İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK VE ORTA KARBONLU ÇELİKLERİN TERMOKİMYASAL BORLAMA İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Umut YAPAR

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK VE ORTA KARBONLU ÇELİKLERİN TERMOKİMYASAL BORLAMA İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Umut YAPAR
(506011183)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof.Dr. M.Kelami ŞEŞEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ercan AÇMA
Yrd.Doç.Dr. Yılmaz KARAKAŞ(S.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Bu çalışmamda, akademik ve teknolojik açıdan önemli bir yüzey işlemi olan borlamanın, düşük ve orta karbonlu çeliklere uygulanması ve yüzey işleminin özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmadaki borlama işlemleri, numune hazırlama ve metalografi çalışmaları, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri ile korozyon deneyleri İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamım ele alınması ve sonuçlandırılmasında, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve her türlü laboratuvar olanaklarını kullandıran, saygıdeğer hocam Prof. Dr. M.Kelami ŞEŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında çeşitli fikir, öneri ve tecrübeleriyle bana yön gösteren ve tezimin hazırlanmasında ve yorumlanmasında katkılarını esirgemeyen Araş. Gör. Gökhan Başman'a ve Araş. Gör. C.Fahir Arısoy'a, Araş. Gör. Alper Yeşilçubuk'a, Araş. Gör. Cüneyt Gürcan'a, Araş. Gör. Murat Baydoğan'a ve Araş. Gör. M.Ali Akoy'a sonsuz teşekkürler ederim.

Son olarak tüm tezimin hazırlanması boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve sürekli yardımcı olan aileme özellikle de kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2003 Met. Müh.UmutYAPAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
SEMBOL LİSTESİ **xiv**
ÖZET **xv**
SUMMARY **xvi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı 1

2. BORLAMA VE BORLAMA PROSESLERİ **4**
2.1. Borlamanın Tanımı 4
2.1.1. Borlama işleminin avantajları 4
2.1.2. Borlama işleminin dezavantajları 6
2.2. Borlama Yöntemleri 7
2.2.1. Kutu borlama 7
2.2.2. Pasta borlama 9
2.2.3. Sıvı borlama 9
2.2.3.1. Elektrolitik sıvı borlama 9
2.2.3.2. Elektrolizle sıvı borlama 10
2.2.4. Gaz Borlama 11
2.3. Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Özellikleri 12
2.3.1. Demir dışı metallerin borlanması 13
2.3.1.1 Alaşım elementlerinin etkisi 17
2.3.2. Borürlerin özellikleri 17
2.3.3. Demir esaslı malzemelerin borlanması 19
2.3.3.1. Demir-bor denge diyagramı 20
2.3.3.2. Fe_2B ve FeB fazlarının özellikleri 22

3. BORLAMA PROSESİNİN KİNETİĞİ **24**
3.1. Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması 24
3.2. Borür Tabakası Çeşitleri ve Borür Tabakası Kalınlığı 28
3.3. Alaşım Elementlerinin Borlamaya Etkisi 29
3.4. Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği 39
3.5. Borür Tabakasının Karakteristik Özellikleri 43
3.6. Borlama İşleminin Endüstriyel Uygulama Alanları 45
3.7. Çok Fazlı Borlama 48
3.8. Borlama Sonrası Uygulanabilecek Isıl İşl. ve Termal Çevrimli Borlama 49
3.9. Borür Tabakalarının Özellikleri 51
3.9.1 Kalıntı gerilmeler 51

3.9.2. Kırılma tokluğu 53

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR, SONUÇLARI VE İRDELENMESİ 54
4.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler 55
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar 56
4.3. Deneylerin Yapılması 57
4.3.1. Borlama banyosunun hazırlanması 57
4.3.2. Borlamanın yapılması 58
4.3.3. Borlanan tabakaların karakterizasyon deneylerinin yapılması 58
4.4. Deneylerin Sonuçları 62
4.4.1. Metalografik incelemelerin sonuçları 62
4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) inceleme sonuçları 65
4.4.3. X-ışınları difraksiyon analizi sonuçları 73
4.4.4. Sertlik deneyleri sonuçları 75
4.4.5. Kırılma tokluğu deneylerinin sonuçları 80
4.4.6. Kinetik çalışmaların sonuçları 83
4.4.7. Korozyon deneylerinin sonuçları 87
4.5. Sonuçların İrdelenmesi 90
4.5.1. Metalografik inceleme sonuçlarının irdelenmesi 90
4.5.2. Sertlik ve kırılma tokluğu deneyleri sonuçlarının irdelenmesi 92
4.5.3. Kinetik çalışma sonuçlarının irdelenmesi 93
4.5.4. Korozyon deneyleri sonuçlarının irdelenmesi 93

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 94

KAYNAKLAR 97

EKLER 102

ÖZGEÇMİŞ 145

KISALTMALAR

PVD	: Physical Vapour Deposition
CVD	: Chemical Vapour Deposition
SEM	: Scanning Electron Microscope
XRD	: X-ray Diffraction

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlem görmüş ve malzemelerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması 5
Tablo 2.2. Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri..... 8
Tablo 2.3. Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri..... 11
Tablo 2.4. Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri..... 12
Tablo 2.5. Çeşitli altlık malzemelerin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri..... 14
Tablo 2.6. Borlanmış sementit karbür malzemelerde oluşan üç farklı bölgedeki fazlar..... 15
Tablo 2.7. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri..... 19
Tablo 2.8. Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri..... 22
Tablo 3.1. FeB ve Fe_2B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri..... 43
Tablo 3.2. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları..... 47
Tablo 3.3. 0,45 C'lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısıl işlemlerle matris malzeme özgül hacminin değişimi..... 50
Tablo 3.4. Borür tabakaları ve ana malzemenin ısıl genleşme katsayıları..... 51
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan çelik malzemelerin kimyasal bileşimleri..... 55
Tablo 4.2. C10E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları..... 68
Tablo 4.3. C35E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları..... 68
Tablo 4.4. C60E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları..... 69
Tablo 4.5. 41Cr4 malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları..... 69
Tablo 4.6. C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerin borlama işlemi öncesi sertlikleri..... 75
Tablo 4.7. 850ºC'de borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 75
Tablo 4.8. 850ºC'de borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 76
Tablo 4.9. 850ºC'de borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 77

Tablo 4.10. 850ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 78
Tablo 4.11. 950ºC'de borlanmış C10E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri. 80
Tablo 4.12. 950ºC'de borlanmış C35E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri. 81
Tablo 4.13. 950ºC'de borlanmış C60E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri. 81
Tablo 4.14. C10E, C35E, C60E, 41Cr4 için bulunan bor difüzyon katsayısı değerleri..... 85
Tablo 4.15. Deneylerde kullanılan malzemeler için borür tabakası aktivasyon enerjileri ve frekans faktörü (Do) değerleri..... 86
Tablo 4.16. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C10E malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile edilen korozyon değerleri..... 88
Tablo 4.17. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C35E malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile edilen korozyon değerleri..... 89
Tablo A.1. 950ºC'de (a-d) saat borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 102
Tablo A.2. 950ºC'de, (a-d) saat borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 102
Tablo A.3. 950ºC'de (a-d) saat borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 103
Tablo A.4. 950ºC'de (a-d) saat borlanmış 41Cr4malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 104
Tablo A.5. 1050ºC'de (a-d) saat borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 104
Tablo A.6. 1050ºC'de (a-d) saat borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 105
Tablo A.7. 1050ºC'de (a-d), saat borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 106
Tablo A.8. 1050ºC'de (a-d), saat borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 106
Tablo A.9. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C60E malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 108
Tablo A.10. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış (a) ve Borlanmamış(b) 41Cr4 malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 109
Tablo A.11. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C10E malzemesinde %15 HCl korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile edilen korozyon değerleri..... 110
Tablo A.12. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C35E malzemesinde %15 HCl korozif ortamında Ağırlık Kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 111
Tablo A.13. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C60E malzemesinde %15 HCl korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 112
Tablo A.14. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) 41Cr4 malzemesinde %15 HCl korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 113

Tablo A.15. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C10E malzemesinde %30 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 114
Tablo A.16. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C35E malzemesinde %30 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 115
Tablo A.17. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C60E malzemesinde %30 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 116
Tablo A.18. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) 41Cr4 malzemesinde %30 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 117

ŞEKİL LİSTESİ

SayfaNo

Şekil 2.1 : 1400°C'de 2, 4 ve 6 saat süre ile vakum altında, bor karbür tozu içerisinde gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda, Mo, W Nb, Ta, Zr ve Re'da oluşan borür tabaka kalınlığı ve mikrosertlik dağılımı..... 16
Şekil 2.2 : Demir- bor denge diyagramı..... 21
Şekil 3.1 : Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması..... 25
Şekil 3.2 : FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi..... 26
Şekil 3.3 : Fe_2B ve geçiş bölgesi kalınlığının borlama süresi ile değişimi.... 27
Şekil 3.4 : Borlama sonrası oluşabilecek borür tipleri..... 28
Şekil 3.5 : Borür tabakası kalınlığının tanımlanması..... 29
Şekil 3.6 : Borür tabakasındaki FeB ve Fe_2B fazlarının sertliğinin karbon miktarı ile değişimi..... 31
Şekil 3.7 : FeB ve (b) Fe_2B fazlarının Cr miktarının artışına bağlı olarak sertliğindeki değişim..... 33
Şekil 3.8 : Nikel miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim..... 35
Şekil 3.9 : C15 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında B, Fe elementlerinin dağılımı..... 37
Şekil 3.10 : 37HS çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında B, Si, Fe, Mn ve Cr elementlerinin dağılımı..... 37
Şekil 3.11 : Çeliklerde borür tabakası boyunca elementlerin şematik olarak dağılımı..... 38
Şekil 3.12 : Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi..... 38
Şekil 3.13 : Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi..... 40
Şekil 3.14 : <001> Düzleminde FeB projeksiyonu..... 41
Şekil 3.15 : Fe_2B için <001> düzlemine dik olarak borun atomik sıçraması sırasında, birbirlerine en yakın anda bir B ve Fe atomlarının konfigürasyonları..... 42
Şekil 3.16 : Tek ve çift fazlı borür tabakalarında kalıntı gerilmelerin dağılımı..... 52
Şekil 3.17 : AISI 1045 çeliğinde soğutma hızının iç gerilme dağılımına etkisi..... 52
Şekil 4.1 : Borlama deneyinde kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik potanın geometrik şekli ve boyutları..... 56
Şekil 4.2 : Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi..... 60

Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan numunelerin mikroyapı fotoğrafları..... 63
Şekil 4.4 : 850ºC'de borlanmış C10E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları..... 63
Şekil 4.5 : 850ºC'de borlanmış C35E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları..... 64
Şekil 4.6 : 850ºC'de borlanmış C60E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları..... 65
Şekil 4.7 : 950ºC'de 4 saat süre ile borlanmış C10 malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 66
Şekil 4.8 : 950ºC'de 4 saat süre ile borlanmış C10 malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 66
Şekil 4.9 : 950ºC'de 8 saat süre ile borlanmış C10 malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 67
Şekil 4.10 : 950ºC'de 8 saat süre ile borlanmış C10 malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 67
Şekil 4.11 : C10E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi..... 70
Şekil 4.12 : C35E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi..... 70
Şekil 4.13 : C60E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi..... 71
Şekil 4.14 : 41Cr4 malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi..... 71
Şekil 4.15 : 850ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 72
Şekil 4.16 : 950ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olrak tabaka kalınlığındaki değişim..... 72
Şekil 4.17 :1050ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 73
Şekil 4.18 : 850ºC'de 6 saat borlanmış C10 malzemesinin x ışını difraksiyon paterni..... 73
Şekil 4.19 : 850ºC'de 6 saat borlanmış C35 malzemesinin x ışını difraksiyon paterni..... 74
Şekil 4.20 : 850ºC'de 6 saat borlanmış C60 malzemesinin x ışını difraksiyon paterni..... 74
Şekil 4.21 : 850ºC'de 6 saat borlanmış 41Cr4 malzemesinin x ışını difraksiyon paterni..... 74
Şekil 4.22 : 850ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi..... 79
Şekil 4.23 : 950ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi..... 79
Şekil 4.24 :1050ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi..... 80
Şekil 4.25 : 950ºC'de borlanan C10E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi..... 81
Şekil 4.26 : 950ºC'de borlanan C35E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi..... 81

Şekil 4.27 : 950ºC'de borlanan C35E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi..... 82
Şekil 4.28 : Malzemenin karbon miktarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin süreye bağlı değişimi..... 82
Şekil 4.29 : 850ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu..... 83
Şekil 4.30 : 950ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu..... 84
Şekil 4.31 :1050ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu..... 84
Şekil 4.32 : C10E malzemesi için lnD-1/T grafiği..... 85
Şekil 4.33 : C35E malzemesi için lnD-1/T grafiği..... 85
Şekil 4.34 : C60E malzemesi için lnD-1/T grafiği..... 86
Şekil 4.35 : 41Cr4 malzemesi için lnD-1/T grafiği..... 86
Şekil 4.36 : Borlanmış ve borlanmamış C10E malzemesinin %10 H_2SO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 88
Şekil 4.37 : Borlanmış ve borlanmamış C35E malzemesinin %10 H_2SO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 89
Şekil 4.38 : 850ºC sıcaklıkta 8 saat süre ile borlanmış C35E malzemesinin mikroyapısı..... 91
Şekil B.1 : 850ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesi mikroyapısı..... 118
Şekil B.2 : 950ºC'de borlanmış C10E malzemesi mikroyapısı..... 119
Şekil B.3 : 950ºC'de borlanmış C35E malzemesi mikroyapısı..... 120
Şekil B.4 : 950ºC'de borlanmış C60E malzemesi mikroyapısı..... 120
Şekil B.5 : 950ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesi mikroyapısı..... 121
Şekil B.6 : 950ºC'de 4 saat borlanmış C35E malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 122
Şekil B.7 : 950ºC'de 4 saat borlanmış C35E malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 122
Şekil B.8 : 950ºC'de 8 saat borlanmış C35E malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 123
Şekil B.9 : 950ºC'de 8 saat borlanmış C35E malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 123
Şekil B.10 : 950ºC'de 8 saat borlanmış C60E malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 124
Şekil B.11 : 950ºC'de 8 saat borlanmış C60E malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 124
Şekil B.12 : 950ºC'de 4 saat borlanmış 41Cr4 malzemesinin SEM-BSE görüntüsü..... 125
Şekil B.13 : 950ºC'de 4 saat borlanmış 41Cr4 malzemesinin SEM-SE görüntüsü..... 125
Şekil B.14 : 850ºC'de borlanan C10E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 126
Şekil B.15 : 850ºC'de borlanan C35E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 126
Şekil B.16 : 850ºC'de borlanan C60E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 127
Şekil B.17 : 850ºC'de borlanan 41Cr4 malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 127

Şekil B.18 : 950ºC'de borlanan C10E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 128
Şekil B.19 : 950ºC'de borlanan C35E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 128
Şekil B.20 : 950ºC'de borlanan C60E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 129
Şekil B.21 : 950ºC'de borlanan 41Cr4 malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 129
Şekil B.22 :1050ºC'de borlanan C10E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 130
Şekil B.23 :1050ºC'de borlanan C35E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 130
Şekil B.24 :1050ºC'de borlanan C60E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 131
Şekil B.25 :1050ºC'de borlanan 41Cr4 malzemesinin borlama süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim..... 131
Şekil B.26 : 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarda borlanan C10E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi..... 132
Şekil B.27 : 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarda borlanan C35E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi..... 132
Şekil B.28 : 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarda borlanan C60E malzemesinin borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi..... 133
Şekil B.29 : 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarda borlanan 41Cr4 malzemesinin borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi..... 133
Şekil B.30 : 850ºC'de borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 134
Şekil B.31 : 850ºC'de borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 134
Şekil B.32 : 850ºC'de borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 135
Şekil B.33 : 850ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 135
Şekil B.34 : 950ºC'de borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 136
Şekil B.35 : 950ºC'de borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 136
Şekil B.36 : 950ºC'de borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 137
Şekil B.37 : 950ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 137
Şekil B.38 : 1050ºC'de borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 138
Şekil B.39 : 1050ºC'de borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 138
Şekil B.40 : 1050ºC'de borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 139

Şekil B.41 : 1050ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları..... 139
Şekil B.42 : Borlanmış ve borlanmamış C60E malzemesinin %10 H_2SO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 140
Şekil B.43 : Borlanmış ve borlanmamış 41Cr4 malzemesinin %10 H_2SO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 140
Şekil B.44 : Borlanmış ve borlanmamış C10E malzemesinin %10 HCl içersindeki korozyon davranışı..... 141
Şekil B.45 : Borlanmış ve borlanmamış C35E malzemesinin %10 HCl içersindeki korozyon davranışı..... 141
Şekil B.46 : Borlanmış ve borlanmamış C60E malzemesinin %10 HCl içersindeki korozyon davranışı..... 142
Şekil B.47 : Borlanmış ve borlanmamış 41Cr4 malzemesinin %10 HCl içersindeki korozyon davranışı..... 142
Şekil B.48 : Borlanmış ve borlanmamış C10E malzemesinin %30 H_3PO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 143
Şekil B.49 : Borlanmış ve borlanmamış C35E malzemesinin %30 H_3PO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 143
Şekil B.50 : Borlanmış ve borlanmamış C60E malzemesinin %30 H_3PO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 144
Şekil B.51 : Borlanmış ve borlanmamış 41Cr4 malzemesinin %30 H_3PO_4 içersindeki korozyon davranışı..... 144

SEMBOL LİSTESİ

T	**:** Sıcaklık
t	**:** Süre
C,C_o,C_s,C_a,C_b	**:** Bor konsantrasyonları
Q	**:** Aktivasyon enerjisi
D	**:** Difüzyon katsayısı
D_0	**:** Frekans faktörü
K	**:** Ön eksponansiyel faktör
c/2	**:** Atomik sıçrama mesafesi
d	**:** Tabaka kalınlığı
HK	**:** Knoop sertliği
E	**:** Borlanmış tabakanın elastik modülü
K_c	**:** Kırılma tokluğu
H	**:** Borür tabakasının sertliği
P	**:** Uygulanan yük
c	**:** Çatlak yarı boyu
R	**:** Gaz sabiti

DÜŞÜK VE ORTA KARBONLU ÇELİKLERİN TERMOKİMYASAL BORLAMA İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada termokimyasal borlama yöntemi kullanılarak ticari EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 makina yapım çelikleri borlanmıştır. Borlama sonrası malzeme yüzeylerinde oluşan borür yapıları ve malzemelerin yüzey özellikleri borlama süresi (2, 4, 6 ve 8 saat) ve borlama sıcaklığına (850ºC, 950ºC ve 1050ºC) bağlı olarak incelenmiştir. Borlanan tüm numunerde yüzeyden itibaren sertlik profilleri çıkartılmış ve malzeme yüzeylerinde ana malzeme sertiğinden yaklaşık 7-9 kat yüksek sertlikler bulunmuş, sertlik değerleri malzeme karbon miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Borür tabakasının mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kırılma tokluğu ölçümleride sert ve gevrek malzemelere uygulanan indentasyon tekniği uygulanarak yapılmış, borlama sıcaklığı, borlama süresi ve malzemenin karbon içeriğine bağlı olarak tokluk sonuçları değerlendirilmiştir. Bu çalışmaların yanında borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimler incelenmiş, karbon miktarına bağlı olarak borür tabakası kalınlığının nasıl değiştiği incelenmiştir.

Yapılan kinetik çalışmalarla borlama süre ve sıcaklığına bağlı olarak bor difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmış, borür tabakasının oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Korozyon deneylerinde borlanmış ve borlanmamış numuneler farklı oranlarda asit içeren çözeltiler içersinde oda sıcaklığında 12 saat süreyle bekletilmişlerdir. Deneylerde %10'luk H_2SO_4, %15'lik HCl ve %30'luk H_3PO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda borlama sonunda çelik numune yüzeylerinde kolonsal yapıda FeB ve altında Fe_2B fazları elde edilmiştir. Borür tabakasının kalınlığı sıcaklık ve süreyle artmakta, karbonun artışıyla azalmaktadır. Oluşan çift faz yapısı optik mikroskop ve SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Borlama sonrası üç farklı yapı elde edilmiş olup bunlar; a) borürleri içeren yüzey tabakası, b) bor atomlarını içeren geçiş bölgesi, c) çelik matris. Yapılan sertlik ölçümleri ile malzemelerdeki karbon miktarı ilişkisi kurulmuş ve karbon miktarının artışıyla sertliğin arttığı %0,5 C'dan sonra lineer kaldığı görülmüştür. Kırılma tokluğu çalışmalarında kullanılan tüm numuneler için kırılma tokluğu değerleri 3,12 ile 4,54 $MPa.m^{1/2}$ arasında bulunmuştur. Ayrıca borlama süresinin artışına bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar göstermiştir ki borlama sıcaklığının ve süresinin artışıyla difüzyon katsayısı değerleri de artmaktadır.

%10'luk H_2SO_4, %15'luk HCl ve %30'luk H_3PO_4 sıvıları içerisinde yapılan daldırma korozyon deneyleri sonuçlarına göre kullanılan malzemelerin korozyon dayanımları borlama yoluyla 2-73 kata kadar arttırılmıştır. Ayrıca kullanılan borlanmış çelik malzemenin karbon içeriğinin artışıyla korozyon dirençlerinin arttığı tespit edilmiştir.

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF LOW AND MEDIUM CARBON STEELS BY THERMO-CHEMICAL BORONIZING

SUMMARY

In this study, commercial EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E and 41Cr4 steels were boronized by thermo-chemical boronizing technique. After boronizing, surface properties and borides formed on the surface of materials were investigated depending on the boronizing time (2, 4, 6 and 8 h) and boronizing temperature (850ºC, 950ºC and 1050ºC). Hardness profiles of the boronized materials were measured on the metallographic sections after boronizing. It is found that hardness of boride layers ranged from 1600 to 2200 $HK_{0,05}$ and was 7-9 times higher than that of metallic matrix of materials and hardness values were related to carbon contents of materials. Fracture toughness of samples were measured by indentation technique generally performed to hard and brittle materials, depending on the boronizing temperature, boronizing time and the effects of carbon contents of materials on fracture toughness were investigated. In addition, variations on the boride layer thickness were related to boronizing temperature, boronizing time and carbon content.

Kinetic studies were also performed and boron diffusion coefficients were calculated depending on the boronizing temperature and boronizing time. Activaton energies required for the formation of boride layers were also calculated. In corrosion studies boronized and unboronized samples were immersed in acidic solution containing different amount of acids and were kept for 12 hours at room temperature. %10 H_2SO_4, %15 HCl and %30 H_3PO_4 solutions were used in experiments.

After boronizing, metallographic studies showed that columnar FeB and Fe_2B phases were formed on the surfaces and subsurfaces respectively. Thickness of the boride layers are increased with increasing of time and temperature. Double phase structures were revealed by optical microscope and electron microscope (SEM). After boronizing three distinct regions were revealed; a) a surface layer consisting of borides b) transition zones consisting of diffused boron atoms and c) a steel matrix. Amount of carbon in all samples are related to hardness values found and it is showed that after %0,5 C, no increase in hardness is revealed. Fracture toughness of the borided surfaces ranged from 3,12 to 4,54 $MPa.m^{1/2}$. It was observed that longer boronizing time reduces fracture toughness values. Kinetic studies showed that when the boronizing temperature and boronizing time increase, the diffusion coefficients of boron are increased.

As a result of corrosion tests, corrosion resistance of borided steels is found 2-73 times greater than that of unborided steels. Futhermore, increase in the carbon content of the materials resulted in higher corrosion resistance.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Genel olarak bir malzemenin performansı, kütlesel ve yüzeysel özelliğine bağlıdır. Malzemenin yüzey özelliğindeki herhangi bir değişim, malzeme fonksiyonlarını büyük ölçüde etkilemektedir.

Son yıllarda malzeme yüzey özelliklerinin rolü, birçok çalışmanın konusunu oluşturmuştur. Yüzey enerjisi, yüzey gerilmesi, yüzeyin aktivitesi ve yüzeyle ilgili problemler bilimsel alanda büyük önem kazanmıştır. Metal ve alaşımlarının kütlesel ve yüzey özellikleri arasındaki ilişki uzun yıllardan beri araştırılmaktadır[1].

Malzemeler bulundukları çevrede, çevre-yüzey etkileşimi sonunda bozulmalara uğrayabilirler. Malzeme ile çevre arasında fiziksel ve kimyasal açıdan herhangi bir reaksiyon oluşması, malzemenin hasarına sebep olabilmektedir. Daha üstün özelliklere sahip malzemer elde etmek için, yüzey bilimi ve teknolojisi, gelişmiş ülkelerde büyük önem kazanmıştır. Yüzey işlemleri, en yaygın kullanım alanını demir ve demir esaslı ürünler arasında bulmuştur. Yüzey işlemlerini, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Kaplama metal yüzeyine bir element veya bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturulması işlemidir. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise, yüzeyin iç yapısı ve/veya kimyasal yapısının değiştirilmesi söz konusudur[1,2].

Yüzey işlemleri; malzemenin sertlik, süneklik, yorulma, aşınma, korozyon, ısısal ve darbesel şok gibi mekanik ve tribolojik özelliklerinin bir veya birkaçını geliştirmek ve üretim maliyetini düşürmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu özellikler arasında, parçanın aşınma ve korozyona karşı direncinin arttırılması önem açısından ilk sırada yer almakta ve sanayide uygulanan işlemlerin büyük çoğunluğunun amacını teşkil etmektedir. Aşınma ve korozyon, dünyada her yıl önemli maddi kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle, son yıllarada yaygın olarak çalışılan konular arasında üretilen parçanın çevre şartlarında bozulmasını önleyecek kaplamaların

gerçekleştirilmesi üzerine olmaktadır. Bu amaçla yüzeyleri oksit, karbür, nitrür ve borürlerle kaplanan malzemeler büyük ilgi uyandırmaktadır[1,3].

Fiziksel buhar biriktirme(PVD), kimyasal buhar biriktirme(CVD), spreyleme ve difüzyon esaslı kaplama teknikleri, aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı dirençli karbür, nitrür ve borür kaplamaların gerçekleştirilmesinde uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinde istenilen özelliklere ulaşıldığı taktirde, hem pratik hem de ekonomik olması sebebiyle, tuz banyosunda sıvı borlama malzeme yüzeyinin seramik kaplanması büyük avantajlar sağlamaktadır[2].

Esası, genellikle, termo-difüzyonal bir proses olan daldırma usulü ile kaplamaya en müsait metodlardan biri "Borlama" (Boronizing)'dir[4]. Türkiye'nin çok zengin "Bor" rezervine sahip olduğu ve bor bileşiklerinin üstün özellikleri göz önüne alındığı taktirde bazı malzemelerin bor ve bor bileşikleri ile kaplanmasının matrisin, muhtemel, vazgeçilemeyecek özellikleri yanında bor bileşiklerinin aşınma, korozyon mukavemeti ile kaplama tabakasındaki bileşiğin cinsine göre üstün mekanik özelliklerinden aynı anda faydalanmak mümkün olacaktır[4].

Çelik endüstrisinde büyük yer tuttuğu bilinen "Bor" elementi ilaç sanayiine kadar uzanan kullanım alanı yanında, Ti, Zr, Cr ve Fe ile yaptığı bileşiklerin yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, üstün korozyon ve aşınma direncine sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca bor elementinin oksitlenmesinin sürtünme katsayısını düşürerek yağlama tesiri yaptığı bulunmuştur[2]. Bor bileşiklerinin sertlikleri yanında korozyon ve aşınma mukavemetelerinin yüksek oluşu "Borlama" yoluyla katı malzemelerin yüzeylerini kaplayarak bu bileşiklerin üstün özelliklerinden faydalanma imkanına yol açmaktadır. Uygun şartlarda metalik ve bazı metalik olmayan malzemelerde borlama uygulaması mümkün olabilir.

Demir esaslı alaşımların sertlikleri ile agresif ortamda aşınma ve kimyasal hasara karşı mukavemetlerinin sınırlı olması, bu alaşımların pratik özelliklerine üstün yüzey özellikleri ilavesinin avantajları, akademik, teknolojik araştırma ve gelişmeleri teşvik etmektedir. Borlama banyosunun kaplanacak malzeme ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkan tabakaların ve arayüzeylerin özelliklerinin incelenmesi, akademik öneme sahip olduğu gibi elde edilebilecek üstün özellikler, teknoloji transferini mümkün kılabilir[1].

Bu çalışmada farklı alaşım içeriklerine ve mikroyapılarına sahip ticari özellikteki çelikler boraks ve borik asit esaslı tuz banyosuna daldırma tekniği kullanılarak borlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu alaşımların borlama sonrası yüzey özellikleri tüm metalografik tekniklerle incelenmiştir. Ayrıca borür tabakasının sertlik, kırılma tokluğu ve korozyon özellikleri de araştırılmıştır. Borlama sonrası oluşan borür yapısı kinetik açıdan incelenerek kullanılan tüm çelik numunelerde borür tabakası aktivasyon enerjileri bulunmuş ve difüzyon katsayı değerleri sıcaklık ve süreye bağlı olarak çıkartılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve x-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak malzeme yüzeylerinde oluşan fazlar tespit edilmiş ve incelenmiştir.

2. BORLAMA VE BORLAMA PROSESLERİ

2.1. Borlamanın Tanımı

Borlama, yüksek sıcaklıkta ana metalin yüzeyinde bor atomlarının difüzyonuyla borür tabakası oluşturulması işlemidir[5]. Borlama günümüzde yalnızca metallere değil, sermet ve seramik malzemelere de uygulanmaktadır. Bor kaplama, yüzeyde bileşik oluşturacak şekilde bor atomlarının difüzyonu olarak da bilinmektedir[6].

Borlama işlemi, yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1000ºC sıcaklık aralığında, 1-10 saat sürelerde katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir[5,7]. Son teknolojik gelişmelerle birlikte gaz ortamında termo-kimyasal borlama metodlarının dışında, plazma borlama ve akışkan yatakta borlama gibi yeni olan teknikler de kullanılmaktadır. Ayrıca termo-kimyasal olmayan fiziksel buhar biriktirme(PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir[5,7].

Borlama, metal ve alaşımların yüzeylerinde sertlik, aşınma direnci ve korozyon direncini arttırırken, aynı zamanda bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda korumak ve erozyon direncini de arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Borlama işlemi, endüstriyel olarak daha çok demir esaslı alaşımlara uygulanmaktadır[8].

2.1.1. Borlama işleminin avantajları

Borlama işleminde karakterisitik özelliklerin sayısı oldukça azdır. Bunlar arasında en önemlisi borür tabakasının çok yüksek sertlik (1450-5000HV) ve ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Demir esaslı malzemelerde kaplama tabakasının sertliği alt kritik sıcaklığa kadar (650ºC) kalıcıdır[2]. Sade karbonlu çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının sertliği diğer geleneksel sertleştirme teknikleri olan sementasyon ve nitrasyona göre çok daha yüksektir. Borlama işlemi ile sertleştirilmiş takım çeliklerinin yüzey sertlikleri, elektrolitik sert krom kaplamaların ve tungsten karbürün sertlik değerlerine ulaşabilmektedir. Bor kaplanmış çeliklerin tipik yüzey sertlikleri ve diğer sert metaller ile karşılaştırılması Tablo 2.1 de verilmektedir.

Tablo 2.1. Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlem görmüş malzemelerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması[2]

Malzeme	**Mikrosertlik (kg/mm^2 veya HV)**
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Su verilmiş Çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız takım çeliği BM42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
Sementit karbürler, WC+Co	1160-1820(30kg)
Al_2O_3 + ZrO_2 seramikler	1483(30kg)
Al_2O_3 + TiC + ZrO_2 seramikler	1730(30kg)
Sialon seramikler	1768(30kg)
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B_4C	5000
Elmas	10000

Borür tabakasının yüksek sertlik seğeri ve düşük sürtünme katsayısı değerine sahip olması, aşınma direncinin oldukça yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu özellikler, kalıp imalatında ana malzemenin işlenmesi sırasında kolaylık, maliyetinde ucuzluk ve orjinal yapıya göre mekanik özellikler açısından çok daha üstün özellikler sağlamaktadır. Borür tabakasının bazı avantajları aşağıda verilmektedir[2,5].

- Borür tabakasının sertliği yüksek sıcaklıklarda (550-650ºC) korunmaktadır[5].
- Borlama, özellikle sertleşebilir bir çok çelik grubuyla kıyaslanabilir yüzey özelliklerinin elde edilebildiği bir işlemdir[5].
- Borlama işlemi demir esaslı malzemelşrin oksidan olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon dirençlerini arttırmaktadır. Bu özellikleri sebebiyle endüstride yaygın olrak kullanılmaktadırlar. Borlama işlemi ile düşük alaşımlı çeliklerin, H_2SO_4, H_3PO_4 ve HCl gibi asitlere karşı direncini arttırmak mümkündür. Örneğin; borlanmış ostenitik paslanmaz çeliklerin HCl asit ortamlarına karşı dayanıklılığı çok iyidir[5].
- Borlanmış yüzeyler çok yüksek sıcaklıklarda (850ºC) orta özellikte oksidasyon direncine ve oldukça yüksek ergimiş metal korozyonuna sahiptir[5].

- Borlanan parça, oksidan ve korozif ortamlarda üstün bir yorulma ömrüne sahiptir[5].
- Borlama işlemi, yağlayıcı kullanımını azaltmakta, soğuk kaynaklanma eğilimini ve sürtünme katsayısını düşürmektedir[1,5].

2.1.2. Borlama işleminin dezavantajları

Borlama işlemi, birçok avantajının yanında bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Bunlar sıralanacak olursa;

- Borlama tekniği, esnek değildir ve gaz ortamında sementasyon ve plazma nitrasyonu gibi diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine göre maliyeti daha yüksektir. Gaz karbürizasyonu ve plazma nitrasyonu daha esnek tekniklerdir. Bu teknikler, daha az işçilik ve daha düşük maliyet gerektirir. Ayrıca, bu işlemlerin kısa sürede ve daha kolay gerçekleşmesi borlamaya göre avantajlar sağlamaktadır. Bu sebeple, yüksek sertlik, dış ortamlara karşı yüksek aşınma direnci ve yüksek korozyon direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilmektedir[5].
- Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabaka kalınlığının %5-20'si oranında boyutsal olarak artış gözlenmektedir. Örneğin, 25µm'lik bir tabaka kalınlığı, 1.25-6.25µm'lik bir büyümeye neden olmaktadır[2]. Bu kalınlık artışı borlanan malzemenin cinsine ve borlama şartlarına bağlıdır.
- Çok hassas toleranslarla çalışmak gerektiği zaman, elmas takımlarla kaplama işlenmesi mümkündür, fakat yüzeyin geleneksel tekniklerle işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır. Bu da kaplama kalitesinde bozulmalara ve çatlamalara yol açmaktadır.
- Genelde borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özellikleri yüksek basınçlı yüzeylerde (2000N) sementasyon ve nitrasyonla kıyaslandığı zaman, çok zayıftır. Borlamanın bu özelliği sebebiyle, dişli üretiminde bir sınırlama söz konusudur[5].
- Takımlar borlandıktan sonra çoğu zaman bir sertleştirmeye ve temperlemeye tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde, bor tabakasının özelliklerinin korunması için inert atmosfer veya vakum gerekmektedir.

2.2. Borlama Yöntemleri

Borlama işlemi esnasında bor kaynağı ve bor sağlayıcı bileşikler katı, sıvı veya gaz fazında olabilirler. Borür tabakalarının oluşumu için uygulanan yöntemleri aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz:

a) Termo-kimyasal yöntemler (kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama)

b) Termo-kimyasal olmayan yöntemler (fiziksel buhar biriktirme(PVD), kimyasal buhar biriktirme(CVD), plazma sprey kaplama ve iyon biriktirme).

Bu teknikler içersinde en çok kullanılanları, termo-kimyasal yöntemlerdir. Termo-kimyasal bor kaplama işlemi sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bor atomunun metale difüzyonuna dayanan bir kaplama yöntemidir. Termo-kimyasal bor kaplama yöntemleri dört ana grup altında toplanmaktadır[4,5].

2.2.1. Kutu borlama

Kutu borlama işlemi, elle kolayca gerçekleştirilmesi, emniyetli olması, faz bileşimlerinin değişiminin çok az olması ve bu yöntemde çok az ekipmana gerek duyulması nedeniyle çok kullanılan bir tekniktir. Proses kutulamayı, ısıtmayı ve temizlemeyi içermektedir. Kaplanacak malzeme 3-5 mm kalınlıkta toz karışımı ile çevrelenerek borlama yapılmaktadır. Kaba yüzeylerde bu kalınlık 10-20 mm olabilmektedir. Kutu borlamada, çok farklı borlama bileşenleri kullanılabilmektedir. Bu bileşenler, katı bor sağlayıcılar, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörlerdir[5].

Yaygın olarak kullanılan bor sağlayıcılar; bor karbür(B_4C), ferrobor(Fe-B) ve amorf bordur(B). Ferrobor ve amorf bor çok iyi bor kaynaklarıdır ve kalın borür tabakaları oluştururlar, ayrıca bor karbürden çok daha pahalıdırlar. Katı ortamda bor sağlayıcıların bazı özellikleri Tablo 2.2.'de verilmektedir. SiC ve Al_2O_3 reaksiyonda yer almaz ve akışkanlık sağlayarak, dolgu malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca SiC, bor miktarını kontrol eder ve borlama ajanlarının kaybını önler. $NaBF_4$, KBF_4, $(NH_4)_3BF_4$, NH_4Cl, Na_2CO_3, BaF_2 ve $Na_2B_4O_7$ borlama aktivatörleri olarak kullanılmaktadır. Bunların haricinde bazı ticari bor sağlayıcılar da borlama amacıyla kullanılmaktadır (Örneğin Ekabor tozu)[2,5]. Amorf bor ve Al_2O_3 ile yapılan borlamalarda tabaka kalınlığı düşük fakat her tarafta homojen olmaktadır. Bor karbür kullanılması durumunda, borkarbürle birlikte kalsiyum klorür, baryum klorür, borik

asit ilave edildiği zaman kaplama elde edilememekte, sodyum klorür, HCl, amonyum klorür ve özellikle boraks kullanıldığı zaman kaplama gerçekleştirilebilmektedir[3]. Klor içeren ilaveler miktarlarına bağlı olarak aktif bor atomlarını serbest hale geçirmektedirler(Eşitlik 2.1).

$$B_4C + MeCl \longrightarrow BCl_3 + Me + C \longrightarrow B + Cl_2 + MeC \quad (2.1)$$

Boraks içeren katı bor bileşenlerinde ise serbest bor Eşitlik 2.2'deki gibi gerçekleşmektedir.

$$B_4C + Na_2B_4O_7 \longrightarrow B + CO + Na_2O \quad (2.2)$$

Araştırmalar sonucunda %16 boraksın optimum değerleri sağladığı görülmüştür.

