. Şekil 5.53), aktivasyon enerji 189,88 kJ/mol olarak ve hız sabiti faktörü (K_O) 4,66x10^{-7} m^2/s olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.7 : Elektrokimyasal borlama sıcaklık aralığında hesaplana hız sabiti değeri, K.

K, [m^2/s]	Geçerli Sıcaklık, [K]
1x 10^{-16}	1123
9 x 10^{-16}	1173
7 x 10^{-15}	1223
1 x 10^{-14}	1273
2 x 10^{-14}	1373



Şekil 5.53 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 tabaka kalınlığının Ln K-1/T grafiği [15-120dk, 200mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

TiB_2 veya toplam titanyum borür tabakasının (TiB_2 + TiB) titanyum metalli veya Ti-alaşımları üzerinde borlanma yöntemleri kullanılarak büyüme kinetiği üzerine ulaşılabilen açık literatürde fazla çalışma mevcut değildir. Mevcut çalışmalarda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

→ Tikekar ve grubu [87] titanyum metalini 850 °C - 1050 °C sıcaklığında ve 3-24 saat borlama işlemine tabi tutarak, kutu borlamada çift katmanlı borür tabakasının (TiB_2 + TiB) oluşumun hızını incelemişlerdir. Her sıcaklık aralığında (850 °C, 900 °C, 950 °C, 1050 °C) toplam borür tabakası ve TiB_2 tabakası için büyüme hızını hesaplamamışlardır. Ancak, TiB kılcal

yapılarının, β faz dönüşüm sıcaklığına yakın gerçekleştirilen borlama işleminde (900 °C) toplam borür tabakasının büyüme hızının, 1050 °C yapılan borlama işlemine göre daha hızlı olduğundan dolayı, toplam borür tabakasına özel genel kinetik denklem çıkarmamışlardır. Yalnızca TiB kılcal yapılarının büyüme morfolojisinin sıcaklığa bağlı aşırı değişmesine karşın, toplam borür tabakasının büyümesinin Parabolik Hız Kanunu gereğince gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır.

→ N. M. Tikekar [88] doktora tezinde, titanyum ve Ti6Al4V alaşımının kutu borlama tekniğinde TiB_2 + TiB çift katmanlı borür tabakasının oluşumunu, Parabolik Hız Kanunu'na göre literatürde aldıkları sıcaklığa bağlı bor ve titanyum difüzyon katsayıları esas alınarak teorik model geliştirmişler ve kendi deneysel sonuçları ile karşılaştırmışlardır.

→ Li ve arkadaşları [89] 1273 K – 1373 K sıcaklık aralığında ve 5-20 saat borlama sürelerinde toplam borür tabakasının (TiB_2 + TiB) Ti6Al4V alaşımı üzerinde büyümesi için kinetiksel yaklaşım yapmışlardır. Sonuç olarak, aktivasyon enerjisini 65 kJ/mol olarak ve K hız sabitti değerlerini ise 1273 K ve 1373 K için sırasıyla $1.95x10^{-15}$ m^2/s ve $2.62x10^{-15}$ m^2/s olarak hesaplamışlardır. Ti6Al4V alaşımının içermiş olduğu alaşım elementlerine bağlı olarak taban malzemeye bor difüzyonun daha zor gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak kinetik sabitlerinin (Q ve K) daha yüksek değerlerde olması beklenirken; araştırmacılar tarafından ölçülen değerler, bu tez çalışmasında saf titanyum metali için hesaplanan aktivasyon enerji değerinden (≈190 kJ/mol) oldukça düşüktür (≈%66). Bu beklenmedik durum,

- Li ve arkadaşlarının borlama sıcaklık aralığını oldukça dar ve yüksek seçmeleri ve borlama işlemini uzun sürede yapmalarından ötürü taban malzemenin SPH α-Ti fazından HMK β-Ti fazına geçişin tamamlaması ve bor difüzyonun HMK β-Ti fazında gerçekleşmesi,
- Bu tez çalışmasında, uygulama sıcaklık aralığı oldukça geniş (250 K) seçilmiş ve titanyumun borlanması için düşük sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerin de (1123 K – 1173 K) hesaba katılmış olmasından kaynaklı (düşük sıcaklıklarda Ti metalinin kristal kafesinin SPH olması ve sıcaklıktan ötürü bor difüzyonun nispeten yavaş olması) ince borür tabakası kalınlıkları elde edilmesi ve

- En önemlisi bu tez çalışmasında kinetiksel büyüme hesabı TiB_2 tabakası için gerçekleştirilmiştir, dolayısıyla uzun TiB kılcalları göz önünde bulundurulmamıştır.
- Diğer taraftan göze çarpan başka bir nokta, 1273 K ve 1373 K sıcaklıklar için bulunan hız sabit değerleri sırasıyla $1x10^{-14}$ m^2/s ve $2x10^{-14}$ m^2/s dir. Bu değerler, Li ve grubunun gerçekleştirdiği çalışmada hesaplanan (sırasıyla $1.95x10^{-15}$ m^2/s - $2.62x10^{-15}m^2/s$) K hız sabitti değerlerinden 5 ila 10 kat büyüktür. Bu da bor difüzyonun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Tabiî ki K değerlerindeki bu farkın alaşım elementlerinin yaratmış olduğu negatif etkisinden olduğu aşikardır. Yine de aktivasyon enerjisinde gözlenen önemli farkın nedeni olarak hesaba katılan dar sıcaklık aralığından ve TiB kılcallarını kinetik hesaba dâhil edilmesinden ötürü olduğunu söylemek mümkündür.

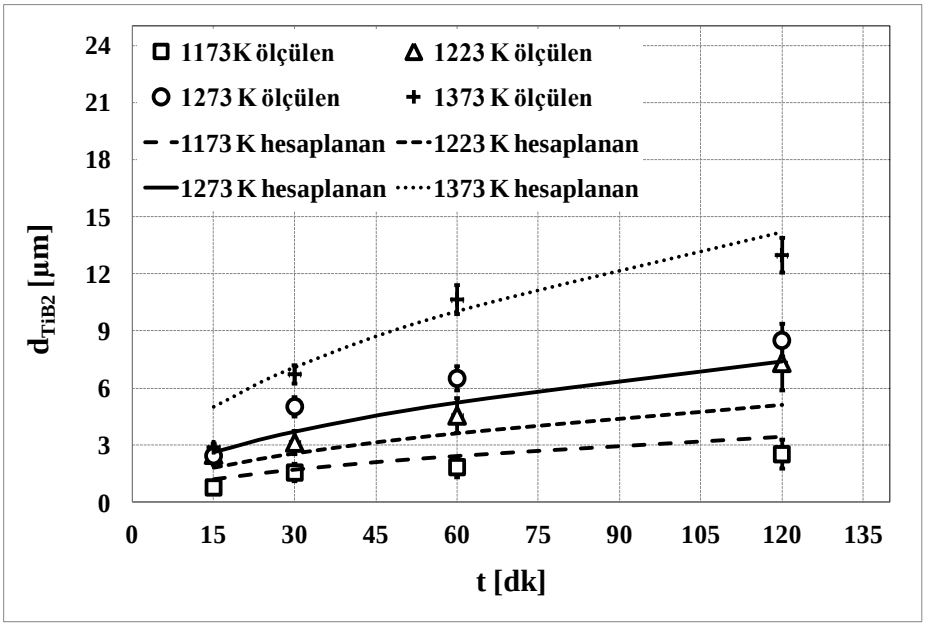
Bu tez çalışması kapsamında sistematik olarak gerçekleştirilen seri deneyler sonucunda elde edilen kinetik sabitler kullanılarak çıkartılan TiB_2 tabakası kalınlığının (d_{TiB2}, μm) elektrokimyasal borlama sıcaklığına (T, K) ve zamanına (t, sn) bağlı değişimi veren ampirik denklem **(5.4)** hesaplanmıştır. Bu denklem titanyum metallinin elektrokimyasal borlanması için çıkarılan ilk denklem özelliği taşımaktadır. Denklemin, elektrokimyasal borlama yöntemin pratikleştirilmesinde oldukça önemli bir ilk adım oluşturması beklenmektedir.

$$d_{TiB2}= 682{,}67\sqrt{exp(-22833/T)t} \qquad 1173\ K \leq T \leq 1373\ K,\ 200\ mA/cm^2 \quad \textbf{(5.4)}$$

