İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL BORLAMA İLE ÇELİKLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİSTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Müh. Alp ERSÖZ

(506051215)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 30 Ocak 2008

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. M. Kelami ŞEŞEN (İ.T.Ü.)**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. M. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)**

Doç Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İ.T.Ü.)

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, çalışmalarım sırasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yapıcı ve öğretici desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve her türlü laboratuar olanaklarını kullandıran, saygıdeğer hocam Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca hem temel hem de pratik uygulamalardaki bilgi desteğiyle bana yön gösteren, deneysel çalışmalarım süresince her konuda bana yardımcı olan Dr. Müh C. Fahir ARISOY'a, Y.Müh. Gökhan Başman'a, Y.Müh. İsmail ER'e, Dr.Müh. Nuri SOLAK'a, Dr. Müh. Şeref Sönmez'e, Dr. Müh.Serdar AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılışı sırasında bana yardımcı olan Y. Müh. Erçin ERSUNDU'ya, Y.Müh. F. Erdem ŞEŞEN'e, Müh. Emre YAVUZ'a, Müh. Burcu GÜRDAL'a, Müh. Kılıç Vural GÜNGÖRMÜŞ'e ve tüm diğer arkadaşlarıma bana vermiş oldukları desteklerden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana sürekli destek vererek motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan Özge YÖNDER'e teşekkürü borç bilirim.

Bugüne kadar her türlü maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan sevgili aileme bana hep doğru yolu gösterdikleri ve beni bugünlere kadar getirdikleri için teşekkür ederim.

OCAK 2008 Alp ERSÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ viii
SEMBOL LİSTESİ xi
ÖZET xii
SUMMARY xiv

1. GİRİŞ 1

2. BORLAMA VE BORLAMA PROSESLERİ 3

2.1 Bor ve Bor Mineralleri 3

2.2 Metalurji Sanayinde Bor 6

2.3 Metallerin Borlanması 7

2.4 Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Genel Özellikleri 8

2.5 Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması 10

2.6 Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması 12

2.7 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği 18

2.8 Borlamanın Avantajları ve Dezavantajları 23

2.8.1 Borlamanın Avantajları 23
2.8.2 Borlamanın Dezavantajları 25

2.9 Borlama Yöntemleri 26

2.9.1 Kutu Borlama 26
2.9.2 Pasta Borlama 28
2.9.3 Sıvı Borlama 29
2.9.4 Gaz Borlama 32

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ 35

3.1 Giriş ve Amaç 35

3.1.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 35
3.1.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar 36

3.2 Deneylerin Yapılışı 37

3.3 Deney Sonuçları 41

3.3.1 Metallografik İncelemelerin Sonuçları 41
3.3.2 Sertlik Ölçümlerinin Sonuçları 49
3.3.3 Kinetik Çalışmaların Sonuçları 51
3.3.4 Kırılma Tokluğu Deneylerinin Sonuçları 52
3.3.5 Korozyon Deneylerinin Sonuçları 55

3.4 Sonuçların İrdelenmesi 61

3.4.1 Metallografik İnceleme Sonuçlarının İrdelenmesi 61
3.4.2 Sertlik Ölçümlerinin Sonuçlarının İrdelenmesi 68
3.4.3 Kinetik Çalışmaların Sonuçlarının İrdelenmesi 69
3.4.4 Kırılma Tokluğu Deneyleri Sonuçlarının İrdelenmesi 70
3.4.5 Korozyon Deneyleri Sonuçlarının İrdelenmesi 71

4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 72

KAYNAKLAR 74

EK A 79

EK B 87

ÖZGEÇMİŞ 91

KISALTMALAR

PVD : Physical Vapor Deposition
CVD : Chemical Vapor Deposition

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri 4
Tablo 2.2: Bazı Önemli Ham Bor ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları.... 5
Tablo 2.3: Özel Bor Kimyasalları için Kullanım Alanları 6
Tablo 2.4: Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri 12
Tablo 2.5: FeB ve Fe_2B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri 23
Tablo 2.6: Farklı çelik malzemelerin borlama işlemi sonrasındaki sertlikleri 24
Tablo 2.7: Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri..... 27
Tablo 2.8: Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri. 31
Tablo 2.9: Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri..... 33
Tablo 3.1: Borlama deneylerinin programı. 38
Tablo 3.2: Borür tabaka kalınlıklarının süreye bağlı değişimi..... 43
Tablo 3.3: Borür tabaka kalınlıklarının sıcaklığa bağlı değişimi 45
Tablo 3.4: Borür tabaka kalınlıklarının akım yoğunluğuna bağlı değişimi 47
Tablo 3.5: Borür tabaka kalınlığının farklı banyo bileşenlerine bağlı değişimi 49
Tablo 3.6: 900 ^oC, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında farklı sürelerde oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi..... 50
Tablo 3.7: 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika süre koşullarında farklı sıcaklıklarda oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi.50
Tablo 3.8: 900 ^oC, 60 dakika koşullarında farklı akım yoğunluklarında oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi. 50
Tablo 3.9: Farklı katkı maddelerinde oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi. 51
Tablo 3.10: 900 ^oC, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında süreye bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri..... 52
Tablo 3.11: 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika koşullarında sıcaklığa bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri 53
Tablo 3.12: 900 ^oC, 60 dakika koşullarında akım yoğunluğuna bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri..... 53
Tablo 3.13: 900 ^oC, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika koşullarında banyo bileşimine bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri 53
Tablo 3.14: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 56
Tablo 3.15: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde

%10 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 57
Tablo 3.16: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 58
Tablo 3.17: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 59
Tablo 3.18: 4140 tipi çelik malzeme için bulunan 900 ^oC için difüzyon katsayısı değerleri..... 69
Tablo A.1: 900 ^oC, 200 mA/cm2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 H2SO4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 79
Tablo A.2: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 80
Tablo A.3: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 81
Tablo A.4: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 82
Tablo A.5: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 83
Tablo A.6: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 84
Tablo A.7: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 85
Tablo A.8: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri..... 86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı termokimyasal ve ileri teknoloji yüzey sertleştirme işlemlerinin karşılaştırılması. 8
Şekil 2.2: Demir- Bor denge diyagramı..... 11
Şekil 2.3: Borlama sırasında borür tabakasının oluşum aşaması..... 13
Şekil 2.4: Fe_2B kristallerinin termokimyasal büyüme aşamalarının şematik olarak gösterimi; 1. aşama metal yüzeyinde büyüme, 2. aşama, metal numunenin dış kısımlarının içerisine doğru büyüme, 3.aşama, istenen güçlü oryantasyonla (002) derinlikte büyüme 14
Şekil 2.5: FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi..... 14
Şekil 2.6: Borür tabakası ve geçiş zonu kalınlığının borlama süresi ile değişimi 16
Şekil 2.7: Borür Tabaka Şekilleri 17
Şekil 2.8: Borür tabakası kalınlığının hesaplanması..... 18
Şekil 2.9: Matriste ve Borür Tabakasındaki Bor ve Diğer Elementlerin, Yüzde Ağırlık Olarak Değişimleri..... 19
Şekil 2.10: Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi 20
Şekil 2.11: <001> Düzleminde FeB projeksiyonu 21
Şekil 2.12: Fe_2B için <001> Düzlemine dik olarak borun atomik sıçraması sırasında, birbirlerine en yakın anda bir B ve Fe atomlarının konfigürasyonları 22
Şekil 2.13: Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içerisindeki korozyon davranışları..... 25
Şekil 2.14: Katı (paket) borlama işleminin şematik görünüşü 27
Şekil 2.15: Elektrolitik borlama işleminin şematik görünüşü 30
Şekil 2.16: Gaz borlama ünitesi 33
Şekil 3.1: Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi 40
Şekil 3.2: Elektrokimyasal borlama süresine bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 900 ^oC) 43
Şekil 3.3: Borlama süresi ile tabaka kalınlığı ilişkisi (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 900 ^oC) 44
Şekil 3.4: Elektrokimyasal borlama sıcaklığına bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2,60 dakika)..... 44
Şekil 3.5: Sıcaklığa bağlı olarak oluşan borür tabakalarının kalınlığı (%10 NaCl + %90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2 , 60dakika)..... 45
Şekil 3.6: Akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 900 ^oC, 60dk.) 47
Şekil 3.7: Akım yoğunluğu ile tabaka kalınlığı ilişkisi(%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 900 ^oC, 60dk.)..... 48