Tablo2.2. Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri[9]

İsim	Formül	Molekül Ağırlığı (gr)	Teorik Bor Miktarı (%)	Ergime Sıcaklığı (ºC)
Amorf Bor	B	10,82	95-97	2050
Ferro-Bor	-	-	17-19	-
Bor Karbür	B_4C	55,29	77,28	2450

Ticari borlama toz karışımlarının bileşimleri aşağıda verilmektedir[5,9].

- %5 B_4C, %90 SiC, %5 KBF_4
- %50 B_4C, %45 SiC, %5 KBF_4
- %50 B_4C, %15 Na_2CO_3
- %95 B_4C, %15 $Na_2B_4O_7$
- %84 B_4C, %16 $Na_2B_4O_7$
- Amorf bor
- %95 Amorf Bor, %5 KBF_4
- % 79 B_4C, %16 $Na_2B_4O_7$, %5 KBF_4

Kutu borlamada kullanılan pota, borlama işlemi boyunca bor kaynağının kaybını önlemek için kurşunla kaplanarak tüm malzemeler doldurulduktan sonra ağız kısmı demir curufu veya beton ile kapatılmaktadır. Pota veya kutu, yüksek iç gerilmeler, çatlaklar veya kalkmalara sebebiyet vermemesi ve yeniden toz ilavesi (%20-50) borlamaya devam edilmesi için fırın hacminin %60'ını geçmemelidir[5].

2.2.2. Pasta borlama

Pasta borlama, kutu borlamanın zor ve pahalı geldiği durumlarda veya fazla zaman kaybının olduğu durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, %45 B_4C, (200-400 mesh tane boyutu) ve %55 kriyolit (Na_3AlF_6 flaks ilaveli) kullanılırken yada iyi bir bağlama ajanı içinde (bütil asetat içinde çözünmüş nitro selüloz) geleneksel borlama tozu karışımı (B_4C-SiC-KBF_4) kullanılır. Bu yöntemle borlayıcı karışım malzemenin yüzeyine püskürtülürek veya spreylenerek oluşturulur ve kurutmadan sonra 1-2 mm kalınlığında bir tabaka elde edilir. Sonraki aşamada demirli malzeme 900ºC' ye indüksiyonla yada 800-1000ºC lik bir fırında 5 saat süreyle ısıtılır. Bu proseste koruyucu atmosfer olarak argon, NH_3 , N_2 gereklidir. 50μm'yi geçen bir katman 1000ºC ve 20dak. sonra elde edilir. Bu proses büyük parçalar ve kısmi borlama gerektirecek parçalar için idealdir[2,5].

2.2.3. Sıvı borlama

Bu yöntemde borlama banyosu sıvı haldedir. Borlama 670-1000ºC sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda borlama iki ana grupta toplanır;[5,7].

a) Elektrolitik sıvı borlama

b) Elektrolizle sıvı borlama

Bu yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- Tuz kalıntılarının malzeme üzerinde kalması ve ortamda reaksiyona girmeyen borun varlığı zaman ve para kaybına yol açar.
- Borlamanın verimliliği için banyo viskozitesinin artmasına izin verilmez, buda banyonun sürekli değiştirilmesiyle yapılır. Buda ek maliyet getirir.
- Bazı durumlarda korozif dumandan koruma gerekebilir[5,7].

2.2.3.1. Elektrolitik sıvı borlama

Demir esaslı malzemelere içinde boraks bazlı ergiyik içeren banyo içersinde (900-950ºC) yapılır. %30 B_4C banyoya ilave edilir. Borlama işlemi %20'ye kadar B_4C'ün ferro alüminyum ile değiştirilmesi ile geliştirilebilir. Çünkü çok etkili bir indirgeyicidir. Fakat %55 boraks, %40-50 ferroboron ve %4-5 ferro alüminyum içeren banyo ile en üstün sonuçlar elde edilir. Ayrıca %75 KBF_4 ve %25 KF tuz banyosu ile 670ºC altındaki sıcaklıklarda nikel alaşımlarının borlanmasında

kullanılır[5,7]. Yüksek sıcaklıklarda demir alaşımlarında istenilen borür tabakası kalınlığını elde etmede kullanılır. %55 boraks ve %45 B_4C karışımı 1:1 oranında NaCl ve $BaCl_2$ kullanılarak çok yüksek tabaka kalınlıkları elde edilmektedir. Sıvı borlama ayrıca, boraks, ferro-silis, borik asit[4,8] ve sodyum sülfat ($NaSO_4$) esaslı tuz banyolarında da gerçekleştirilmektedir[4,8].

2.2.3.2. Elektrolizle sıvı borlama

Elektrolizle tuz banyosunda borlama işleminde katod olarak, borlanacak demir esaslı malzeme ve anod olarak grafit elektrot kullanılmaktadır. Elektrolit olarak ise boraks kullanılmaktadır. Borlama işlemi, 900-950°C sıcaklık aralığında 4-6 saat süre ile, 0.15-0.20 A/cm^2 akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmektedir[5,10]. Parçanın her tarafında homojen bir kaplama tabaka kalınlığı elde edebilmek için elektroliz sırasında parça döndürülmektedir. Düşük alaşımlı çeliklerde çok ince kaplamaların eldesinde, yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürelerde borlama yeterli olmaktadır. Alaşımlı çeliklerde ise kalın kaplama tabakalarının elde edilebilmesi için düşük akım yoğunluğu ve uzun borlama süresi gerekmektedir[2,10].

Elektrolizle sıvı borlama işlemi sırasında, ergimiş halde tetraborat, borik asit ve elementel oksijene dönüşmektedir(Eşitlik 2.3).

$$B_4O_7 + 2e^- \longrightarrow 2B_2O_3 + O \qquad (2.3)$$

Sodyum iyonları sayesinde katodun yanında normalize işlemi sonrası borik asit bor iyonlarını oluşturmaktadır(Eşitlik 2.4).

$$6Na + B_2O_3 \longrightarrow 3Na_2O + 2B \qquad (2.4)$$

Böylece katoda yakın bölgede bol miktarda bor birikimi sağlanmaktadır. Benzer şekilde iyi sonuçlar veren elektrolit bileşimleri aşağıda verilmektedir[5].

- KBF_4-LiF-KF karışımı 600-900ºC arasında,
- 20KF-30NaF-50LiF-0.7BF_2 karışımı (mol olarak) 800-900ºC araında 90 azot 10 hidrojen ortamında,
- 9:1 (KF- LiF)- KBF_4 karışımı argon atmosferinde,
- 90(30LiF+ 70 KF)- 10 KBF_4 karışımı 700-850ºC'de,
- 80 $Na_2B_4O_7$-20NaCl, 800-900ºC'de oluşmaktadır.

Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri Tablo 2.3.'de verilmektedir[9].

Tablo 2.3. Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri[9]

Bor Sağlayıcılar	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı(gr)	Teorik Bor Miktarı (%)	Ergime Sıcaklığı (ºC)
Boraks	$Na_2B_4O_7\,10H_2O$	381.42	11.35	-
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	201.26	21.50	741
Metabor Asidi	HBO_2	43.83	24.69	-
Sodyum Bor Florür	$NaBF_4$	109.81	9.85	-
Bor Oksit	B_2O_3	69.64	31.07	450
Bor Karbür	B_4C	55.29	78.28	2450
Potasyum Bor Florür	KBF_4	69.67	15.52	-

Yüksek frekanslı akımlarla yapılan borlama işlemi sırasında yüksek ısı, borlama süresini önemli ölçüde düşürmekte ve çok derin difüzyon kaplamaları elde edilmektedir. U8 çelik parça üzerinde yapılan borlama çalışmasında, %50 kriyolit, %50 borkarbür (200-400 mesh) 1200ºC 'ye ısıtılarak borlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, 1 dakika sonrasında 35 μm, 2 dakika sonra 80μm ve 3 dakika sonra 125μm tabaka kalınlığı elde edilmektedir. Yani ısıtma süresi, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında 200-300 kez daha azalmaktadır[11]. Benzer sonuclar Ck 45 çeliğinin borlanması sırasında da görülmektedir. Yüzey tabakasının sertliği, 1000HV değerine sahiiptir ve x-ışınları çalışmalarında, demir borür ve bor karbür fazları elde edilmektedir. Borlama için bor karbür + kriyolit karışımının kullanılması, M.E. Blanter[11] metodu olarak bilinmektedir ve işlemde kriyolitin oksijeni ile bor karbür reaksiyona girerek sonuçta aktif bor oluşmaktadır.

2.2.4. Gaz borlama

Gaz borlama işleminde kullanılan bor taşıyabilen gazlar, bor halojenler veya bor hidrürerdir. Gaz borlamada çoğunlukla kullanılan ortamlar aşağıda verilmektedir[2,5].

- Diborane (B_2H_6)-H_2 karışımı,
- Bor halid-H_2 veya (75:25 N_2-H_2) gaz karışımı,
- $(CH_3)_3B$ ve $(C_2H_5)_3B$ gibi organik bor bileşikleri

(B_2H_6)-H_2 karışımı, zehirli ve patlayıcı olması nedeniyle ticari olrak kullanılmamaktadır. Fakat B_2H_2:H_2 oranı 1:75 ve gaz akış hızı 75-100 l/saat olduğunda, aşınma direnci ve sertliği yüksek olan bor kaplamalar elde edilmektedir[11]. Organik malzemeler kullanıldığı zaman borür ve karbür bileşikleri birlikte oluşmaktadır. BBr_3, çok pahalı ve suyla olan çok kuvvetli reaksiyonu sebebiyle ve de yüksek sıcaklıkta kararlılığının ayarlanması için BF_3'e ihtiyaç duyulması sebebiyle, kullanım açısından tercih görmemektedir. BCl_3, gaz borlama işlemi için en çok tercih edilen maddedir[5,12].

1:15 BCl_3+H_2 gaz karışımında, 700-950°C sıcaklık aralığında ve 67 Kpa basınç altında (0.67 bar), örneğin 920°C'de 2 saat sürede gaz borlama işlemine tabi tutulan bir parçada elde edilen bor tabaka kalınlığının 120-150µm olduğu rapor edilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, H_2 yerine 75:25 oranında N_2:H_2 kullanımı ile FeB fazının azaltıldığını ve daha iyi kalitede kaplamaların elde edildiğini göstermektedir. Gaz borlama işlemi, titanyum ve alaşımlarına da uygulanabilmektedir. Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri Tablo 2.4.'de verilmektedir[9].

Tablo 2.4. Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri[9]

Gazlar	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı(gr.)	Teorik Bor Miktarı(%)	Donma Noktası(°C)
Bor Tri Florid	BF_3	67.82	15.95	-128.8
Bor Tri Klorid	BCl_3	117.9	9.23	-107.3
Bor Tri Bromit	BBr_3	250.57	4.32	-46.0
Di-Boran	B_2O_3	26.29	39.08	-165.5
Bor Tri Metil	$(CH_3)_3B$	55.92	19.35	-161.5
Bor Tri Etil	$(C_2H_5)_3B$	98.01	11.04	-94.0

2.3. Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Özellikleri

Borlama işlemi, sade karbonlu çelikler, düşük alaşımlı çelikler, takım çelikleri ve paslanmaz çelikler gibi bir çok çelik grubuna ve dökme demirlere uygulanabilmektedir. Buna ilaveten, nikel, kobalt, molibden ve titanyum esaslı alaşımlara da uygulanmaktadır. Ayrıca, sinterlenmiş karbürlerin yüzeyleri borlanarak, aşınma dirençleri artırılabilmektedir. Yumuşak kobalt ve nikel

bağlayıcıların yüzeylerinde borür fazları oluşturmak mümkün olup, son yıllarda seramiklere de bor kaplamalar uygulanmaktadır[1,5].

Kırılgan borür fazları oluşturmaları sebebiyle, alüminyum, silisyum ve azotlu yatak çelikleri, borlama için uygun malzemeler değildir. Aynı şekilde, içerdikleri kükürt ve kurşun gibi alaşım elementlerinin borür tabakasının kalkmasına ve çatlamasına sebep olması nedeniyle bu çeliklerin borlanması tavsiye edilmemektedir[2,5].

2.3.1. Demir dışı metallerin borlanması

Sementit karbürler, nikel, kobalt gibi refrakter metaller ve alaşımları borlanabilen malzemelerdir. Özellikle nikel alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları borlama işlemi için elverişlidir. Nikel plakaların borlanması, gaz ortamında BCl_3-H_2-Ar karışımında 500-1000°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, %85 B_4C ve %15 Na_2CO_3 karışımında veya %95 B_4C ve %5 $Na_2B_4O_7$ toz karışımında 1000°C sıcaklıkta H_2 atmosferinde yapılan borlama başarıyla gerçekleştirilmektir[2].

Bakır, bor atomlarının difüzyonona engel olması sebebi ile kaplnamaz. Bor, bakır tabakasıyla herhangi bir reaksiyona giremez. Eğer herhangi bir metal bakır kaplanmış ve kaplama yoğun çatlak ve porozite içermiyorsa, bor atomları bakır tabakasını aşarak ana metale ulaşamaz. Örneğin, 0.15 mm kalınlığındaki bakır tabakası bor atomlarının difüzyonuna engel olmaktadır. Borlama sırasında işlem görmesi istenmeyen yüzeylerde bölgesel koruma amacıyla, gerekli kalitede bakır kaplama uygulanmaktadır. Ayrıca, bronz ve pirinç kaplamalarda da bu özellik görülmektedir[2,6].

Refrakter metallerin borlanması sonucunda, yüzeyinde değişik kompozisyonlarda çok farklı teknolojik özelliklere sahip kaplama sağlanabilmektedir. Bu teknolojik özellikler içerisinde, yüksek sertlik, bir çok inorganik asitin etkisine karşı ve oldukça yüksek sıcaklıklarda havanın oksidasyonuna karşı direnç sağlamaları sayılabilmektedir. Tablo 2.5.'de bazı demir esaslı ve demir dışı metallerin borlanması sırasında oluşan borür fazları, borür tabakasının sertlik değeri ve ergime sıcaklıları verilmektedir[2,5,6].

Titanyum, neobyum, tantalyum, molibden ve tungsten, amorf bor ve %3 NH_4Cl karışımı ile borlandığı zaman, tek bir faz yapısının oluştuğu gözlenmiştir ve bunlar sırasıyla, TiB_2, NbB_2, TaB_2, Mo_2B ve W_2B şeklindedir. Bu araştırmaların sonuçlarına bağlı olarak, titanyum kaplandığı zaman poroz bir kaplama tabakası

oluşmaktadır ve ana malzemeden pul pul ayrılmaktadır. Ayrıca Ti ile TiB_2 arasında dikkate değer ölçülerde bir hacimsel farklılık ortaya çıkması da muhtemeldir. Aynı şekilde, neobyum borür tabakası, yoğun, uniform ve ana metale kuvvetlice bağlanmıştır. Tantalyum, molibden ve tungsten borür tabakaları, çok kesin yorumlarla ana metale uyumsuz bulunmuştur ve molibden borür tabakası da fazla porozite içermektedir[11].

Tablo 2.5. Çeşitli altlık malzemelerin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri [2]

Matris Malzemesi	Borür Tabakasındaki Sürekli Faz	Borür Tabakasının Sertliği (HV veya g/mm^2)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Fe	FeB	1900-2100	1390
	Fe_2B	1800-2000	
Co	CoB	1850	
	Co_2B	1500-1600	
	Co_4B	700-800	
Co-27.5Cr	CoB	2200(100 gr)	
	Co_2B	~1550(100 gr)	
	Co_4B	700-800	
Ni	Ni_4B_4	1600	
	Ni_2B	1500	
	Ni_3B	900	
İnco 100		1700(200 gr)	
Mo	Mo_2B	1660	2000
	MoB_2	2330	~2100
	Mo_2B_5	2400-2700	2100
W	W_2B_5	2600	2300
Ti	TiB	2500	~1900
	TiB_2	3370	2980
Ti-6Al-4V	TiB		
	TiB_2	3000(100 gr)	
Nb	NbB_2	2200	3050
	NbB_4		
Ta	Ta_2B		3200-3500
	TaB_2	2500	3200
Hf	HfB_2	2900	3250
Zr	ZrB_2	2250	3040
Re	ReB	2700-2900	2100

Titanyum, niobyum, tungsten, molibden ve nikel esaslı malzemelerde oluşan borürler titanyuma benzer şekilde kolonsal bir borür tabakası yapısı sergilemezler. WC-Co tel çekme kalıpları gibi sementit karbürler, %40 B_4C+%45 SiC ve %5 KBF_4 içeren bir karışımla borlandığı zaman, 3 farklı kaplama bölgesi ortaya çıkar[5,6]. Bu bölgelerin her biri farklı borür ve karbür faz dağılımları gösterirler. Bu faz dağılımları sırasıyla Tablo 2.6.'da görülmektedir[5].

Tablo 2.6. Borlanmış sementit karbür malzemelerde oluşan üç farklı bölgedeki fazlar[5]

Bölge	Oluşan Borür ve Karbürler
I.Dış bölge	CoB, W_2B_6, WC
II.Orta Bölge	W_2CoB_2, WCoB, WC, Co_2B
III.İç bölge	$W_2Co_2B_6$, WC, Co, Co_4B

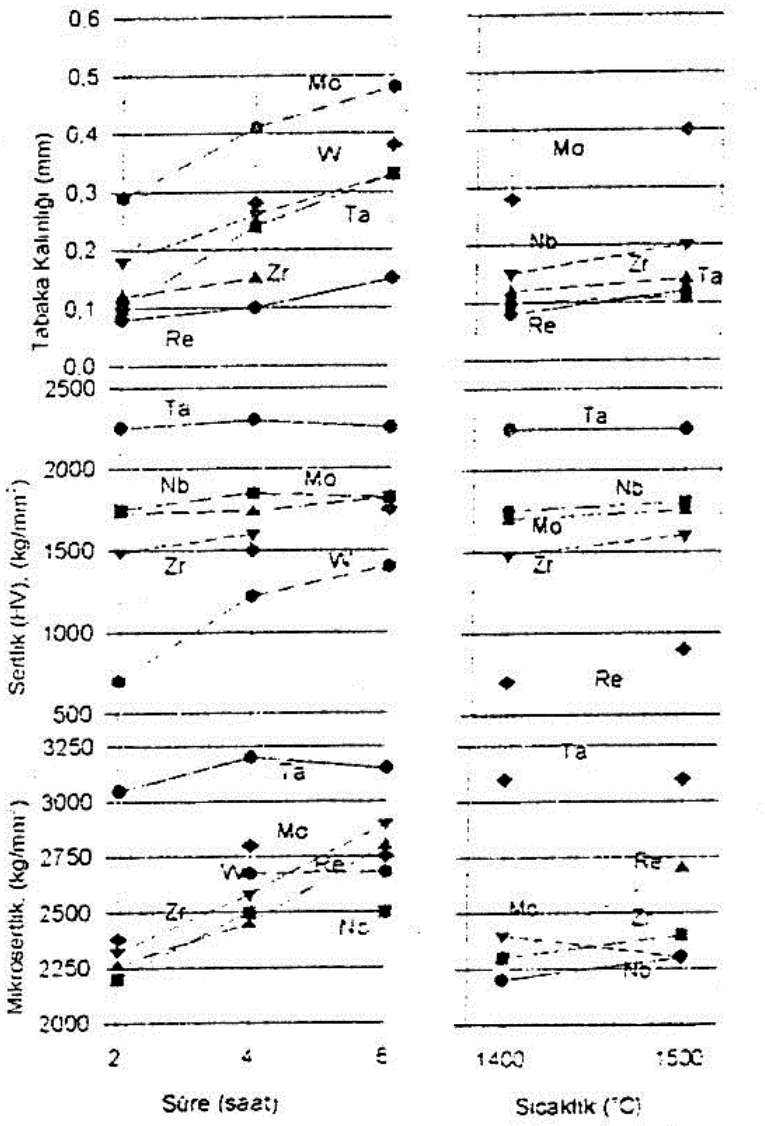
Molibden, tungsten, niobyum, zirkonyum, tantalyum ve reniumun borlanması, yüksek sıcaklıklarda oluşan boşluklar ve kırılganlık sebebiyle 1100-1500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Borür tabakalarının kalınlığı ve sertlik dağılımları Şekil 2.1'de verilmektedir. Araştırmalar sonucunda eğrilerden çıkarılan sonuçlar sırasıyla;

1) Herhangi bir şart altında borür tabakasının kalınlığı molibden için maksimum iken tungsten, niobyum, zirkonyum, tantalyum ve renium için daha düşüktür.

2) Tantalyumda borür tabakasının maksimum sertliği, 2000-2200 kg/mm^2 HV ve mikrosertlik değeri, 3000-3200 kg/mm^2 dir.

3) Zaman ve sıcaklığın artışına bağlı olarak yüzey sertliği bir kural olarak artmaktadır.

Borür tabakasının kalınlığının artması ile kaplamanın kırılganlığı, porozitesi ve çatlak sayısının artış göstermesinin yanısıra, yapışma mukavemeti de zayıflamaktadır. Genellikle, 100μm'nin altında kalınlığa sahip olan kaplamalar, olduça yoğundur ve matris metale iyi bir şekilde bağlanmaktadır. Borlama işlemi üzerinde yapılan kinetik çalışmalar, difüzyon tabakasının ve numunenin ağırlrğının parabolik bir şekilde arttığını göstermektedir. Metal yüzeyinde yeni fazın oluşması, latis boyunca bor atomlarının difüzyonu ve difüzyon tabakasının yoğunluğu kinetik çalışmalarla karakterize edilmektedir[11]



Şekil 2.1 1400°C'de 2, 4 ve 6 saat süre ile vakum altında, bor karbür tozu içerisinde gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda, Mo, W, Nb, Ta, Zr ve Re'da oluşan borür tabaka kalınlığı ve mikrosertlik dağılımı [11]

Periyodik tablonun IV-VI grup geçiş elementlerinde ametal bir atomun difüzyon olması durumunda, metal atomunun dolmamış olan d-seviyesi, difüze olan elementin valans elektronları ile doldurulmaktadır. Aynı zamanda, bu işlem d-seviyesinin az sayıda elektron içermesi(n) durumunda, düşük aktivasyon enerjisiyle daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir[11]. Bu da, d-seviyesindeki elektron sayısının ne kadar fazla miktarda eksik olursa, aktivasyon enerjisin o derece düşük olacağını göstermektedir. Yani atomdaki elektron sayısı (n) ne kadar düşük olursa ve atomun ana kuantum sayısı(N) ne kadar düşük olursa, işlem o denli kolay gerçekleşmektedir.

İşlem sayısal olarak 1/N.n oranı şeklinde ifade edilebilmekte ve bu orana d-elekron seviyesinin kabullenme kapasitesi denilmektedir. N ve n değerlerinin küçük olması durumunda geçiş elementlerinde, metalik olmayan atomların difüzyonu sırasında elektron yörüngesini tamamen doldurarak kimyasal bir bileşik meydana getirmeleri kolay ve aktivasyon enerjileri düşük olacaktır. Bu veriler doğrultusunda yapılan çalışmalarda, aktivasyon enerjisinin, 1/N.n oranının artmasına bağlı olarak düştüğü görülmektedir. Titanyum için; 0.67, neobyum için; 0.63, molibden ve tungsten için; 0.05'dir. Burada ilginç bir durum olarak, molibden içerisinde bor ve karbonun difüzyonunun, 1/N.n oranının tungsten ile aynı değerde(0.05) olmasına rağmen, tungstenden daha düşük aktivasyon enerjisine gerek duyacak şekilde gerçekleşmesidir. Tungsten, 5d-seviyesinde 4 elektron bulundururken, molibden 4d-seviyesinde 5 elektron bulundurmaktadır. Genellikle enerji seviyesi, N ve n değerlerine bağlı olarak gerçekleşmekte ve bu seviyedeki elektron eksiklikleri ile karakterize edilmektedir[2,11].

2.3.1.1. Alaşım elementlerinin etkisi

Çeliklerde olduğu gibi, demir dışı alaşımlarda da, alaşım elementleri borür tabakasının sertliğini artırmaktadır. Bunun başlıca sebsbi, katı çözelti borürlerinin oluşmasıdır. Nikel, kobalt ve titanyum gibi alaşım elementlerinin ilavesi, borür tabakasının büyümesini yavaşlatmakta ve çok fazlı yapıların oluşmasıyla yüksek bor konsantrasyonuna sahip borür tabakası oluşturarak, kaplama özelliklerini iyileştirmektedir (Örneğin titanyumda TiB_2 fazı oluşumu gibi). Kobalt ve titanyum borür kaplama tabakasının kolonsal yapısı alaşım elementleri ile engellenebilmekte ve tabaka çok uniform bir hale getirilebilmektedir[5,13].

2.3.2. Borürlerin özellikleri

Bor, periyodik tabloda bir çok elementle bileşik oluşturmaktadır. Borürlerin çoğu, kuvvetli kovalent bağ yapısına sahiptir ve oldukça yüksek ergime sıcaklığı, elastisite modülü ve sertlik değerleri sergilemektedir[14].

Seramikler içerisinde borürlerin termal genleşme katsayıları orta seviyelerdedir. Genelde borürlerin ısıl iletkenlik katsayıları ve termal şok dirençleri oldukça yüksektir. Borürler diğer seramiklerle kıyaslandığı zaman, son yıllarda yapılan çalışmalarda, yüksek sertlik ve mukavemet değerleri sergilemelerine rağmen gerçekte orta derecede mukavemet ve tokluk değerlerine sahiptirler. Birçok borür, 5-

80 μΩ-cm aralığında elektriksel dirence sahiptir ve seramikler arasında iyi iletkenlik gösterir. Borürlerin manyetik özellikleri incelendiğinde, diamanyetik özellikten kuvvetli ferromanyetik özelliğe değiştiği fakat, bir çok borürün oda sıcaklığında zayıf paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Borürlerin kimyasal dirençleri, bir çok seramiğe nazaran oldukça yüksektir[14].

Borürlerin oluşumu, büyük ölçüde bileşik yaptığı atomla arasındaki atomik boyut faktörüne ve elektrokimyasal etkiye bağlıdır. Bir borürün oluşması sırasında, dış yörünge elektronları, dağınık sp^2 ve sp^3 elektron konfigürasyonlarında yerleşebilmektedir. Bu durum, kuvvetli kovalent bağ yapısının oluşumunda önemli bir karakteristiktir. sp^2 ve sp^3 yapılarındaki değişimin rolü, bor ile reaksiyona giren atomların elektron verme kabiliyetlerine bağlıdır. Çeşitli borür yapılarının oluşumu, s^2p, sp, sp^2 ve sp^3 elektron konfigürasyonlarının kombinasyonlarındaki değişimle açıklanmaktadır[14].

Samsanov ve Serebryakova[14], bütün borürleri üç ana grupta toplamıştır. (1) dış yörüngede bulunan s seviyesindeki elektronlara sahip olan elementlerin yapmış oldukları borürler. Bu grupta yer alan elementler, alkali (I-A) ve toprak alkali (II-A) elementleridir. (2) d iç yörüngelerine sahip olan elementlerin oluşturduğu borürler. Bu elementler, geçiş metalleri (III-B ile VIII-B arasındaki gruplar), lantanitler (nadir toprak elementleri) ve aktinitlerdir. (3) s, p valans elektronlarına sahip elementler tarafından oluşturulan borürler (BN ve BP)[14].

Bağlardaki kovalentlik derecesi arttığı zaman, borürlerin ergime sıcaklığı, elastik modülü ve sertliği artmaktadır. Çoğu metal borürler Tablo 2.7'de görüldüğü gibi yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptir. Monoborürler ve diborürlerde stokiyometrik olmama, bor zincirleriyle veya latis boşluklarıyla artmakta, ancak metal boşluklarından etkilenmemektedir[14]. Benzer kristal yapıları ve latis paramatrelerinde olan borürler katı çözelti oluşturmaktadır. Tablo 2.7.'de çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri verilmektedir[6].

Alternatif olarak borürler, kristalo-kimyasal olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır; (1) düşük bor konstrasyonuna sahip borürler (M_4B, M_3B, M_2B, M_3B_2, MB ve M_3B_4 gibi. M= metal), (2) yüksek bor konstrasyonuna sahip borürler (MB_2, MB_4, MB_6, MB_{12}, MB_{49}, $MB_{60\text{-}100}$ gibi). Düşük bor konstrasyonuna sahip borürlerin yapıları

latis parametreleriyle belirlenirken, yüksek bor konstrasyonuna sahip borürlerin yapıları ihtiva ettikleri B-B bağ yapısındaki bor elementlerine bağlıdır[14].

Tablo 2.7. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri[2,6]

Borür	Kristal Yapı	Ergime Sıcak. (°C)	Termal Genleşme (10^{-6}/ºK)	Termal İletkenlik (W/m.°K)	Sertlik (GPa)	Elastik. Modülü (GPa)
Co_3B	Ortog.	1110	...	17	11.3	...
Co_2B	Tetra.	1260	...	14	11.3	...
CoB	Ortog.	...	...	17	11.3	...
Cr_2B	Ortog.	1870	14,2(27-1027ºC)	10.9(20ºC)	13.2	...
CrB	Tetra.	...	12.3(27-1027ºC)	20.1(20ºC)	11.8	...
Fe_2B	Tetra.	1410	...	17.4	13.1-17.7	284
FeB	Ortor.	1650	12(400-1000ºC)	12(20Cº)	16.2-18.6	343
Mn_2B	Tetra.	1580	...	6.6	17.7	...
MnB	Ortog.	1890	...	7.7	20.1	...
Mo_2B	Tetra.	2280	5(25-500ºC)	...	24.5	...
MoB_2	Hegza.	2375	7.7(300-900ºC)	...	11.8	...
Mo_2B_5	Ortog.	2140	8.6(20-1027º)	50(20ºC)	23	672
NbB	Ortog.	2917	12.9(27-1027ºC)	15.6(27ºC)	21.5	...
NbB_2	Hegza.	3036	8(27-1027ºC)	23.5(1027ºC	25.5	637
Nb_3B_4	Ortog.	2935	9.9(27-1027ºC)	20.5(27Cº)	22.5	...
NiB	Ortog.	1590	...	21.9	15.2	...
Ni_2B	Tetra.	1225	...	54.8	14	...
TiB	Ortog.	2190	...	...	22.7	...
TiB_2	Hegza.	3225	...	64.4(27ºC)	33-25.5	551
W_2B	Tetra.	2670	6.7	...	23.7	...
WB	Ortog.	2665	6.9(20-2205ºC)	...	36.3	...
W_2B_5	Ortog.	2365	7,8(27-1027ºC)	52(20ºC)	26.1-24.5	775
ZrB_2	Hegza.	3245	55.9(27-1027ºC)	57.9(27ºC)	22.1-17.9	343-500

2.3.3. Demir esaslı malzemelerin borlanması

Borlama işlemiyle demir esaslı malzemerin yüzeylerin sertleştirilmesi konusunda ilk çalışmalar, Moissan tarafından 1895 yılında yapılmış ve daha sonra devam etmiştir. Hızla gelişme gösteren borlama işlemi günümüzde aşınmaya dirençli yüzey oluşturmak için oldukça yaygın olarak olarak kullanılmaktadır[9].

Endüstriyel olarak borlama işlemi, aluminyum ve silisyum içeren yatak çelikleri haricinde yüzeyi sertleştirilmiş, temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklere, Armco(ticari saflıkta) demire, gri ve küresel grafitli dökme demire, sinterlenmiş demir ve çeliklere uygulanabilmektedir.

Borlama işleminin ostenit fazında gerçekleşmesi sebebiyle havada sertleşen çelikler borlama sonrasında anında sertlik kazanırlar. Suda sertleşen parçalar borür tabakasının termal şoka maruz kalması sebebiyle su verilmesi gerekli olduğu durumlarda borlanmazlar. Kurşunlanmış ve sülfürlü çelikler yüzeyde çatlak oluşturma ihtimaline karşı nitrürlenmiş çelikler ise çatlak hassasiyetleri sebebiyle borlama işlemine tabi tutulmamalıdır[2].

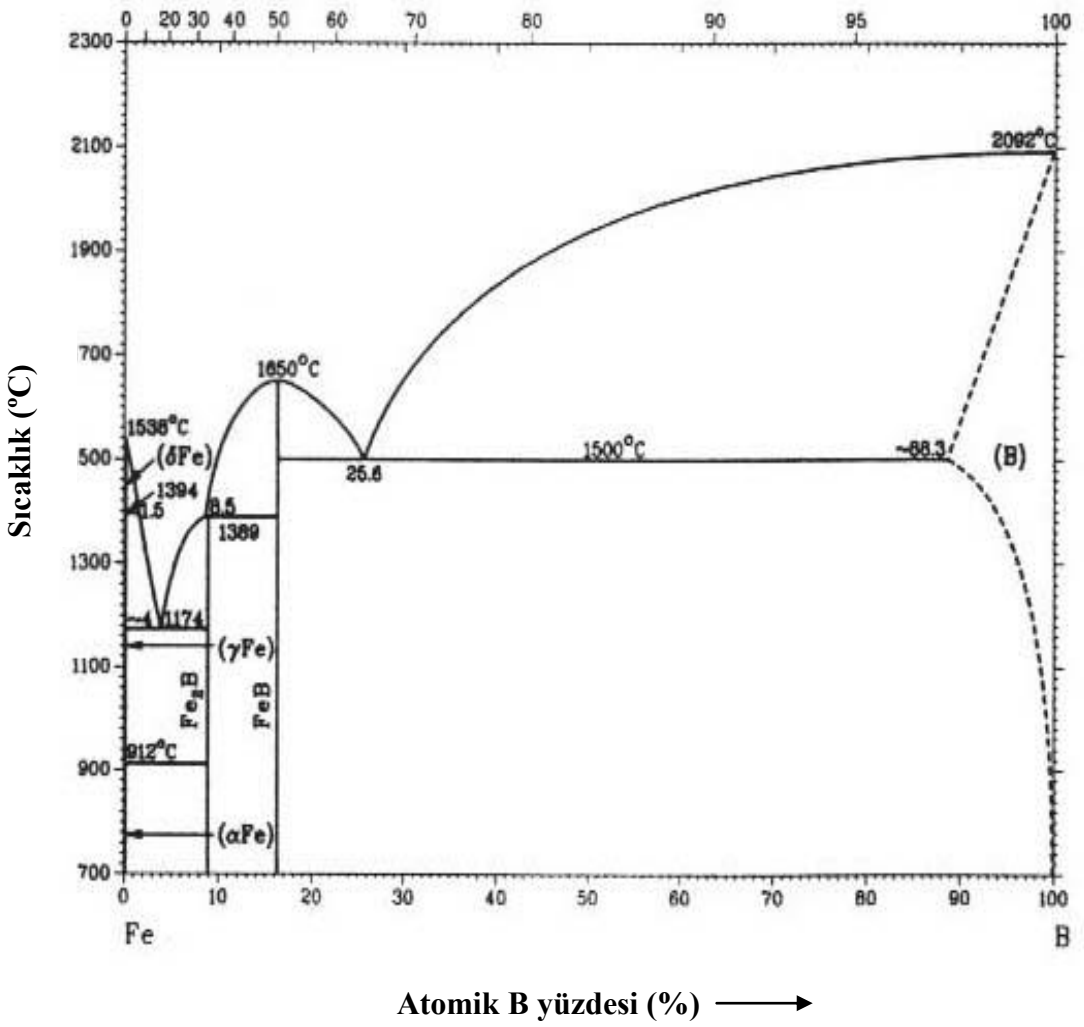
Borlama işlemindem hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın, karbon çeliklerinde yüzeyde iki çeşit borür fazı oluşabilmektedir. Bunlar en yüzeyde FeB fazı ve FeB fazı ile matris arasında oluşan Fe_2B fazı şeklindedir. Borlama sırasında oluşabilecek fazları Fe-B denge diyagramında inceleyerek görmek mümkündür[2].

2.3.3.1. Demir-bor denge diyagramı

Bor, periyodik tablonun IIIA grubunda yer almaktadır. Bor elementinin atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 gr'dır. Bor atomunun yarıçapı 0,46 A° ve ergime sıcaklığı 2092ºC'dir. Bor elementinin valansı +3 ve iyon yarıçapı 0,23 A°'dur. Bor, rombohedral kristal yapısına sahiptir ve latis parametreleri sırasıyla a=1,093 nm ve c=2,381 nm'dir. Ayrıca bor amorf yapıda da olabilmektedir[4,15].

Alaşımlarda, alaşım elementelerinin yer alan katı eriyiği veya arayer katı eriyiği olarak davranacakları Hume-Rothery kuralları çerçevesinde belirlenebilmektedir. Bu kurallar içersinde en önemli olanı, atomik boyut faktörüdür. Fe-B sisteminde borun atom çapı, demire kıyasla %27 daha küçük olması sebebiyle, bu elementle katı eriyik yapabilmektedir(Şekil 2.2). Demir alaşımlarında bor elementinin yer alan veya arayer katı çözelti yapabilecekleri iç sürtünme deneyleri ile belirlenebilmektedir[16].