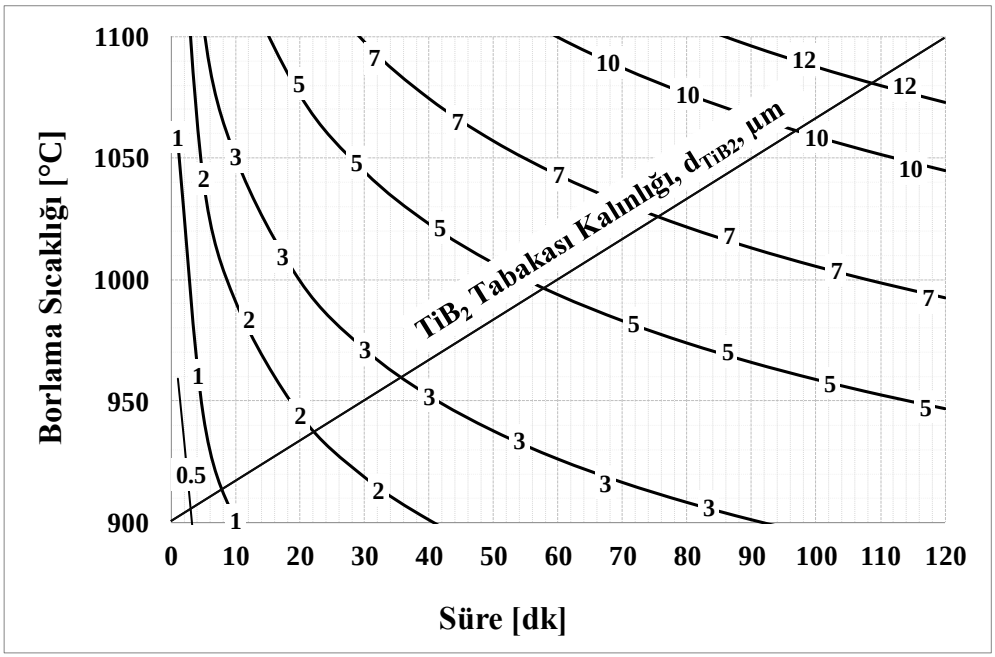
Denklem **(5.4)** göre hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen TiB_2 tabaka kalınlığının elektroliz sıcaklığı ve süresine göre değişimi Şekil 5.54 de verilmiştir. Hesaplanan ve ölçülen değerler son derece birbirlerine yakın olmasına karşın 1223 K sıcaklıklarda ölçülen borür tabakasının kalınlığı, hesaplanan tabaka kalınlığından yaklaşık %20 ila %30 (0,5 μm - 2 μm) arasında daha azdır. Bunun nedeni olarak titanyumun β faz dönüşümünün bu sıcaklıkta kısmen gerçekleşmesi ve titanyum metalinin homojen bir kristalografik bir sistem sergilememesi olduğu düşünülmektedir.

Borlama sürecinde uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak TiB_2 tabakasının kalınlık değişimini veren ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanan TiB_2 tabakası değişim diyagramı (Şekil 5.55); denklem **(5.4)** baz

alınarak çıkarılmıştır. Bu diyagram vasıtasıyla istenilen kalınlıkta TiB_2 tabakasının Ti-taban malzeme üzerinde büyütülmesi için uygulanması gerek proses süresi ve sıcaklığının seçilmesi açısında büyük kolaylık sağlayacaktır. Özellikle bu basitleştirilmiş diyagramın uygulamada kullanılması ile elektrokimyasal borlamanın pratikleştirilmesini sağlanması beklenilmektedir.



Şekil 5.54 : Deneysel ve hesaplanan TiB_2 tabakasının kalınlığının elektroliz sıcaklığına ve süresine göre değişimi.



Şekil 5.55 : Titanyum metallinin elektrokimyasal borlanmasında uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak TiB_2 tabakasının kalınlık değişimi [200 mA/cm^2 ve %90 Boraks + %10 Na_2CO_3 elektrolit bileşimi].

5.2.4 Endüstriyel titanyum parçaların borlanması

Ticari bir firmadan temin edilen titanyum esaslı tekstil sektöründe kullanılan iplik sarma parçası (bknz Şekil 5.56 -a), kullanım yeri itibariyle yüksek oranda sürtünmeye bağlı aşınmaya maruz kalan ve kısa sürede ömrünü yitirmesinden dolayı yüzey özelliklerini geliştirmek ve kullanım ömrünü artırmak amacıyla elektrokimyasal borlama yüzey işlemine tabi tutulmuştur.



(a) (b)

Şekil 5.56 : Ti-numunenin genel görünümü: (a) Borlama işleminden önce, (b) borlama işleminden sonra.

Yüksek sürtünme ve düşük aşınma direncini iyileştirmek amacıyla borlama işleminin seçilmesindeki temel neden nitrürleme, mikro ark oksidasyonu ve karbürleme gibi pek çok yüzey işleme oranla, borlanarak modifiye edilen yüzeyde oldukça sert borür tabakasının büyütülebilmesi sonucunda malzemenin tribolojik özelliklerinin en etkin biçimde iyileştireceği beklentisidir.

Firma tarafından sağlanan numunelerde, her hangi bir ön işlem uygulanmadığı için parçalar direkt olarak elektrokimyasal borlama işlemine tabi tutulmuştur.

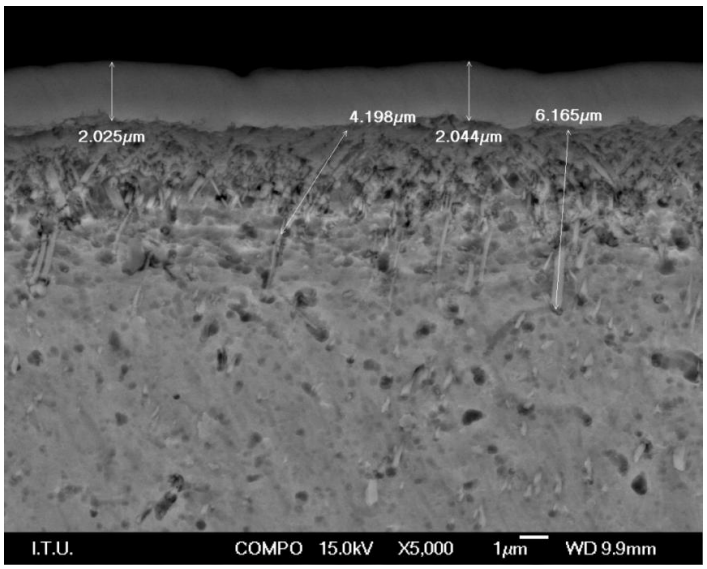
Kullanım amacı dikkate alınarak, borlama işleminden sonra numunenin yüzeyinin temiz olması ve direkt olarak kullanıma hazır olması açısından ve özellikle mümkün olduğunca homojen sert TiB_2 kaplama tabakasının titanyum yüzeyde oluşması için elektrokimyasal borlama işlemi 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 950 °C de 15 dk yapılmıştır. İlave olarak, borlanmış numunenin yüzeyinin temiz çıkması için, borlanmış titanyum numune, borlama işleminden sonra elektrolit içerisinde akımsız olarak 15 dk bırakılmıştır. Borlama işlemini takiben elektrolit içerisinde borlanmış numunenin akımsız olarak bekletilmesi, çeliklerde uygulanan faz homojenizasyonu

işleminden farklı amaçlıdır. Bu işlem, sadece borlanmış yüzeyin temiz çıkması doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal borlama işlemi elektrik fırında yapılmıştır. Borlama işleminden önce ve sonra numunenin genel görünümü Şekil 4.56 da verilmiştir.

Borlama işleminden sonra titanyum parçadan alınan numuneden yapılan kesit alan incelemesi sonucunda (bknz. Şekil 5.57) titanyum taban malzeme yüzeyinde yaklaşık olarak 2 µm kalınlıkta oldukça homojen sürekli TiB_2 tabakası oluşturulduğu görülmüştür. TiB_2 dış borür tabakasının altında büyüyen kılcal TiB fazının ortalama penetrasyon derinliği 4,4 µm olarak tespit edilmiştir.

Katmanlı titanyum borür tabakası (TiB_2 + TiB + DB), üst TiB_2 bölgesinden (3900±150 HV) alt TiB kılcallarının yoğun olduğu borür bölgesine (1500±500 HV) ve daha sonra taban malzemesi sertliğinden nispeten (550±50 HV) yüksek difüzyon bölgesi (DB) doğru giderek azalan bir sertlik değişimi sergilemektedir. Bu özelliği ile ince film TiB_2 kaplamalara nazaran tribolojik özelliklerin de daha iyi geliştireceği aşikardır.



Şekil 5.57 : 15dk elektrokimyasal borlama ve sonrasında 15dk akımsız olarak elektrolit içerisinde bekletilen titanyum tekstil parçasının kesit alan mikro yapı görüntüsü [200 mA/cm^2, 950 °C].