Bor elementinin demirde çözünürlüğü, α-Fe ve γ-Fe'de %0,5B(a/o) oranındadır. Fe-B ikili denge diyagramının α-Fe fazına yakın bölgesi, son 50 yıl içesinde birçok kez değişikliğe uğramış, fakat yapılan son çalışmalarda, borun α-Fe ve γ-Fe fazları içerisinde % 0.5 B (a/o) kadar çözündüğü saptanmıştır. Ancak, γ-Fe fazı içerisindeki çözünürlüğü tam olarak tesbit edilememiştir. Ayrıca ilk çalışmalarda α-Fe ile Fe_2B arasında bir peritektik reaksiyonun varlığından bahsedilirken son çalışmalarda bu reaksiyonun olmadığı görülmüştür[5,6].



Şekil 2.2 Demir- bor denge diyagramı[6]

Fe-B ikili denge diyagramında, % 7.2 B (a/o) konsantrasyonuna kadar 1394°C'de γ-Fe'den γ+sıvıya dönüşen bir metatektik reaksiyon yer alırken, 911°C'de γ-Fe+Fe_2B'den α-Fe_2B'e dönüşen bir reaksiyon yer almaktadır. Fe-B denge diyagramı incelenecek olursa (Şekil 2.2), yaklaşık olarak % 17 B (a/o) bileşiminde α-Fe ile Fe_2B arasında 1174°C'de bir ötektik reaksiyon, 1389°C'de sıvı+FeB arsında bir peritektik reaksiyon ve % 33,3 B (a/o) bileşiminde Fe_2B intermetalik bileşiğinin yer aldığı görülmektedir. Ayrıca, diyagramda görülmeyen dengesiz Fe_3B ve FeB_2 gibi intermetalik bileşiklerin de oluşabildiğine bir çok makalede rastlanmaktadır. İncelenen birçok makalede, Fe_2B fazının ergime sıcaklığının 1389-1410°C arasında ve FeB fazının ise 1540-1657°C arasında yer aldığı görülmektedir[17].

2.3.3.2. Fe_2B ve FeB fazlarının özellikleri

Difüzyon yönüne bağlı olarak, kolonsal yapı sergileyen tek fazlı Fe_2B fazı, çift fazlı Fe_2B+FeB fazlarına göre daha çok tercih edilmektedir. Gerçekte FeB ve Fe_2B fazları birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler sebebiyle, iki faz arasında çatlaklar oluşmaktadır[5]. Bu etki mekanik zorlamalar altında borür tabakasının tabakaların kalkmasına neden olmaktadır. Termal şok veya mekanik etkiler altında ayrılmalar ve tabaka halinde kalkmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple, minimum FeB içeriğine sahip kaplama tabakaları elde edilmeye çalışılmaktadır[5].

Genellikle, borür tabakalarının tribolojik özelliklerinin belirlenmesinde mikroyapıya bağlı olarak açıklamalar yapılmaktadır. Çift fazlı FeB+Fe_2B tabakası, tek fazlı Fe_2B tabakasına göre iyi özelliklere sahip değildir. Çift fazlı tabakalarda yüzeyin hemen altında porozite oluşumu mümkün olmaktadır. Bor kaplamalarda, borür tabakasının ince olması durumunda, porozite oluşumu ve tabakanın kalkma riskinin az olduğu düşünülmektedir[5].

Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucunda, Fe_2B fazının hakim olduğu diş yapısına benzer kolonsal bir yapının oluşması da tercih edilmektedir. Çift fazlı Fe_2B+FeB tabakası, vakum veya tuz banyosunda 800°C sıcaklık civarında uzun süre ısıl işleme tabi tutulduğu takdirde, tek fazlı Fe_2B fazı elde edilebilmektedir. Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri Tablo 2.8.'de verilmektedir[2,5,7].

Tablo 2.8. Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri [2,5,7]

Özellik	Fe_2B	FeB
Kristal Yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Latis Parametresi (A°)	A=5.078, c=4.28	A=4.053, b=5.495, c=2.946
Mikrosertlik (GPa)	18-20	19-21
Elastitite Modülü (GPa)	280-295	590
Bor İçeriği (%Ağırlıkça)	8.83	16.23
Yoğunluk (gr/cm^3)	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
Termal İletkenlik (W/m.°K)	30.1 (20°C)	12.0 (20°C)
Elektriksel Direnç (10^6 Ω.cm)	38	80

Fe_2B ve FeB fazlarının Tablo 2.8'de verilen özellikleri bir çok makalede farklı değerler almaktadır. Bu tabloda, daha çok belirli makalelerden değerler alınmış olup, yayınlanan diğer makalelerden bazıları referans olarak verilmiştir.

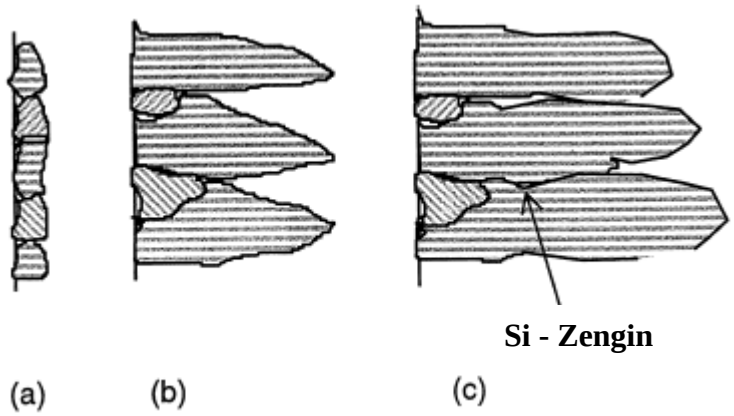
3. BORLAMA PROSESİNİN KİNETİĞİ

3.1. Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması

Demir borürler, seramiklerin yüksek sertlik ve metallerin termal ve elektriksel iletkenlik gibi genel özelliklerini bir arada bulunduran çok ilginç bileşiklerdir[18].

Genellikle sade karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin termokimyasal yöntemlerle borlanması sırasında oluşan borürlerin, kolonsal kümecikler halinde büyüdüğü görülmektedir. Oluşan borür tabakasında en dış yüzeyde FeB fazı, matrise doğru Fe_2B fazı ve iç kısımda geçiş bölgesi yer almaktadır. FeB fazı ile Fe_2B ve Fe_2B ile matris arayüzeyindeki yapının kolonsal olduğu bilinmektedir. Ancak, yüksek alaşımlı çeliklerde arayüzey yapısının kolonsal yerine düz bir çizgi halinde olduğu belirtilmektedir[19].

Borlama işlemi sonucunda oluşan borür fazları, borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar[19] gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamaktadır. Özellikle düşük aktif bor konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda, bu bölgeler borür fazının oluşabildiği yegane yerlerdir (Şekil 3.1). Yapılan araştırmalarda ilk oluşan borür fazının Fe_2B olduğu, fakat Mösbauer elektron spektroskopu yapılan ölçümlerde ilk oluşan borür fazının Fe_2B fazı üzerinde FeB fazının bulunduğu ve en dış yüzeyde ise FeB_{1+X} fazının yer aldığı görülmektedir[20]. Araştırmacı ilk çalışmalarında, en dış yüzeyde bulunan fazın FeB_X olduğunu, ancak daha sonra yapmış olduğu çalışmalarda, bu fazın FeB_{1+X} şeklinde ve buradaki x katsayısının 1'den büyük olduğunu (muhtemelen x=2) belirtmektedir[32,35]. Bu durumda, bor difüzyonunun Fe_2B ile matris ve FeB ile Fe_2B arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kaplama yüzeyinden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe_2B fazının ağırlık kazandığı düşünülmektedir. Bu konuyla ilgili olarak yapılan çalışmada, yüzeyden belirli oranlarda tabakalar kaldırılarak yapılan x-ışınları analizinde bu durum kanıtlanmaktadır[18].

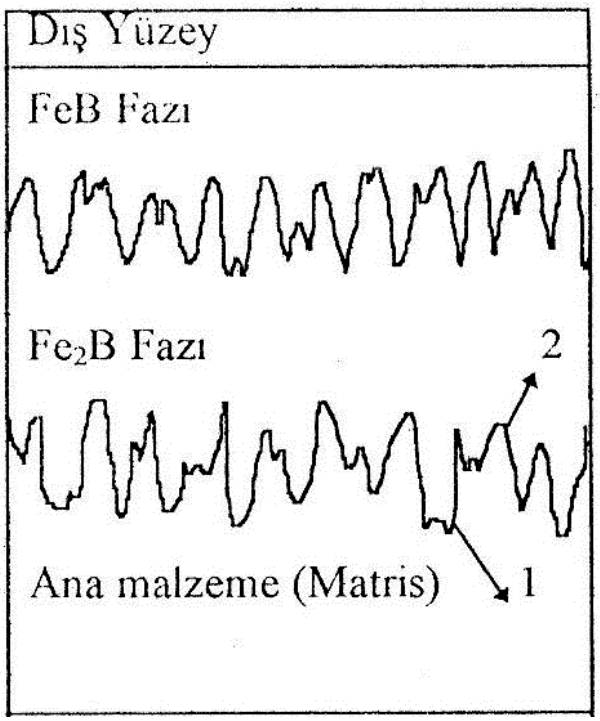


Şekil 3.1 Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması (a) Çekirdeklenme aşaması (b) ve (c) <001> oryantasyonunda büyüme aşaması [21]

Yapılan araştırmalarda, borür tabakasının oluşumu konusunda genel olarak savunulan nokta, işlemin difüzyon kontrollü olmasdır. Bu sebeple, bazen termokimyasal terimi yerine termodifüzyon kelimesi de kullanılmaktadır. Fakat borlama ile ilgili farklı büyüme mekanizmaları da öne sürülmektedir[5, 22, 23].

Difüzyon kanalı büyüme mekanizmasına göre; ortagonal prizma, bor atomlarının yayınmasını kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir ve Fe_2B kristalinde, <001> doğrultusunda, bor atomları bir yayınma kanalı oluşturur. Bor tabakasından borür ve esas metal arayüzeyine sürekli olarak yayınan bor atomları, borlama tabakası yüzeyine dik doğrultuda Fe_2B kristalleri oluşturur ve bu kristaller kolonsal şekilde içeriye doğru büyür[6]. Difüzyon kanallı büyüme mekanizmasında, Fe_2B'un kuvvetli bir tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen, Fe_2B/Fe arayüzeyinde düşük ve ihmal edilebilir bir kolonlaşma göstererek büyümesini veya kristallografik bir tekstürün olmadığı durumda arayüzeydeki kolonlaşmayı açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu konuda, uçtan büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir[6,19].

Uçtan büyüme mekanizmasına göre; ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak başlangıçta oluşan Fe_2B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyür ve bor gradyanı boyunca yönlenir[19]. Bu durumda Fe_2B çekirdeğinin ucu civarında oluşan bölgesel yüksek gerilim alanları ve kafes distorsiyonları tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlar. Uçtan büyüme mekanizmasında, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan tabaka ile malzeme ara yüzeyindeki kolonsallık 1 noktasında 2 noktasına göre daha yüksektir.



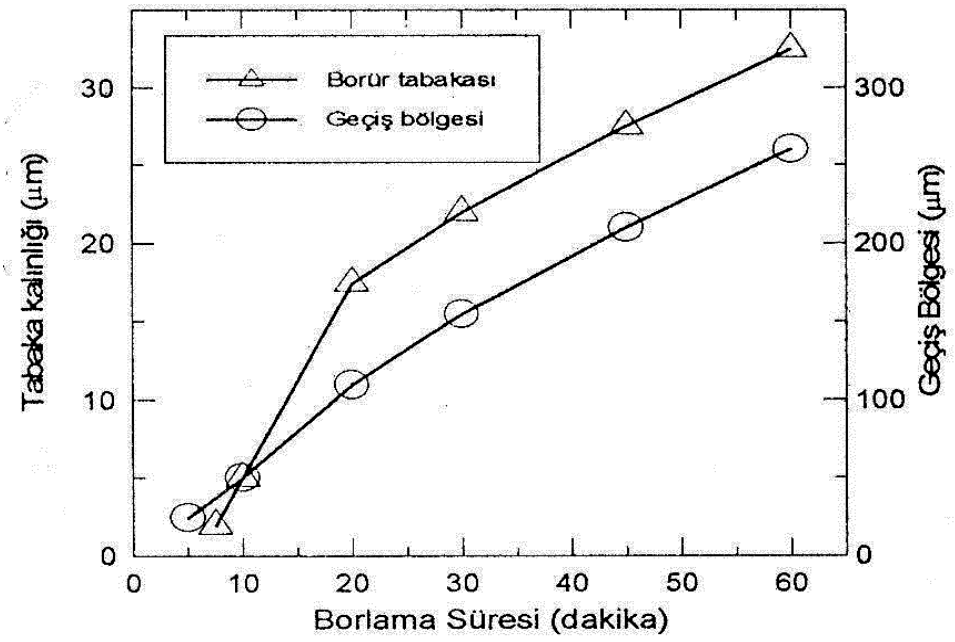
Şekil 3.2 FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi [2]

Çok fazlı borür tabakaları oluşumunda, FeB'nin büyüme mekanizması, ana malzeme üzerindeki Fe_2B'nin büyüme mekanizmasına (uçtan büyüme) benzeyebilir. Aynı tabaka için FeB/Fe_2B ara yüzeyindeki kolonsallığın Fe_2B/matris ara yüzeyindekinden daha az olması oldukça dikkat çekicidir. Bu durum, mevcut fazların mekanik özelliklerindeki farklılıklarla ilişkili olabilir. Fe_2B, nisbeten sünek olan ana malzemede büyüyen bir faz iken FeB, Fe_2B üzerinde yani daha sert bir yapıda büyüyen bir fazdır[2,6]. Buradan FeB'nin, Fe_2B'den daha sert olabileceği sonucu çıkarılabilir. Bu farklılıklar, bölgesel gerilim oluşumlarına ve/veya ara yüzeylerde kafes distorsiyonlarına sebep olabilir[2,6]. Borür büyümesinin bir dahili sonuç olduğu göz önüne alındığında, yani tepkimelerin tek fazlı tabakalarda Fe_2B/matris ve çok fazlı tabakalarda FeB/Fe_2B ara yüzeylerinde gerçekleştiği düşünüldüğünde, oluşan bileşiklerin dış yüzeylerinin kristal yapılarının düzensiz ve mekanik açıdan zayıf olması muhtemeldir[2,6].

Borlama işlemi esnasında çelik bileşiminde bulunan elementlerin yeniden dağıldıkları ve bu arada FeB ve Fe_2B tabakalarının, karbon ve silisyumu çözündürme yeteneği olmamasından dolayı, bor yayınımı esnasında C ve Si'un borür tabakasından içeriye doğru itildikleri ve bunun sonucu olarak borür tabakası ile

borlanan metal matris arasında “geçiş bölgesi” olarak isimlendirilen bir yapının meydana geldiği bilinmektedir[4]. Geçiş bölgesi, mikroyapı itibarı ile esas malzeme yapısından farklı bir görünüme sahiptir ve borür tabakasına göre daha kalındır. Borür tabakası tarafından karbonun içeriye doğru itilmesi sonucunda geçiş bölgesinde, esas malzemeye göre daha fazla perlit bulunacağı, çeşitli araştırıcılar tarafından ileri sürülmektedir. Bu bölgedeki bor dağılımını otoradyografi yöntemi ile inceleyen Berzina ve arkadaşları[24], geçiş bölgesi kalınlığının, normal metalografik yöntemle belirlenene göre daha büyük olduğunu belirlemişlerdir.

Aynı yöntemi kullanan Bozkurt[4], geçiş bölgesinin, borür tabakasından 10-15 kat kadar fazla bir kalınlığa sahip olduğunu tesbit etmiştir. Genel olarak, geçiş bölgesindeki tane boyutu, ana malzeme tane boyutuna göre daha büyük olduğu halde, sinterlenmiş Fe-C alaşımlarında bu bölgede tane büyümesine rastlanmadığı ileri sürülmektedir. Lu[25], Ck 15 çeliğinde, borlama süresine bağlı olarak borür tabakası ve geçiş bölgesi kalınlıklarının farklı tarzlarda arttığını belirtmektedir (Şekil 3.3).

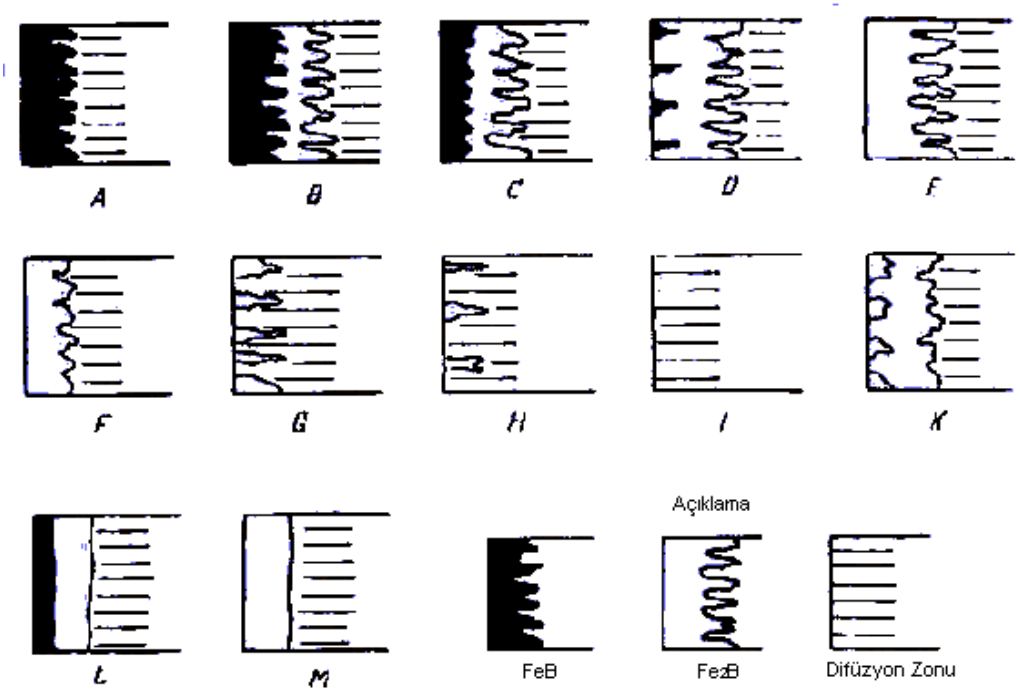


Şekil 3.3 Fe_2B ve geçiş bölgesi kalınlığının borlama süresi ile değişimi[25]

3.2. Borür Tabakası Çeşitleri ve Borür Tabakası Kalınlığı

Çeşitli borlama yöntemleri ile 14 farklı yapıda borür tabakası elde edilebilmektedir. Kunst ve Schaaber tarafından geliştirilerek düzenlenen sistematik sınıflandırma Şekil 3.4'de gösterilmiştir[7]. Borür tabakalarının yapısı; borlama yöntemine, borlanan malzemenin bileşimine, borlama ortamına ve işlem şartlarına bağlı olarak; ya düz bir formda veya parmaksı formda olabilir. Tabaka tiplerinden hareketle bazı tabaka özelliklerinin belirlenebileceğini söylemek mümkündür.

Endüstride Şekil 3.4'de verilen E ve F tipi yani tek fazlı borür tabakası (Fe_2B) tercih edilmektedir. Bu tabakalar, düşük kırılganlık değerine sahiptir. Ve ana malzemeye, borlu tabakanın özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden; borlama sonrası işlemler uygulanabilir[7].

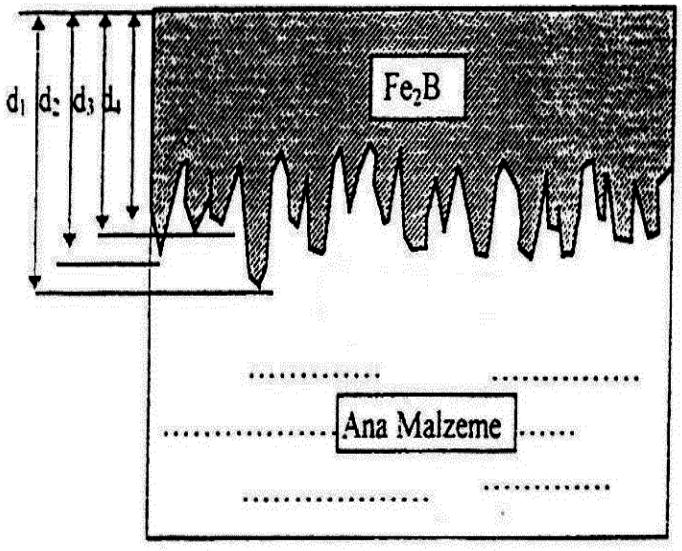


(A: Özellikle FeB yoğun tek fazlı tabaka, B: Fe_2B ve FeB fazlı iki tabaka, C: İki fazlı tabaka, tabaka B'den daha ince FeB tabakası, D: İki fazlı tabaka, sadece izole FeB diş şeklindeki tabaka, E: Tek fazlı tabaka, özellikle Fe_2B ağırlıklı, F: Özellikle Fe_2B yoğun tek fazlı tabaka, G: Fe_2B diş yapısı, H: Çok izole Fe_2B diş yapısı, I: Difüzyon bölgesi, K: Dejenere olmuş tabaka, L: Çift fazlı FeB ve Fe_2B tabakası, M: Tek fazlı FeB ve Fe_2B tabakası)

Şekil 3.4 Borlama sonrası oluşabilecek borür tipleri[7]

Teorik olarak, adhezif aşınmayı önlemek için 5 µm'lik tabaka kalınlığı yeterlidir. Ancak, alaşımsız ve az alaşımlı çeliklerde olduğu gibi tabaka geometrisinin parmaksı olduğu durumlarda, bu kalınlıkta bir tabaka elde etmek mümkün değildir. Yüksek alaşımlı çeliklerde 15-20 µm kalınlık uygundur. Takım çeliklerinde, tabaka kalınlığının 75-100 µm'yi geçmemesi önerilir[26]. Tabaka kalınlığı arttıkça tabakanın gevrekliği de artacağı için, özellikle çift fazlı (Fe_2B+FeB) tabakalarda, tabakanın çok kalın olmamasına dikkat edilmelidir. Alaşım elementlerinin oranı arttıkça çelik içerisine bor yayınımı güçleşmektedir[26]. Ayrıca, yüksek alaşımlı çeliklerde oluşan borür dişleri daha yoğun, daha uniform ve kapalıdır.

Borür tabakaları iğnesel ve değişken bir formda olduklarından, tabaka kalınlığının tanımlanmasında güçlükler çıkmakta ve farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Literatürde[7] tabaka kalınlığı, genellikle tabakanın diş yapısı, düz bir düzlemle karşılaştırılarak ve bor dişlerinin bu düzleme göre ortalama değeri alınarak (Şekil 3.5) belirtilmektedir.



Şekil 3.5 Borür tabakası kalınlığının tanımlanması[6]

3.3. Alaşım Elementlerinin Borlamaya Etkisi

Saf demir ve düşük karbonlu çeliklerde borür tabakası kolonsal bir yapı teşkil etmektedir[27]. Borür tabakasının kolonsallığı matris içerisindeki alaşım elementlerinin miktarına bağlıdır. Örneğin, bu alaşım elementlerinden kromun artışına bağlı olarak borür tabakası, <002> oryantasyonuna sahip olarak büyüme

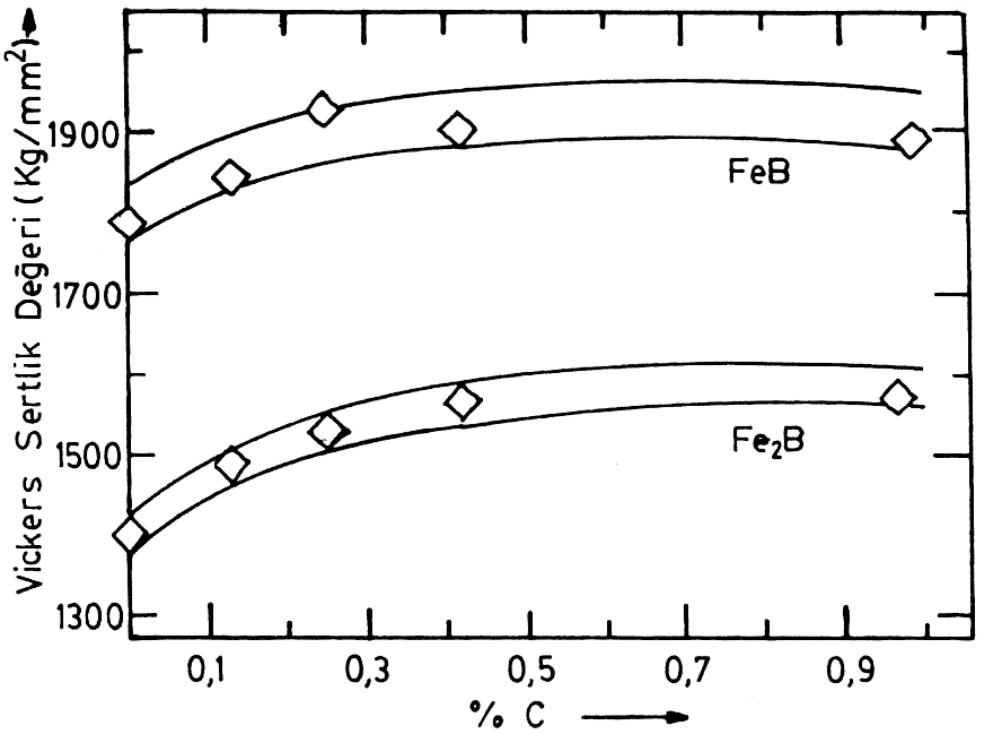
yönünde bir eğilim göstermektedir. Krom ve nikel elementleri, kaplama matris arayüzeyinin düzgün bir hat halinde olmasına da neden olmaktadır[27].

Karbon : Karbon elementinin, kaplama tabaka yapısı ve kaplama/matris arayüzey morfolojisi üzerine etkisi bir çok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Karbon çeliklerinde, bilinen borlama yöntemleri ile hemen her zaman tek fazlı Fe_2B borür yapısı elde edilebilmektedir. Araştırmalar sonucunda düşük ve orta karbonlu çeliklerde kolonsal yapılı borür tabakaları elde edilirken, yüksek karbonlu çeliklerde kaplama/matris arayüzeyinin düzgün ve <002> düzleminde büyüme oryantasyonuna sahip olduğu görülmektedir[28].

Düşük ve orta karbonlu çelikler üzerinde yapılan çalışmalarda, 10 μm civarında siyah renkte kaplamalar sağlanarak, bu tabakalarda ince rastgele yönlenmiş iki tabakalı yapılar görülmektedir. %1 ve %2 C içeren çeliklerde kaplama tabakası nispeten düzdür ve %2 C içeren çeliklerde <002> Fe_2B oryantasyonuna sahip olan borür fazı oluşmaktadır[28]. Bu noktadan hareketle çeliklerde karbon miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasındaki Fe_2B fazının kararlılığının arttığı sonucuna varılmaktadır[28,29].

Ayrıca kaplama tabakasının hemen altında, tamamen perlitik bir faz oluşmaktadır. Karbon elementinin kaplama tabakası içerisinde çözünmeyip, matrise doğru difüze olduğu ve kaplama tabakasının hemen altında Fe_3C, $Cr_{23}C_6$, Fe_6C_3 gibi karbürlerin biriktiği belirtilmektedir[28]. Bu durum, borür tabaka yapısına önemli ölçüde etki etmektedir. Ayrıca, karbon miktarındaki artışın, Fe_2B fazının kararlılığını FeB fazına göre arttırdığı da belirtilmektedir. Karbon miktarının artışına bağlı olarak, tabaka kalınlığında bir azalmanın olduğu ve bu azalmaya FeB fazının kararlılığının azalmasının neden olduğu belirtilmektedir[28,29].

Çeliklerde, karbon yüzdesinin artışına bağlı olarak borür tabakasında oluşan FeB, Fe_2B fazlarının sertlikleri Şekil 3.6'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi karbon konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, kaplama tabakasının sertliğinde bir artış gözlenmektedir[1].



Şekil 3.6 Borür tabakasındaki FeB ve Fe_2B fazlarının sertliğinin karbon miktarı ile değişimi[1]

Şekil 3.6'da % 0.4 karbon miktarına kadar sertlik değeri artış göstermekte ve bu değerin üzerinde, sırasıyla FeB ve Fe_2B fazları için sabit kalmaktadır. FeB, Fe_2B, (Fe, Cr, Ni)B, (Fe Cr, Ni)$_2$B bileşiklerinde daha fazla karbon çözünürlüğünün zor olması, yukarıda bahsedilen karbürlerin matris yakınındaki alanlarda birikmesinden dolayı, borlama mekanizmasının etkilendiği ve söz konusu borür tabakasının daha sıkı ve sert yapılı olduğu düşünülmektedir[2,30].

Krom: Krom, çeliklerde borür tabakasının hem morfolojisine hem de derinliğine etki etmektedir. %4 Cr içeren çeliklerde 65-95 µm kalınlıkta kolonsal yapılı borür tabakaları elde edilirken, %12 Cr içeren çeliklerde borür tabakası/matris arayüzeyi düz olan ve 65 µm kalınlıkta kaplamalar elde edilebilmektedir. %26 Cr ihtiva eden çeliklerde ise borür tabaka kalınlığı 5 µm civarındadır.

Bu çelikler içerisinde, CrB fazına yalnızca %26 Cr içeren çeliklerde yüzeyde 5-10 µm civarında FeB tabakası, iç kısımda ise 50-55 µm civarında Fe_2B tabakası görülmektedir[2]. %4 Cr içeren çeliklerde bir kaç mikron mertebesinde FeB tabakası görülmektedir. Bindal[1], düşük krom yüzdelerinde dahi krom borür fazlarının bulunduğunu belirtmektedir.

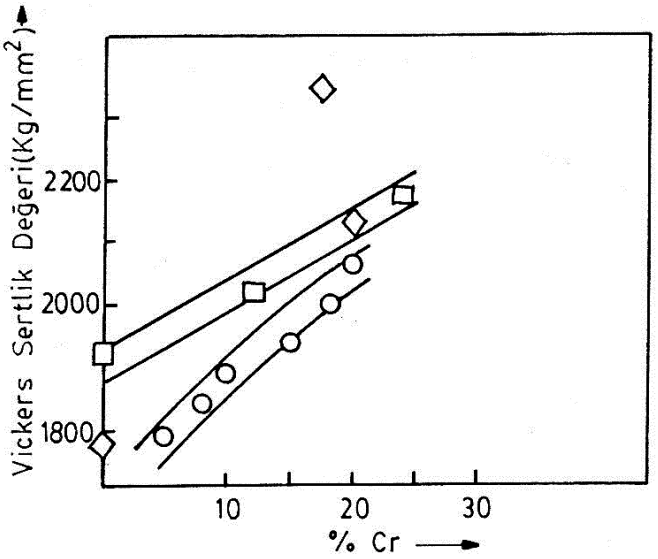
Cr elementi borlama işlemi sırasında, borür tabakasında bulunmakta ve $(Fe, Cr)_2B$ bileşiklerini oluşturmaktadır. FeB fazı kromu kabul etmemektedir. Bu durum, Cr_2B ve Fe_2B birbirinin izomorfu iken, FeB ve CrB fazının birbirinin izomorfu olmamasından ileri gelmektedir[29,30]. Bindal[1] düşük alaşımlı çeliklerde, CrB ve Cr_2B fazlarının mevcut olduğunu tespit etmiştir.

Aynı şekilde krom, çeliklerde borür tabakasının düzleşmesine neden olmaktadır. Bunun sebebi olarak; alaşım elementinin borür tabakası içerisinde demir atomlarının yerini alması ile açıklanabilir[27]. Yapılan araştırmalarda, ağırlıkça %5.65 Cr ihtiva eden bir çelik borlama işlemine tabi tutulduktan sonra FeB/Fe_2B ve Fe_2B/matris arayüzeyinde <002> kristallografik oryantasyonları tercih görmektedir[27,28,30]. Araştırmalar sırasında, kaplamanın alt kısımlarında Fe_2B, bunun üzerinde FeB ve en üst kısımda FeB_x ($x>1$) fazlarının varlığı bulunmuştur. Krom miktarının artışına bağlı olarak, Fe_2B fazına nazaran borca zengin reaksiyon ürünü olan tabakaların kalınlığı (FeB) artış göstermektedir. Bunun yanında FeB/FeB_x oranı da artmaktadır. En dış yüzeyde krom ihtiva eden $(B,Fe)_2$ katı eriyiği görülmektedir. Yapılan incelemelerde, krom miktarının artışı FeB fazının kararlılığını arttırmakta ve kaplama tabakasının dış kısmı iç kısmına göre daha az yoğun olmaktadır. Buna karşılık, Fe_2B fazının miktarını da azaltmaktadır[5].

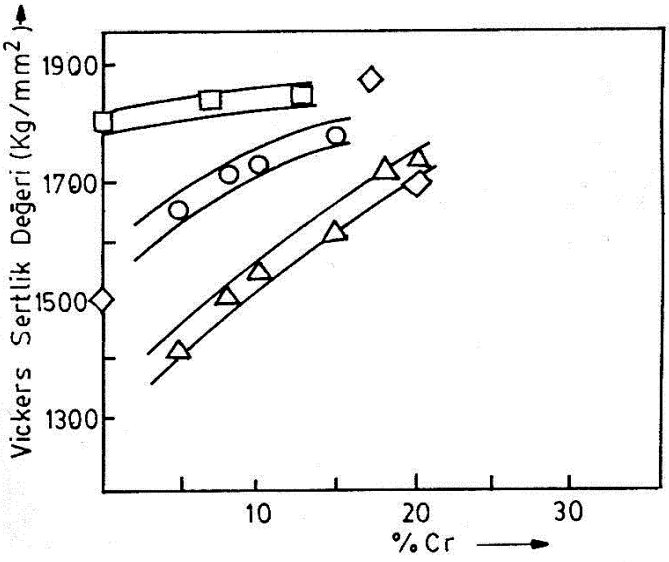
Kromlu alaşımların borlanmasında borür tabakasının sertlik ve kırılganlığının arttığı (Şekil 3.7)[30], buna karşılık, borür tabaka kalınlığının alaşımsız çeliklere göre belirgin bir değişme göstermediği, ancak krom miktarının artışına bağlı olarak azaldığı belirtilmektedir. Borür tabakası boyunca krom yüzdesi, tabaka yüzeyinden matrise doğru artış göstermektedir. Yani krom konsantrasyonu, Fe_2B fazına nazaran, FeB fazında daha düşüktür[30,6].

FeB fazında krom 1000°C'de atomik olarak %40 oranında demirin yerini alabilmektedir ve tabaka içerisinde $Fe_{0.6}Cr_{0.4}B$ ve $Cr_{0.75}Fe_{0.75}B$ bileşikleri bulunmaktadır[30,2,6]. Oluşan ε-(Cr-Fe)B faz dağılımı borür tabaka sertliğinin artmasına neden olmaktadır[31].

1000°C sıcaklıkla yapılan borlama işleminde Fe_2B fazında atomik olarak %17 oranında Cr çözünebilmektedir. Cr elementi, borür tabakasında $(Cr-Fe)_2B$ ve γ-$(Cr-Fe)_2B$ fazları şeklinde yer almaktadır. γ-$(Cr-Fe)_2B$ fazı Cr-B sistemindeki γ-Cr_2B (ortorombik) fazının dönüşmesi sonucu elde edilmektedir[2,31].



(a)



(b)

Şekil 3.7 (a) FeB ve (b) Fe_2B fazlarının Cr miktarının artışına bağlı olarak sertliğindeki değişim. (O) Saf borür, (Í) Çelik, (Δ) $(Fe, Cr)_2B$ [6]

Nikel: Nikel elementinin borür tabakasına etkisi yüksek konsantrasyon değerlerinde ortaya çıkmaktadır. %4 Ni içeren çeliklerde 90 μm borür tabaka kalınlığı elde edilirken, %14 Ni içeren çeliklerde bu değer 60 μm olmaktadır[2] Çok yüksek Ni konsantrasyonlarında borür tabakasının kolonsal yapıda oluşma ihtimali düşmekte ve meydana gelen borür fazının yüksek derecede porozite içerdiği görülmektedir.

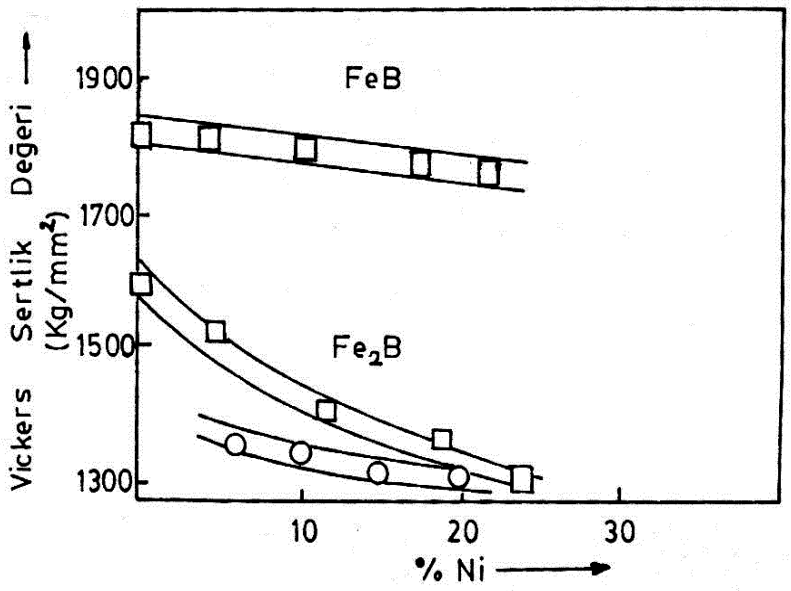
Fe-Ni alaşımlarında borür tabakaları FeB ve Fe_2B fazlarında görülmektedir[2]. Nikel, Fe_2B tabakasına karşılık gelen alt tabakadan yüzeye doğru segrege olmaktadır ve yüksek nikel konsantrasyonlarında bu etki, Fe_2B fazında nikel konsantrasyonunun düşmesi ile açık bir şekilde görülmektedir.