Elektrokimyasal yöntem ile titanyumun borlanmasının deneysel aşamalarında ortaya koyulduğu gibi, elektrokimyasal borlama yöntemiyle büyütülen borür tabakasının sertlik değerleri, diğer borlama yöntemleriyle titanyum esaslı taban malzemeler yüzeyinde üretilen titanyum borür tabakasının sertlik değerinden nispeten daha

yüksek olması (%17) ve Ti-taban malzemenin sertliğininin yüzeyde ≈14 kat artırması sonucu titanyum malzemenin sürtünmeye karşı aşınma direncini ve kullanım ömrünü artırması ön görülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında ergimiş tuz banyolarında katodik redüksiyon ile elektrolit yapısından sağlanan bor ile farklı malzemelerin borlanabileceği ispatlanmış ve endüstriyel uygulamalara uygun, çevreci, hızlı borlama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemin geliştirilmesinde ve prosesin optimizasyonunda, en çok borlanan malzeme olan çelikler ve klasik teknolojilerle en problemli borlanan titanyum kullanılarak farklı proses süreleri, sıcaklıkları ve akım yoğunluklarının tabaka yapısına ve büyüme hızına etkileri belirlenmiştir. Borür tabakalarının büyüme hız denklemi ile kinetik büyüklükler tekrarlı deneysel çalışmalarla belirlenmiş ve bu çalışmalarda aşağıdaki iki ana grup halinde verilen sonuçlar elde edilmiştir:

Geliştirilen elektrokimyasal borlama tekniğinde, katodik reaksiyonlar neticesinde bor atomunun taban malzeme yüzeyinde oluşturulması ve bor atomunun sıcaklığın itici gücüyle taban malzemenin içerisine difüzyonu sonucu taban malzemenin atomlarıyla yüzeyde metal borür bileşiklerini oluşturmasını kapsayan bu yeni teknik "Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon (KRTD)" prosesi olarak tanımlanmış proses sonucunda elde edilen yapının metal borür olması da dikkate alınarak kısaca KRTD-Bor olarak isimlendirilmiştir.

I. Az karbonlu çeliklerin elektrokimyasal borlanmasında elde edilen tekrarlı sonuçlar:

Fe.1. KRTD-Bor yöntemi ile çeliklerin borlanmasında, bor difüzyon hızının bor redüksiyon hızına eşit veya büyük olduğu durumlarda tek fazlı borür tabakasının (Fe_2B) taban malzeme yüzeyinde elde edilebildiği ve bor difüzyon hızının, bor redüksiyon hızından az olduğu durumlarda ise katmanlı ($FeB + Fe_2B$) borür tabakası oluşumu tespit edilmiştir.

Fe.2. Borlama işleminin kısa süreli ($t \leq 5$ dk) uygulanması ile çelik numunelerin yüzeyinde; 900 °C, 950 °C ve 1000 °C de borür tabakasının tek fazlı Fe_2B fazından oluştuğu; ancak, daha uzun süreli borlama işlemi sonunda ($t \geq 15$dk) iki fazlı ($Fe_2B + FeB$) borür tabakasının büyüdüğü belirlenmiştir.

Fe.3. Borlama işlemi esnasında borun, taban malzeme yüzeyinde oluşumu ve yüzeyden taban malzemenin içerisine difüzyon hızına bağlı olarak bir konsantrasyon değişimi oluşturduğu ve bor atomlarının bu konsantrasyon değişimi Fick'in ikinci kanunu uyarınca hesaplanmıştır.

Fe.4. Yüksek bor konsantrasyonundaki ve borür tabakasının en dışında konumlanan FeB fazının sertliği 1700±200 HV arasında olduğu, hemen altında yer alan Fe_2B fazının sertliğinin ise 1400±200 HV değerinde olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber, çelik taban malzeme ile görünür borür tabakası arasında difüze olan stokiyometrik olmayan bor içeriğine sahip difüzyon bölgesi (DB) tespit edilmiş olup, bu bölgenin sertlik değeri (300±100 HV) normal çeliğin sertlik değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Fe.5. Uygulanan her sıcaklıkta, 5 dakika gibi kısa sürede dahi olmak üzere, son derece kalın, homojen ve sürekli dişli yapısına sahip demir borür tabakası oluştuğu belirlenmiştir. Ancak nispeten düşük sıcaklıklarda borür tabakası-taban malzemesi ara yüzeyinde sıcaklığa bağlı olarak bor difüzyonunun yavaşlamasından ötürü, daha düz bir yapı ortaya çıkmaktadır. Benzer şekilde, yüksek sıcaklıkta yapıya bor difüzyonunun artmasıyla beraber, borür tabakasının görünümünün de daha çok dişli hale döndüğü belirlenmiştir.

Fe.6. Demir borür tabakasının kalınlığının, artan elektroliz süresi ve sıcaklığına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. İlk 30 dakikalık süreçte demir borür tabakasının büyümesinin lineere yakın bir değişim sergilemekte olduğu, ancak, özellikle 1000 °C sıcaklığı dışındaki sıcaklıklarda (850 °C, 900 °C, 950 °C) yapılan deneylerde 60 dakika ve üzeri borlama sürelerinde elde edilen borür tabakası kalınlık değişiminin parabolik bir değişim gösterdiği bulunmuştur.

Fe.7. KRTD-Bor tekniği ile ulaşılan hız sabiti değerleri, diğer yöntemlerde elde edilen hız sabitleri ile karşılaştırıldıklarında, oldukça büyük değerlere sahiptirler. Bazı durumlarda 34 kata ulaşan bu farklılık dolayısıyla KRTD-Bor yöntemi ile borür tabakasının oluşturulmasının çok daha hızlı ve efektif olduğu gösterilmiştir.

Fe.8. Az karbonlu çelik (AISI 1018) malzemenin KRTD-Bor yöntemi ile borlanmasında [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3], $1123K \leq T \leq 1273$ K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi (Q) 172,75 kJ/mol ve hız sabiti faktörü (K_O) $1{,}03 \times 10^{-4}$ m^2/s olarak hesaplanmıştır.

Fe.9. Bu tez kapsamında geliştirilen hızlı ve çevresel negatif yük yaratmadan borlamayı sağlayan KRTD-Bor yöntemde, Q değeri, pasta borlama yöntemlerinde kullanılarak AISI 1045 çelik için hesaplanan Q değerinden (53,95 kJ/mol) yaklaşık %24 daha düşüktür.

Fe.10. Katot yüzeyinin adsorbe bor atomları ile doygunluğa ulaşmasının, uygulanan akım miktarına bağlı olduğu ve katot yüzeyi bor atomları ile tamamen kaplandığı akım değerinin sınır bir nokta olduğu tespit edilmiştir. Bu kritik (sınır) akım yoğunluğunun üzerindeki akım yoğunluklarında, borür tabakasının kalınlığının, akım yoğunluğundaki artıştan bağımsızlaştığı belirlenmiştir. Uygulanan KRTD-Bor koşullarında AISI 1018 az alaşımlı çelik için kritik akım yoğunluğu değeri, 200 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.

Fe.11. Az alaşımlı çelik malzemenin, KRTD-Bor yöntemi ile borlaması için yapılan kinetik yaklaşım sonucu toplam borür tabakasının kalınlığının (d- μm) elektrokimyasal borlama sıcaklığına (T- K) ve zamanına (t- sn) bağlı değişimi veren ampirik denklem elde edilmiştir:

$$d = 10156\sqrt{exp(-20779/T)t} \qquad 1123\ \text{K} \leq \text{T} \leq 1273\ \text{K},\ 200\ \text{mA/cm}^2$$

Fe.12. KRTD-Bor prosesini pratikleştirmek adına ve potansiyel endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere toplam borür tabakasını seçilen işlem süresi ve sıcaklığına bağlı kalınlık değişimini veren endüstriyel diyagram çıkarılmıştır.

Fe.13. Kinetik yaklaşım FeB tabakasının büyümesi için de tekrarlanmış ve ampirik büyüme denklemi belirlenmiştir:

$$d_{FeB} = 5837\sqrt{exp(-21520/T)t} \qquad 1123\ \text{K} \leq \text{T} \leq 1273\ \text{K},\ 200\ \text{mA/cm}^2$$

Fe.14. Endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere, çelikler üzerinde FeB tabakasının kalınlık değişiminin uygulanan proses süresi ve sıcaklığına bağlı değişim diyagramı çıkarılmıştır.

Fe.15. Farklı borlama işlem sıcaklıklarında zamana bağlı bor difüzyon hızının, sabit bir hız olmadığı ve yüzeyinde oluşan borür tabakasının artan kalınlığına bağlı olarak düşmekte olduğu belirlenmiştir. (950 °C de, 5 dk elektroliz süresinden, 120 dk elektroliz süresine çıkıldığında; borür tabakası oluşum hızı 5,8 μm/dk dan, 1,4 μm/dk a düşme göstermiştir)

Fe.16. KRTD-Bor işlemi esnasında elektroliz sistemine verilen doğru akımın kesildiği durumda iki katmanlı (FeB + Fe_2B) borür tabakası içerisinde bulunan

bor atomlarının taban malzemenin içerisine doğru difüzyonunun devam ettiği belirlenmiştir. Bu aşama, gerçekleşen değişimler dikkate alınarak, faz homojenleştirme (FH) olarak adlandırılmıştır.

Fe.17. Elektrokimyasal borlama (EB) ve faz homojenleştirme (FH) işlemi aynı elektrolit banyosunda gerçekleştirilerek tek fazlı Fe_2B tabakası üretmeyi mümkün kılan toplam proses EBFH (**E**lektrokimyasal **B**orlama-**F**az **H**omojenizasyonu) prosesi olarak adlandırılmıştır.

Fe.18. Geliştirilen EBFH yöntemi, iki fazlı tabaka yerine tek fazlı Fe_2B tabakası oluşumunu pratikleştirmiştir.

Fe.19. Bu tez çalışmasıyla bor atomlarının borür tabakası içerisinde matrikse doğru difüzyon yönünün [001] oryantasyonu ile ilerlediği ve tabaka büyümesinin bu yönelme ile gerçekleştiği deneysel olarak XRD analizleri ile belirlenmiştir.

Fe.20. 15 dakika EB (950 °C, 200 mA/cm^2 koşullarında) ve akabinde 45 dakika FH işlemi sonunda elde edilen tek fazlı Fe_2B borür dişlerinin çelik matriks içerisinde 90 μm derinliğe kadar uzanmasına karşın, ortalama borür tabakasının kalınlığı 75 μm olarak belirlenmiştir.

Fe.21. Tek fazlı Fe_2B tabakasının oldukça homojen, yoğun ve hiçbir çatlak ve kopma içermediği belirlenmiş olup taban malzemeye mükemmel yapışma sergilediği (HF1 kalitesinde) ve oldukça eş dağılımlı 1400±200 HV sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Fe.22. 950 °C FH sürecinde, herhangi bir yeni bor redüksiyonunun olmadığı koşullarda, FeB yapısında ve/veya dış yüzeyde bulunan borun, 950 °C sıcaklıkta çelik taban malzemesi içine difüzyonu yaklaşık olarak 0,32 μm/dk sabit bir hızda ve [001] yönünde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Fe.23. EB ve ilave FH işlemi sonrasında elde edilen ortalama 75 μm kalınlıktaki tek fazlı Fe_2B tabakasının kalınlığını artırmaya yönelik olarak basamaklı azalan elektrokimyasal borlama ve faz homojenizasyonu ile tek fazlı borür tabakasının kalınlığının toplam 1,5 saatlik işlem neticesinde 100 μm kalınlığa çıkarılması başarılmıştır.

Fe.24. Hiçbir zehirli atık oluşturmayan çevresel KRTD-Bor yönteminin, tek fazlı Fe_2B tabakasını oluşturan normal kutu veya pasta borlama tekniğine göre 6 kat daha hızlı Fe_2B oluşturduğu belirlenmiştir.

Fe.25. KRTD-Bor yönteminin ilk endüstriyel parça çalışması ticari bir firmadan temin edilen ve tarım sektöründe kullanılan pulluk tırnakları üzerinde gerçekleştirilmiştir. 90±5 μm arasında değişen tek fazlı Fe_2B tabakasının, 1 saatlik EB ve FH işlemi sonunda tarım parçasının her bölgesinde oldukça homojen olarak büyütülmesi başarılmıştır. Yapılan sertlik incelemesi parçanın üst yüzeyinde oluşturulan tek fazlı Fe_2B tabakasının sertliğinin 1400±100 HV değerinde ve hemen altında yaklaşık 850 μm kalınlıktaki karbür bölgesinin sertliğinin ise 700±100 HV değerinde olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçta dört kademeli işlem (karbürleme, elektrokimyasal borlama, faz homojenleştirme ve su verme) neticesinde tarım parçasının yüzeyinde oldukça homojen ve ılımlı azalan sert modifiye edilmiş bölge oluşturulması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

II. Titanyum metalinin elektrokimyasal borlanmasında elde edilen tekrarlı sonuçlar:

Ti.1. KRTD-Bor yöntemi ile ergimiş tuz sisteminde TiB_2 fazı baskın olmak üzere TiB fazını içeren titanyum borür tabakası Ti-taban malzeme üzerinde büyütülmüştür.

Ti.2. KRTD-Bor işlemi sonunda, titanyum borür tabakasının üst bölgesinde homojen, sürekli, çatlaksız titanyum diborür (TiB_2) fazının oluşması sağlanmıştır.

Ti.3. Titanyum - Bor ikili denge diyagramı ve borlama işleminin doğası gereği, bor atomlarının taban malzemeye difüzyonu esnasında yüzeyden Ti-taban malzemeye doğru bor içeriğine bağlı olarak $TiB_2 \rightarrow Ti_3B_4 \rightarrow TiB$ fazlarının titanyum borür yapısı içerisinde oluşması beklenirken, sadece TiB_2 ve TiB fazlarının borür tabakasının bileşimde olduğu belirlenmiştir. Ti_3B_4 fazına nihai borür yapısı içerisinde rastlanmamıştır.

Ti.4. Titanyum borür fazlarının yakın termal genleşme katsayıları sebebiyle, iki katmanlı titanyum borür tabakası (TiB_2 + TiB) oluşumunun titanyum borür tabakaları arasında mikro/makro çatlak oluşumuna sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Ti.5. 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerine kadar, artan akım yoğunluğu uygulamalarında, TiB_2 tabakasının kalınlığı ve TiB kılcal yapılarının titanyum taban malzemesine penetrasyonunda artma olduğu tespit edilmiştir. 200 mA/cm^2

üzerindeki akım yoğunluklarında ise, TiB iğnesel yapılarının boyunun artmadığı aksine nispeten azaldığı ve bununla birlikte TiB_2 tabakasının kalınlığının neredeyse aynı kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, titanyum yüzeyinin bor atomlarıyla doygunluğa ulaştığı ve borür tabakasının oluşumunun uygulanan akım yoğunluğundan bağımsız hale geldiği kritik (sınır) akım yoğunluğu 200 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.

Ti.6. Gerek en kalın homojen sürekli TiB_2 tabakasının oluşumunun sağlandığı ve gerekse en derin TiB kılcal yapılarının elde edildiği akım yoğunluğu değerinin 200 mA/cm^2 olması nedeniyle, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri titanyum metalinin elektrokimyasal borlanmasında ideal değer olarak belirlenmiştir.

Ti.7. Sadece 850 °C de ve 15 dakikada gerçekleştirilen KRTD-Bor işleminde homojen olmayan süreksiz TiB_2 yapısının oluştuğu belirlenmiştir.

Ti.8. 850 °C - 1100 °C sıcaklık aralığında TiB_2 tabakasının kalınlığının, artan sıcaklığa ve süreye bağlı olarak artığı ve oluşan borür tabakasının daha eş yapılı bir morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ti.9. Yüksek sıcaklık uygulamalarında ($T \geq 1200$ °C) boraks esaslı elektrolitin oldukça agresifleşmesi ve buna bağlı olarak hali hazırda büyüyen TiB_2 tabakasını çözdüğü ve bu etkiler altında elde edilen TiB_2 tabakasının dış yüzeyinin daha dağınık ve saçılmış olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (≥1200 °C) elektrolitin agresifliğini, yüksek akım yoğunluyla fazla bor redüksiyonuna bağlı TiB_x ($x \geq 2$) katmanını kalınlaştırarak nispeten kompanse etmek mümkün olmasına karşın, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen borür tabakasında geri çözünmenin tamamen ortadan kaldırılamayan bir etki olduğu görülmüştür.

Ti.10. Artan elektrolit sıcaklıklığı ile beraber, TiB kılcallarının kalınlıklarının zx düzlemi boyunca yanal büyümesinin xy boyunca dikey büyümesinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Ti.11. β faz dönüşüm sıcaklığına (882,5 °C) yakın sıcaklıklarda, TiB kılcallarının daha derine nüfuz etmekte olduğu tespit edilmiştir.

Ti.12. 950 °C ve üzerinde TiB kılcal yapıları yanal (x-yönünde) genişlediği ve titanyum taban malzeme içerisine daha az penetre etmeye başladığından dolayı, morfolojik olarak nano kılcallar → dendiritik dallar → TiB adaları silsilesi ile büyüdüğü gözlenmiştir.

Ti.13. Titanyum borür tabakasının sertliğinin, fazın içerdiği bor konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı ve üst tabakada bulunan TiB_2 bölgesinin sertlik değerinin 3900±150 HV, altta bulunan TiB kılcallarının yoğun olduğu bölgenin sertlik değerinin ise 1500±500 HV olduğu bulunmuştur. Ayrıca, aynı çeliklerde görüldüğü gibi, kısmen TiB kılcallarının ulaştığı, taban malzemesi titanyumun sertliğinden yüksek (250±50 HV), stokiyometrik olmayan bor içeriğine sahip bir difüzyon bölgesi mevcudiyeti belirlenmiştir.