Ostenitik paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında yüzeyde FeB ile birlikte muhtemelen çözünmesi zor olan Ni_3B fazı bulunmaktadır. Yüzeyin altındaki tabakada ise büyüme yönüne paralel olacak şekilde <002> tekstürüne sahip Fe_2B fazı gözlenmektedir. Sonuçta krom ve nikel birbirlerine göre zıt bir davranış gösterirken, nikel, borür tabakasının yüzeyinde, krom ise iç kısımlarında yoğunlaşmaktadır.

Araştırmalar borlama ortamında bor aktiviteleri ile oynanarak tek fazlı Fe_2B fazı elde edilebildiğini ve borür tabakası boyunca krom ve nikelin homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Nikel ve krom, kaplama/matris ara yüzeyinde düzleşmeye neden olmaktadır ancak, kromun etkisi nikele göre çok daha fazladır. Krom, demirden daha düşük atom numarasına sahip bir element olması sebebiyle, borca zengin (Fe, M)B en dış tabakasında nisbeten yüksek oranda düşme meydana gelmektedir[2].

Bunun sonucunda, atom numarası demirden yüksek olan nikelin iki fazlı borür tabakasında, borca zengin fazdan fakir faza doğru yayındığı düşüncesi ortaya çıkmaktadır. Borür tabakasında nikel miktarının artması, kolonsal yapının azalmasına ve porozitenin artmasına neden olurken, kaplamanın mekanik özelliklerini de kötüleştirmektedir.

Çeliklerde nikel konsantrasyonunu artması, $(FeNi)_2B$ fazının sertliğini azaltırken (FeNi)B fazında herhangi bir azalmaya sebep olmamaktadır[2]. Artan nikel miktarına bağlı olarak borür tabakasının sertliğindeki değişim Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 Nikel miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim[6]

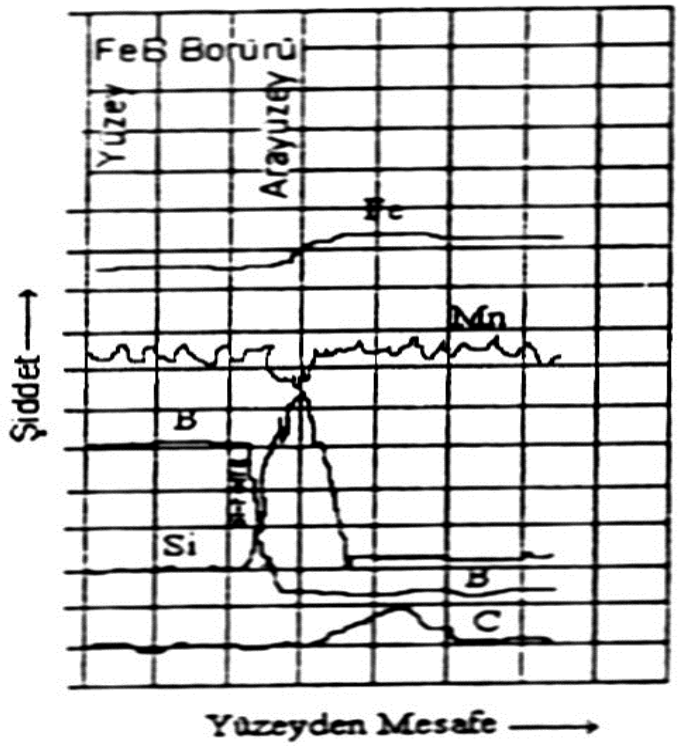
Manganez: Manganez, kroma benzer şekilde tercihli olarak borür tabakasına girerek, yüzeye doğru yayınmaktadır. Tsipas ve Rus[32] çözünmenin genellikle iç kısımdaki Fe_2B fazında olduğunu iddia etmektedirler. Manganez, borür tabakasının kalınlığını düşürmektedir. Özsoy[33] artan mangan oranı ile kaplama/matris arayüzeyinin düzleştiğini söylerken Carbucicchio ve arkadaşları[27] kolonsallığın daha da arttığını ileri sürmektedir.

Silisyum ve Alüminyum: Silisyum, genellikle difüzyon bölgesinde bulunarak ferrit fazı meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden, borür tabakasının mekanik özelliklerine olumsuz yönde etki yapmaktadır[2,34]. Alüminyum ve silisyum, karbona benzer şekilde borür tabakası içerisinde çözünmemektedir ve borlama işlemi sırasında çeliğin iç kısımlarına doğru itilerek, borür tabakası ile metal arayüzeyinde $FeSi_{0.4}B_{0.6}$ ve Fe_4SiB_2 bileşiklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Borür tabakasının aşınma direncini azaltması sebebiyle ferrit oluşturucu bu elementleri fazla miktarda içeren çelikler, pek kullanılmamaktadır. Galibois ve arkadaşları[35], yapmış oldukları çalışmada, silisyum ve alüminyumun farklı ortamlarda borlama işlemi yapılmasına rağmen, benzer davranışlar göstererek kaplama tabakasının alt kısımlarında belirli oranlarda yoğunlaştıklarını belitmektedir.

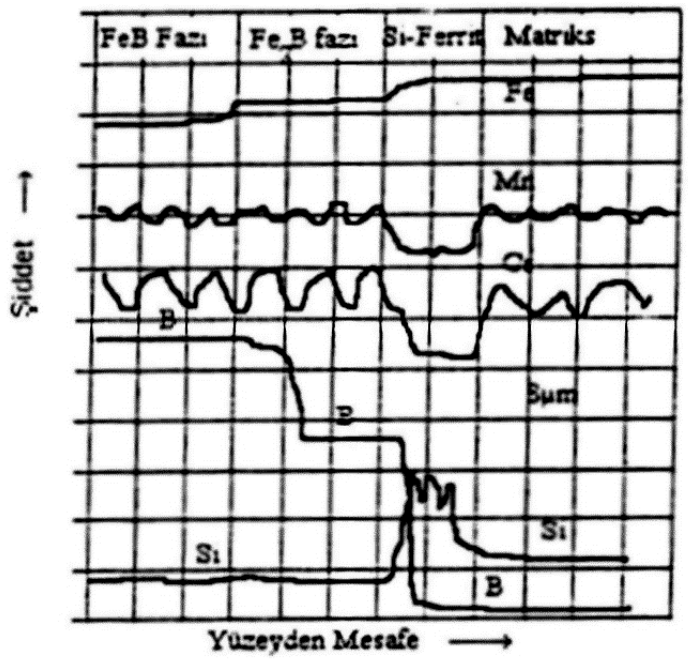
Kastner ve arkadaşlarının[2] yapmış olduğu çalışmalarda, %0.28 oranında silisyum ihtiva eden C15 çeliğinin borlanması sonucunda, alaşım elementlerinin borür tabakası içerisinde dağılımları Şekil 3.9'da ve 37HS çeliğinin ki ise Şekil 3.10'da verilmektedir. Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi C15 çeliğinde oluşan borür tabakasının Fe_2B fazından meydana geldiği ve bor konsantrasyonunun kaplama tabakası boyunca belirli bir oranda bulunduğu, ayrıca kaplama boyunca Fe, Mn, Si ve C elementlerinin homojen konsantrasyon değerine sahip olduğu görülmektedir[2]. Aynı şekilde, kaplama/matris arayüzeyinde Si elementinin belirgin olarak yoğunlaştığı ve Mn elementinin konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir[2].

37HS çeliğinde ise borür tabakasında FeB ve Fe_2B fazının birlikte bulunduğu, Mn ve Cr'un belirli artış ve azalışlarla birlikte yaklaşık olarak sabit konsantrasyon değerine sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde, silisyımun kaplama tabakası boyunca çok düşük miktarlarda ve sabit konsantrasyona sahip olduğu, ancak tabakanın altında yoğunlaşarak Si-ferrit fazının oluşturduğu görülmeltedir. Burada Si-ferrit bölgesinde Si konsantrasyonu belirgin bir şekilde artış göstermektedir. Şekil 3.11'de çeliklerin borlanması sonucunda, borür tabakası boyunca alaşım elementlerinin dağılımları şematik olarak verilmektedir[2].

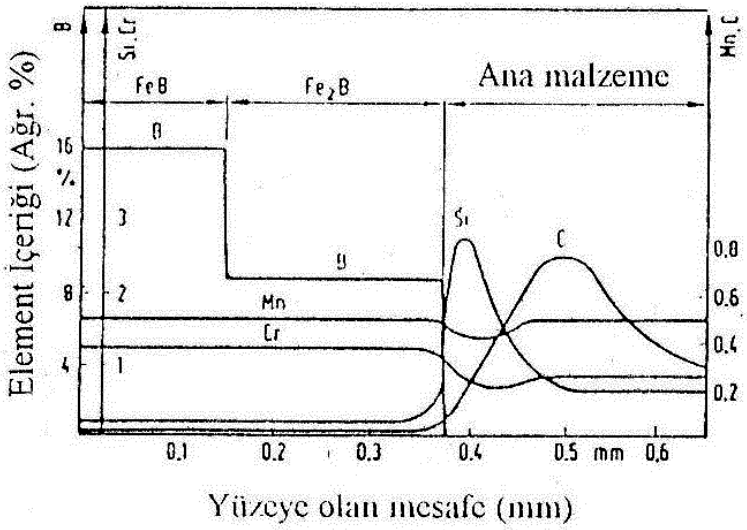
Vetters'in[2] 61CrSiV5 ve X5CrNi189 çeliklerinin borlanması üzerine yapmış olduğu çalışmada, alaşım elementlerinin benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Burada alaşım elementlerinin yüksek konsantrasyonları sebebiyle kaplama/matris arayüzeyinde silisyumun yanısıra krom ve nikelin konsantrasyon değerlerinin de kısmen artış gösterdiği belirtilmektedir. Si içeren çeliklerin borlanmasında kaplama/matris arayüzeyinde oluşan Si-ferrit fazının sertliğinin, genellikle matristen daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9 C15 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında B, Fe elementlerinin dağılımı[2]

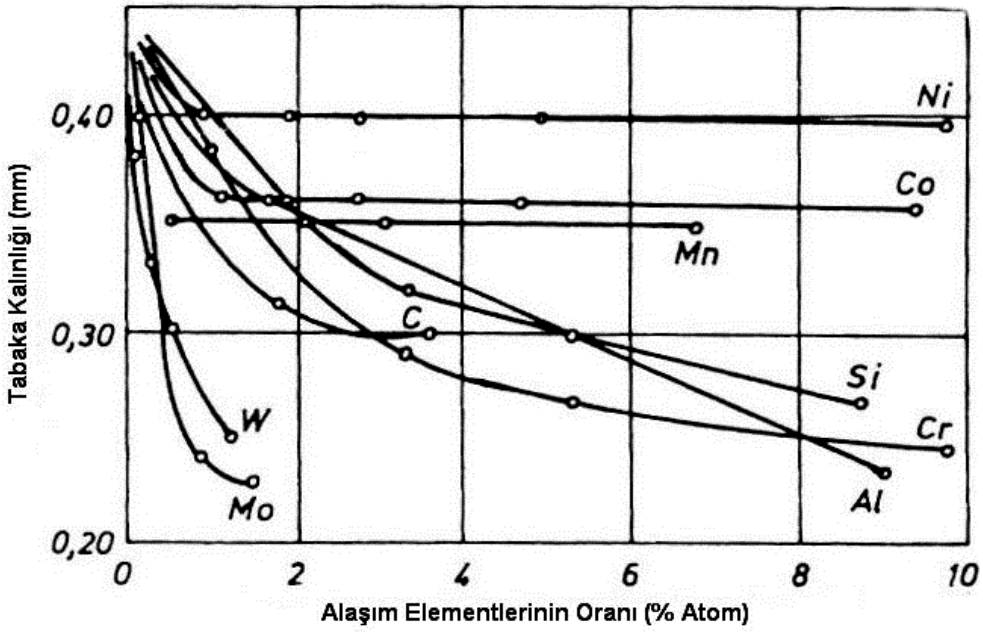


Şekil 3.10 37HS çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında B, Si, Fe, Mn ve Cr elementlerinin dağılımı[2]



Şekil 3.11 Çeliklerde borür tabakası boyunca elementlerin şematik olarak dağılımı

Belirtilen bu alaşım elementlerinin dışında, W, Mo ve V borür tabakasının kalınlığını azaltmaktadır. Ti, Co, S ve P elementlerinin etkisi ise henüz araştırılmamıştır. Ancak Co/Fe_2B çiftinde sistemin çok karışık olduğu belirtilmektedir. $(Co, Fe)_2B$ ve $(Co, Fe)_3B$ şeklinde borür bileşikleri oluştuğu görülmektedir[2]. Şekil 3.12, alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisini göstermektedir.



Şekil 3.12 Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi[5]

3.4. Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği

Metallere uygulanan yüzey işlemlerinin çoğu, alaşım elementinin malzemenin yüzeyine yayınma esasına dayanmaktadır. Genel olarak difüzyon işleminin gerçekleşebilmesi için iki temel kavram önem kazanmaktadır. Bunlar; difüzyonlanabilme ve difüzyon için gerekli olan itici güçtür. Kaplama işlemlerinde bu özellik, sadece ana metalin yapısına bağlı değil, aynı zamanda kaplama tabakasının yapısına da bağlı olmaktadır.

Bu temel karakteristikler difüzyonla metal kaplama işlemlerinde, kaplama kinetiğinin temelini teşkil etmektedir. Dislokasyonlar, tane sınırları, yüzeyler ve arayüzeyler malzemelerin başlıca yapı hatalarıdır. Potansiyel gradyant ve bu yapı hatalarının kombinasyonları çeşitlilik arzeder ve difüzyon olayını karmaşıklaştırır. Matris malzemede, tane sınırları ve dislokasyonlar boyunca kütle taşınımının hızlı olduğu literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır[1,2,6].

Kaplama işleminde, difüzyon hacimsel yayınma ile kontrol edilmektedir. Çeliğin iki klasik yüzey sertleştirme işlemi olan sementasyon ve nitrasyon, matris malzeme içerisinde C ve N'un yayınma esasına dayanmaktadır[4,7]. Benzer şekilde bor difüzyonu da kütlesel taşınımla gerçekleşmektedir. Bunun yanında matris metalin içerdiği alaşım elementlerinin bor difüzyonuna tek tek ya da birlikte etkileri de mevcuttur.

Demir ve demir esaslı malzemeler borlama işlemine tabi tutuldukları zaman, malzeme yüzeyi üzerinde borür fazı başlangıçta çekirdek halinde büyümektedir. Kaplama, en dış yüzeyde (Fe, M)B ve daha iç kısımda yani matrisin hemen üzerinde $(Fe, M)_2B$ fazlarını içeren iki farklı borür tabakasından meydana gelmektedir. Tabakaların büyümesi yüzeydeki hakim fazlar olan Fe_2B ve FeB fazlarının içerisinde difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmedir[23].

Brakman ve arkadaşları[23], borlama işlemi sırasında bor konsantrasyonlarının yüzey ile arayüzey boyunca değişiklik göstermediklerini kabul ederek aşağıdaki bağıntıları geliştirmişlerdir.

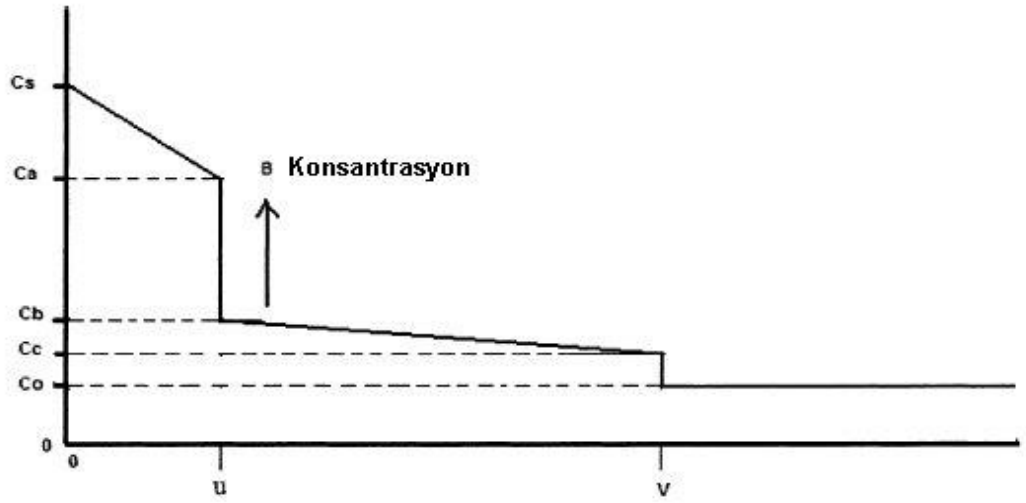
$C_0 = 0$ $C_b - C_c = 0$ kabul edilirse

$$C_{FeB} = D_{FeB} (C_s - C_a) \quad (3.1)$$

$$C_{Fe2B} = D_{Fe2B} (C_b - C_c) \quad (3.2)$$

Konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi Şekil 3.13'de verilmektedir.

$C_s - C_a$ ve $C_b - C_c$ sıcaklığa önemli ölçüde bağlı değildir. C_{FeB} ve C_{Fe2B}'nin sıcaklığa bağımlılığı D_{FeB} ve D_{Fe2B} difüzyon katsayılarından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı,



Şekil 3.13 Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi[36]

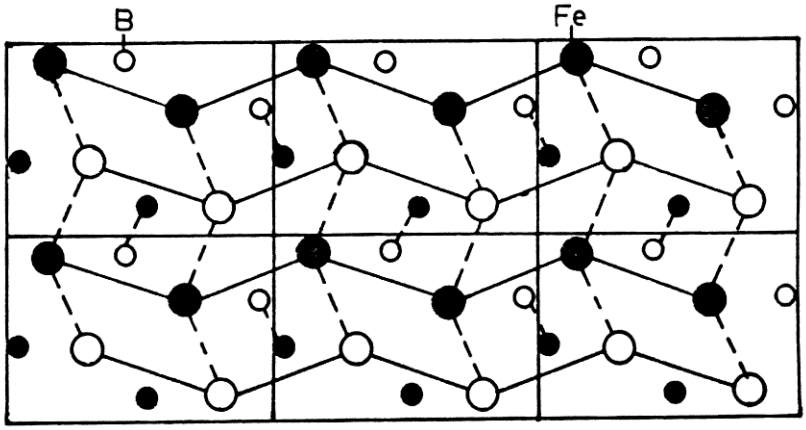
$$C_{FeB} = K_{FeB} \exp(-Q_{FeB}/RT) \quad (3.3)$$

$$C_{Fe2B} = K_{Fe2B} \exp(-Q_{Fe2B}/RT) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, K_{FeB} ve K_{Fe2B} sabit değerlerdir.

Sonuç olarak, FeB ve Fe_2B fazlarında bor difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi Q ve ön eksponansiyel K faktörü değerleri, sıcaklığın tersi (1/T) ile In C_{FeB} ve In C_{Fe2B} ile arasında çizilen eğriler yardımıyla ordinatı kesim noktasından ve eğiminden bulunabilmektedir. Her iki tabaka birbirine bağlı olarak büyümektedir. Bu yüzden, Fe_2B ve FeB fazlarının büyümesi ile ilgili kinetik parametrelerin belirlenmesinde her iki tabaka için verilerin bulunması gerekmektedir. Bu, yukarıda verilen aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılan ifadeler örneklenmiştir[23].

Borun Fe_2B fazı içerisinde difüzyonu, <001> düzlemine dik ve <001> yönünde zincir oluşturarak, FeB fazında ise <001> yönünde bir zigzag çizerek mümkün olmaktadır(Şekil 3.14). Kristallografik veriler doğrultusunda, B atomunun Fe_2B fazı içerisinde <001> düzlemine dik bir yol boyunca difüzyonu sırasında, demir ve bor atomları arasında katedilen en kısa mesafe yaklaşık olarak ≈0.191 nm olarak tesbit edilmiştir. Bu durumda, B atomu 4 adet demir atomu ile çevrili durumdadır(Şekil 3.15)[1].



Şekil 3.14 <001> Düzleminde FeB projeksiyonu[1]

FeB içerisinde borun zigzag şeklindeki difüzyonu için her bir atomun sıçrama yolu şöyle verilmektedir[1]

$$h = (1 - 4u)/a^2 \tag{3.5}$$

$$k = 1/b^2 \tag{3.6}$$

$$l = (-16uv+4u+4v-2)/c^2 \tag{3.7}$$

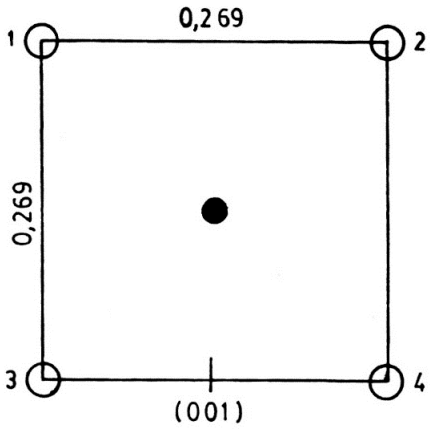
burada u = 0.125, v = 0.18 değerine sahiptir. Borun atomik sıçraması, 2°'lik bir sapma ile düzleme dik olarak meydana gelmektedir. Burada <hkl> düzlemi,

$$h = 2/(4v - 1) \tag{3.8}$$

$$k = h/(1 - 4u) \tag{3.9}$$

$$k+1 = 2 \tag{3.10}$$

şeklindedir. Borun FeB fazı içerisindeki difüzyon sırasında, demir ve bor atomları arasındaki en kısa mesafe belirtilen sıçramada meydana gelmektedir ve ≈0.197 nm'ye eşittir. Bu sırada, belirtilen düzlemde 4 demir atomu ile çevrili durumdadır. Fe ve B atomları arasında en kısa mesafe ≈0.125 nm'dir(Şekil 3.15)[1].



Şekil 3.15 Fe_2B için <001> düzlemine dik olarak borun atomik sıçraması sırasında, birbirlerine en yakın anda bir B ve Fe atomlarının konfigürasyonları[1]

Araştırmacılar tarafından FeB ve Fe_2B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin aynı değere sahip olacağı ileri sürülmektedir. FeB ve Fe_2B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri arasında çok az bir fark vardır (Tablo 3.1.). Bu fark, B ile Fe atomları arasındaki bağlanma farklılığından kaynaklanmaktadır. Fe-B arasındaki en kısa mesafe Fe_2B fazına nazaran FeB fazında daha küçük olduğundan (0.215 nm'ye karşılık 0.218 nm), Fe-B bağının kovalent karakteri ve dolayısıyla mukavemeti FeB fazı için daha büyük olabilir.

Ayrıca FeB fazı içerisinde en kısa B-B mesafesi B atomunun kovalent yarıçapının yaklaşık 2 katıdır. Buna karşılık aynı değer Fe_2B fazı içerisinde belirgin olarak daha büyüktür (0.180 nm'ye karşılık 0.212 nm). Ayrıca, bor atomlarının en yakın komşu bor atomları ile arasındaki bağı kırmanın FeB fazı içersinde Fe_2B fazına nazaran daha zor olduğu söylenmektedir[1,2].

Tablo 3.1. FeB ve Fe_2B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri[23]

	QFeB kj/mol	QFe_2B kj/mol	$QFeB/QFe_2B$
Fe	175	157	1.11
Fe-0,8C	176	154	1.14
Fe-0,5Cr	177	155	1.14
Fe-4 Cr	289	210	1.38
Fe-4Ni	311	178	1.75
Fe-10Ni	286	157	1.82

Difüzyon katsayısı atomik sıçrama mesafesinin karesi ve sıçrama frekansı ile orantılıdır. Burada, sıçrama frekansı olarak belirtilen faktör, aktivasyon enerjisi ile eksponansiyel sıcaklık bağımlılığını da içermektedir.

Borun Fe_2B fazı içerisinde <001> boyunca bir atomik sıçrama mesafesi, c/2 = 0.212 nm iken FeB fazı içerisinde zikzag yol boyunca c/2 = 0.148 nm'dir. Bu yüzden sadece zincir boyunca oluşan atomik sıçramalar göz önüne alındığında (zikzag veya düz) Fe_2B ve FeB fazları içerisinde <001> boyunca difüzyon için geçerli olan bor difüzyon katsayılarının eksponansiyel öncesi faktörlerinin oranı $(0.148)^2/(0.212)^2 \approx 0.5$ olarak tahmin edilmektedir.

3.5. Borür Tabakasının Karakteristik Özellikleri

Borür tabakalarının çatlaması konusunda yapılan araştırmalar sonucunda, FeB ve Fe_2B fazlarının farklı ısıl genleşme katsayılarına sahip olması sebebiyle çatlak oluşumuna neden oldukları görülmektedir. Bu iki faz arasında yüzeye paralel çatlakların yanında yüzeye dik olarak ilerleyen çatlaklar da yer almaktadır[7].

Bunun haricinde takım çeliklerine uygulanan borlama işlemi sonrasında çok kalın tek fazlı kaplamalarda da darbeli gerilmeler altında çalışılması durumunda çatlaklar oluşmaktadır. Çalışmalar sonucunda FeB ve Fe_2B arayüzeyinde, FeB fazının çekme gerilmelerine Fe_2B fazının ise basma gerilmelerine maruz kaldığı görülmektedir[7].

Borlama işleminin en önemli amaçlarından biri de malzemeye yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliği kazandırmaktır. Genel olarak bor kaplamaların sertliğinin belirlenmesinde Vickers mikrosertlik ve Knoop sertlik testleri uygulanmaktadır. Sertlik ölçümleri, tabaka kalınlığı ve faz yapısına bağlı olarak 25-200 gr yüklerle gerçekleştirilmektedir. Borlama işleminde elde edilen kaplama tabakalarında genellikle FeB ve Fe_2B fazları mevcut olup, FeB fazı Fe_2B fazına nazaran daha sert

ve gevrektir, bu yüzden FeB fazı için düşük yükler tercih edilmektedir. Geouriot ve arkadaşları[28] borür tabakasının sertliğini belirlemek için iki ayrı yöntem önermektedirler. Bunlar sırasıyla, sertlik deneylerinin malzeme yüzeyine dik yada büyüme yönünde artan yükler kullanılarak gerçekleştirilmesi ve sabit yük kullanılarak gerçekleştirilmesidir. Ölçümlerde, sabit yük olarak, 100 gr kullanıldığı belirtilmektedir.

Çeliklerde borür tabakasının sertliğinin 2000 kg/mm^2 vickers değerine ulaştığı hatta bunun üzerine çıktığı bilinmektedir. Ancak sertlik ölçümlerinin metalografik olarak çok iyi hazırlanmış numuneler üzerinde yapılması gerektiği önem arzetmektedir. Borür tabakasının bir özelliği de, borlama sonrasında ısıl işlem görmesi durumunda sertliğini 900°C sıcaklığa kadar muhafaza edebilmesidir[7].

Klasik kırılma tokluğu deneyleri, boyut bakımından uygun malzemelere uygulanabilmektedir. Özellikle, numunenin kalınlığı ve plastik bölgenin boyutu kırılma tokluğu deneylerinde oldukça önemli parametrelerdir. Ayrıca bu deneye tabi tutulan malzemelerin gevrek olmamaları gerekmektedir. Bu durumda, gevrek ve kütlesel olarak küçük malzemelere klasik kırılma tokluğu deneylerinin uygulanması mümkün olmadığından, "indentasyon" esaslı bir metod geliştirilmiştir. Bir malzemenin kırılma tokluğu, uygulanan yüke, çatlak boyuna ve numunenin geometrisine büyük ölçüde bağlıdır[1,37].

Borür tabakaları yüksek sertlik ve gevrek karaktere sahiptir. Özellikle FeB tabakasının sertliği Fe_2B'ye nazaran daha sert ve daha gevrektir. Ayrıca borür tabakasında iki fazlı yapının oluşması durumunda ortaya çıkan basma ve çekme gerilmeleri sonucu oluşan çatlak hassastır. Bu yüzden, genellikle tek fazlı borür tabakası tercih edilmektedir[38]. Ancak, tek fazlı tabaka elde etmek için uygulanan ısıl işlem porozite oluşturarak, tabakanın kırılma tokluğu değerlerini etkilemektedir. Bunun yanında kırılma tokluğu, alaşım elementlerine bağlı olarak kaplama tabakası içerisinde $(Fe, M)_2B$ ve (Fe, M)B dağılımları ile değişmektedir.

Çeliklere Mn ilavesi kırılma tokluğunda bir miktar artışa neden olurken, Cr ilavesi bir miktar düşüşe neden olmaktadır. Aynı zamanda borlama süresi de kırılma tokluğu üzerinde etkilidir[39]. Bindal, borlama sonucunda elde edilen kaplamaların, bir çok gelişmiş seramikle rekabet edebilecek seviyede olduğunu belirtmiştir[1].

Borun oksijene karşı afinitesi fazla olduğundan yüzeyde koruyucu ince bir oksit filmi oluşturmakta ve bu oksit filmi yüzeyde yağlayıcı vazifesi görerek sürtünmeli aşınma esnasında sürtünme katsayısını düşürürken yüzeylerin birbirine kaynamasını önlemektedir. Kaymalı sürtünmelerde açığa çıkan ısı semente edilmiş tabakanın yumuşamasına neden olurken borlu tabakaya etki etmemektedir.

3.6. Borlama İşleminin Endüstriyel Uygulama Alanları

Borlanmış malzemeler, göstermiş oldukları üstün özellikler sebebiyle çok geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir[5]. Özellikle adhesiv ve abrasiv aşınma şartlarında bir çok kullanım alanı mevcut olup, bunlar;

- DIN St 37 çeliğinden üretilen tel çekme aletleri, ringleri ve kovanlarında,
- Tekstil makinalarında kullanılan dökme demir dramlarda
- Su ayar vanalarının dörtlü kavrama besleyicilerinde (AISI 316 Ti çeliğinden),
- Ateşleme nozülleri, girdaplı dönme elemenları ve kimya endüstrisinde petrol yakıtlı makinalarda enjektör başlarında,
- Çeşitli yüksek performanslı tekerlekler ve önemli motorlarda sürme, sonsuz vida ve helesel dişlilerde,

Abrasiv aşınmaya dirençli malzemeler olarak, vidalı sürücüler ve kovanlar, delinmiş veya dar ve küçük açılmış faturalar, makaralar, valf elemanları, şaftlar, tamamlayıcılar, paslanmaz çelik malzemelerden üretilebilmekte ve ayrıca helikopter turbin kanatçıkları borlanmış Ti-6Al-4V malzemeden üretilmektedir. Bu katagori ile ilgili diğer uygulama alanları şu şekilde sıralanmaktadır[5].

- Doldurma elemanlarının nozülleri,
- Ekstrüzyon sürücüleri, kovanları, nozülleri, plastik üretim makinalarının dönüşümlü akım blokları (ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplı makinalar),
- Plastik endüstrisinde, mineral takviyeli plastik granüllerin yükleme elemanları için kontrol plakaları ve bentleri, dövme kalıpları (arabalar için aksesuar parçaların performanslı olarak üretilmeleri için), basma ve sürme matrisleri, kavrama halkaları (takım çelikleri),
- Pres kalıpları, kesme şablonları, döverek kesme plaka muhafazaları (DIN St 37 çeliği),
- Vida ve silindirik dişliler, konik dişliler (AISI 4317 çeliği),

- Seramik tuğla ve kapların kalıplanmasında kullanılan kalıplar, ekstrüzyon kovanları, iticileri ve ringleri (AISI 4140 çeliği),
- Ekstrüzyon tipleri, geri dönüşümsüz valfler ve silindirler (abrasiv minerallerin ekstrüzyonu veya fiber glas takviyeli plastiklerin ekstrüzyonu için)(AISI 4150 çeliği),
- Demir dışı metallerin döküm besleyicileri (AISI H11 çeliği),
- Linyit kömür briketlerin taşıma levhaları.

Borlanan parçalar, basınçlı döküm kalıpları, blok bükücüler, blok sürücüler, boru klipsleri, presleme şekillendirme sürücüleri, çeşitli tipte basınçlı soğuk şekillendirme kafaları, bükme, ekstrüksiyon, damgalama, presleme, dövme, çekme ve germe kafalarında kullanılmaktadır (A2, A6, D2, D6, H10, H11, O2 ve diğer takım çelikleri).

Aynı şekilde bu parçalar, Al, Zn ve Sn alaşımları gibi metallerin sıvı eriyiklerinin taşınmasında da kullanılmaktadır(DIN St 37). Korozyon dirençli taşıma boru sistemleri, örneğin vinil klorür monomerleri, öğütme diskleri (Ck 45) ve basınçlı döküm sistemleri, hava akımlı erozif aşınma gömlekleri, veri yazıcı elemanları (manyetik başlar, tel yazıcılar) bunlara örnek olarak verilebilir[2].

Borlanmış permalaşımlar manyetik kafalarda kullanılmaktadır. Borlanmış sementit karbürler, tel çekme kalıplarında, yardımcı parçalarda, ve boyutsal ölçüm parçalarında kullanılmaktadır. Çok bileşenli borlamaların kullanım alanlarına örnek olarak, bor-kromlama işleminin ostenitik paslanmaz çeliklerin, bor-krom-titanyumlama ise plastik makinalarının parçalarında aşınma direncini arttırması söylenebilir. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları Tablo 3.2.'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları[40]

Borlanan Malzeme			Uygulama Alanları
AISI	BSI	EN TS	
		S235	Kovanlar, sürgüler, nozüller, taşıma tüpleri, taban plakaları, besleyiciler, bıçaklar ve yardımcı elemanlar
1020		C15, C15E	Dişli sürücüler, pompa şaftları
1043		C45	Pinler, yardımcı kavrayıcılar, aşındırıcı diskler ve sürgüler
		E295	Döküm akıtıcılar, nozüller, kollar
1138		45S20	Şaft koruma parçaları, mandreller
1042		C45E	Girdaplı akış elemanları, nozüller (petro yakıtlar için) merdaneler, sürgüler ve kovanlar
		CmW3	Giriş plakaları
W1		C60W1	Kavrama aynası, yardımcı baralar
D3		X210Cr12	Kovanlar, basma aletleri, plakalar mandreller, çekiçler, kalıplar
C2		115CrV3	Çekme kalıpları, enjektörler, yataklar, giriş pinleri
		40CrMnMo7	Giriş plakaları, bükme kalıpları
H11	BH11	X38CrMoV51	Vanalar, enjeksiyon silindirleri, çıkıcılar
H13		X40CrMoV51	Ağızlar,ingot kalıpları, sıcak dövme için alt ve üst kalıplar, matrisler ve diskler
H10		X32CrMoV33	Enjeksiyon kalıplama kalıpları, besleyiciler sıcak şekillendirme için alt ve üst kalıplar
D2		X155CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk haddeleme için merdaneler
		105WCr6	Kalibreli merdaneler
D6		X210CrW12	Sıkıştırma merdaneleri
S1	-BS1	60WCrV7	Basma ve çekme matrisleri, mandrelleri, doğrultucuları, kalıpları ve kavrama ringleri
D2		X165CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk hadde için merdaneler
L6	BS224	56NiCrMo4	Ektrüzyon kalıpları, kovanları, döküm ilerleticiler, dövme kalıpları ve serbest dövme elemanları
		X45NiCrMo4	Kalibreli kalıplar, basınç pedleri ve kalıpları
O2	-BO2	90MnCrV8	Kalıplar, bükme kalıpları, basınç takımları, kalibreli merdaneler, kovanlar, çekme kalıpları, yardımcı baralar, diskler, delik açan çekiçler
E52100		100Cr6	Toplar, yardımcı baralar, merdaneler

3.7. Çok Fazlı Borlama

Çok fazlı borlama; aluminyum, krom, silisyum, vanadyum ve titanyum gibi elementleri borür tabakası bünyesinde bulunduran termo-kimyasal bir işlemdir. Borlama iki kademeli bir işlem olup, 850-1050°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. 1.kademede, geleneksel yöntemlerden biriyle borlama işlemi yapılmaktadır ve daha çok kutu borlama tercih edilmektedir[5]. FeB fazının oluşumu iyi sonuçlar vermekte ve 30 μm civarındaki kaplamalar yeterli olmaktadır. 2.kademede, elementin difüzyonu gerçekleştirilmektedir. Boraks esaslı eriyik veya toz karışımı yardımıyla metalik elementin borlanmış yüzeye difüzyonu sağlanmaktadır. Eğer kutu borlama yöntemi kullanılırsa, ortamdan Ar veya H_2 gazı geçirilerek reaksiyon sırasında sinterleme oluşumuna engel olunabilmektedir. Altı çeşit çok bileşenli borlama türü mevcut olup bunlar, bor-aluminyumlama, bor-silisyumlama, bor-kromlama, bor-krom-titanyumlama, bor-krom-vanadyumlama ve bor-vanadyumlama[2,5] şeklinde sınıflandırılabilir :

Bor-Aluminyumlama: Bor-aluminyumlama, borlama işlemini takiben aluminyumun yüzeye difüzyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemle, çelik yüzeyinde kompakt bir tabaka oluşmaktadır ve rutubetli ortamlarda iyi korozyon ve aşınma direncine sahiptir.

Bor-Silisyumlama: Borlamayı takiben kromlama yönteminin yapıldığı işlemdir. Bor-kromlama yöntemine tabi tutulan malzemeler, bor-aluminyumlamadan daha iyi oksidasyon direnci, krom ve demir borürleri içeren çok homojen kaplama tabakası, geleneksel borlama yöntemlerinden çok daha iyi korozyon ve yorulmalı korozyon direncine sahiptirler. Bu yüzden, çeşitli ısıl işlemler, atmosfer kontrolü gerektirmeksizin emniyetle uygulanabilmektedir.

Bor-Krom-Titanyumlama: Yapısal alaşımlı çeliklere uygulandığı zaman 5000 kg/mm^2 (15 gr yük) sertlik değerine ulaşılarak, çok yüksek abrasiv aşınma ve korozyon direnci sağlamaktadır. Oluşan tabakanın en dış kısmında 5000 kg/mm^2 sertlik değerine sahip titanyum borür tabakası bulunmakta, daha iç kısımda ise demir-krom borür tabakası yer almaktadır.

Bor-Vanadyumlama ve Bor-Krom-Vanadyumlama: Bu işlemlerde 3000 kg/mm^2 sertlik değerine ulaşılmasına rağmen, oldukça sünek bir yapı elde edilmektedir.