Ti.14. Titanyum metalinin KRTD-Bor koşullarında 1173 K - 1373 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi (Q) 189,88 kJ/mol olarak ve hız sabiti faktörü (K_O) ise $4{,}66 \times 10^{-7}$ m^2/s olarak hesaplanmıştır.

Ti.15. TiB_2 tabakası kalınlığının (d_{TiB2}, μm), elektrokimyasal borlama sıcaklığına (T, K) ve süreye (t, sn) bağlı değişimi veren ampirik denklem:

$$d_{TiB2} = 682{,}67\sqrt{exp(-22833/T)t} \qquad 1173\ K \leq T \leq 1373\ K,\ 200\ mA/cm^2$$

olarak bulunmuştur.

Ti.16. Borlama sürecinde uygulanan sıcaklık ve elektroliz süresine bağlı olarak TiB_2 tabakasının kalınlık değişimini veren ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanan TiB_2 tabakası değişim diyagramı çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Sinha, A.K.,** 1990. *ASM Handbook; Heat Treating, Boriding (Boronizing)*, pp.437-447, ASM International, OH, USA.

[2] **Matuschka**, **A.G.,** 1980. *Boronizing*, München, Wien: Hanser.

[3] **Lampman, S.,** 1991. *ASM Handbook, Heat Treating: Surface Hardening of Steels*, Vol. 4, ASM International, USA.

[4] **Holleman, A.F., Wilberg, E.,** 1995. *Lehr Buch der Anorganische Chemie*, Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.

[5] **Koning, G.J. De, Van Der Put, P.J.,** 1987. Boronization of thin transition metal films**,** *Reactivity of Solid*, pp. 101-111**.**

[6] **Hobbs, D.Z., Campbell, T.T., Block, F.E.,** 1961. Preparing Boron By Fused-Salt Electrolysis, *Washington U. S. Dept. of the In., Bureau of Mines.*

[7] **Filep, E., Farkas, S.,** 2005. Kinetics of Plasma-Assisted Boriding, *Surface Coating Technology*, Vol. **199**, pp. 1-6.

[8] **Yu, L.G., Khor, K.A., Sundararajan G.,** 2002. Boriding of Mild Steel Using The Spark Plasma Sintering (SPS) Techniques, *Surface and Coating Technology* Vol. **157**, pp. 226-230.

[9] **Yu, L.G., Chen, X.J., Khor, K.A., Sundararajan, G.,** 2005. FeB/Fe_2B Phase Transformation During SPS Pack-Boriding: Boride Layer Growth Kinetics, *Acta Materialia*, Vol. **53**, pp. 2361-2368.

[10] **Spence, T.W., Makhlouf, M.M.,** 2005. Characterization of The Operative Mechanism in Potassium Fluoborate Activated Pack Boriding of Steels, *Journal of Materials Processing* Technology, Vol. **168**, pp. 127–136.

[11] **Jain, V., Sundararajan, G.,** 2002. Influence of The Pack Thickness of The Boronizing Mixture on The Boriding of Steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol.**149**, pp. 21–26.

[12] **Matiasovsky, K., Chrenkova-Paucirova, M., Fellner, P., Makyta, M.,** 1988. Electrochemical and Thermochemical Boriding in Molten Salts, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **35**, pp. 133-149.

[13] **Campos, I., Bautista, O., Ramirez, G., Islas, M,. Parra, J De La., Zuniga, L.,** 2005. Effect of Boron Paste Thickness on The Growth Kinetics of Fe_2B Boride Layers During The Boriding Process, *Applied Surface Science,* Vol. **243**, pp. 426-436.

[14] Keddam, M., Ortiz-Dominguez, M., Campos-Silva, I., Martines-Trinidad, J., 2010. A Simple Model For The Growth Kinetics of Fe_2B Iron Boride on Pure Iron Substrate, *Applied Surface Science*, Vol **256,** pp. 3128-3132.

[15] Ozdemir, O., Omar, M.A., Usta, M., Zeytin, S., Bindal, C., Ucısık, A.H., 2009. An Investigation on Boriding Kinetics of AISI 316 Stainless Steel, *Vacuum*, Vol. **83**, pp. 175-179.

[16] Keddam, M., 2004. A Kinetic Model for The Borided Layer by The Paste-Boriding Process, *Applied Surface Science*, Vol. **236**, pp. 451-455

[17] Campos, I., Torres, R., Ramirez, G., Ganem, R., Martinez, J., 2006. Growth Kinetic of Iron Boride Layers: Dimensional Analysis, *Applied Surface Science*, Vol. **252**, pp. 8662-8667.

[18] Keddam, M., 2006. Computer Simulation Of Monolayer Growth Kinetics of Fe_2B Phases During The Paste-Boriding Process: Influence of The Paste Thickness, *Applied Surface Science*, Vol. **253**, pp. 757-761.

[19] Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcia, J.A., Bautista, O., Kelemenis, G., 2003. Kinetic Study of Boron Diffusion in The Paste-Boriding Process, *Materials Science and Engineering*, Vol **A352,** pp. 261-265.

[20] Campos-Silva, I., Ortiz-Dominguez, M., Keddam, M., Lopez-Perrusquia, N.,Carmona-Vargas, A., Elias-Espinosa, M., 2009. Kinetics of The Formation of Fe_2B Layers in Gray Cast Iron: Effects of Boron Concentration And Boride Incubation Time, *Applied Surface Science*, Vol. **255**, pp. 9290–9295.

[21] Saduman, S., Ugur, S., Bindal, C., 2005. The Growth Kinetics of Borides Formed on Boronized AISI 4140 Steel, *Vacuum,* Vol. **77**, pp. 195–202.

[22] Saduman, S., Ugur, S., Bindal, C., 2005. An Approach to Kinetic Study of Borided Steels, *Surface and Coating Technology*, Vol **191**, pp. 274-285.

[23] Segers, L., Fontana, A., Winand, R., 1991. Electrochemical boriding of iron in molten salts, *Electrochimica Acta*, Vol. **36**, no. 1, pp. 41-47.

[24] Bonomi, A., Habersaat, R., Bienvenu, G., 1978. Electrochemical Boriding of Nitriding Steel in Molten Salts, *Surface Scince*, Vol. **6**, pp. 313-319.

[25] Kartal, G., Timur, S., Eryilmaz, O.L., Erdemir, A., 2010. Influence of Process Duration on Structure and Chemistry of Borided Low Carbon Steel, *Surface and Coating Technology*, Vol. **205**, pp. 1578-1583.

[26] Makyta, M., Matiasovsky, K., Fellner, P., 1984. Mechanism of The Cathode Process in The Electrolytic Boriding in Molten Salts, *Electrochimica Acta*. Vol. **29**, pp.1653-1657.

[27] Badushkin B.V., Polyakov, B.Z., 1973. Residual Stress in Steel After Boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. **15**, pp. 577-580.

[28] Tkachev, V.N., Grigorov, P.K., Katkhanov, B.B., 1975. Bath for Electrolytic Boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. **17**, pp. 348-350.

[29] Kartal, G., Timur S., Arslan, C., 2005. Effects of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts, *Journal of Electronic Materials*, Vol **34**, pp. 1538-1542.

[30] Han, S.H., Chun, J.S., 1980. A Study on The Electroboronizing of Steel By Superimposed Cyclic Current, *Journal of Material Science*, Vol.**15**, pp. 1379-1386.

[31] Melkndez, E., Campos, I., Rocha, E., Barron, M.A., 1997. Structure and Strength Characterization of Steels Subjected to Boriding Thermochemical Process, *Materials Scince and Engineering A*, Vol. **234-236**, pp. 900-903.

[32] Ninham, A.J., Hutchings, I.M., 1986. On The Morphology of Thermochemically Produced Fe_2B/Fe Interfaces, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. **4**, no. 6, pp. 2827-2831.

[33] Kerridge, D.H., Polyakov, E.G., 1998. *Refractory Metals in Molten Salts Their Chemistry, Electrochemistry and Technology*, Kluwer Academic Publishers.

[34] Alcock, C.B., 2001. *Thermochemical Processes: Principles and Models*, Elsevier Butterworth-Heinemann.

[35] Ohring, M., 1992. *The Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure*, Acadamic Press, San Diego, USA.

[36] Li, J., Li, B., 2007. Preperation of the TiB_2 Coatings by Electroplating in Molten Salts, *Material Letters*, Vol. **61**, pp.1274-1278.

[37] Li, J., Li, B., Jiang, L., Dong, Z., Y.Ye, 2006. Preparation of Highly Preferred Orientation TiB_2 Coating, *Rare Metals*, Vol.**25**, no. 2, pp. 111-117.

[38] Fastner, U., Steck, T., Pascual, A., Fafilek, G., Nauer, G.E., 2008. Electrochemical Deposition of TiB_2 in High Temperature Moltan Salts, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **452**, pp.32-35.