Darbeli yüklemeler karşısında tabakanın kalkması söz konusu olmadığından, bu tür kaplamalar darbeli yükler altındaki uygulamalar için kullanılabilmektedir.

3.8. Borlama Sonrası Uygulanabilecek Isıl İşlemler ve Termal Çevrimli Borlama

Borlama sonrası özelliklerin geliştirilmesi; borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris malzeme özelliklerinin birlikte düşünülmesi ile sağlanabilir. Yüksek yüzey basınçlarına (Hertz basıncı) maruz kalan borlanmış makina elemeanları, borlama sonrasında borür tabakasının kalitesini ve aşınma direncini düşürmeden, merkez sertliklerini arttırmak, dolayısıyla tabaka çökmesi ve dökülmesini önlemek için sertleştirilip temperlenirler. Uygun işlem yapıldığında 120-150 μm'ye kadar kalınlıktaki borür tabakalarının temperlenmesi, tabakada çatlak oluşumuna sebep olmaz. Dikey çatlaklar, genellikle ana malzemesinin hacimsel değişiminin uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Tek fazlı Fe_2B tabakasının ısıl genleşme katsayısı, demir esaslı malzemelerin ortalama ısısal genleşme katsayılarına yakın olduğundan, bu özelliklere sahip parçalara hasar vermeden, borlama sonrası iyileştirici ısıl işlemler uygulanabilir. Ötektoid dönüşüm sıcaklığı 1174ºC olduğundan, en yüksek sertleştirme sıcaklığı 1050ºC olabilir. Östenitleme sıcaklığı 1149ºC 'ın üzerinde olmamalıdır. Borlanmış parçaların ısıl işlemlerinde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir[33].

Sertleştirme ve temperleme nötr atmosferde, koruyucu gaz, vakum veya nötr tuz banyolarında yapılmalıdır. 700ºC civarındaki sıcaklıklarda, oksijen içeren ortamlarda borlu tabakalar oksitlenir. Sertleştirme ortamı olarak sıcak yağ uygundur. Bunun yanında, malzemelerin sertleşebileme kaabiliyetine göre, sıcak tuz banyolarında veya havada sertleştirme, yüzey gerilimlerini en aza indirir. 600ºC sıcaklıkta demir bordan önce demir nitrüre dönüşüm olacağından, amonyaklı ortamlardan kaçınılmalıdır. FeB 400ºC sıcaklığa, Fe_2B 325ºC sıcaklığa kadar amonyak içeren atmosfere karşı dayanıklıdır[7,9].

Borür tabakasının gevrekliği ve bunun sonucu olarak da servis özellikleri, borür tabakasındaki kalıntı gerilmelerin dağılımı ile doğrudan ilgilidir. Bu dağılım, bitişik fazların ısıl genleşme katsayıları arasındaki farka bağlı olduğu kadar, tabaka ile matris malzemenin özgül hacimleri arasındaki farka da bağlıdır. Dolayısıyla, borür tabakasının özellikleri, borlama sonrası uygun ısıl işlemler uygulanarak tabaka ile matris malzeme özgül hacimleri arasındaki farkın azaltılmasıyla geliştirilebilir.

Liliental[41] borlamadan sonra, Normalizasyon + Sertleştirme + .Temperleme (200ºC) işleminin uygulandığı numunelerde, ana malzeme ile Fe_2B tabakası özgül hacimleri arasındaki farkın en düşük seviyede olduğunu (Tablo 3.3.), bunun sonucu olarak; borür tabakasındaki kalıntı gerilmeler ve gevrekliğin en düşük, aşınma direncinin ise en yüksek değerde olduğunu ileri sürmektedir. Yine borür tabakalarının özelliklerini iyileştirmek ve yayınmayı hızlandırmak için termal çevrimli borlama işlemleri uygulanmaktadır.

Tablo 3.3. %0,45 C'lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısıl işlemlerle matris malzeme özgül hacminin değişimi[41]

Borlama Sonrası uygulanan ısıl işlemler	Özgül Hacim	
	Matris	Fe_2B
Yok	0,1276	
Normalleştirme, 900ºC/h	0,1278	
Normalleştirme + Sertleştirme +Temperleme, 200ºC	0,1279	0,1367
Normalleştirme + Sertleştirme +Temperleme, 450ºC	0,1286	
Normalleştirme + Sertleştirme +Temperleme, 650ºC	0,1280	

Termal çevrim, malzemeye, sıcaklık farkına, sıcaklığın değişim hızına ve çevrim sayısına bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve özelliklerini iyileştirmek için iş parçasının belirli sıcaklıklar arasında ısıtılıp soğutulması işleminin birçok kez tekrarlanmasıdır. Termal çevrim sonunda yayınma hızının arttığı, östenit tane boyutunun küçüldüğü ve üniform bir yapı oluştuğu dolayısıyla fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin iyileştiği belirtilmektedir.

Pratikte termal çevrimle yayınmanın hızlandırılması; ya yayınma işleminden önce bir ön ısıl işlem olarak veya işlem esnasında termal çevrimin uygulanmasıyla sağlanmaktadır. Çelik, genellikle Ac_1 sıcaklığının 30-50ºC üzerine ısıtılır ve Ar_1 sıcaklığının 50-199ºC altına soğutulur[33] Çevrim sayısı 100'e kadar çıkabilir. Kristhal ve Kenis, klasik yöntemlere göre, 60 dakikalık karbürleme sonucunda yayınma katsayısının 2,5-3 kat arttığı ve tabakanın sertlik, darbe tokluğu ve aşınma direnci gibi özelliklerin iyileştiği iddia etmişlerdir[6]. Yayınma katsayındaki artış; tane incelmesi, faz yeniden kristalleşmesi, iç gerilmelerin oluşması ve gevşemesi ile boşluk yoğunluğundaki artışa bağlıdır. Sabit sıcaklıkta borlama işleminde işlem süresi arttıkça tane boyutuda artar ve bazı taneler diğerlerini yok edebilir[6].

Özsoy[33] sabit sıcaklıkta 125-200 μm'ye çıkan tane boyutunun, termal çevrimli borlamada 30-40 μm olduğunu ve geçiş bölgesi/borür tabakası oranının azaldığını

belirtmektedir. Demir borürde, borun demire göre daha hızlı yayınımı dolayısı ile tabakada porozite oluşmaktadır. Uygun termal çevrimli borlama sonucu, daha uniform ve daha az poroziteli borür tabakaların elde edilmesinin yanında, bölgeler arasındaki özgül hacim farkları azalmakta, tabakanın aşınma gibi servis özellikleri iyi yönde etkilenmekte ve gevreklik azalmaktadır. Sabit sıcaklıkta ve termal çevrimli şartlarda borlanan numunelerin yüzey sertlikleri arasında bir fark olmadığı, ancak borür iğneleri yönünde artış olduğu belirtilmektedir[33].

3.9 Borür Tabakalarının Özellikleri

3.9.1. Kalıntı gerilmeler

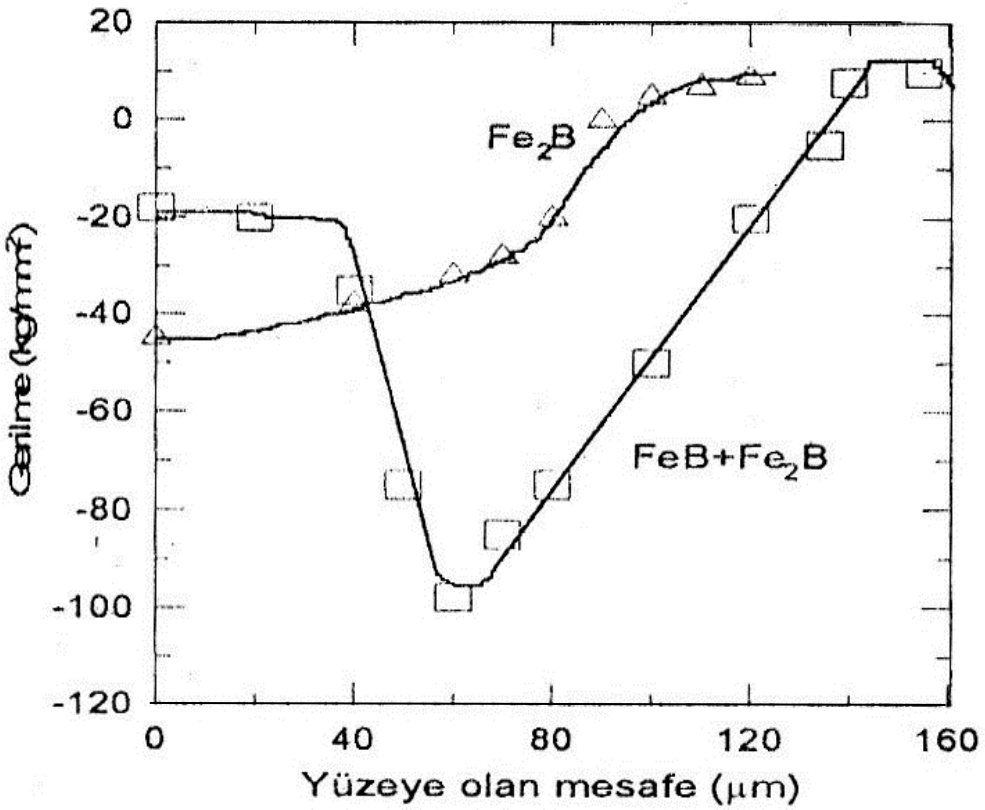
Borlama işlemi sonucunda sonucuda borür tabakaları ve alt gölgeler arsında, Tablo 3.4.'de verilen ısıl genleşme katsayıları ve özgül hacim farklılıklarından dolayı kalıntı gerilmeler oluşur. Bunların dağılımı ve şiddeti çeliğin kimyasal bileşimine, borlama ortamına, borlayıcının bileşimine ve borlama sonrası uygulanan ısıl işlemlere bağlı olarak değişmektedir[22]. Bu tür gerilmeler tabakanın çatlayarak dökülmesine, aşınma dayanımı yanında diğer mekanik özelliklerin de kötü yönde etkilenmesine ve yüzeyin bozulmasına sebep olmaktadır[22].

Tablo 3.4. Borür tabakaları ve ana malzemenin ısıl genleşme katsayıları[2,22]

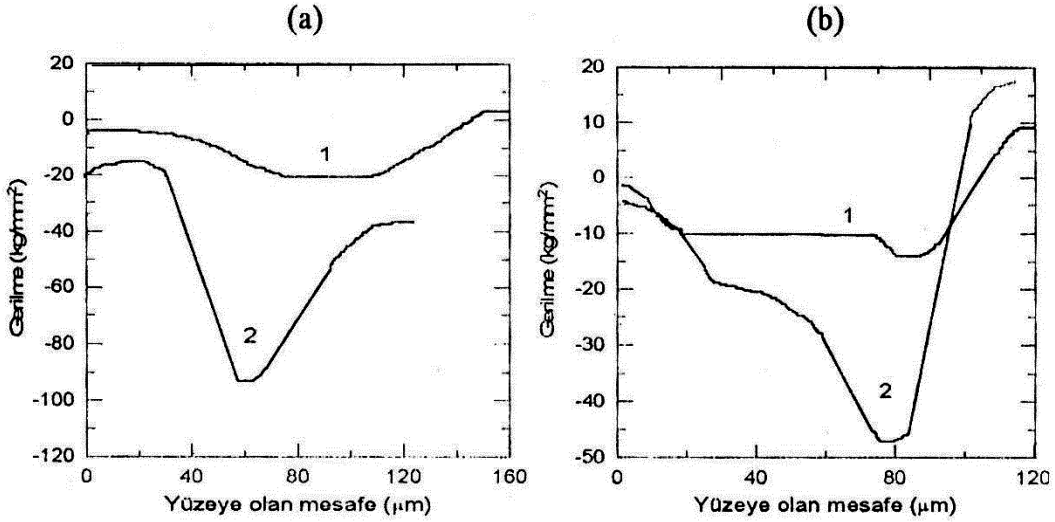
Malzeme	Isıl genleşme katsayısı (10^{-6}/°K)		
FeB	11.53	23	10-16
Fe_2B	8.7	7.85	8
Çelik	12	-	
Saf Demir	-	15.6	(1000°C için)

Genleşme katsayılarının farklı olması, borlama sonucu soğuma esnasında FeB'de çekme, Fe_2B'de basma gerilmelerinin oluşmasına sebep olur (Şekil 3.16). Borlama işlemi sonucunda çift fazlı yapı oluşursa, en fazla kalıntı gerilme Fe_2B'de oluşur. Borür tabakasından içeri doğru basma gerilmeleri azalır ve iğne uçlarında çekme gerilmelerine dönüşür. Fe_2B ve FeB arasında -90 kg/mm^2'ye kadar ulaşan basma gerilmeleri oluşabilmektedir. Kalıntı gerilmeler açısından en uygun dağılım, tek fazlı (Fe_2B) ve gerilmelerinin daha geniş bir alana yayılma imkanı bulduğu iğnemsi geometriye sahip borür tabakaları ile elde edilir[42]. Yapılan çalışmalar sonucunda, kalıntı gerilmelerinin azaltılması için borlama sıcaklığının düşük tutulması ve ısıl

işlem sonrası soğutmanın hızlı yapılmasının olumlu sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Şekil 3.17'de soğutma hızının iç gerilme dağılımına etkisi görülmektedir[42].



Şekil 3.16 Tek ve çift fazlı borür tabakalarında kalıntı gerilmelerin dağılımı[6]



Şekil 3.17 AISI 1045 Çeliğinde, a) Borlama Sonrası Soğuma Hızının, Kalıntı Gerilme Dağılımına Etkisi: 1) 840°C Sıcaklıktan, Suda Soğutulmuş, 2) Borlama Sonrası Fırında Soğutulmuş; b) Temperleme Sıcaklığının, Borür Tabakasındaki Kalıntı Gerilme Dağılımına Etkisi: 1) Suda Soğuma, 2) 400°C Sıcaklıkta 2 Saat Temperleme[6]

Yayınma yönüne bağlı olarak, kolonsal bir yapı sergileyen tek fazlı Fe_2B fazı, çift fazlı Fe_2B + FeB fazlarına göre daha çok tercih edilir. Çünkü oluşum sırasında FeB ve Fe_2B fazları birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler nedeniyle iki faz arasında çatlaklar oluşmaktadır[6] (FeB: Çekme gerilmesi, Fe_2B: Basma gerilmesi oluşturmaktadır). Dış etkenler, örneğin termal şok ve mekanik zorlamalar, bu yapıların zamanla ayrılmalarına ve yüzeyden kopmalarına neden olur. Bu nedenle minimum FeB fazı içeren tabakalar elde edilmeye çalışılmalıdır. Çünkü, tek Fe_2B fazı çift fazlı yapıdan çok daha yüksek aşınma direnci ve mekanik özellikler gösterir. İki fazın spesifik hacim ve termal genleşme katsayısının çeliğe oranla farklı olması, ikinci fazın kopmasına ve yüzeyden ayrılmasına neden olur [6].

3.9.2. Kırılma tokluğu

Borür tabakaları yüksek sertliklerinden dolayı kırılgan bir yapıya sahiptirler. Özellikle FeB tabakası oldukça gevrek bir fazdır. Bu yüzden ticari uygulamalarda, borür tabakalarının bu özelliği dikkate alınarak; elde edilmesindeki bir çok güçlüğe rağmen, daha az gevrek olan, tek fazlı Fe_2B tabakası tercih edilmektedir[7]. Kırılma tokluğunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi, demir borürlerde borun, demire göre daha hızlı yayınmasından kaynaklanan, yine iki fazlı yapının tek fazlı yapıya dönüşümü için yapısal işlemler sonucunda ortaya çıkan, porozite oluşumudur. Düşük sıcaklıkta ve uygun borlayıcı ile yapılan borlama sonucunda porozite en aza indirilebilir[7].

Uygun termal çevrimli borlama sonucunda daha uniform ve daha az poroziteli borür tabakaların elde edilmesi, tabakanın aşınma gibi servis özelliklerini de iyi yönde etkilemektedir. Kırılma tokluğu açısından alaşımsız orta karbonlu çelikler olumlu sonuç vermektedir. Ayrıca ana malzeme ile borür tabakalarının özgül hacimleri arasındaki fark ile kırılma tokluğu arasında ters orantı mevcuttur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR, SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Ülkemiz bor rezervi açısından dünyada ilk sıradadır. Ancak ülkemizde bor ürünlerinin üretimi son derece az olup, büyük kısmı yurt dışından gelmektedir. Ülkemizde üretilen bor bileşiklerinden faydalanarak çelik ve diğer borlanabilen malzemelerin bor kaplanabilirliğinin araştırılması ülkemizde üretilen bor bileşiklerinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde endüstriyel anlamda uygulaması olmayan bor kaplanabilirliğinin araştırılmasına ilişkin bu çalışma ülkemiz sanayiine ışık tutacaktır.

Daha önceki bölümde verildiği gibi, borlama işleminin malzemelerin aşınma dirençlerini arttırması yanında korozyon dirençlerini, yorulma dayanımlarını arttırdığı ve diğer yüzey özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir. Metalik malzemelerin termo-kimyasal olarak borlanmasında, malzemenin cinsine, kimyasal bileşimine ve kullanılan borlama ortamına bağlı olarak oluşan borür tabakasının morfolojisi, mekanik özellikleri ve kimyasal içeriği değişebilmektedir.

Bu çalışmada farklı karbon ve krom içeriklerine sahip ticari çeliklerin borlanabilirliği araştırılmış, alaşım içeriğine bağlı olarak borür yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikler ortaya çıkarılmış, borür tabakasının mekanik ve korozyon özellikleri belirlenmiş, borlama işleminin kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada ASİL ÇELİK A.Ş. ve ÇEMTAŞ A.Ş.'den sağlanan ticari EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 makina yapım çeliklerinde kimyasal bileşimin, borür tabakasının kalınlığına, sertliğine, kırılma tokluğuna, kinetik özelliklerine ve malzemelerin korozyon özelliklerine olan etkileri incelenmiş, yapılan optik, SEM ve XRD incelemeleri ile borür tabakası yapısında oluşan fazlar tespit edilmişdir.

4.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Borlama deneylerinde, ASİL ÇELİK A.Ş. ve ÇEMTAŞ A.Ş. tarafından ticari olarak üretilen EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 makina yapım çelikleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ilk üç karbon çeliği karbonun borlama prosesine olan etkilerinin ortaya çıkarılması ve karbonun sertlik, kırılma tokluğu ve korozyon özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla seçilmiştir. Seçilen karbon çeliklerinin karbon oranları diğer alaşım elementleri yaklaşık olarak sabit kalmak koşuluyla giderek artmaktadır. Bu suretle karbonun bireysel olarak etkisi incelenebilmiştir. Deneyler için, çelik çubuklardan 10x10x5 mm boyutlarında numuneler çıkarılmıştır. Deneylerde kullanılan çeliklerin bileşimleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan çelik malzemelerin kimyasal bileşimleri

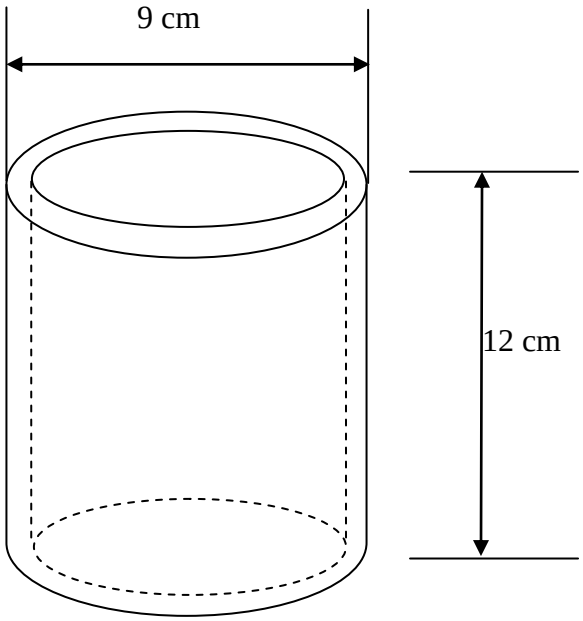
Alaşım	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
C10	0,13	0,10	0,53	0,014	0,018	0,08	0,01	0,003
C35	0,32	0,15	0,58	0,011	0,013	0,16	0,024	0,01
C60	0,60	0,23	0,80	0,010	0,005	0,14	0,03	0,028
41Cr4	0,39	0,22	0,66	0,022	0,099	1,02	0,026	0,018

Borlama deneylerinde kullanılan borlama banyosunun hazırlanmasında ise sulu boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), sulu borik asit (H_3BO_3) ve %75'lik ferro-silisyum kullanılmıştır.

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Borlama işlemlerinde atmofer kontrollü Heraeus marka elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Fırının sıcaklık hassasiyeti ±5ºC'dir.

Borlama işleminde, daha önce borlama işlemine tabi tutulmuş AISI 316L paslanmaz çelik potalar kullanılmıştır. Potanın boyutları Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 Borlama deneyinde kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik potanın geometrik şekli ve boyutları

Borlanmış tabakaların karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar aşağıda verilmektedir;

Borlama deneyi sonrası, metalografik olarak hazırlanmış numunelerin optik mikroskop incelemeleri için Zeiss marka optik mikroskobu kullanılmıştır.

SEM (Taramalı elektron mikroskobu) incelemeleri için JEOL JSM-840 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM incelemelerinde 950ºC'de borlanmış numunelerden geri saçılan elektron görüntüleri ve ikincil elektron görüntüleri elde edilmiştir.

Borlama işlemi uygulanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan fazların tayininde X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) tekniği kullanılmıştır. XRD incelemelerinde Philips PW 3710 marka difraktometre kullanılmıştır. Analiz sırasında Co K_α (λ= 1,79021 Å) ışın demeti ve 2θ (15-90º) açıları kullanılmıştır.

Borlanmış numunelerin sertlik dağılımları mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Borür tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları TUKON LL marka mikrosertlik cihazında Knoop ucu kullanılarak 50 gr. yük altında gerçekleştirilmiştir.

Kırılma tokluğu ölçümleri, TUKON LL marka mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak 300-500 gr. yük altında gerçekleştirilmiştir.

4.3. Deneylerin Yapılması

4.3.1. Borlama banyosunun hazırlanması

Kullanılan borlama banyosu, kalsine boraks, kalsine borik asit, ve Ferro-silisyumu (%75'lik) içermektedir.

BORAKS ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) : Etibank'ın Bandırma Boraks Fabrikalarından temin edilen ticari saflıktaki sulu boraks $Na_2B_4O_7.10H_2O$ önce 250ºC sıcaklıkta bir saat bekletilmesinden sonra, ardından 550ºC'de 4 saat tutularak kristal suyu uçurulmuştur ve ardından borlama işlemleri öncesi etüvde 100ºC'de 12 saat kurutulmuştur. Oda sıcaklığında stabil olan boraks, kuru ortamda sürekli su kaybeder ve mat bir renk alır. Boraksın ısıtılması esnasında dehidratasyon aşağıdaki gibi olmaktadır[1] :

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{62\,^{\circ}C} 5H_2O \xrightarrow{130\,^{\circ}C} 3H_2O \xrightarrow{150\,^{\circ}C} H_2O \xrightarrow{180\,^{\circ}C} H_2O \xrightarrow{318\,^{\circ}C} Na_2B_4O_7 \text{ (Toz)}$$

Boraksın ergime noktası 741ºC'dir. Kimyasal formülü $Na_2B_4O_7.10H_2O$ olan boraks, teorik olarak % 36.52 B_2O_3, %16,25 Na_2O ve %47,23 H_2O içermektedir. Yoğunluğu 1,73 gr/cm^3'tür.

BORİK ASİT (H_3BO_3) : Borik asit teorik olarak %56,3 B_2O_3 içermektedir. Yoğunluğu, 1,51 gr/cm^3'tür. Deneysel çalışmalarda kullanılan kalsine borik asit öncelikle 75ºC 'de 2 saat ardından 300ºC'ye yavaş yavaş ısıtılması ile elde edilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra 450ºC civarında ergitilerek aniden havada termal şoka tabi tutulan borik asit camsı hale getirilmiştir.

FERRO-SİLİSYUM : Ticari saflıkta olan ferro-silisyumum kimyasal bileşimi %75 Si, %0,1C, %1Al, < %0,05P, < %0,05S ve gerisi demirden ibarettir.

Kalsine boraks, kalsine borik asit ve ferro-silisyum öğütülerek 100 meş elek altı tane boyutuna getirilmiştir. Daha sonra kalsine boraks, kalsine borik asit ve ferrosilisyum

olacak şekilde toz harmanı karıştırılmış ve toz harmanı homojen hale gelinceye kadar harmanlanmıştır. Böylece homojen bir karışım için ergitme işlemi sırasında yapılması gereken karıştırma işlemi ve homojensizlikler önlenmiş olunur. Burada önemli olan ferro-silisyumun tane boyutu olup mutlaka 100 meş elek altı tane boyutuna indirilmelidir. Aksi halde borlama sonrası borür yapısının porozitesinin artmasına ve yapının homojenliğinin bozulmasına neden olmaktadır.

4.3.2. Borlamanın yapılması

Deneylerde kullanılan çeliklerden 10x10x5 mm boyutlarda hazırlanan numuneler, 1000 gridlik zımpara ile yüzeyleri zımparalanmış, alümina ile parlatılmış ve borlama öncesi alkolle temizlenmiştir. Kalsine boraks, kalsine borik asit ve ferro-silisyumdan oluşan borlama banyosu karıştırılarak hazırlanmış, numuneler tozların içersine yerleştirilmiştir. İşlem sıcaklığına çıkan fırına daha önce hazırlanmış potalar yerleştirilmiştir. Deneyin ilk iki saatinde homojenizasyon için potalar yarım saat aralıklarla karıştırılmıştır. Her deney için yeni banyolar hazırlanarak kullanılmıştır. Tüm numuneler için üç borlama sıcaklığı (850ºC, 950ºC ve 1050ºC) ve dört borlama süresi (2, 4, 6 ve 8 saat) seçilmiştir.

Deney parametrelerine bağlı olarak potalar 2, 4, 6 ve 8 saat sonlarında borlanan çelik örnekler potadan alınmıştır. Borlama işlemi sonrasında numuneler oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuştur. Borlama sonrası numune yüzeyinde kalan kalıntılar kaynayan sıcak suda bekletilerek çıkarılmışlardır. Daha sonra numuneler alkol içersinde 15 dakika süre ile ultrasonik olarak temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

4.3.3. Borlanan tabakaların karakterizasyon deneylerinin yapılması

Borlama işlemine tabi tutulan numunelerden metalografik inceleme için hazırlanmış olan numuneler dikdörtgen kesite sahip yüzeyleri görünecek şekilde reçineye alınmıştır. Öncelikle bu yüzeyle 60 grid'lik SiC zımpara ile belli bir derinliğe kadar aşındırılmışlardır. Daha sonra 80, 120, 180, 240, 320, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımparalama işleminden sonra önce alümina pasta sonra 1 μm elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Metalografik olarak parlatılmış yüzeyler %2'lik nitalle dağlanarak mikroyapılar ortaya çıkarılmıştır. Bunun yanında borlanmamış numunerinde mikrofotoğrafları çekilmiştir. Dağlama ayracı olarak %2'lik Nital kullanılmıştır.

Borlanmış tüm malzemelerin yüzeyinde oluşan borür tabakaları kalınlıklarının tayininde Tukon LL marka Mikrosertlik cihazının bünyesinde bulunan mikrometre yardımı ile 400 büyütmede μm olarak yapılmıştır. Borür tabaka kalınlığı, borlama için geliştirilmiş tabaka kalınlığı belirleme yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Tabaka kalınlığı olarak en dış yüzeyden Fe_2B kolonlarının uç kısmına kadar olan bölge seçilmiş ve tabaka kalınlıkları 10 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Kaplama tabakalarının mikroyapı görüntülerinin çıkarılmasında optik mikroskobun yanında taramalı elektron mikroskobuda kullanılmıştır. Tarama elektron mikroskobu ile 950ºC'de 4 ve 8 saat sürelerde borlanmış olan EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 malzemelerinin ikincil elektron görüntüleri ve geri saçılan elektron görüntüleri verilmiştir.

Borlanmış çeliklerin yüzeylerinde oluşan fazlar X-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan çelik numunelerin 850ºC'de 6 saat süre ile borlama işlemine tabi tutulmaları sonucunda elde edilen borür tabakalarında oluşan fazlar PHILIPS PW 3710 marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmişdir. Analiz sırasında Co K_α (λ= 1,79021 Å) ışın demeti ve 2θ (15-90º) açıları kullanılmıştır.

Kaplama tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları TUKON LL maraka mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deneyler Knoop ucu altında 50 gr. yük kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçme işlemleri yüzeyden itibaren matrise kadar, belirli mesafelerde yapılmıştır. Bu şekilde yüzeyden itibaren matrise kadar, sertlikteki değişim kullanılan malzemenin bileşimine, borlama sıcaklığına ve sürelerine bağlı olarak tespit edilmiştir. Sertlik taramaları, tüm sıcaklık ve süre koşulları için uygulanmıştır.

Deneylerde kullanılan borlanmış malzemelerin kırılma toklukları TUKON LL marka mikrosertlik cihazında 300-500 gr. yük kullanılarak Vickers ucu altında, malzemelerin bileşimlerine, borlama sıcaklık ve süresine bağlı olarak ölçülmüştür. Klasik kırılma tokluğu deneyleri, oldukça büyük olan ve plastik davranış gösteren malzemelere uygulanmaktadır. Bu amaçla özellikle camlar ve seramikler gibi gevrek karakterli malzemelerin kırılma toklukları "İndentasyon Kırılma Tokluğu" deneyleri ile tespit edilir. Bir malzemenin kırılma tokluğu; uygulanan yüke, çatlak boyuna ve numunenin geometrisine bağlıdır [43].

İndentasyon deneyi metodu ilk olarak 1957 yılında Palmquist tarafından WC+Co gibi sermet malzemelere uygulanmıştır. Bu yöntem daha sonraları Lawn ve arkadaşları tarafından daha da geliştirilmiştir [1].

Bu çalışmada aşağıdaki ampirik formül(4.1) kullanılarak "İndentasyon Tekniği" ile kırılma tokluğu tayin edilmiştir. İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğunu belirlenmesinin prensibi, belirli yükler altında oluşturulan izle, bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen çatlakların boylarının belirlenmesi esasına dayanır[43] (Şekil 4.2).

$$Kc = 0{,}028\ (E/H)^{1/2}\ (P/c^{3/2}) \qquad (4.1)$$

Burada;

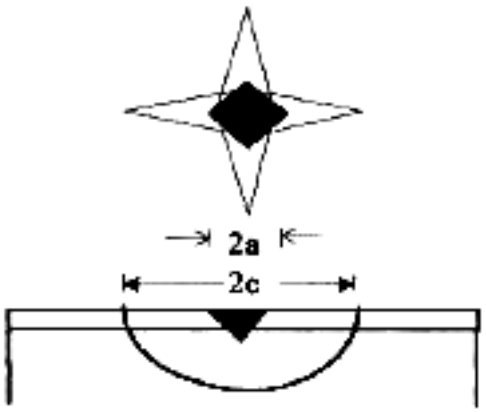
E : Borlanmış Tabakanın Elastisite Modülü (kg/mm^2)

H : Tabakanın Sertliği (HV)

P : Uygulanan Yük (N)

c : Çatlak yarı boyu (mm)

ifade etmektedir.



Şekil 4.2 Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi[43]

Çelik yüzeylerin borlanması sonucu oluşacak yapının, tek fazlı olmasının istenmesi yanında mekanik özelliklerinden dolayı iğnemsi karakterde, düşük poroziteli ve yüzey topografyasının düzgün olması istenmektedir. Tabakanın yapısını, tabakanın

kalınlığını ve diğer özellikleri önemli ölçüde etkileyen faktörler; borlanan malzeme, borlama sıcaklığı ve süresidir.

EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 malzemeleri üzerine yapılan kinetik çalışmalar borlama süresi ve borlama sıcaklığına bağlı olarak tabaka kalınlıklarının değişiminden yola çıkılarak yapılmıştır. Ayrıca bu dört malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabaka kalınlıklarındaki değişim alaşım elementlerinin miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Borür tabaka kalınlığının kinetik açıdan incelenmesi sırasında, borun borür yapısı içindeki difüzyon katsayısının hesaplanması için ilk olarak Brakman [23] tarafından geliştirilen ve Fick kanunun özel bir çözümü olan Eşitlik 4.2'den faydalanılmıştır. Burada atomların yer değiştirme eğilimi için bir ölçü olan yayınma katsayısı (D) ile sıcaklık arasında üstel bir ilişki mevcuttur. Yayınma katsayısı malzemeye özgü bir değer olup yayınmanın hızını da belirleyen faktördür.

$$d^2=D.t \qquad (4.2)$$

Burada ;

d = Tabaka Kalınlığı (cm)

D = Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)

t = süre (sn)

Kaplama tabakasının oluşumu için gerekli Aktivasyon Enerjisi (Q) ve Frekans Faktörü değerleri (Do) ARRHENIUS bağıntısından bulunmuştur(Eşitlik4.3).

$$D = Do \exp(-Q/RT) \qquad (4.3)$$

D = Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)

Do = Frekans Faktörü (cm^2/sn)

Q = Aktivasyon Enerjisi (kj/mol)

R = Gaz Sabiti (8,30566 j/mol ºK)

T = Sıcaklık (ºK)

Hesaplamalar sonucunda tüm malzemelerde tabaka kalınlığına bağlı olarak borür tabakası oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerleri ve borun difüzyon katsayısı değerleri bulunmuştur.

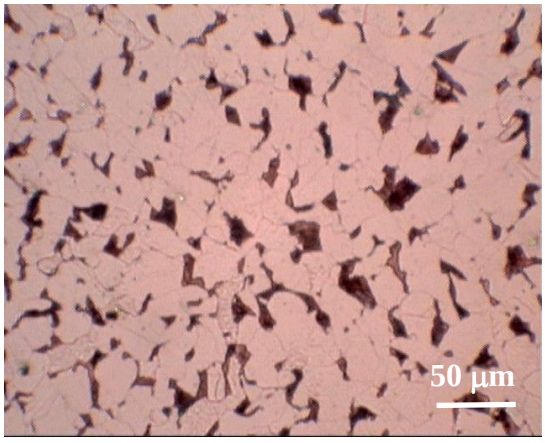
Borlanmış düşük alaşımlı malzemelerin kuvvetli asitlere karşı dayanımları ile ilgili olarak literatürde yeterli araştırma yoktur. Yan ve Su yaptıkları çalışmada [44] orta karbonlu çeliklerin %15 HCl ortamındaki korozyon direncini nitrürlenmiş parçalarla kıyaslamışlardır. Bu çalışmada düşük ve orta karbonlu çeliklerin korozyon dirençlerinin incelenmesi literatür açısından önemli olacaktır.

Bu çalışmadaki korozyon deneylerinde borlanmış ve borlanmamış numuneler farklı oranlarda asit içeren çözeltiler içersinde ASTM G31-72 standardına[45] uygun olarak oda sıcaklığında 12 saat süreyle bekletilmişlerdir. Her saat sonu ağırlık kayıpları kaydedilmiş ve 12 saat sonunda oluşan korozyon hasarları, ağırlık kaybı olarak verilmiştir. Deneylerde %10'luk H_2SO_4, %15'lik HCl ve %30'luk H_3PO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon deneyleri 850ºC'de 6 saat süre ile borlanmış malzemelere uygulanmıştır.

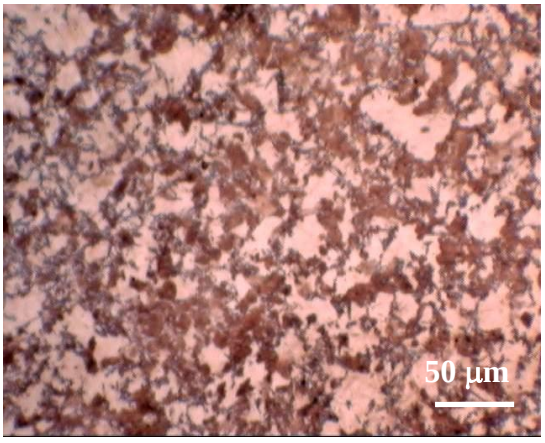
4.4. Deneylerin Sonuçları

4.4.1. Metalografik incelemelerin sonuçları

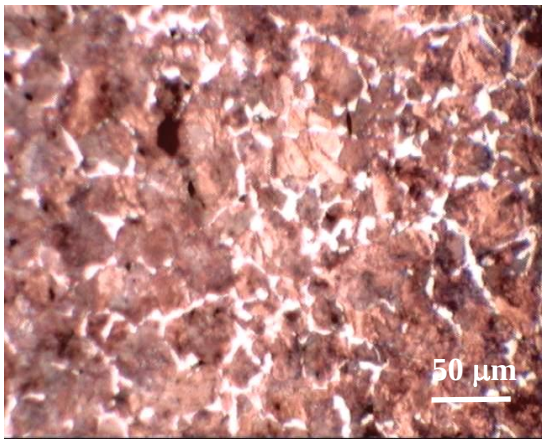
Metalografik olarak hazırlanan numuneler Zeiss marka optik mikroskobunda incelenmiştir. Borlama işleminde kullanılan EN-TS-C10E, EN-TS-C35E, EN-TS-C60E ve 41Cr4 malzemelerinin borlama öncesi mikroyapıları Şekil 4.3'de verilmiştir.