[39] Ett, G., J. P., Elisabete, 1999. Pulse Current Plating of TiB_2 in Molten Fluoride, *Electrochimica Acta*, Vol. **44**, pp. 2859-2870.

[40] Lovering, D.G., 1982. *Molten Salt Technology*, Plenum Pres, New York.

[41] Thonstad, J., 1992. Some Recent Advances in Molten Salt Electrolysis, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. **10**, pp. 41-55.

[42] Makyta, M., Matiašovský, K., Taranenko, V.I., 1989. Mechanism of the Cathode Process in the Electrochemical Synthesis of TiB_2 in Molten Salts—I. The Synthesis in an All-Fluoride Electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. **34**, no. 6, pp. 861-866.

[43] Rupa, P.K.P., Chakraborti, P.C., Mishra, S.K., 2009. Mechanical and Deformation Behaviour of Titanium Diboride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, Vol. **517**, pp. 2912-2919.

[44] Mishra, S.K., Rupa, P. K. P., Pathak, L. C., 2007. Surface and Nanoindentation Studies on Crystalline Titanium Diboride Thin Film Deposited by Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, Vol. **515**, pp. 6884-6889.

[45] Kartal, G., Timur, S., 2005. Effects Of Additives On Electrochemically Borided Steel, *Proceeding of EMC 2005 Annual Meeting*, Dresden, Germany, pp.1820-1821.

[46] Kartal, G., 2004. Ergimiş Tuz Elektroliz Yöntemiyle Çeliklerin Borlanması ve Proses Parametrelerinin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ FBE.

[47] Othmer, **K.,** 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience Publication, Newyork, 3nd Edition, Vol.**4**, pp.62-201.

[48] Habashi, **F.,** 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH, pp.1985-2026.

[49] Whiteley, **M.A.,** 1966. *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Longmans, Green and Co.,London, Newyork, Toronto, 4 th Edition, Vol **2**, pp.34-53.

[50] William, W.S., 1997. Transition Metal Carbides, and Borides for Electronic Applications, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol **49**, no3, pp. 38-42

[51] Shveikin, G.P., Ivanovskii, A.L., 1994. The Chemical Bonding and Electronic Properties of Metal Borides, *Russian Chemical Reviews*, Vol.**63**, no. 9, pp. 711-734.

[52] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R, Kacprzak, L, 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Vol.**1**, ASM International The Materials Information Society, USA.

[53] Kiessling, R., 1950. The Borides Of Some Transition Elements, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol.**4**, pp. 209-227.

[54] Minyaev, R. M., Hoffmann, R., 1991. Transition-Metal Borides with The Ta_3B_4 Crystal Structure: Their Electronic And Bonding Properties, Chemistry of Materials, Vol. **3**, pp. 547-557.

[55] Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N., Chandran, K.S.R., 2008. Tribology of Titanium Boride-Coated Titanium Balls Against Alumina Ceramic: Wear, Friction, And Micromechanisms, *Wear* , Vol. **265**, pp. 375-386.

[56] Joyner, D.J., Johnson, O., Hercules, D.M., 1981. Study of The Iron Borides IV. Relation of Bonding to Structure and Magnetic Behavior from Photoemission Experiments and AB Initio Calculations , *Physical Review B*, Vol. **24**, no. 6, pp. 3122-3137.

[57] Burdett, J.K., Canadell, E., Miller, G. J., 1986. Electronic Structure of Transition-Metal Borides with the $A1B_2$ Structure, *Journal of the American Chemical Society***,** Vol. **108,** pp**.**6561-6568.

[58] Gu, Q., Krauss, G., Steurer, W., 2008. Transition Metal Borides: Superhard Versus Ultra-Incompressible, *Advance Materials*, Vol. **20**, pp.3620-3626.

[59] Campos-Silva, I., Ortiz-Dominguez, M., Martinez Trinidad, J., Lopez-Perrusquia, N., Hernandez-Sanchez, E., Ramirez-Sandoval, G., Escobar- Galindo, R., 2010. Properties and Characterization of Hard Coatings Obtained by Boriding: An Overview, *Defect and Diffusion Forum*, Vol**. 297-301**, pp. 1284-1289.

[60] Schmitt, K., Stuckl, C., Ripplinger, H., Albert, B., 2001. Crystal and Electronic Structure of BaB_6 in Comparison with CaB_6 and Molecular $[B_6H_6]^{2-}$, *Solid State Sciences,* Vol. **3**, pp. 321–327.

[61] Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N., 2003. The VDI 3198 Indentation Test Evaluation of a Reliable Qualitative Control for Layered Compounds, *The Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **143-144**, pp. 481-485.

[62] Selçuk, B., Ipek, R., Karamış, M.B., 2003. A study on Friction and Wear Behaviour of Carburized, Carbonitrided and Borided AISI 1020 and 5115 Steels, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **141**, no 2, pp.189-196.

[63] Selçuk, B., İpek, R., Karamis, M.B., Kuzucu V., 2000. An Investigation on Surface Properties of Treated Low Carbon and Alloyed Steels (Boriding and Carburizing), *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **103**, no. 2, pp. 310-317

[64] Kartal, G., Matta, C., Eryılmaz, L., Erdemir, A., Timur, S., Karbürlenmiş, Nitro-Karbürlenmiş ve Borlanmış Düşük Karbonlu Çeliklerin Kuru Sürtünme Şartları Altında Sürtünme Ve Aşınma Dirençlerinin Karşılaştırılması, 15th International Metallurgy & Materials, Congress, 11-13 Kasım 2010 (CD-ROM).

[65] Rile, M., 1974. Reason for The Formation of Cracks in Boride Coatings on Steel, *Metal Science Heat Treatment*, Vol.**16**, pp.836-839.

[66] Taktak, S., Tasgetiren, S., 2006. Identification of Delamination Failure of Boride Layer on Common Cr-Based Steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. **15**, no.5, pp. 570-574

[67] Zhluktenko, E.I., Rakitskaya, R.G., Makritskii, E.S., Chel'tsov, V.Y., 1977. Effect of Diffusion Soaking on The Structure of Boride Coatings, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. **19**, no.1, pp. 8-12.

[68] Yan, P.X., Zhang, X.M., Xu, J.W., Wu, Z.G., Song, Q.M., 2001. High-Temperature Behavior of The Boride Layer of 45#Carbon Steel, *Materials Chemistry and Physics,b* Vol. **71**, pp. 107-110.

[69] Gopalakrishnan, P., Shankar, P., Palaniappa, M., Ramakrishnan, S.S., 2002. Interrupted Boriding of Medium-Carbon Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A,* Vol**. 33A,** pp. 1475-1485.

[70] Gopalakrishnan, P., Shankar, P., Subba Rao, R. V., Sundar, M., Ramakrishnan, S. 2001. Lazer Surface Modification of Low Carbon Borided Steels, *Scripta Materialia*, Vol. **44,** no. 5, pp. 707-712.

[71] Kulka, M., Pertek, A., 2003. Microstructure and Properties of Borided 41Cr4 Steel After Lazer Surface Modification with Re-Melting, Applied Surface Science, Vol. **214**, no. 1-4, pp. 278-288

[72] Oshida, Y., 2007. *Bioscience and Bioengineering of Titanium materials*, Elsevier, Oxford.

[73] Leyens, C., Peters, M., 2003. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[74] Boyer, R., Welsch, G., Collings, E.W., 1994. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys,* ASM International, Ohio.

[75] Fei, C., Hai, Z., Chen, C., Yangjian, X., 2009. Study on The Tribological Performance of Ceramic Coatings on Titanium Alloy Surfaces Obtained Through Microarc Oxidation, *Progress in Organic Coatings*, Vol. **64**, pp. 264–267.

[76] Wilson, A.D., Leyland, A., Matthews, A., 1999. A Comparative Study Of The Influence of Plasma Treatments, PVD Coatings and Ion Implantation on the Tribological Performance of Ti–6Al–4V, *Surface and Coating Technology*, Vol. **114**, pp.70–80.

[77] Fu, Y., Yan, B., Loh, N.L., Sun, C.Q., Hing, P., 2000. Characterization and Tribological Evaluation of MW-PACVD Diamond Coatings Deposited on Pure Titanium, *Materials Science and Engineering A*, Vol. **A282**, pp. 38–48.

[78] Fu, Y., Batchelor, A.W., 1998. Laser Nitriding of Pure Titanium with Ni, Cr for Improved Wear Performance, *Wear*, Vol. **214**, pp. 83-90.

[79] Long, M., Rack, H.J., 2001. Friction and Surface Behavior of Selected Titanium Alloys During Reciprocating-Sliding Motion, *Wear*, Vol. **249**, pp.158–168.

[80] Molinari, A., Staffelini, G., Tesi, B., Bacci, T., 1997. Dry sliding Wear Mechanisms of the Ti6Al4V Alloy, *Wear*, Vol. **208**, pp. 105-112.