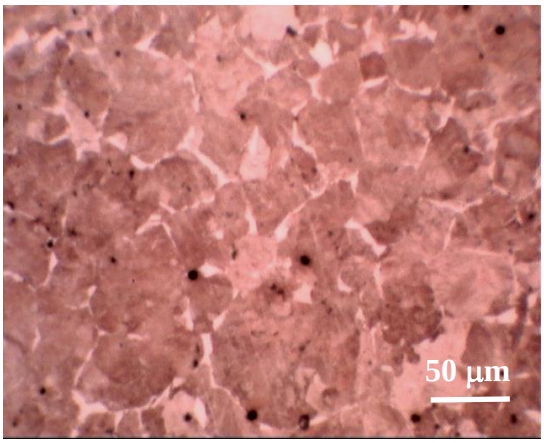


(a) C10



(b) C35

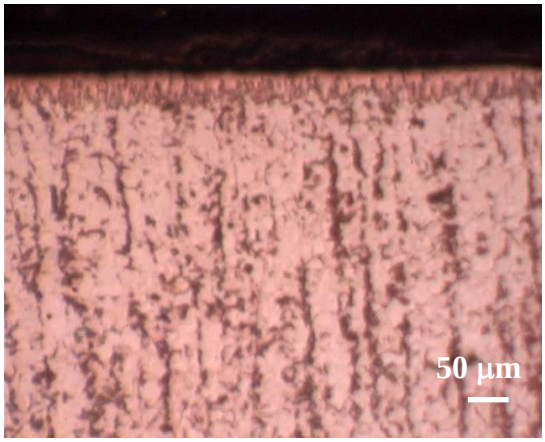


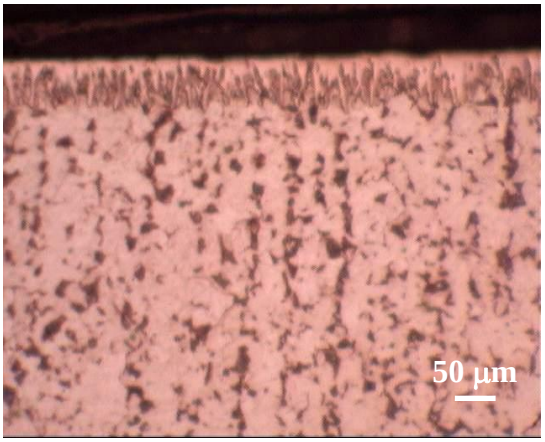


(c) C60 (d) 41Cr4

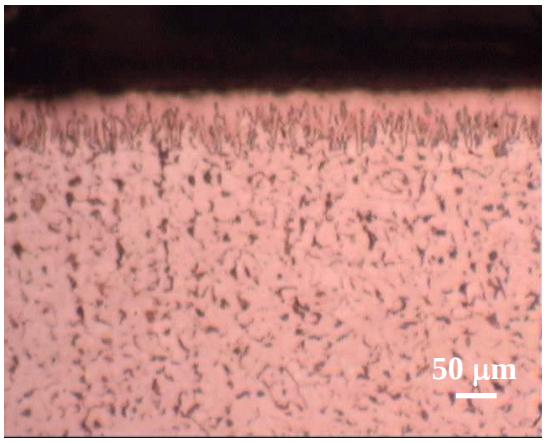
Şekil 4.3 Deneylerde kullanılan numunelerin mikroyapı fotoğrafları (%2 Nital)

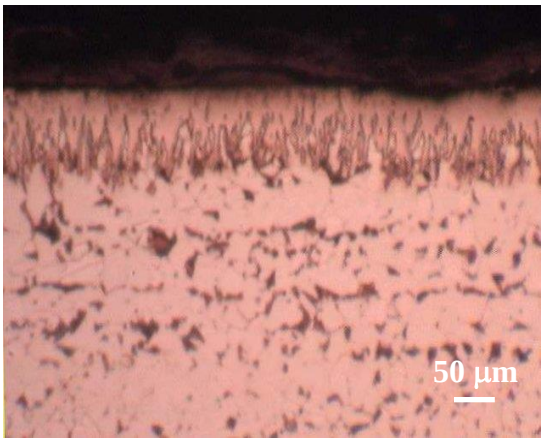
Şekil 4.4-4.6'da 850ºC'de 2, 4, 6, 8 saat sürelerde borlama işlemine tabi tutulan C10, C35, C60 çelik numunelerin mikroyapı fotoğrafları verilmektedir.





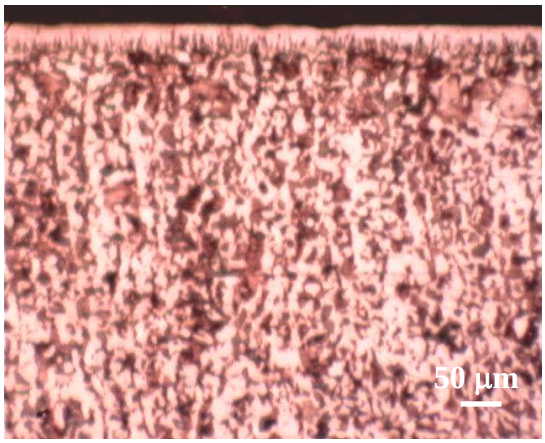
(a) 2 saat (b) 4 saat



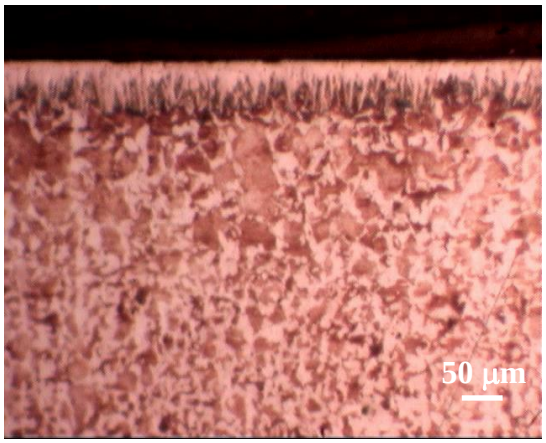


(c) 6 saat (d) 8 saat

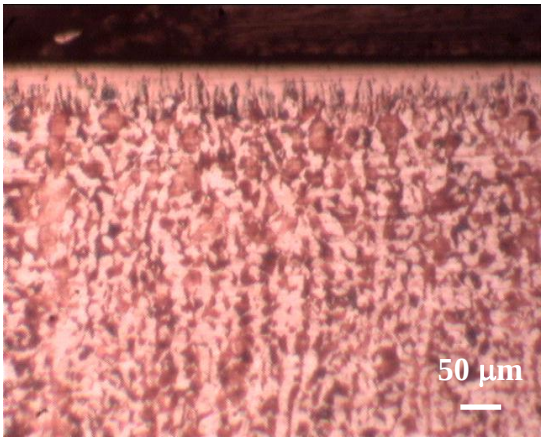
Şekil 4.4 850ºC'de borlanmış C10E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları (%2 Nital)



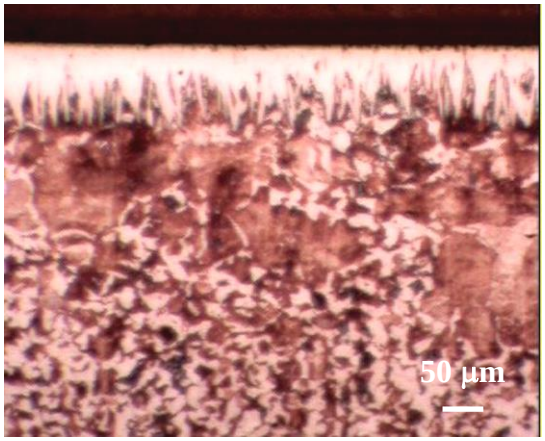
(a) 2 saat



(b) 4 saat



(c) 6 saat

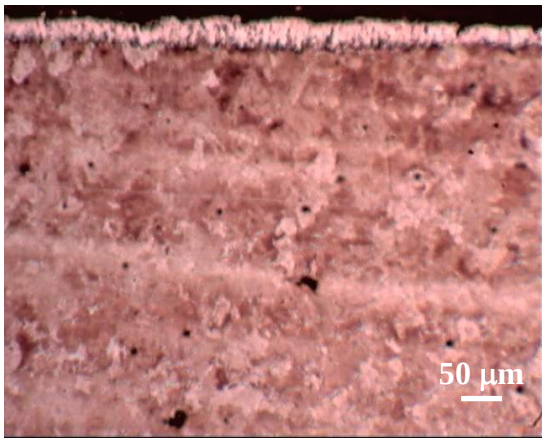


(d) 8 saat

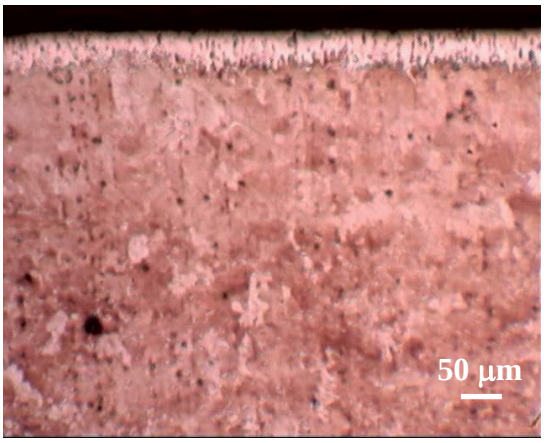
Şekil 4.5 850ºC'de borlanmış C35E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları (%2 Nital)

850ºC'de 2, 4, 6 ve 8 saat süreyle borlanmış numumunelerin mikroyapıları dikkatli incelendiğinde C35'in borür tabasının, borlanmış C10 malzemesinin borür tabakasından süreye bağlı olarak daha kısa olduğu yani borür tabakasının azaldığı görülmektedir. Bunun yanında borür tabakasının hemen altında yer alan geçiş bölgesinin varlığıda en iyi şekilde, borlanmış C35 malzemelerinde tespit edilmektedir. Bu bölgede karbonun ve silisyum elementlerinin varlığından dolayı daha kaba taneli bir mikroyapı ortaya çıkmaktadır.

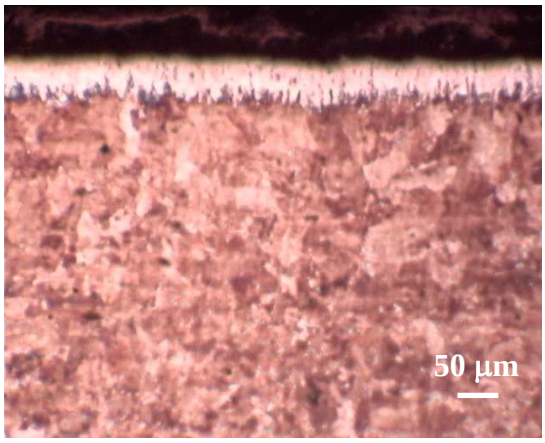
Ayrıca karbonun bu bölgedeki varlığından dolayı perlit tanelerinin büyüdüğü görülmektedir. Karbonun bu bölgeye geçmesinin sebebi borür yapısı içerisinde yüksek oranlarda bulunamaması ve bor tarafından matrise doğru itilmesidir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [1].



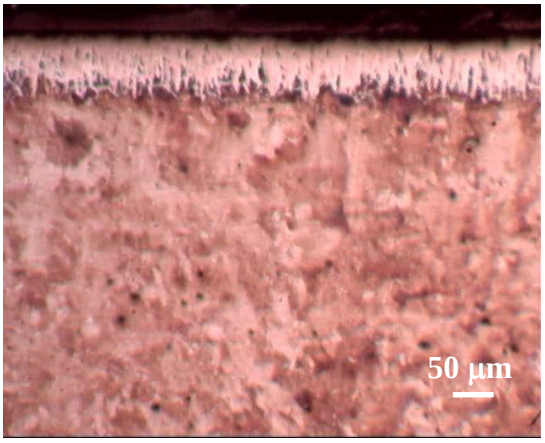
(a) 2 saat



(b) 4 saat



(c) 6 saat



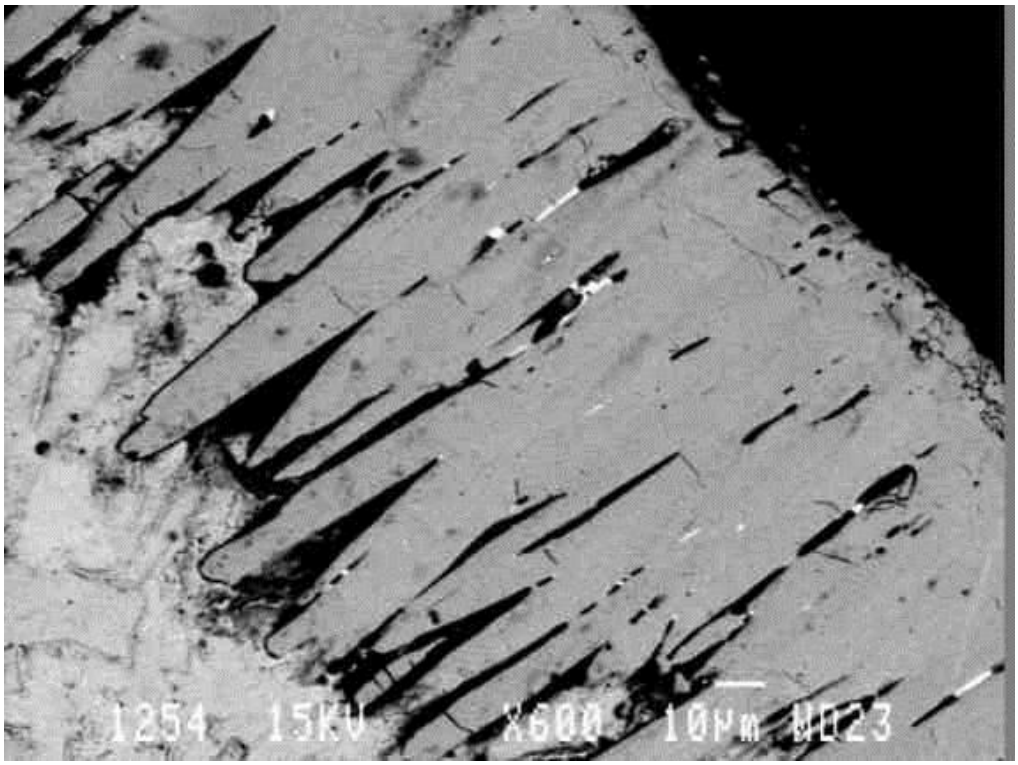
(d) 8 saat

Şekil 4.6 850ºC'de borlanmış C60E malzemesinin mikroyapı fotoğrafları (%2 Nital)

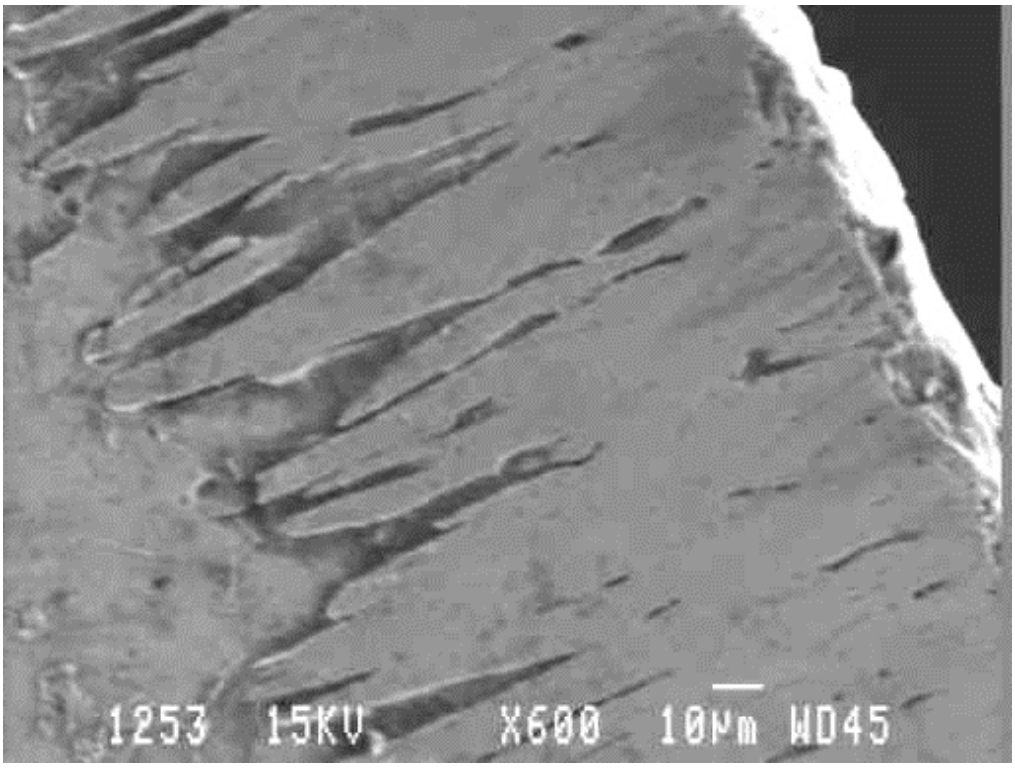
Metalografik incelemeleri yapılmış diğer numunelerin görüntüleri Ekte Şekil B1-B5'de verilmiştir.

4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) inceleme sonuçları

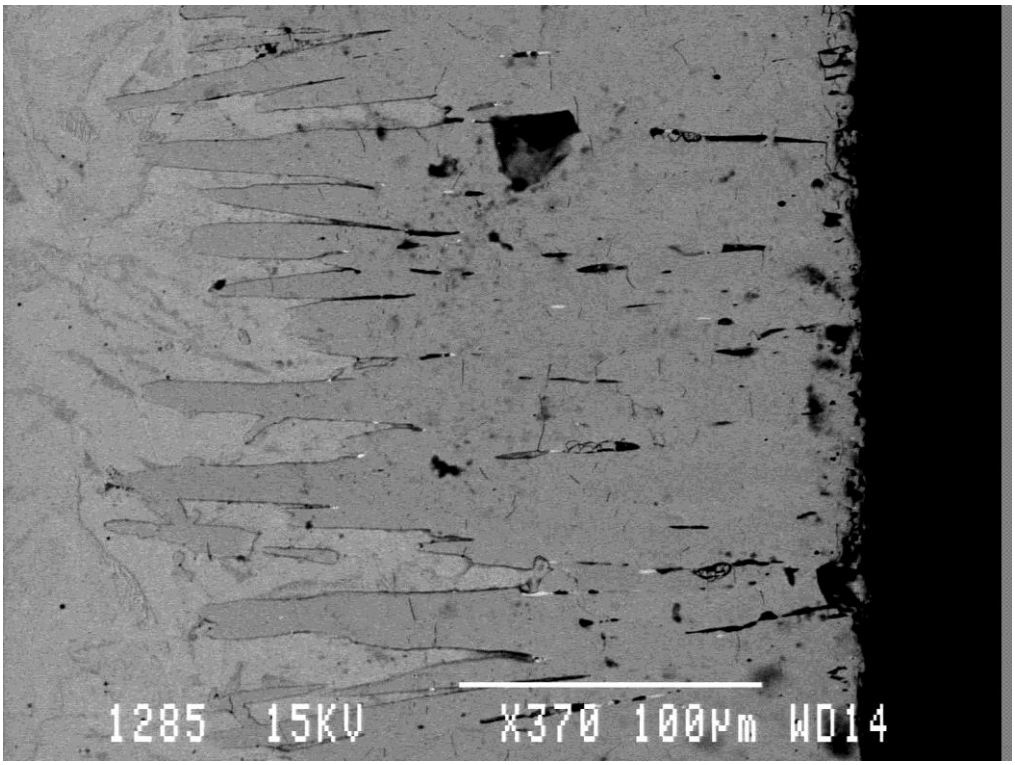
Tarama elektron mikroskobu ile 950ºC'de 4 ve 8 saat sürelerde borlanmış olan C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinin ikincil elektron görüntüleri ve geri saçılan elektron görüntüleri verilmiştir. Yapılan incelemede tüm numunelerde Fe_2B fazının yoğun miktarda oluştuğu buna rağmen FeB fazının çok düşük kalınlıklarda oluştuğu görülmüştür. Yapılan çalışma ile ilgili SEM mikrofotoğrafları Şekil 4.7-4.10'da verilmektedir.



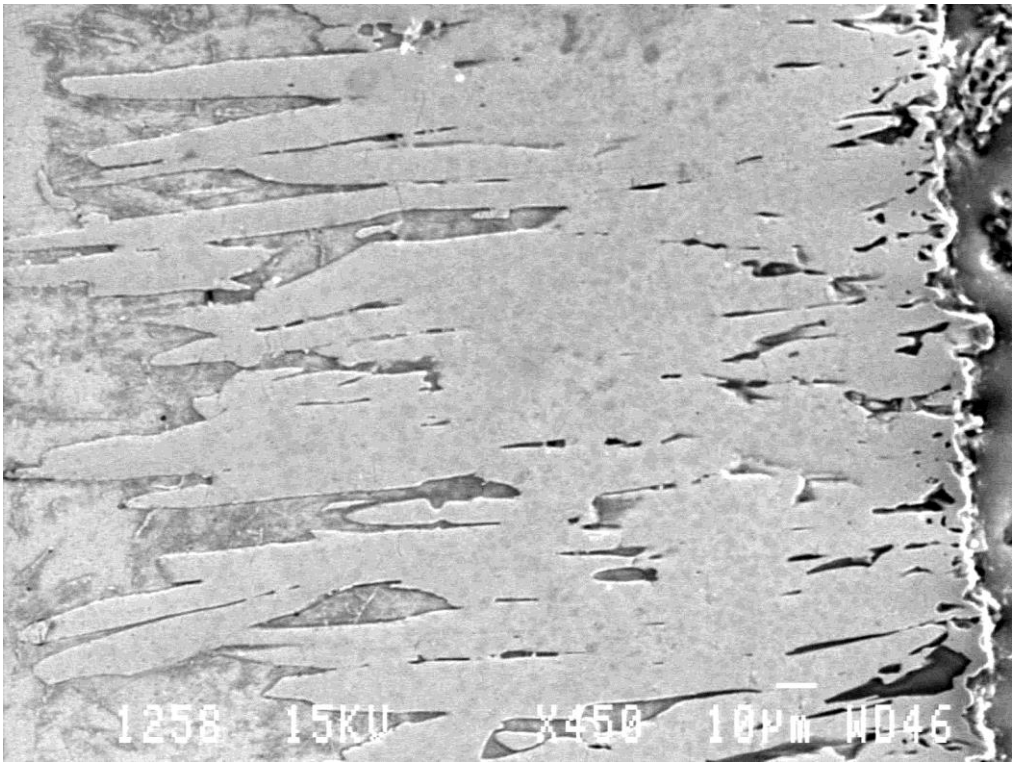
Şekil 4.7 950ºC'de 4 saat süre ile borlanmış C10E malzemesinin SEM-BSE görüntüsü



Şekil 4.8 950ºC'de 4 saat süre ile borlanmış C10E malzemesinin SEM-SE görüntüsü



Şekil 4.9 950ºC'de 8 saat süre ile borlanmış C10E malzemesinin SEM-BSE görüntüsü



Şekil 4.10 950ºC'de 8 saat süre ile borlanmış C10E malzemesinin SEM-SE görüntüsü

Borlanmış numunelere ait diğer SEM görüntüleri Ek Şekil B.6-B.13'de verilmiştir.

Tüm metalografik ve elektron mikroskobu incelemeleri sonucunda deneylerde kullanılan borlama sıcaklıklarına ve borlama sürelerine bağlı olarak yüzeyde oluşan borür tabakalarının kalınlıkları mikrosertlik cihazında bulunan mikrometre yardımı ile 400 büyütmede μm olarak ölçülmüştür. 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarda 2 ile 8 saat arasında borlama işlemine tabi tutulan C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinin borür tabaka kalınlıklarının süreye bağlı olarak değişimleri Tablo 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.'de ve her bir malzemenin tabaka kalınlıklarındaki değişim, borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak Ekte Şekil B.14-B.29'da verilmektedir.

Tablo 4.2. C10E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları

Borlama Sıcaklığı (ºC)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (μm)
850	2	39,8487
	4	54,7802
	6	61,1381
	8	95,0839
950	2	98,104
	4	115,0205
	6	154,7497
	8	186,8121
1050	2	114,8816
	4	187,5905
	6	288,1177
	8	322,2342

Tablo 4.3. C35E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları

Borlama Sıcaklığı (ºC)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (μm)
850	2	24,5122
	4	45,2325
	6	54,3638
	8	76,1074
950	2	89,1364
	4	99,9153
	6	130,7784
	8	167,2205
1050	2	102,7904
	4	167,8357
	6	215,0231
	8	253,7151

Tablo 4.4. C60E malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları

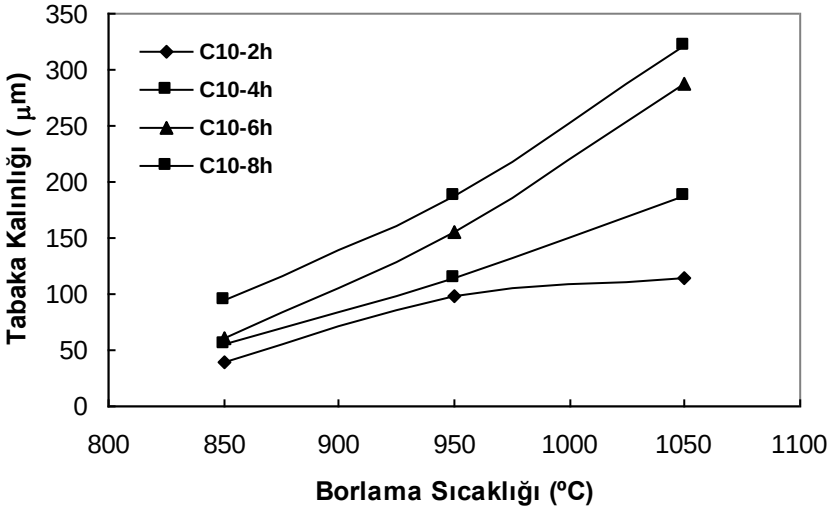
Borlama Sıcaklığı (ºC)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (µm)
850	2	22,8521
	4	38,3271
	6	51,3982
	8	72,7207
950	2	83,5679
	4	98,0018
	6	118,55
	8	132,5836
1050	2	96,9284
	4	140,3901
	6	206,2631
	8	230,5587

Tablo 4.5. 41Cr4 malzemesinin borlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen borür tabaka kalınlıkları

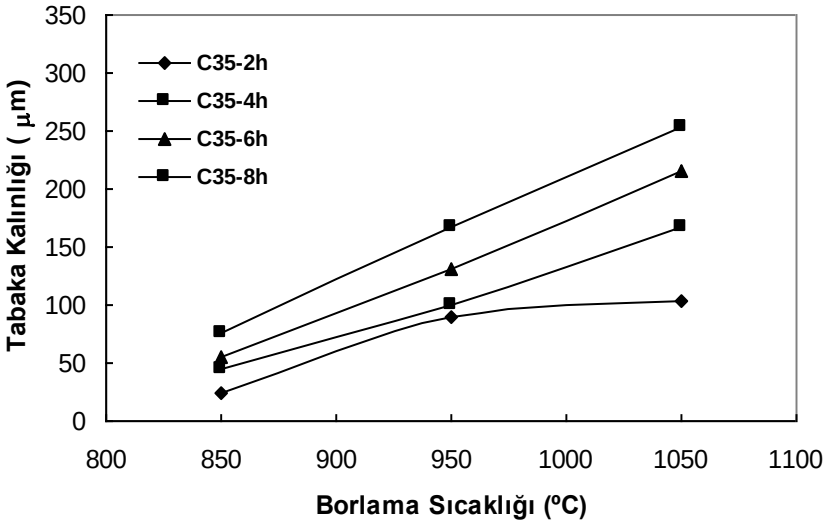
Borlama Sıcaklığı (ºC)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (µm)
850	2	22,7832
	4	37,0169
	6	49,1555
	8	58,5016
950	2	76,4181
	4	95,6769
	6	116,7087
	8	128,9727
1050	2	101,0243
	4	166,6427
	6	215,1696
	8	238,1613

Borlama işlemi yapılmış C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 numunelerinin farklı bölgelerinde yapılan incelemeler ve ölçümlerde, borür tabaka kalınlığının kullanılan malzemenin alaşım elementi içeriğine, borlama sıcaklığına ve süreye bağlı olarak artış gösterdiği tesbit edilmiştir. Borlama işlemi difüzyon kontrollü bir proses olduğundan süre ve sıcaklığa bağlı olarak, tabaka kalınlığının artması beklenen bir sonuçtur[1,2]. Yapılan borlama işleminde borür tabaka kalınlıkları numunenin her tarafında homojen olarak oluşmasına rağmen borür kolonlarının boylarında farklılıkları göstermektedir. Bunun sebebi borca zenginleşen yüzeyden ana matrise doğru bir bor gradyanının oluşmasıdır[1]. Şekil 4.7 ve 4.10'da SEM mikroyapı görüntülerinde borür tabakası boyunca kolonların boyutlarındaki değişikler açıkça görülmektedir. Tabaka kalınlıklarında meydana gelen değişimler borlama sıcaklığına ve %C miktarına bağlı olarak Şekil 4.11-4.17'de verilmektedir. Şekil 4.11-4.17'den

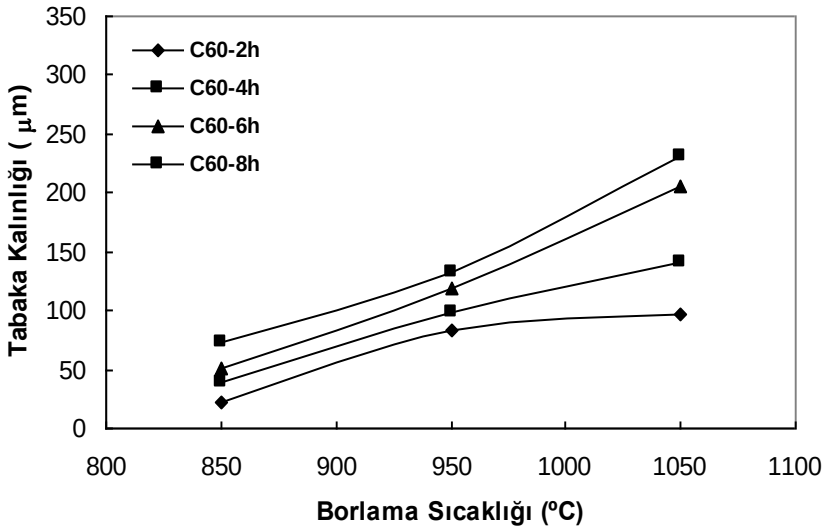
görüldüğü gibi sıcaklığa ve süreye bağlı olarak karbon oranının artışıyla tabaka kalınlıkları düşmektedir. Bunun nedeni karbonun borun difüzyonuna engel olmasıdır [1]. Yapılan literatür çalışmalarında, karbon oranının artması ile sıcaklık ve süreye bağlı olarak tabaka kalınlığının düştüğü görülmektedir [6,7].



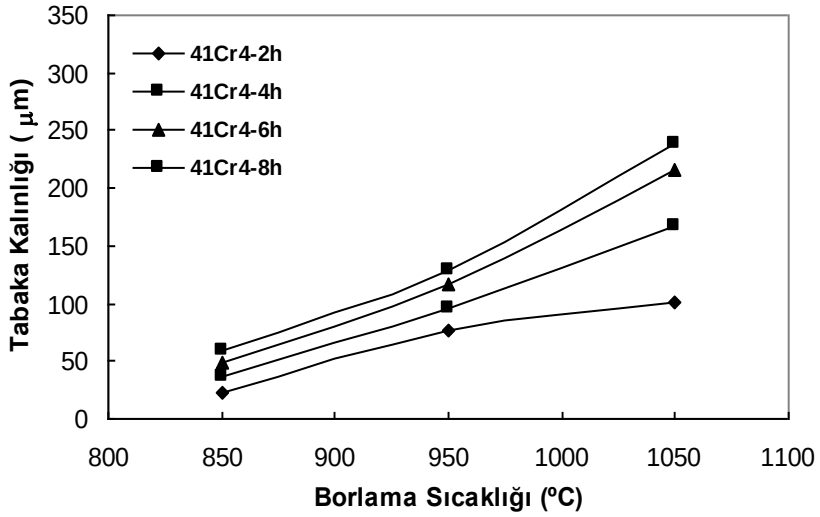
Şekil 4.11 C10E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi



Şekil 4.12 C35E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi

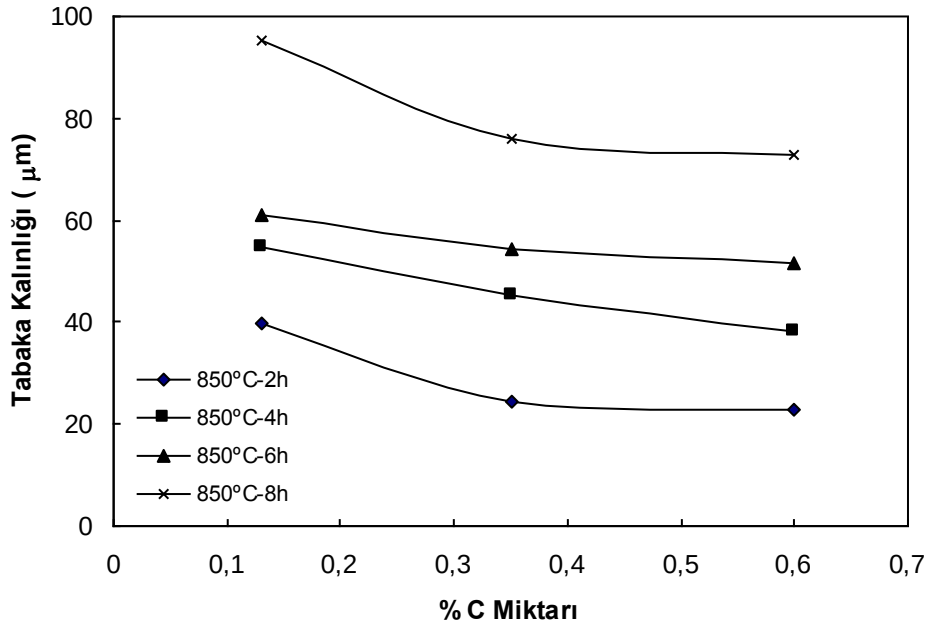


Şekil 4.13 C60E malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi

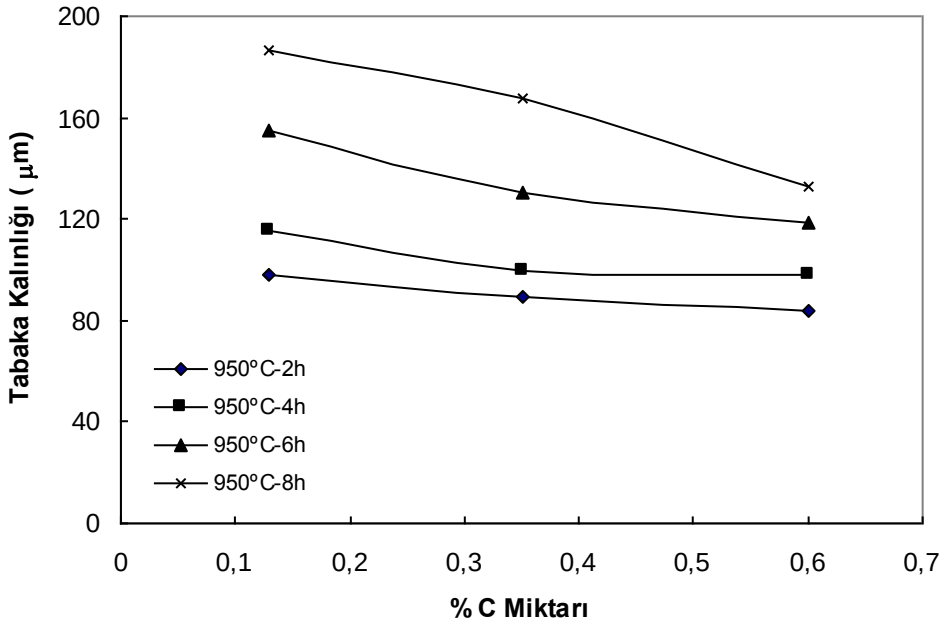


Şekil 4.14 41Cr4 malzemesinde borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığı ilişkisi

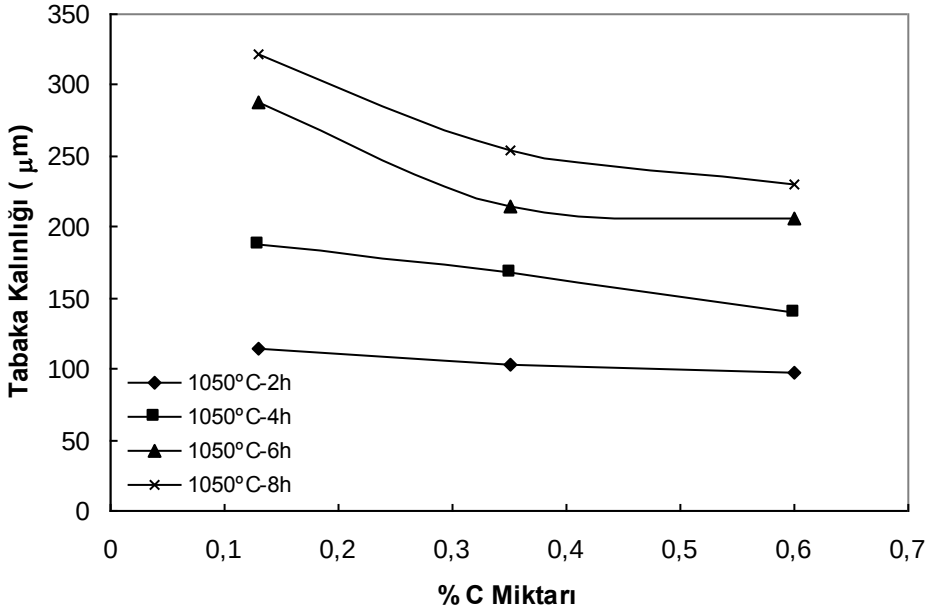
Şekil 4.11-4.14'den de görüldüğü gibi borlama süresi arttıkça borlama sıcaklığına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki artış daha belirgin bir şekilde artmaktadır. Burada sıcaklığın etkisi de önemli olup özellikle yapılan borlama deneylerinde tabaka kalınlığındaki artış daha fazla olmaktadır. Şekil 4.15-4.17'de malzemenin karbon miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi malzemedeki karbon miktarı arttıkça tabaka kalınlığı her malzemede düşüş göstermektedir. Bunun sebebi karbonun, bor difüzyonu için engel oluşturması ve difüzyonu yavaşlatmasıdır.



Şekil 4.15 850ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim



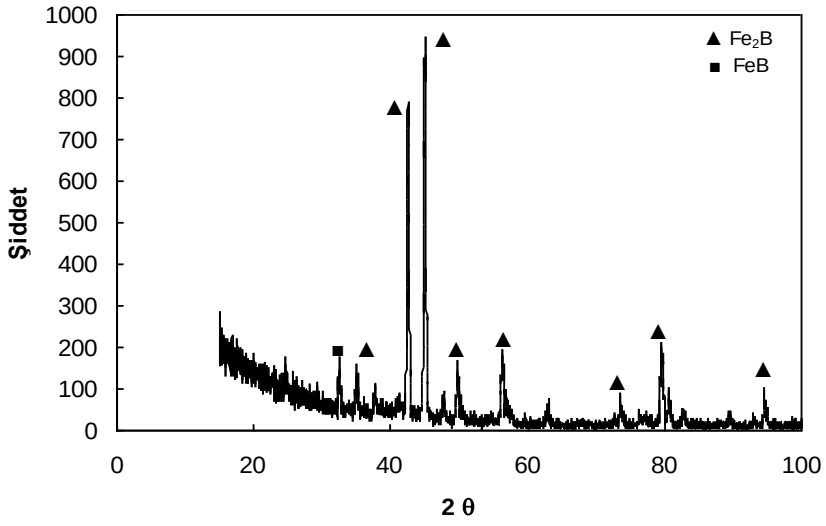
Şekil 4.16 950ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim



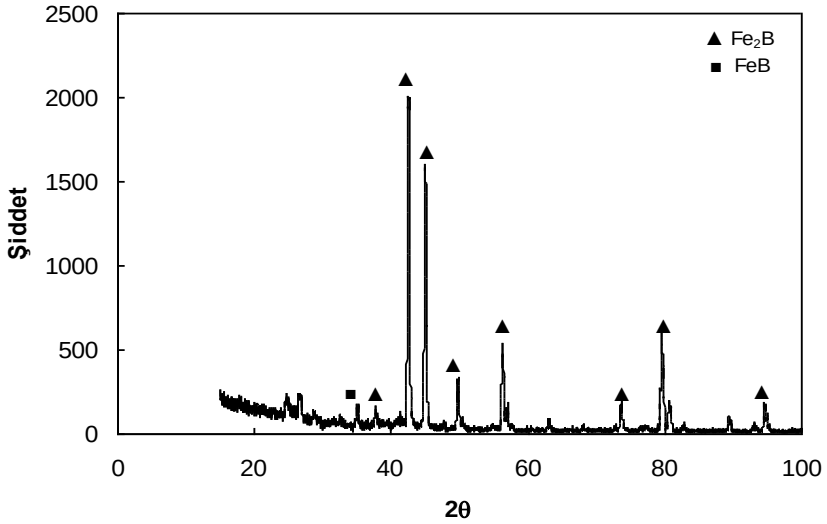
Şekil 4.17 1050ºC'de borlanmış C10E-C35E-C60E malzemelerinde %C miktarına bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişim

4.4.3. X-Işınları difraksiyon analizi sonuçları

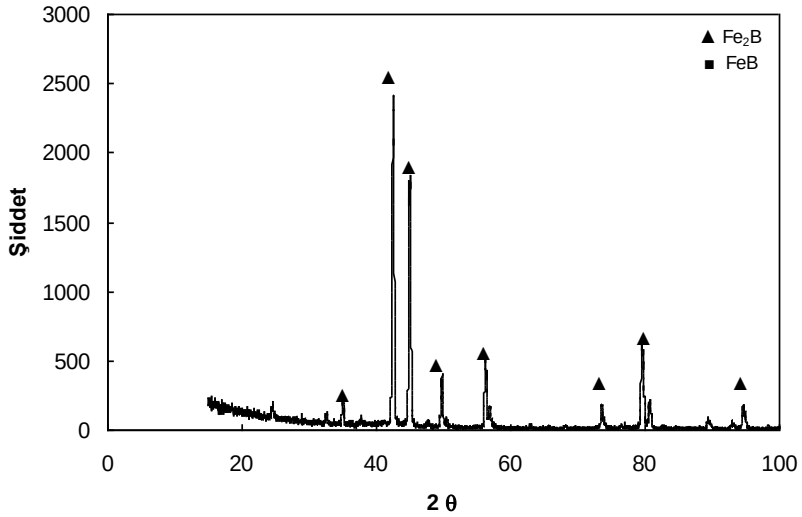
Kaplama tabakasında oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. 850ºC'de 6 saat borlama işlemine tabi tutulan çelik numunelerin yüzeylerinde oluşan borür tabakalarındaki fazlar PHILIPS PW-3710 marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Numunelere ait x-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 4.18-4.21'de verilmiştir.



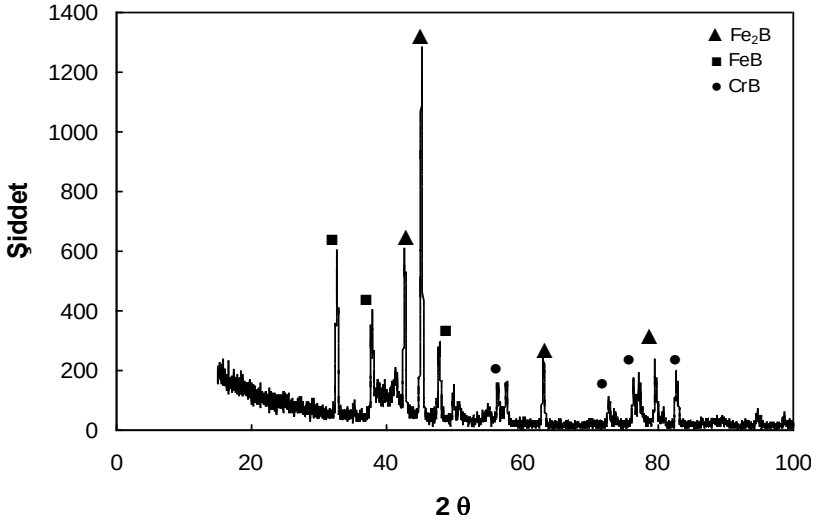
Şekil 4.18 850ºC'de 6 saat borlanmış C10E malzemesinin x-ışını difraksiyon paterni



Şekil 4.19 850ºC'de 6 saat borlanmış C35E malzemesinin x-ışını difraksiyon paterni



Şekil 4.20 850ºC'de 6 saat borlanmış C60E malzemesinin x-ışını difraksiyon paterni



Şekil 4.21 850ºC'de 6 saat borlanmış 41Cr4 malzemesinin x-ışını difraksiyon paterni

4.4.4. Sertlik deneyleri sonuçları

Sertlik ölçme işlemleri yüzeyden itibaren matrise kadar, belirli mesafelerde yapılmıştır. Bu şekilde yüzeyden itibaren matrise kadar, sertlikteki değişim kullanılan malzemenin bileşimine, borlama sıcaklığına ve sürelerine bağlı olarak tespit edilmiştir. Sertlik taramaları, tüm sıcaklık ve süre koşulları için uygulanmıştır. C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinin borlama işlemi öncesi (döküm sonrası) sertlik değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6. C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerin borlama işlemi öncesi sertlikleri

Numune	Sertlik ($HV_{0,1}$)
C10	180
C35	264
C60	351
41Cr4	383

Tablo 4.7-4.10'da 850ºC'de borlanmış malzemelerin sertlik dağılımları sıcaklığa ve süreye bağlı olarak verilmektedir. 950ºC ve 1050ºC'de borlanmış malzemelerin sertlik dağılımları ile ilgili tablo ve şekiller Ek Tablo A.1-A.8'de ve Şekil B.30-B.41'de verilmektedir.

Tablo 4.7. 850ºC'de borlanmış C10E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat, d) 8 saat

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	1664
20	1664
28	1044
55,5	180
86	180
135	180
180	180

(a)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	1713
19	1713
25	1680
36	968
47	373
65	177
109	177

(b)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	1801
17	1801
27,5	1765
38	900
51	326
73	162
138	162

(c)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	1857
22	1857
33	1857
45	1601
55	968
78	464
112	183

(d)

Tablo 4.8. 850ºC'de borlanmış C35E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat, d) 8 saat

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
13	1895
17	1895
22	1857
48	209
73	209
98	206
123	206

(a)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	1956
20	1956
30	1895
62	206
87	206
112	199
137	199

(b)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
13	1998
18	1998
25	1998
33	1129
48	839
63	420
100	282

(c)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
9	1998
15	1998
28,5	1998
37,5	1895
45	1895
56	1765
75	576

(d)

Tablo 4.9. 850ºC'de borlanmış C60E malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat, d) 8 saat

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
13	1956
22,5	1956
35	610
49	381
87	341
112	341
137	341
-	-

(a)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
16	1998
24	1998
30	1998
36	1935
48	1129
56,5	476
87	341
112	341

(b)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
15	2108
22	2108
30	2108
36,5	2108
52	1129
74	333
95	333
116	333
135	333

(c)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	2155
25	2155
37,5	2155
54	2155
71	1335
110	364
150	348
185	333
-	-

(d)

850ºC'de 2-8 saat süreyle borlanan karbon çeliklerinde Tablo 4.7-4.10'dan da görülebileceği gibi yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değerleri giderek düşmektedir. En yüksek sertlik yüzeye en yakın yer olan ve borca en zengin bölge olan yerde edilmiştir. Bunun yanında görülebileceği gibi karbon miktarının artışına paralel olarak yüzey sertlik değerleri artış göstermektedir. Literatüre baktığımızda benzer sonuçlar bulan araştırmacılar bulunmaktadır. Paradelli ve Cianoglio [30] yaptıkları çalışmalarda karbon miktarının artışıyla sertlik değerlerinin arttığını belirtmişlerdir. Benzer olarak Özsoy [33] yaptığı çalışmalarda borlama sonrası düşük karbonlu çeliklerde yüzey sertliklerinin yüksek karbonlu ticari çeliklere göre daha düşük çıktığını göstermiştir.

Tablo 4.10. 850ºC'de borlanmış 41Cr4 malzemesinin yüzeyden itibaren sertlik dağılımları a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat, d) 8 saat

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
10	2132
15	2132
24	1226
32	734
43	381
55	373
75	373
95	373
-	-

(a)

Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
11,5	2179
22	2179
33	1527
45	933
80	381
105	373
130	373
150	373
-	-

(b)

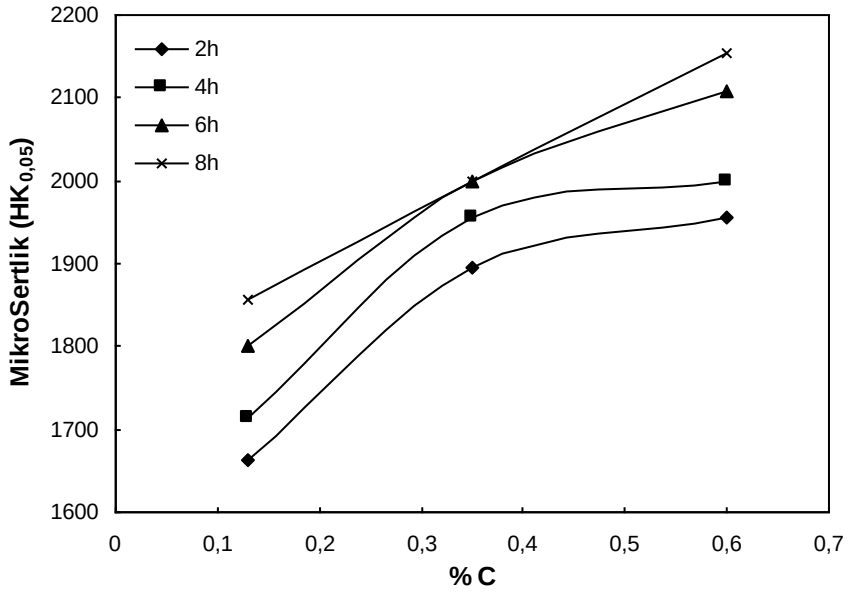
Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
12,5	2179
18,5	2179
25	2179
33	1956
38	1857
52	364
72	373
88	373
103	364

(c)

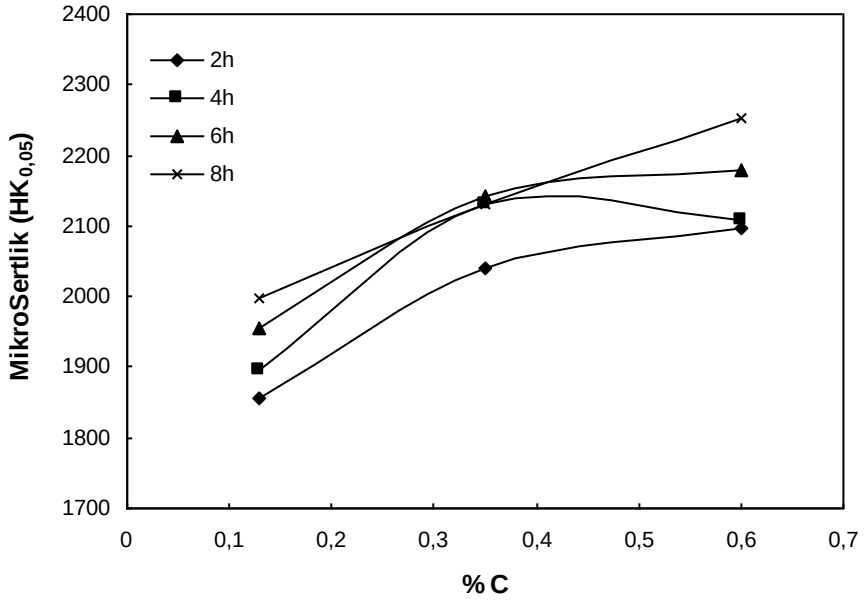
Yüzeyden İtibaren Mesafe (μm)	Sertlik (HK) (kg/mm^2)
8	2204
14	2204
25	2204
33	2179
44	1765
60	364
80	364
99	356
120	356

(d)

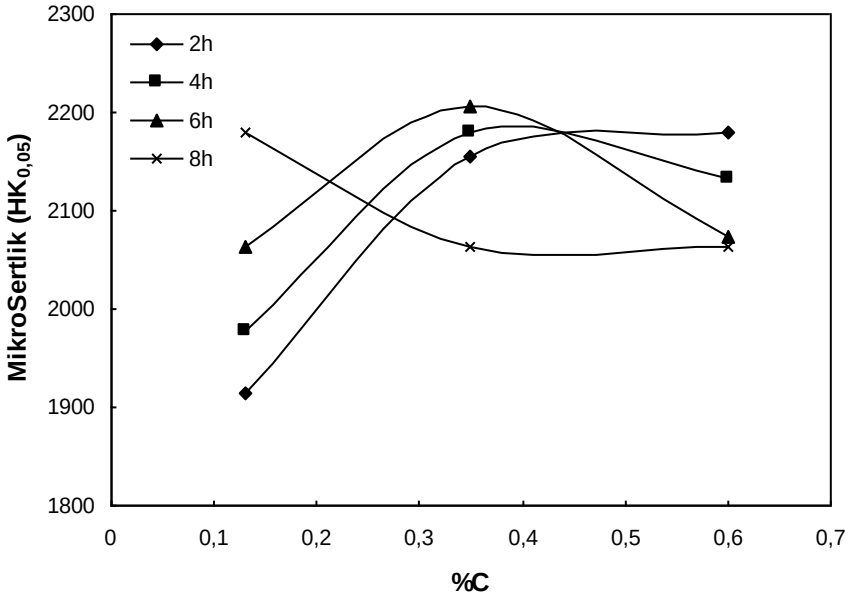
Borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak, bor tabaka kalınlığı artmakta ve buna bağlı olarak sertlik derinliği de artmaktadır. Buna ilaveten alaşım elementlerinden karbon miktarı arttıkça tabaka sertliğinde de artışlar gözlemlenmiştir (Şekil 4.22-4.24). 1050ºC'de borlanmış numunelerin Mikrosertlik-karbon elementi ilişkisi incelendiğinde 8 saat borlanmış malzemede karbonun artışına rağmen sertliğin düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıkta borlamadan dolayı yüzeyde oluşan borür tabakasının sertliğinin azalmasıdır. Özellikle yüksek sıcaklılarda borür tabakası bölgelerinde kısmi ergimelerin olduğu bunun da sertliği düşürdüğü literatürde[7] belirtilmiştir.



Şekil 4.22 850ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi



Şekil 4.23 950ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi



Şekil 4.24 1050ºC'de farklı sürelerde borlanmış karbon çeliklerinde karbon içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi

4.4.5. Kırılma tokluğu deneylerinin sonuçları

Kullanılan C10E, C35E, C60E malzemelerinin borlanması sonucunda oluşan borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri, seramik ve gevrek malzemelerin kırılma tokluklarının tayininde kullanılan "İndentasyon Tekniği" ile belirlenmiştir. Borlama sonrası bazı numunelerde FeB ile Fe_2B tabakaları arasında iki fazın farklı genleşme katsayılarından kaynaklanan bazı çatlaklar oluşmuştur. Bu nedenle kırılma tokluğu ölçümleri homojen Fe_2B fazının bulunduğu ki bu faz hem istenilen fazdır hemde miktarca çok daha fazla miktarda yer alır, alanda 950ºC borlanmış numunelere yapılmış ve %C miktarına ve sertliğe bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

Kırılma tokluğunun hesaplanmasında Fe_2B fazının elastik modülü (E=29000Pa), Sinha[5] çalışmalarından alınmıştır. Kırılma tokluğunun ölçümleri için her numunede en az üç ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Bu çalışmada elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişimi Tablo 4.11-4.13'de ve Şekil 4.25-4.27'de verilmektedir.

Tablo 4.11. 950ºC'de borlanmış C10E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri

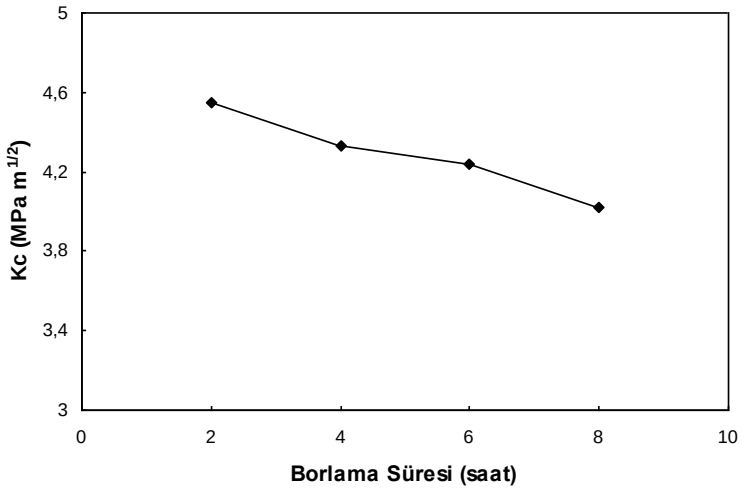
Borlama süresi (saat)	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
	950ºC
2	4,54
4	4,33
6	4,24
8	4,02

Tablo 4.12. 950ºC'de borlanmış C35E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri

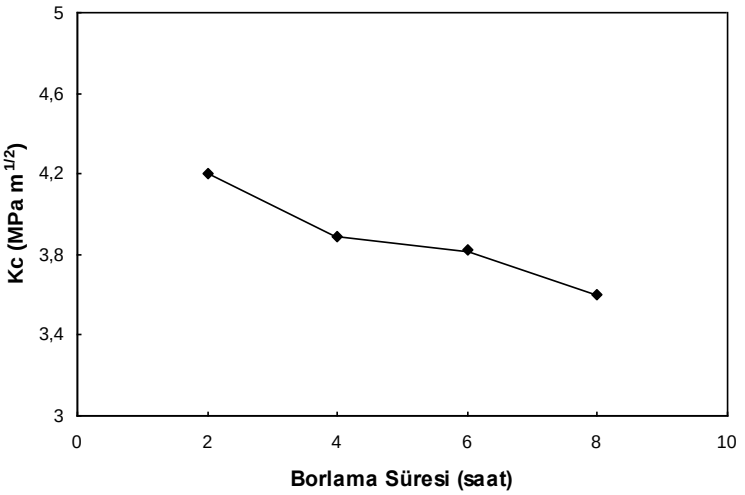
Borlama süresi (saat)	Kırılma Tokluğu (MPa.m$^{1/2}$)
	950ºC
2	4,20
4	3,88
6	3,82
8	3,60

Tablo 4.13. 950ºC'de borlanmış C60E malzemesinin kırılma tokluğu değerleri

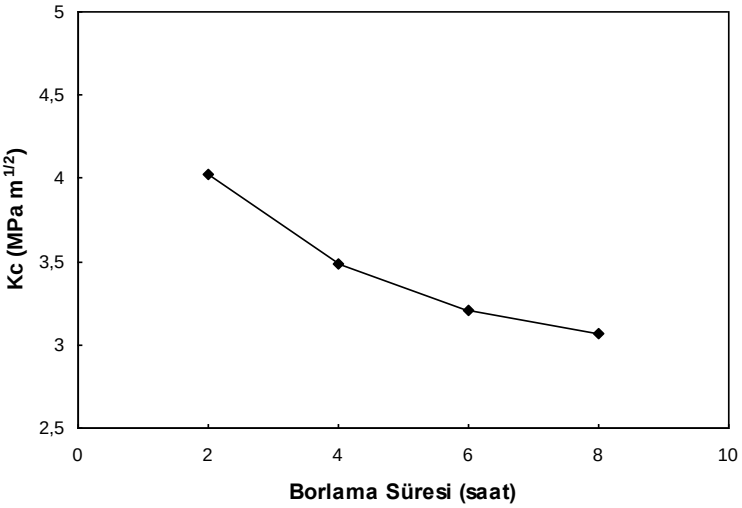
Borlama süresi (saat)	Kırılma Tokluğu (MPa.m$^{1/2}$)
	950ºC
2	4,01
4	3,48
6	3,20
8	3,06



Şekil 4.25 950ºC'de borlanan C10E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi

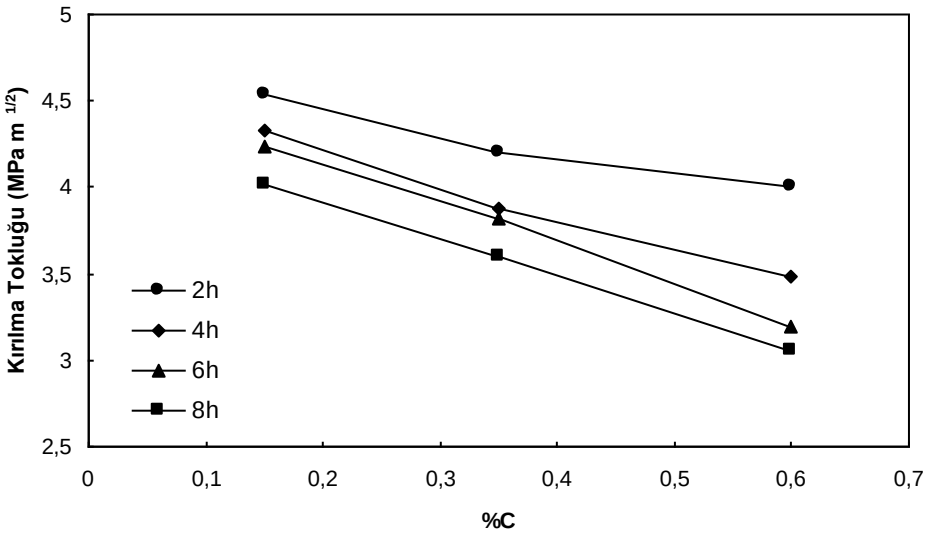


Şekil 4.26 950ºC'de borlanan C35E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi



Şekil 4.27 950ºC'de borlanan C60E malzemesinin yüzeyinde oluşan Fe_2B fazının kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ile değişimi

Kırılma tokluğu değerlerinin borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak elde edilen değerleri yukarıda(Şekil4.25-27) verilmektedir. Bunun yanında deneylerde kullanılan düşük ve orta karbonlu çeliklerde karbon miktarının kırılma tokluğu değerlerini nasıl etkilediği Şekil 4.28'da verilmektedir.



Şekil 4.28 Malzemenin karbon miktarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin süreye bağlı değişimi

Elde edilen yüzey kırılma tokluğu değerleri bir çok seramik malzeme ile rekabet edecek düzeydedir. Örneğin Pyrex camı (2.7-4.2 MPa $m^{1/2}$), Cam seramikler (2.4 MPa $m^{1/2}$); TiO_2 (2.5 MPa $m^{1/2}$); Saf Alümina (2.7-4.2 MPa $m^{1/2}$); TiB_2 (6-8 MPa $m^{1/2}$); Sinter Karbür (5-18 MPa $m^{1/2}$)[37].

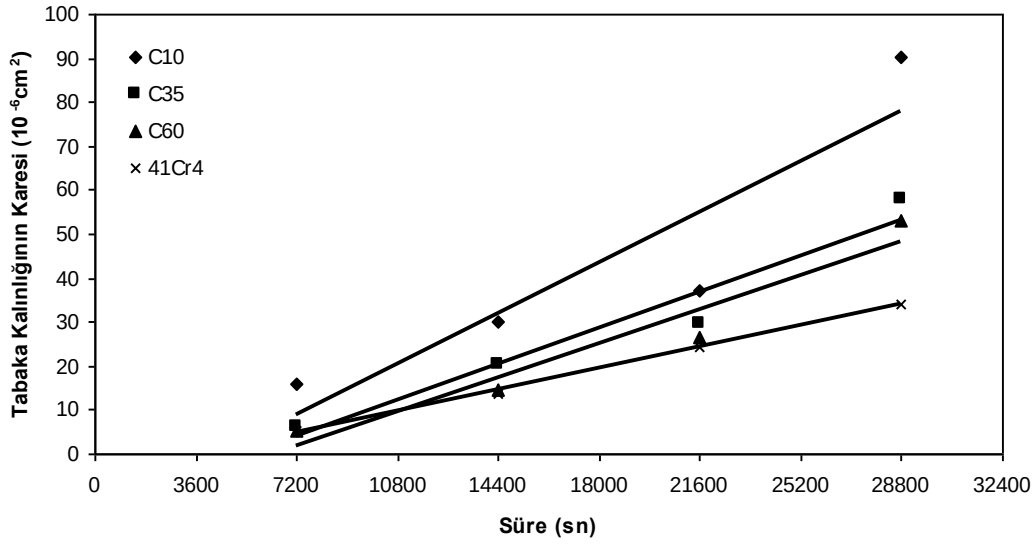
Unutulmaması gereken bir husus da, kırılma tokluğunun belirlenmesinde bir çok formülün geliştirilmiş olması ve bu formüllerin birbirine yakın sonuçlar vermesidir

4.4.6. Kinetik çalışmaların sonuçları

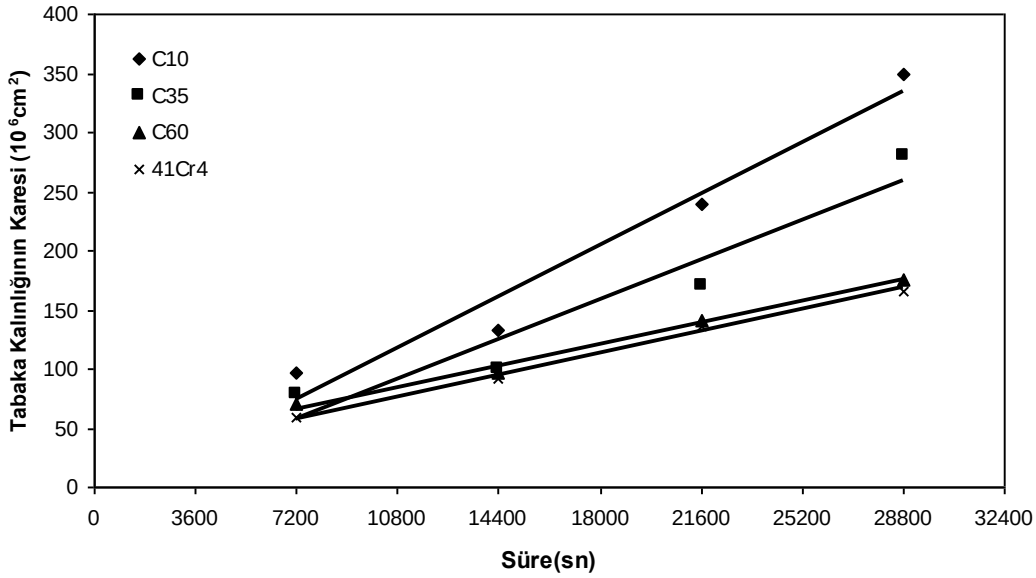
C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak oluşan tabaka kalınlıkları Tablo 4.2-4.5'de verilmektedir. Bu tabaka kalınlıklarından faydalanarak borür tabakasının kinetik açıdan incelenmesi mümkündür. İlk olarak Brakman[23] tarafından geliştirilen formülasyonla(4.2) borun difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada da ilk olarak Brakman tarafından geliştirilen ve Eşitlik 4.2'de verilen formülasyon kullanılacaktır.

Burada atomların yer değiştirme eğilimi için bir ölçü olan yayınma katsayısı (D) ile sıcaklık arasında üstel bir ilişki mevcuttur. Yayınma katsayısı malzemeye özgü bir değer olup yayınmanın hızını da belirleyen faktördür.

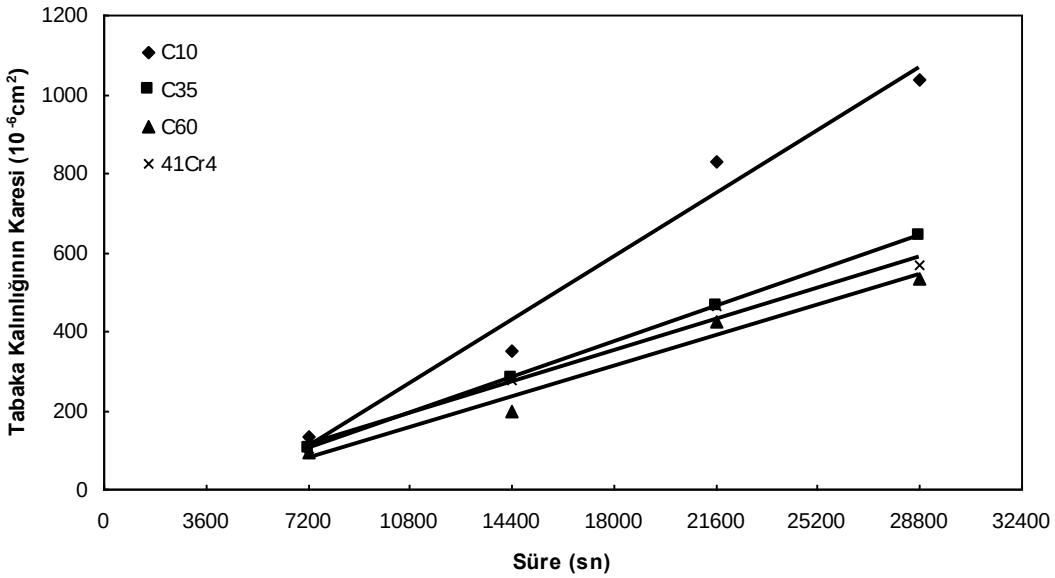
Hesaplamalar sonucunda C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemeleri için 850ºC, 950ºC ve 1050ºC sıcaklıklarında elde edilen difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmış bu değerlerden her bir malzeme için tüm borür yapısı oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur. Şekil4.29-4.31'da difüzyon katsayısının hesaplanması için gerekli olan d^2 – t eğrileri verilmektedir. Bu doğruların eğimi difüzyon katsayısı değerlerini vermektedir.



Şekil 4.29 850ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu



Şekil 4.30 950ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu



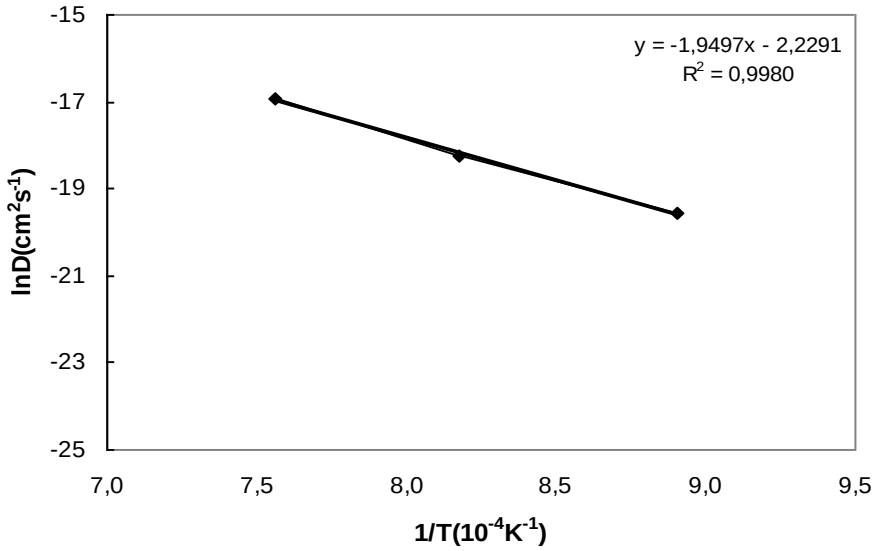
Şekil 4.31 1050ºC'de borlanmış malzemelerde borun difüzyon katsayısının tabaka kalınlığının karesi ve süreye bağlı olarak bulunuşu

Eşitlik 4.2 kullanılarak yukarıdaki grafiklerin eğimlerinden C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinin tüm sıcaklıklar için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Tablo 4.14'de hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri verilmektedir.

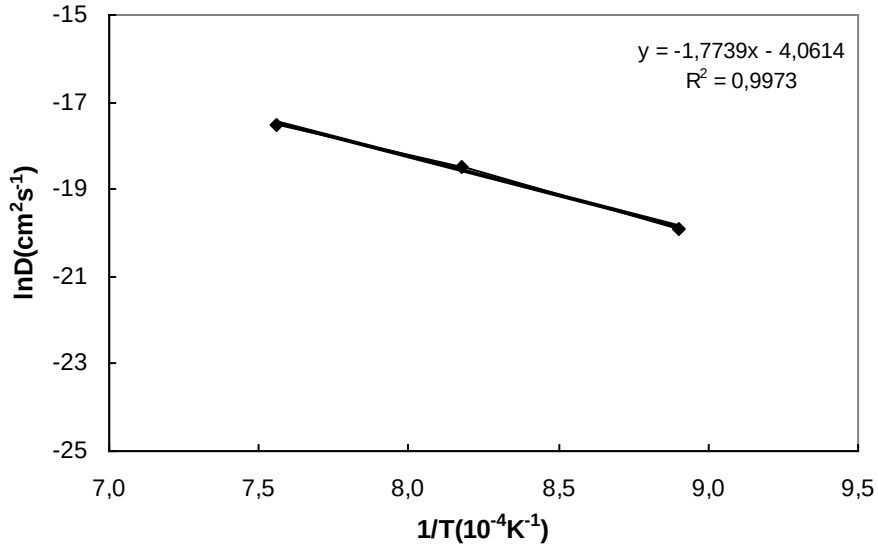
Tablo 4.14. C10E, C35E, C60E, 41Cr4 için bulunan bor difüzyon katsayısı değerleri

Sıcaklık (ºC)	Difüzyon Katsayısı (cm^2/s)			
	C10	C35	C60	41Cr4
850	$3{,}2.10^{-9}$	$2{,}3.10^{-9}$	$2{,}1.10^{-9}$	$1{,}4.10^{-9}$
950	$1{,}2.10^{-8}$	$9{,}3.10^{-9}$	$5{,}0.10^{-9}$	$5{,}12.10^{-9}$
1050	$4{,}44.10^{-8}$	$2{,}49.10^{-8}$	$2{,}14.10^{-8}$	$2{,}20.10^{-8}$

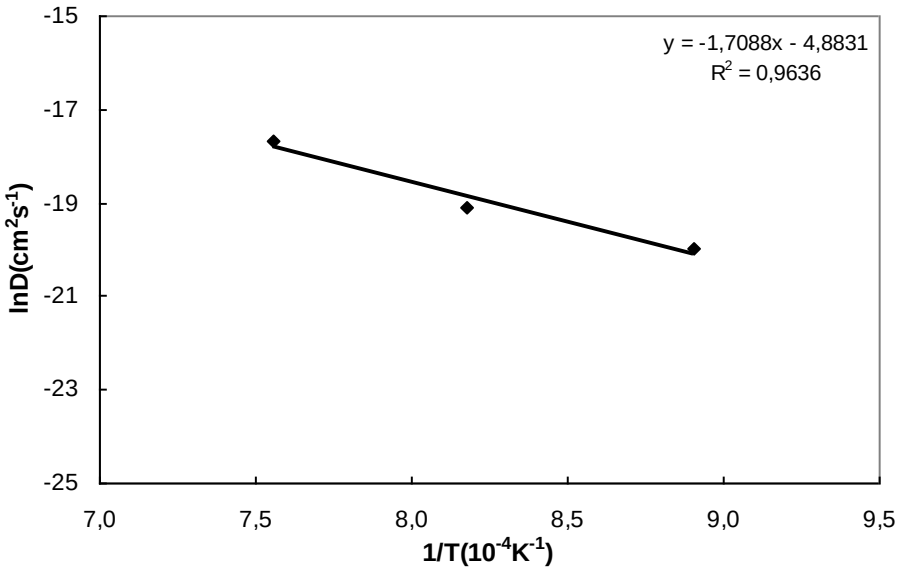
Elde edilen bu difüzyon katsayısı değerleri aktivasyon enerjisi hesaplamaları için Arrhenius denkleminde yerine koyulmuş ve Şekil 4.32-4.35'verilen lnD-1/T eğrileri çizdirilmiştir. Bu doğruların eğimi bize aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir.