[81] Blau, P.J., Jolly, B.C., Qu, J., Peter, W.H., Blue, C. A., 2007. Tribological Investigation of Titanium-Based Materials for Brakes, *Wear*, Vol. **263**, pp. 1202–121.

[82] Qu, J., Blau, P.J., Watkins, T.R., Cavin, O.B., Kulkarni, N.S., 2005. Friction and Wear of Titanium Alloys Sliding Against Metal, Polymer, And Ceramic Counterfaces, *Wear*, Vol. **258**, pp. 1348–1356.

[83] Blau, P.J., Meyer III H. M., 2003. Characteristics of Wear Particles Produced During Friction Tests of Conventional and Unconventional Disc Brake Materials, *Wear* Vol. **255**, pp.1261–1269.

[84] Kaestner, P., Olfe, J., Rie, K.T., 2001. Plasma-Assisted Boriding of Pure Titanium and TiAl6V4, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **142-144**, pp. 248-252.

[85] Chandrasekar, P., Balusamy, V., Chandran, K.S.R, Kumar, H., 2007. Laser Surface Hardening of Titanium–Titanium Boride (Ti–TiB) Metal Matrix Composite, *Scripta Materialia*, Vol. **56**, no 7, pp. 641-644.

[86] Sanders, A.P., Tikekar, N., Lee, C., Chandran, K.S.R., 2009. Surface Hardening of Titanium Articles With Titanium Boride Layers and its Effects on Substrate Shape and Surface Texture, *The Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Vol.**131**, no. 3, pp. 031001-1- 031001-8.

[87] Tikekar, N.M., Ravi Chandran, K.S., Sanders, A., 2007. Nature of Growth of Dual Titanium Boride Layers with Nanostructured Titanium Boride Whiskers on The Surface of Titanium, *Scripta Materialia*, Vol**. 57**, no 3, pp. 273-276.

[88] Tikekar, N.M., 2007. Novel double-layer titanium boride (TiB_2+TiB) coating on Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy: Kinetics of boron diffusion and coating morphologies, *PhD thesis*, University of Utah.

[89] LI, F., YI, X., Zhang, J., Fan, Gong, Z.D., XI, Z. 2010. Growth Kinetics of Titanium Boride Layers on The Surface of Ti6Al4V, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*,Vol.**23,** no.4, pp 293-300.

[90] Aich, S., Ravi Chandran, K.S., 2002. TiB Whisker Coating on Titanium Surfaces by Solid-State Diffusion: Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. **33A**, pp. 3489-3498.

[91] Brandstötter, J., Lengauer, W., 1997. Multiphase Reaction Diffusion in Transition Metal-Boron Systems, *Journal of Alloys and compounds*, Vol. **262-263**, pp. 390-396.

[92] Atar, E., Kayali, E.S., Cimenoglu H., 2008. Characteristics and Wear Performance of Borided Ti6Al4V Alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **202**, no. 19, pp. 4583-4590.

[93] Tsipas, D.N., Anthymidis, K.G., Flitris, Y., 2003. Deposition of Hard and/or Corrosion Resistant, Single and Multielement Coatings on Ferrous and Nonferrous Alloys in a Fluidized Bed Reactor, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.**134**, pp. 145-152.

[94] Devyatkin, S.V., 2001. Electrosynthesis of Zirconium Boride from Cryolite-Alumina Melts Containing Zirconium and Boron Melts, *Russion Journal of Electrochemistry*, Vol. **37**, pp. 1308-1311.

[95] Hab, A.I., 2007. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Coatings of Carbides, Borides, and Silicides of Metals of the IV–VI B Groups from Ionic Melts (Review), *Materials Science*, Vol **43**, no. 3, pp. 383-397

[96] Malyshev, V.V., Hab, A.I., 2003. Galvanic Powders of Borides, Carbides, and Silicides of Metals of the IV–VI Groups (Review), *Materials Science*, Vol **39**, No 4, pp.566-581.

[97] Lantelme, F., Barhoun, A., Zahidi, E.M., Von Barner, J.H., 1999. Titanium, Boron, and Titanium Diboride Deposition in Alkali Fluorochloride Melts, *Plasmas&Ions*, Vol. **2**, no. 3-4, pp. 133-143.

[98] Taranenko, V.I., Zarutskii, I.V., Shapoval, V.I., Makyta, M., Matiašovský, K., 1992. Mechanism of the Cathode Process in the Electrochemical Synthesis of TiB_2 in Molten Salts—II. Chloride-Fluoride Electrolytes, *Electrochimica Acta*, Vol. **37**, no. 2, pp. 263-268

[99] Kaptay, G., Kuznetsov, S.A., 1999. Electrochemical Sysnthesis of Refractory Borides From Molten Salts, *Plasmas Ions*, Vol. **2**, pp. 45-56.

[100] Danek, V., Chrenková, M., Silný A., 1997. Thermodynamic and Structural Aspects of Electrochemical Deposition of Metals and Binary Compounds in Molten Salts, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.**167**, pp. 1-48.

[101] Malyshev, V.V., Kushkhov, H.B., Shapoval, V.I., 2002. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-Group Metals in Ionic Melts, *Journal of Applied Electrochemistry* , Vol. **32**, pp. 573-579.

[102] Devyatkin, S.V., Kaptay, G., Poignet, J.C., Bouteillon, J., 1998. Electrochemical Synthesis of Titanium Diboride Coatings from Cryolite Melts, *Molten Salts Forum*, Vol. 5-6, pp. 331-334.

[103] Makyta, M., Danék, V., 1996. Electrodeposition of Titanium Diboride From Fused Salts, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. **26,** pp. 319-324.

[104] Épik, A.P., 1963. The Boronization of Refractory Transition Metals, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Vol. **5**, pp.21-27.

[105] Sahay, S.S., Ravichandran, K.S., Atri, R., 1999. Evolution of Microsructure and Phases in Situ Processed Ti-TiB Compostes Containing High Volume Fraction of TiB Whiskers, *Journal of Materials Research*, Vol.**14**, no11, pp. 4214-4223.

[106] Fay, Z., Guo, Z.X., Cantor, B. , 1997. The kinetics and mechanism of interfacial reaction in sigma Fibre-inforced Ti MMCs, *Composites*, Part A.,Vol. **28A**, pp. 131-140.

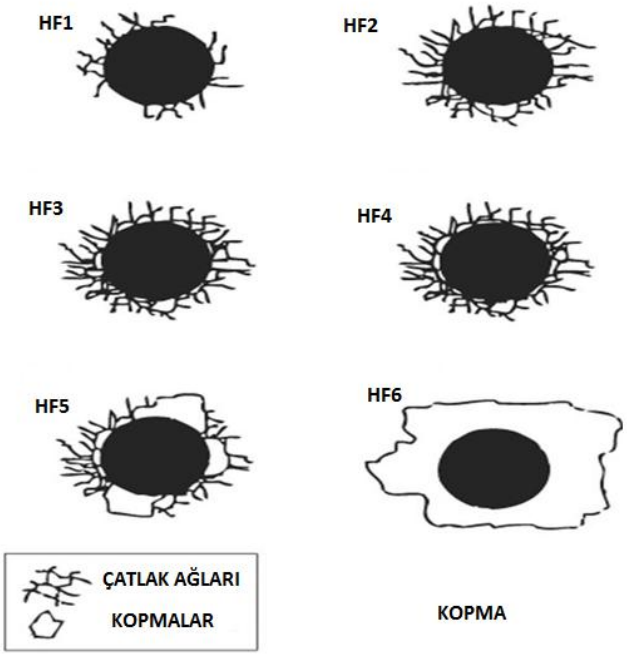
[107] Berger, M. 2002. Thick Physical Vapour Deposited TiB_2 Coating, *Surface Engineering*, Vol. **18**, pp. 219-223.

EKLER

EK A: Yapışma kuvvetti değerlendirme tablosu

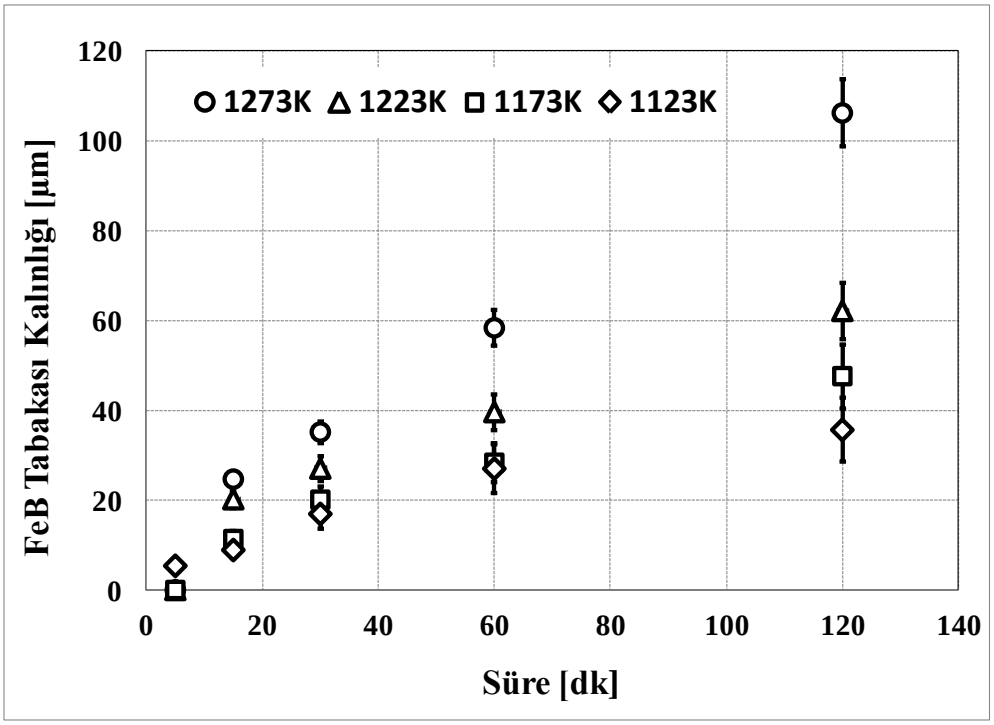
EK B: FeB tabakası için kinetik hesaplama

EK A.

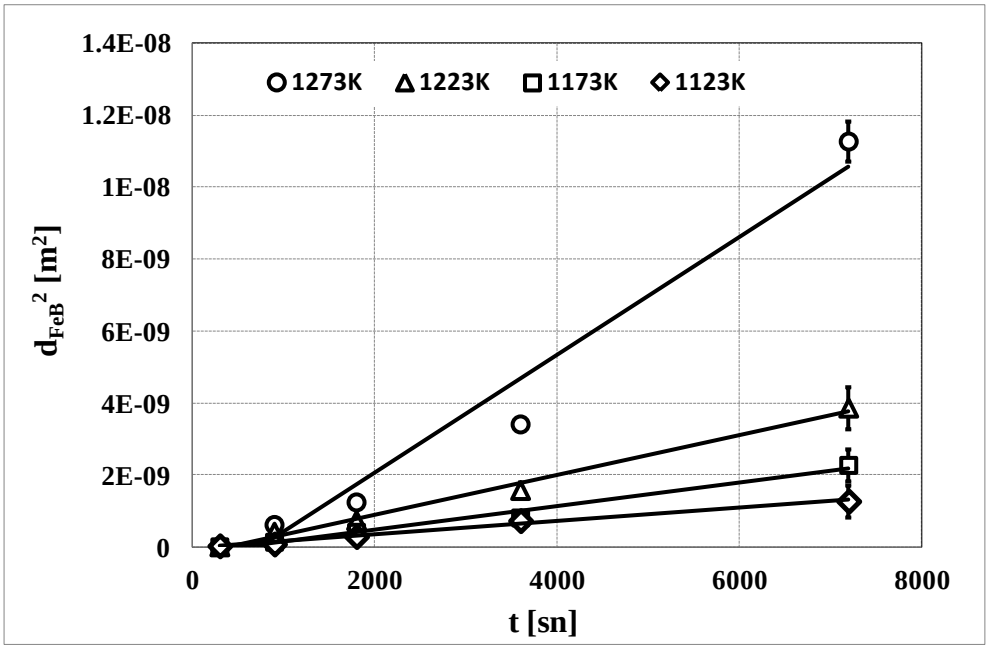


Şekil A.1: Daimler-Benz Rockwell C testi, yapışma kuvvetti değerlendirme.

EK B



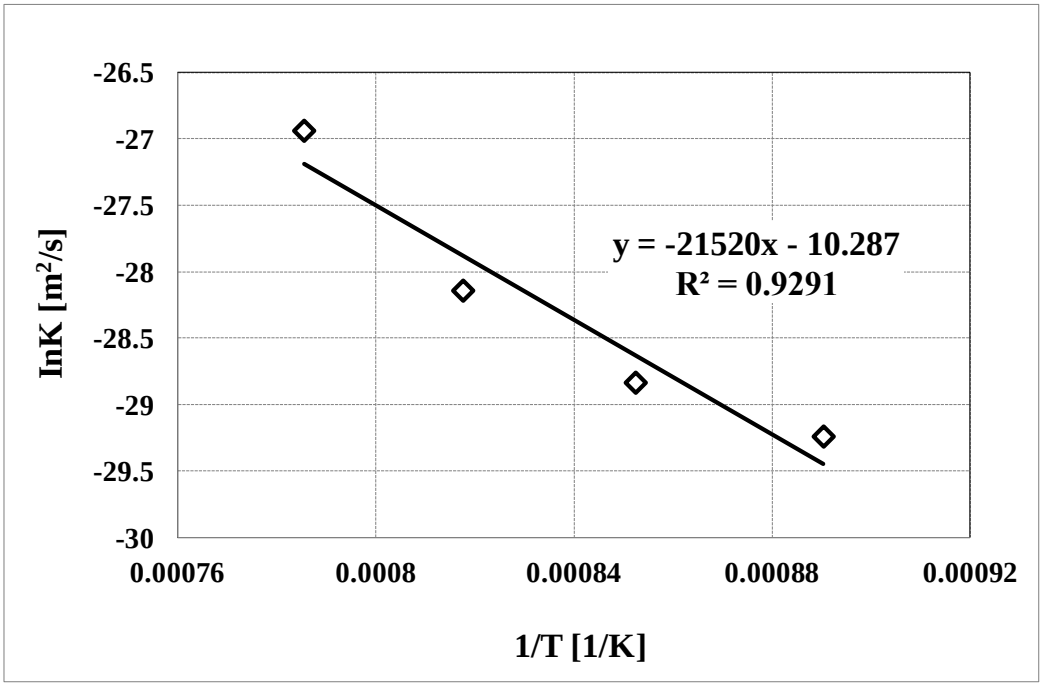
Şekil B.1 : Deneysel olarak ölçülen FeB kalınlıkları [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].



Şekil B.2 : Farklı elektrokimyasal borlama sıcaklıklarda elde edilen FeB tabaka kalınlığının karesinin d^2 süreye t bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

Çizelge B.1 : Elektrokimyasal borlama sıcaklık aralığında hesaplana hız sabiti değeri, K.

K, [m^2/s]	Geçerli Sıcaklık, [K]
$2x10^{-13}$	1123
$3x10^{-13}$	1173
$6x10^{-13}$	1223
$2x10^{-12}$	1273



Şekil B.3 : Ln K-1/T grafiği [15-120 dk, 200 mA/cm^2, %90 Boraks + %10 Na_2CO_3].

Çizelge B.2 : FeB tabakası için hesaplanan kinetik sabitler.

K_o [m^2/s]	**$3,4x10^{-5}$**
Q [KJ/·mol]	**178,917**



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Güldem KARTAL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 10.02.1980

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Y. Lisans (2002-2004)

İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisans (1997-2002)

Yayın Listesi:

- **Uluslararası Patentler**

1. S. Timur, **G. Kartal**, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir, Ultra-Fast Boriding of Metal Surfaces for Improved Properties, **US 20100018611A1,Ocak 28, 2010.**

2. M. Ürgen, S. Timur, K. Kazmanlı, **G. Kartal**, Manufacture of wear and corrosion resistant tungsten carbide based material, involves subjecting coated structure to electrochemical boriding of electrolyte excluding halogenated compound, and high frequency induction heating, **WO2009060033-A1- 14 Mayıs 2009, EP2058418-A1 - 13 Mayıs 2009, AU2008324152-A1 - 14 Mayıs 2009, EP2222898-A1 - 01 Eylül 2010, US2010224498-A1- 09 Eylül 2010, CN101910471-A - 08 Aralık 2010, JP2011504548-W - 10 Subat 2011, IL205582-A - 28 Subat 2011, AU2008324152-B2- 28 Nisan 2011.**

- **SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler**

1. G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, 2011. The growth of single Fe_2B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB), *Surface and Coatings Technology*, Vol. **206**, no 7, pp. 2005-2011.

2. G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur, 2011. Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, *Applied Surface Science*, Vol. **257**, no 15, pp. 6928-6934.

3. G. Kartal, S. Timur, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, 2010. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **205**, no 5, pp. 1578-1583.

4. G. Kartal, S. Timur, M. Urgen, A. Erdemir, 2010. Electrochemical Boriding of Titanium for Improved Mechanical Properties, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **204**, no 23, pp. 3935-3939.

5. G. Kartal, S. Timur, C. Arslan, 2005. Effect of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts, *Journal of Electronic Materials*, Vol. **34**, no 12, pp. 1538-1542.

6. G. Kartal, Ö. Kahvecioğlu, S. Timur, 2006. Investigating the Morphology and Corrosion Behavior of Electrochemically Borided Steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **200,** no 11, pp. 3590-3593.