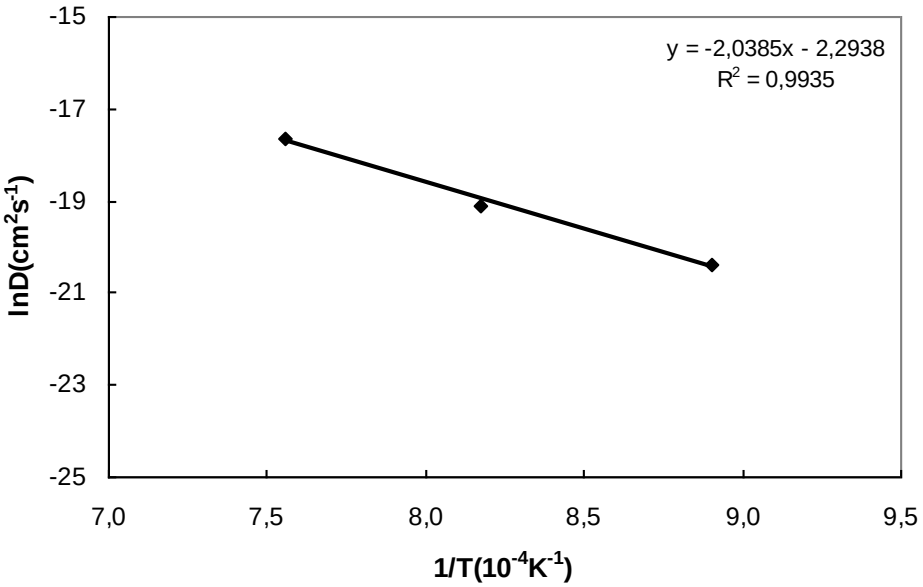
Şekil 4.32 C10E malzemesi için lnD-1/T grafiği



Şekil 4.33 C35E malzemesi için lnD-1/T grafiği



Şekil 4.34 C60E malzemesi için lnD-1/T grafiği



Şekil 4.35 41Cr4 malzemesi için lnD-1/T grafiği

Yukarıda verilen doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri ve D_0 (frekans faktörü) değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.15. Deneylerde kullanılan malzemeler için borür tabakası aktivasyon enerjileri (Q) ve frekans faktörü (Do) değerleri

Malzeme	Q (kj/mol)	Do(cm^2/s)
C10	161,935	$1,08.10^{-1}$
C35	147,334	$1,72.10^{-2}$
C60	141,927	$7,57.10^{-3}$
41Cr4	169,310	$1,01.10^{-1}$

Elde edilen bu kinetik verilerden sonra (D, Q, Do) pratik açıdan bir sıcaklık ve süre için istenilen tabaka kalınlıkları önceden belirlenebilmektedir. Bu çalışmada bulunan kinetik verilerden difüzyon katsayısının hesaplanması için aşağıdaki pratik denklemler çıkartılmıştır (Eşitlik 4.4-4.7).

C10E malzemesi için bor difüzyon katsayısı

$$D = 1{,}08.10^{-1} \cdot \text{Exp}\,(-19{,}497/T) \quad (4.4)$$

C35E malzemesi için bor difüzyon katsayısı

$$D = 1{,}72.10^{-2} \cdot \text{Exp}\,(-17{,}739/T) \quad (4.5)$$

C60E malzemesi için bor difüzyon katsayısı

$$D = 7{,}57.10^{-3} \cdot \text{Exp}\,(-17{,}087/T) \quad (4.6)$$

41Cr4 malzemesi için bor difüzyon katsayısı

$$D = 1{,}01.10^{-1} \cdot \text{Exp}\,(-20{,}384/T) \quad (4.7)$$

Yapılan kinetik çalışmada, kullanılan çelik malzemeler ve banyo bileşimleri bulunan difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi değerleri üzerinde etkili olmaktadır. Bozkurt [4] ve Sundararajan [48]'un çelikler üzerinde yapmış oldukları kinetik çalışmalarda borlama ortamının ve malzeme bileşiminin bulunan kinetik değerler üzerinde etkisi belirtilmektedir. Bu deneyde kullanılan borlama ortamı ve borlama sıcaklıkları tüm malzemeler için sabit tutulmuş ancak kullanılan malzemenin kimyasal içeriğinden dolayı bulunan kinetik değerler farklılıklar göstermiştir.

4.4.7. Korozyon deneylerinin sonuçları

850ºC'de 6 saat süre ile borlanan C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 çeliklerinin korozyon özellikleri %10 H_2SO_4, %15 HCl ve %30 H_3PO_4 içersinde ASTM G31-72 standardına göre oda sıcaklığında yapılan korozyon deneyleri ile belirlenmiştir. Numunelerin 1-12 saat süre ile korozyon ortamında bırakılmalarını takiben ağırlık kaybı değerleri her saat sonu tek tek ölçülmüştür. Bunun yanında deneyler hiç yüzey işlemi yapılmamış numunelere de uygulanmış ve korozif ortamda kalan borlanmış ve borlanmamış malzemelerin korozyon özellikleri karşılaştırmalı olarak tespit edilmiş ve bulunan değerler Tablo 4.16-17'de ve Şekil 4.36-4.37'de verilmiştir.

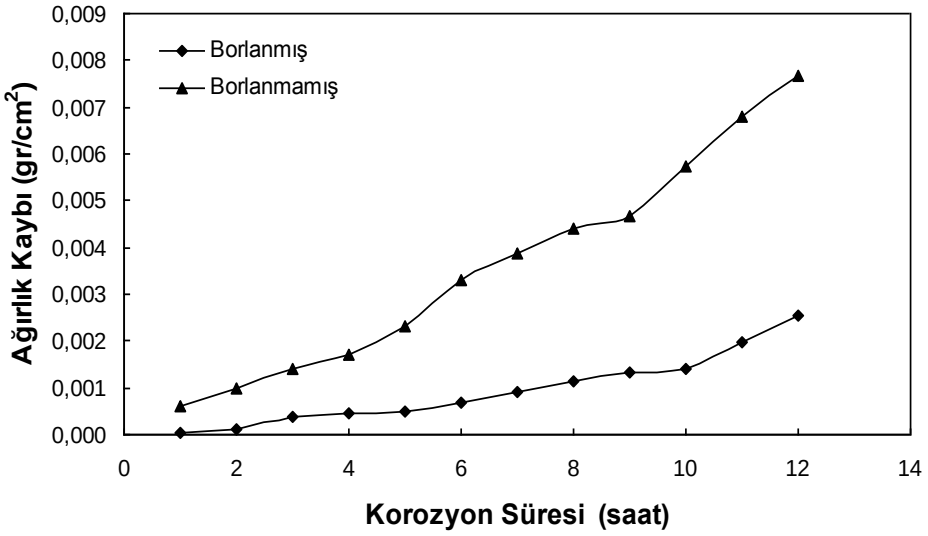
Tablo 4.16. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış(a) ve Borlanmamış(b) C10E malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile edilen korozyon değerleri

Malzeme	Korozyon Süresi (saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk – Son	Ağırlık Kaybı (gr/cm^2)
C10 Borlanmış	1	6,1615	6,1613	0,0002	0,00003
	2	6,1615	6,1608	0,0007	0,00012
	3	6,1615	6,1592	0,0023	0,00039
	4	6,1615	6,1588	0,0027	0,00045
	5	6,1615	6,1586	0,0029	0,00049
	6	6,1615	6,1574	0,0041	0,00069
	7	6,1615	6,1560	0,0055	0,00092
	8	6,1615	6,1548	0,0067	0,00112
	9	6,1615	6,1536	0,0079	0,00132
	10	6,1615	6,1532	0,0083	0,00139
	11	6,1615	6,1497	0,0118	0,00198
	12	6,1615	6,1464	0,0151	0,00253

(a)

Malzeme	Korozyon Süresi (saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk – Son	Ağırlık Kaybı (gr/cm^2)
C10 Borlanmamış	1	9,0177	9,0140	0,0037	0,00062
	2	9,0177	9,0118	0,0059	0,00099
	3	9,0177	9,0093	0,0084	0,00141
	4	9,0177	9,0074	0,0103	0,00173
	5	9,0177	9,0039	0,0138	0,00231
	6	9,0177	8,9979	0,0198	0,00332
	7	9,0177	8,9946	0,0231	0,00387
	8	9,0177	8,9914	0,0263	0,00441
	9	9,0177	8,9898	0,0279	0,00468
	10	9,0177	8,9835	0,0342	0,00573
	11	9,0177	8,9772	0,0405	0,00679
	12	9,0177	8,9720	0,0457	0,00766

(b)



Şekil 4.36 Borlanmış ve borlanmamış C10E malzemesinin %10 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı

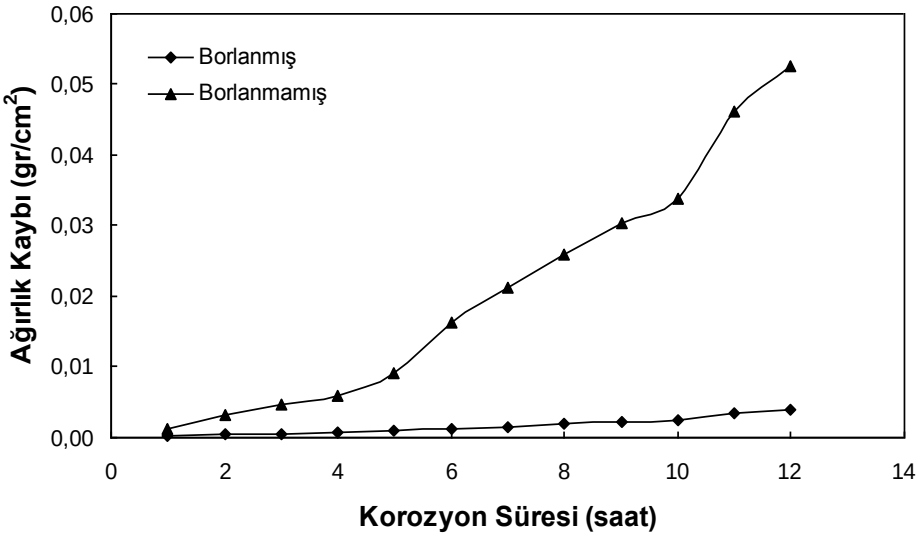
Tablo 4.17. 850ºC'de 6 saat süre ile Borlanmış (a) ve Borlanmamış (b) C35E malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile edilen korozyon değerleri

Malzeme	Korozyon Süresi (saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk – Son	Ağırlık Kaybı (gr/cm^2)
C35 Borlanmış	1	9,2817	9,2793	0,0024	0,00036
	2	9,2817	9,2789	0,0028	0,00042
	3	9,2817	9,2780	0,0037	0,00056
	4	9,2817	9,2765	0,0052	0,00078
	5	9,2817	9,2752	0,0065	0,00098
	6	9,2817	9,2735	0,0082	0,00124
	7	9,2817	9,2711	0,0106	0,00160
	8	9,2817	9,2681	0,0136	0,00205
	9	9,2817	9,2662	0,0155	0,00234
	10	9,2817	9,2651	0,0166	0,00250
	11	9,2817	9,2592	0,0225	0,00339
	12	9,2817	9,2555	0,0262	0,00395

(a)

Malzeme	Korozyon Süresi (saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk – Son	Ağırlık Kaybı (gr/cm^2)
C35 Borlanmamış	1	9,7614	9,7534	0,008	0,00121
	2	9,7614	9,7408	0,0206	0,00311
	3	9,7614	9,7303	0,0311	0,00469
	4	9,7614	9,7218	0,0396	0,00597
	5	9,7614	9,7001	0,0613	0,00925
	6	9,7614	9,6526	0,1088	0,01642
	7	9,7614	9,6213	0,1401	0,02114
	8	9,7614	9,5896	0,1718	0,02592
	9	9,7614	9,5599	0,2015	0,03040
	10	9,7614	9,5370	0,2244	0,03386
	11	9,7614	9,4560	0,3054	0,04608
	12	9,7614	9,4126	0,3488	0,05263

(b)



Şekil 4.37 Borlanmış ve borlanmamış C35E malzemesinin %10 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı

Korozyon deneyi sonuçları ile ilgili şekiller ve tablolar Ek TabloA.9-A.18'de ve Ek Şekil B.42-B.51'de verilmiştir.

4.5. Sonuçların İrdelenmesi

4.5.1. Metalografik inceleme sonuçlarının irdelenmesi

Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, borlama işlemine tabi tutulan bütün numunelerde kaplama matris arayüzey karakteristiğinin kolonsal yapıda olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ancak borlanan malzemenin karbon oranının artışı ile kaplama tabakasının daha da kompakt hale geldiği, diş tipi yapının kısmen kaybolduğu ve kolonların ucu ile matris arayüzey morfolojisinin düzleştiği gözlemlenmiştir. Bunun dışında kaplama tabakasının hemen altında bir geçiş bölgesinin varlığı tespit edilmiştir. Bu bölgedeki tanelerin matrise kıyasla daha büyük olduğu ve geçiş bölgesi boyunca büyük tane yapısının devam ettiği görülmüştür. Yapılan borlama sonucunda, borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak seramik esaslı bir borür yapısı ve matris fazından oluşan iki farklı bölge ortaya çıkmıştır.

Yapılan metalografik incelemelerle tabaka kalınlığının borlama süresine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Borlama işleminin ilk anlarında borür yapısının kalınlığı borlama süresine bağlı olarak lineer artış göstermektedir. Borlama süresinin artması ile bu lineer ilişki bozulmakta ve borür tabakasının büyüme hızı azalmaktadır. Çünkü borür oluşumu sıcaklık ve zamana bağlı bir işlemdir yani borun difüzyonu ile ilgilidir. Sıcaklığın artışı ile de tabaka kalınlığında artış görülmektedir. Bunun yanında karbon miktarının artışıyla da tabaka kalınlığı düşmektedir.

Metalografik incelemeler sonunda, çekilen optik fotografları ile oluşan borür yapıların şekil ve renk farklılıklarından yararlanılarak elde edilen borür yapısının türü ve kalınlığı hakkında kalitatif bilgi edinilmiştir. Bütün borlama sıcaklığı ve sürelerinde borlama işlemine tabi tutulan malzemelerde oluşan yapıları üç farklı kısma ayırmak mümkün olmuştur.

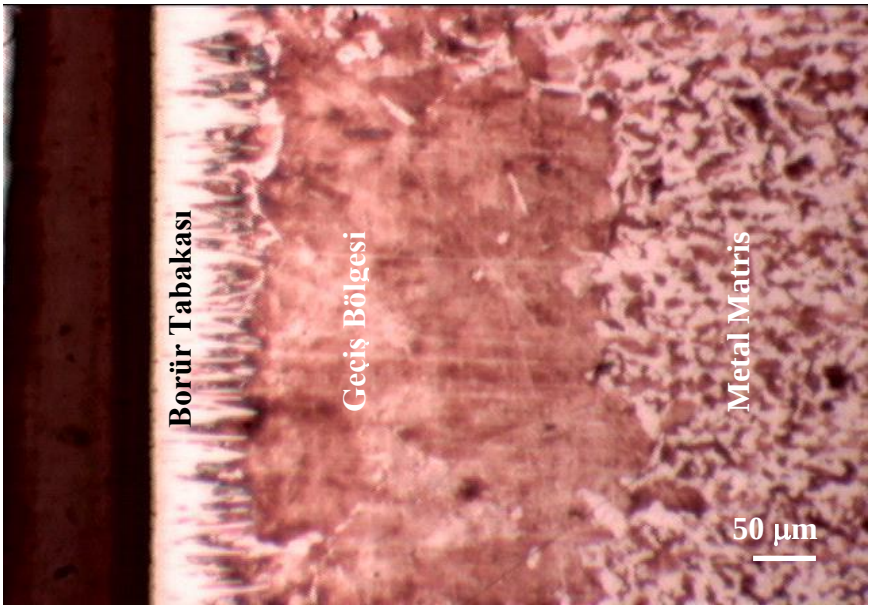
a) Borür fazlarını (Fe_2B,FeB) içeren borür tabakası

b) Borür tabakasının altında yer alan, borun katı çözeltiye geçtiği ve sertliğin borür tabaka sertliğinden düşük ama orjinal malzeme sertliğinden yüksek olduğu geçiş bölgesi

c) Bor atomların diffüze olmadığı, borca etkilenmeyen çelik matris yapısı.

Çelik malzemeler üzerinde yapılan çalışmaların çoğunda, borür tabakasının FeB ve Fe_2B fazlarının meydana geldiği görülmektedir[1]. Bindal, Üçışık ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda FeB ve Fe_2B fazlarının varlığı net bir şekilde ayırt edilmektedir[1,38,43]. Çoğu borlama işlemlerinde malzeme dış yüzeyinde FeB, iç kısımlarda ise Fe_2B fazının bulunmasına rağmen tek faz içeren özellikle Fe_2B borlamalar tercih edilmektedir. FeB ve Fe_2B fazlarının her ikisini de bir arada bulunduran çift fazlı kaplamalarda bu iki fazın termal genleşme katsayıları ve fiziksel özelliklerinin birbirinden çok farklı olması, soğuma sonrası fazların arayüzeyinde çatlak teşekkülüne neden olmakta ve kaplama özelliklerini bozmaktadır[46]. Bu çalışmada da bu bulgulara rastlanmış ve literatürle uyumluluk sağlanmıştır. Tsipas[32] ve Sundararajan[47] yapmış oldukları çalışmalarda borür fazlarının FeB ve Fe_2B fazlarından meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Bütün metalografik incelemeler sonucunda borlanan tüm malzemelerde borür tabakasının hemen altında bir geçiş zonunun varlığına rastlanmıştır. Bu geçiş zonu incelendiğinde bu bölgedeki tane büyüklüğünün merkeze yakın bölgelerdeki tane büyüklüğünden çok fazla olduğu hatta borür tabakası altında tek başına büyümüş tek tanelerin varlığına rastlanmıştır(Şekil 4.38). Bu bölgenin bor atomlarınca etkilendiği bilinmektedir[33]. Bu bölgenin sertliği borür fazlarının sertliğinden çok düşük olmakta ancak malzemenin merkez sertliğinden biraz daha yüksek olmaktadır.



Şekil 4.38 850ºC sıcaklıkta 8 saat süre ile borlanmış C35E malzemesinin mikroyapısı

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 950ºC'de borlanmış numunelere çekilmiş olup, oluşan borür yapıları net bir şekilde ortaya konmuştur. Buna göre FeB ve Fe_2B fazları SEM görüntüleri ile verilmiştir. Bunun yanında borür yapısının morfolojisi ve borür dişleri arasındaki oluşum SEM görüntüleri ile daha iyi ortaya çıkarılmıştır.

Borlama işlemi sonucu karbon ve silisyum elementleri borür fazları içersinde yüksek oranlarda çözünemedikleri için kaplama matris arayüzeyine doğru itilirler[1,33]. Bu yüzden bor tabakası matris arayüzeyindeki karbon ve silisyum konsantrasyonları kaplamaya kıyasla daha yüksektir. Arayüzeye yayınan karbon burada çok büyük tane boyutlu perlit tanelerinin oluşmasına sebep olmuştur[1].

4.5.2. Sertlik ve kırılma tokluğu deneyleri sonuçlarının irdelenmesi

Borlanan tüm numunelerde sertlik, dış yüzeyden belirli bir derinliğe kadar borür fazının sertliğini taşımakta ancak bor konsantrasyonun azalması ile birlikte borür tabakasının devamı ve sonrasında matrise doğru sertlikler düşmektedir. Tüm numunelerde borür tabakası boyunca sertlik lineerlik göstermekte ve en yüksek sertlik yüzeye en yakın noktalarda görülmektedir. En yüksek sertlik değerleri borür fazlarının yer aldığı kaplama tabakasında yer almaktadır. Bu eğilim genellikle çelik malzemeler, demir dışı malzemeler ve dökme demirler üzerinde yapılan çalışmalarda benzerlikler göstermektedir[1,2]. Dolayısıyla borun demirle oluşturduğu borür tipi seramik bileşikler (FeB, Fe_2B) en sert bölgeleri oluşturmaktadır. Borür tabakasının oluşturduğu kolonsal bölge matris malzemesinin bileşimine ve borlama şartlarına (süre, sıcaklık, borlama ortamı) bağlı olarak değişiklikler göstermektedir.

Borlama işlemine tabi tutulan dört malzeme yüzeyinde de borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak FeB ve Fe_2B fazlarına rastlanmıştır. Bu iki fazın varlığı Optik mikroskop ve SEM çalışmaları ile kanıtlanmıştır. Yapılan sertlik ölçümlerinde yüzeyde oluşan FeB fazında sertlik değerlerinin daha yüksek olduğunu, yüzeyden inildikçe sertliklerin düştüğünü göstermektedir. Yapılan sertlik taramalarında, sertlik dağılımları kolonların boylarına göre değişmektedir. Düşük karbon içeren çeliklerde kolon boyları daha fazla olduğu için daha geniş bir alanda sertlik profili göstermekte, bu profil ana alaşımın karbon oranı artıkça daha da düşmektedir. Ancak sertlik değerleri ana malzemenin sertlik değerleri arttıkça artmaktadır. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda borlama sonucu, bu çalışmada 1050ºC, borür tabakası boyunca

daha düşük sertlik değerleri bulunmuştur. Ölçüm yapılan yerdeki kolon boyu her zaman gerçek tabaka kalınlığını temsil etmemekte, ortalama bir değer vermemektedir

Kırılma tokluğu deneyleri göstermiştir ki borür tabakasının sertliği arttıkça kırılma tokluğu değerleri azalmaktadır. Bunun yanında borlama süresinin artışı ile de kırılma tokluğu değerşeri düşmüştür. Bunun sebebi yüzeyde oluşan FeB fazının oranının artması dolayısıyla yüzeyde borca daha zengin bir bölge oluşmasıdır. Bunun yanında malzemenin karbon oranının artışıyla kırılma tokluğunun düşmesinin sebebi de daha sert fazların oluşmasındandır.

4.5.3. Kinetik çalışma sonuçlarının irdelenmesi

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, deneylerde kullanılan tüm numuneler için sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik verilerden sonra pratik olarak bir sıcaklık ve süre için istenilen tabaka kalınlıkları önceden belirlenebilmektedir. Ayrıca kullanılan malzeme için bor difüzyon katsayısı değerleri hesaplanabilmektedir. Yapılan kinetik deneyler göstermiştir ki borlama ortamı ve malzeme bileşimi kinetik değerler üzerinde etkili olmuştur. Ana malzemenin karbon oranı arttıkça difüzyon katsayı değerleri düşmüş, sıcaklığın artışıyla artmıştır.

4.5.4. Korozyon deneyleri sonuçlarının irdelenmesi

Korozyon deneyleri göstermiştir ki borlama yöntemi ile çelik malzemelerin korozyon dirençleri yapılan deneylerde 73 kata kadar arttırılmıştır. Bunun yanında çelik malzemenin karbon oranının artışı ile borlanmış malzemelerin korozyon dirençleri daha da artmaktadır.

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Termokimyasal olarak sıvı ortam borlaması yoluyla düşük ve orta karbonlu çeliklerde yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlı deneysel çalışmalarla aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1) Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, termokimyasal borlama işlemine tabi tutulan bütün numunelerde borür tabakası, kaplama-matris arayüzeyi ve matris açık bir şekilde ortaya çıkarılmıştır. Borür yapısının malzemenin kimyasal içeriğine bağlı olarak düşük karbonlu çeliklerde kolonsal yapıda ve yüksek karbonlu çeliklerde daha düz bir yapıda oluştuğu gözlemlenmiştir. Borlama işlemi sonrasında, borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak aşağıdaki yapılar gözlemlenmiştir.

i) Kolon halinde teşekkül eden ve bileşiminde, demir borür ile ana malzemenin bileşimine bağlı olarak diğer borürleride bulundurabilen metalik olmayan seramik bölge

ii) Kolon dışında kalan ve borür yapısı ile matris arasındaki bölgeyi oluşturan, borca yüzeyden daha az zengin özellikler bakımından yüzeyden uzaklaştıkça değişiklik gösteren metalik geçiş bölgesi

iii) Borlamadan etkilenmemiş, orijinal malzeme yapısındaki matris

Kaplama tabakası borlanan tüm numunelerde malzeme yüzeyinde süreklilik arzederken, kaplama matris arayüzeyinde karbon ve silisyumca zengin, tane yapısı ve büyüklüğü ana matris tane büyüklüğünden farklı olan ancak süreklilik göstermeyen bir geçiş bölgesinin varlığı tespit edilmiştir.

2) C10E, C35E, C60E ve 41Cr4 malzemelerinde yapılan termokimyasal borlama işlemi sonunda yüzeyde oluşan borür tabakası borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tüm numunelerde borlama sıcaklığının ve süresinin artışı ile tabaka kalınlığı artmaktadır. En yüksek tabaka kalınlığı en düşük karbon içeren malzemede elde edilirken karbon miktarının artışı ile tabaka kalınlığı düşmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak C10E malzemesinde minimum tabaka kalınlığı

40 μm, maksimum kalınlığı 322 μm, C35E malzemesinde minimum tabaka kalınlığı 24 μm maksimum kalınlığı 253 μm, C60E malzemesinde minimum tabaka kalınlığı 23 μm maksimum kalınlığı 230 μm, 41Cr4 malzemesinde minimum tabaka kalınlığı 22 μm maksimum kalınlığı 238 μm elde edilmiştir. Tüm numunelerde tabaka kalınlığındaki artış süreyle parabolik davranış göstermektedir.

3) Borlama tabakasının kalınlığını etkileyen temel faktörlerin, borlama sıcaklığı ve borlama süresi; tabaka yapısını etkileyen temel faktörün ise; borlanan malzeme bileşimi olduğu görülmüştür. Deneyler sonucunda borlama süresi ile tabaka kalınlığı arasında üstel bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu ilişkiden faydanılarak, tüm malzemer için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Buna göre; sıcaklığın artışı ile bor difüzyon katsayısı değerleri artmış, malzemenin karbon miktarı arttıkça da difüzyon kaysayısı değerleri düşmüştür.

4) Bu çalışmada termokimyasal borlama işlemi uygulanan tüm numunelerde kaplama tabakasında FeB ve Fe_2B fazları elde edilmiştir. Tüm borür tabakalarında endüstriyel olarak da tercih edilen Fe_2B fazının miktarı daha fazladır.

5) Tüm numunelerde sertlik değerleri, dış yüzeyden itibaren belirli bir derinliğe kadar sabit olarak devam etmekte, daha sonra belli bir doğrusallıkla matris sertliğine düşmektedir. En yüksek sertlik değerleri borca en zengin yüzeyde ve belirli bir derinliğe kadar devam etmekte olan borür yapısında görülür. Dolayısıyla borun demirle yüzeyde meydana getirdiği seramik bölge (FeB, Fe_2B) en sert kısımları meydana getirmektedir. Malzemenin karbon miktarının artması ile yüzeyde oluşan borürün sertliği de artış göstermektedir. 850°C'de borlanan C10E malzemesinde en yüksek sertlik değeri 1857 $HK_{0,05}$ iken C35E'de 1998, C60E'de 2155 $HK_{0,05}$ bulunmuştur. 950°C'de borlanan C10 malzemesinde en yüksek sertlik değeri 1998 $HK_{0,05}$ iken C35'de 2143, C60'da 2154 $HK_{0,05}$ bulunmuştur. Ancak matris çeliğinin karbonunun %0,4-0,5 seviyesinin üzerindeki varlığı borür tabakasının sertliğin artışında etkili olmamaktadır. Ayrıca borlama sıcaklığının da borür yapısının sertliğinin üzerinde etkili olduğu, 850ºC ve 950ºC'de borlanan numunelerin sertlik değerleri birbirine yakın iken, 1050ºC'de bazı numunelerde sertliklerin düştüğü görülmüştür.

6) 950ºC'de borlanmış numunelerde, borlama süresinin artışı ile kırılma tokluğu değerleri düşmektedir. 950ºC'de borlanmış C10E malzemesinde en yüksek kırılma

tokluğu değeri 4,54, C35E malzemesinde 4,20, C60E malzemesinde 4,01 Mpa.$m^{1/2}$ bulunmuştur. Bunun yanında alaşım elemanlarının da etkisi incelenmiştir. Ana malzemenin karbon miktarının artışı ile kırılma tokluğunda düşüşler gözlemlenmiştir. Ayrıca kırılma tokluğu ölçümleri Fe_2B fazı üzerinde yapılmış, kırılma tokluğu değerlerini etkilemesi için çift faz alanlarında indentasyon yapılmamıştır.

7) Borlama sonunda bazı optik görüntülerinde borür yapısı içersinde porozitelerin oluştuğu görülmüştür. Özellikle 1050ºC'de borlanmış numunelerde bu porozite yapısı görülmektedir.

8) Korozyon deneyleri sonucunda borlama yoluyla malzemelerin korozyon özelliklerinin geliştirilebileceği görülmüştür. % 10 H_2SO_4 ortamındaki deneylerde borlama yoluyla C10E malzemesinin korozyon direnci 3 kat, C35E'in 13,3 kat, C60'ın 73 kat 41Cr4'ün 46 kat arttırılmıştır. % 15 HCl ortamındaki deneylerde, C10E malzemesinin korozyon direnci 2 kat, C35E'in 14 kat, C60E'ın 3,7 kat 41Cr4'ün 13,5 kat arttırılmıştır. %30 H_3PO_4 ortamındaki deneylerde C10E malzemesinin korozyon direnci 3 kat, C35E'in 14,2 kat, C60E'ın 40 kat, 41Cr4'ün 23 kat arttırılmıştır.

Ayrıca borür yapısınında korozyon direnci üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Borlanmış C60E çeliğinin korozyon direncinin C10E ve C35E çeliklerine kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. Bunun sebebi yüksek karbonlu çeliklerde borür yapısınında daha az diş olması ve korozyon atağına karşı daha dirençli olmasındadır. Düşük karbonlu çeliklerde dişli borür yapısı korozyon için bir çekirdek oluşturmakta ve kolonlar arası mesafe açıldıkça korozyona karşı direnç azalmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Bindal, C**., 1991. Az alaşımlı çelikler ve ticari karbon çeliklerinde borlama ile yüzeye kaplanan borür tipi seramik kompozitlerin bazı özelliklerinin tespiti, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **Şen, U**., 1997. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] **Hocking, M.G., Vasantasree, V. and Sidky, P.S.,** 1989. Metalic and Ceramic Coatings, pp. 1-2, John Villey & Sons Inc., Newyork.

[4] **Bozkurt, N**., 1984. Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleştirme, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Sinha, A.K.,** 1991. Boriding(Boronizing), ASM Handbook, pp. 437-447, Vol.4, *J. Heat Treating,* OH, USA.

[6] **Soydan, Y**., 1996. Katı ortamda bor yayınımı ile sertleştirilen çelik yüzeylerinin kuru kayma halinde sürtünme ve aşınma davranışları, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Matuschka, A.G.,** 1987. Boronising, Carl Hanser Verlag, München, 1980

[8] **Khoee, M**., 1992. Ergimiş boraks banyosunda çeliklere vanadyum karbür kaplama, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[9] **Graf, A. and Matushcka, W.,** 1997. Borieren, pp.1-87, Carl Hanser Verlag, München, Wien.

[10] **Seong, H.H. and John, S.C.,** 1980. A Study on electroboronizing of steel by superimposed cyclic current, *J. Materials Science*, **15**, 1379-86.

[11] **Samsanov, G. V. and Epik, A. P.,** 1966. Coatings of high temperature materials, pp.35, Ed. Hausner, H.H., Plenium Press.

[12] **Hegevaldt, F., Singheiser, L. and Türk, M.,** 1984. Gas Borieren, pp.39, HTM, München

[13] **Knitek, O., Lugscheider, E. and Leuschen, K.,** 1983. Surface layer on cobalt base alloys by boron diffusion, *Thin Solid Films*, **45**, 331-339.

[14] **Reymond, A.C.,** 1991. Engineering properties of borides, pp. 787-803, Engineering Materials Handbook Vol.4, Ceramic and Glasses.

[15] **Kohn, J.A., Nye, W.F. and Gaule, G.K.,** 1960. Boron, Prenium Press Inc., Newyork.

[16] **Hayashi, Y. and Sugeno, T.,** 1970. Nature of boron in a iron, *Acta Metallurgica*, **18,** 693-697.

[17] **Liao, P.K. and Spear, K.,** B-Fe (Boron-Iron) Binary diagrams of binary iron alloys, pp.41-47

[18] **Carbucicchio, M., Badini, C. and Palombarini, G.,** 1980. Mössbauer and metallographic analysis of borided surface layers on Armco iron, *J. Materials Science*, **15**, 711-719.

[19] **Palombarini, G. and Carbucicchio, M.,** 1984. On the morphology of thermochemically produced Fe_2B/Fe interfaces, *J. Materials Science Letters*, **3**, 791-794.

[20] **Carbucicchio, M., Badini, C. and Samboga, G.,** 1980. On the early stages of high purity iron boriding with crystalline boron powder, *J. Materials Science*, **15**, 1483-1490.

[21] **Xu, C.H., Gao, W. And Yang, Y.L.,** 2001. Superplastic boronizing of a low alloy steel - microstructural aspects, *J. Materials Processing Technology*, **108,** 349-355.

[22] **Sighnal, S.C.,** 1977. A hard diffusion boride coating for ferrous materials, *Thin Solid Films*, **45**, 321-329.

[23] **Brakman, C.M., Gommers, A.W. J. and Mittemeijer, E.J.,** 1989. Boriding of iron and Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ni Alloys: Boride layer kinetics, *J. Materials Research*., **23**, 3061-3066.

[24] **Berzina, I.G., Gusev, E.B., Fedina, G.N. and Fedin, V.M.,** 1984. Investigation of boron diffusion during boronizing of engineering steel 45, *Phys. Met. Metall*., **57,** 81-84.

[25] **LU,M.J.,** 1983. Die bildungs und wachstums kinetik monophsiger boridschichten, HTM, **38**, 156-168.

[26] **Fichtl, W., Trausner, N. and Matuschka, A.G.,** 1987. Borieren Mit Ekabor, ESK GmbH.

[27] **Carbucicchio, M. and Palombarini, G.,** 1987. Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings, *J. Materials Science Letters*, **6**, 1149-1145.

[28] **Goeurıot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver, J.H. and Bruyas, H.,** 1981. The influnce of alloying element additions on the boriding of steel, *Materials Science and Engineering*, **55**, 9-19.

[29] **Blazon, M., Stanojevic, B. and Veljkovic, V.,** 1975. Effect of alloying elements on the the formation of boride layer on steel, *Scripta Metallurgica*, **9**, 1153-1156.

[30] **Badini, C., Cianoglio, C., Paradelli, G.,** 1987. The effect of carbon, chromium and on the hardness of borided layers, *Surface and Coatings Technology*, **30**, 157-170.

[31] **Paradelli, G., Cianoglio, C., Badini, C.,** 1986. Balance of distribution of some transition metals between the (M' M'')B and (M' M'')$_2$B Phases, *Met. Transactions A*, **17,** 1665-1669.

[32] **Rus, J., Luis C. and Tsipas, D.N.,** 1985. Boronising of 304 steel, *J. Materials Science Letter*, **4**, 558-560.

[33] **Özsoy, A.,** 1991. Çeliğin borür tabakası, geçiş zonu ve ana matrisin özelliklerinin iyileştirilmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

[34] **Carbucicchio, M., Palombarini, G. and Cento, L.,** 1984. Electron probe microanalysis of nickel and chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr alloys borided at 850°C, *J. Materials Science*, **19**, 3732-3738.

[35] **Galibois, A., Boutekno, O. and Voyzele, B.,** 1980. Mechanisma de formation des couches borurees sur les aciers a haut, Carbone-II, Technique des poudes, *Acta Met*., **28**, 1765-1771.

[36] **Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcia, J.A., Bautista, O. and Kelemenis, G.,** 2003. Kinetic study of boron diffusion in the paste boriding process, *Materials Science& Engineering A*, **A00**, 1-5.

[37] **Ozbek, I. and Bindal, C.,** 2002. Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface and Coatings Technology*, **154**, 14-20.

[38] **Üçışık, A.H. and Bindal, C.,** 1997. Fracture tougness of boride formes on low alloy steels, *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 561-565.

[39] **Bindal, C. and Üçışık, A.H.,** 1999. Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels, *Surface and Coatings Technology*, **122**, 208-213.

[40] **Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F. ve Şeşen M.K.,** 2002. Çeliklerde borlama yoluyla yüzey sertleştirme, *Metal Dünyası*, **115**, 69-74.

[41] **Liliental, W.and Tacikowski, J.,** 1980. Effect of heat treatment on the brittleness of boride layers on steel, *Industrial Heating*, **47**, 34-36.

[42] **Babushkin, B.V. and Polyakov, B.Z.,** 1973. Residual stresses in steel after boriding from melts, *Met. Science Heat Treatments*, **15**, 7-8.

[43] **Şen, S., Ozbek, I., Şen, Uğur. and Bindal, C.,** 2001. Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel, *Surface and Coatings Technology*, **135**, 173-177.

[44] **Yan, P.X. and Su, Y.C.,** 1995. Metal surface modification by B-C nitriding in a two temperature-stage process, *Materials Chemistry and Physics*, **39**, 304-308.

[45] **G31-72**, 1995. Standart practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, ASTM, USA.

[46] **Nair, F., ve Karamış, M.B.,** 1997. Borlanmış çeliklerde malzeme bileşiminin mikrosertliğe etkileri, *7. Denizli Malzeme Sempozyumu,* Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2-3-4 Nisan, s. 354-360.

[47] **Venkataraman, B. and Sundararajan, G.,** 1995. The high speed sliding wear behaviour of boronized medium carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, **73**, 177-184.

[48] **Yu, L.G., Khor, K.A. and Sundararajan, G.,** 2002. Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique, *Surface and Coatings Technology*, **112,** 71-75.

ÖZGEÇMİŞ

Umut YAPAR, 1978'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Yalova'da tamamladı. 1995-96 eğitim-öğretim döneminde Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1999-2000 döneminde mezun oldu. 2001-2002 eğitim öğretim döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi programında yüksek lisansına başladı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.