Şekil 3.8: Farklı katkı maddeleri ilaveleri ile oluşturulan borlama banyosu ile yapılan elektrokimyasal borlamada oluşmuş borür tabakaları (200 mA/cm2, 900 oC, 60dk.) 49
Şekil 3.9: 900 ^{o}C de 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak borlanmış malzemede Fe_2B tabakası kalınlığının karesinin süreye bağlı değişimi 51
Şekil 3.10: 900 ^{o}C de 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak borlanmış malzemede FeB tabakasın kalınlığının karesinin süreye bağlı değişimi 52
Şekil 3.11: 900 oC, 200 mA/cm2 akım yoğunluğu koşullarında elektrokimyasal borlama süresine bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi 54
Şekil 3.12: 200 mA/cm2 akım yoğunluğu, 60 dakika süre koşullarında akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi54
Şekil 3.13: 900 ^{o}C, 60 dakika koşullarında sıcaklığa bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi 55
Şekil 3.14: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında katkı maddelerine bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi 55
Şekil 3.15: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 H2SO4 içerisindeki korozyon davranışı 60
Şekil 3.16: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 HNO3 içerisindeki korozyon davranışı 60
Şekil 3.17: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 HClO4 içerisindeki korozyon davranışı 61
Şekil 3.18: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 H3PO4 içerisindeki korozyon davranışı 61
Şekil 3.19: 60 dakika süre ile elektrolitik borlama işlemi sonrasında oluşan yapılar.63
Şekil 3.20: Borür tabakasındaki poroziteler 64
Şekil 3.21: Artan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak oluşan borür tabasında görülen mikroçatlaklar. 67
Şekil 3.22: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl koşullarında tabaka morfolojisi..... 68
Şekil 3.23: Borür tabakasının dış yüzeyden matrise doğru farklı bölgelerinden alınan sertlik ölçümlerinde vickers ucunun bıraktığı izler. 69
Şekil 3.24: 500 gr. yük altında borür tabakasındaki çatlak oluşumu (950 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika)..... 70
Şekil B.1: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı 87
Şekil B.2: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı 87
Şekil B.3: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 HNO_3 içerisindeki korozyon davranışı 88
Şekil B.4: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 HNO_3 içerisindeki korozyon davranışı 88
Şekil B.5: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 $HClO_4$ içerisindeki korozyon davranışı 89
Şekil B.6: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 $HClO_4$ içerisindeki korozyon davranışı 89
Şekil B.7: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 H_3PO_4 içerisindeki korozyon davranışı 90

Şekil B.8: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 H_3PO_4 içerisindeki korozyon davranışı 90

SEMBOL LİSTESİ

T	: Sıcaklık
t	: Süre
D	: Difüzyon katsayısı
D_0	: Frekans Faktörü
K	: Ön eksponansiyel faktör
c/2	: Atomik sıçrama mesafesi
HV	: Vickers sertliği
E	: Borlanmış tabakanın elastisite modülü
K_c	: Kırılma tokluğu
P	: Uygulanan yük
C	: Çatlak yarı boyu
H	: Tabakanın sertliği

ELEKTROKİMYASAL BORLAMA İLE ÇELİKLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Çelik malzemeler üzerine mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla çok geniş bir çeşitlilikte kaplama prosesleri uygulanmaktadır, PVD, CVD, termokimyasal uygulamalar, plazma sprey, iyon implantasyon gibi teknikler bu yöntemler arasındadır. Yüzey özellikleri arasında, parçanın aşınma ve korozyona karşı direncinin arttırılması önem açısından ilk sırada yer almakta ve sanayide uygulanan işlemlerin büyük çoğunluğunun amacını teşkil etmektedir. Çelik malzemeler için mevcut termokimyasal yüzey işlem metotları arasında nitrürleme, karbürleme ve karbonitrürleme gibi yöntemler bulunmaktadır. Tüm bu yöntemlerin yanı sıra geniş bir endüstriyel uygulama bulan borlama termokimyasal prosesi en önemli yüzey sertleştirme uygulamalarından biridir. Oluşan borür tabakaları malzemeye korozyon direnci ile birlikte, yüzeyde yüksek değerde sertlik ve yüksek aşınma direnci kazandırmaktadır. Yüksek sıcaklılarda sertliğini koruyan borür tabakası, ayrıca kırılma tokluğu, yorulma gibi diğer mekanik özelliklerini de geliştirerek malzemelerin servis ömürlerini uzattığı bilinmektedir.

Bu çalışmada AISI 4140 tipi çelik malzeme farklı süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve ilave banyo bileşenleri kullanılarak ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile borlanmıştır. Elektrolitik olarak borlanan malzeme yüzeyinde süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve ilave banyo bileşenleri parametrelerinin değişimine bağlı olarak borür tabakası oluşumu incelenmiştir. Ayrıca elektrolitik olarak borlanan tüm malzemelerin yüzeyden itibaren sertlik ölçümleri yapılmış ve çelik malzeme setliğinden yaklaşık 4 – 5 kat yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür. Sert ve kırılgan malzemelere uygulanan indentasyon tekniği kullanılarak çelik malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, ve kırılma tokluğunun elektrolitik borlama süresi, sıcaklık, akım yoğunluğu ve banyo katkı maddelerine bağlı olarak kırılma tokluğu değeri incelenmiştir. Mekanik testlerin yanı sıra oluşan borür tabakalarının korozif ortamlarda davranışını incelemek için daldırma tekniği kullanılarak korozyon testleri yapılmıştır. Deneylerde %10-15-20'lik H_2SO_4 , %10-15-20'lik HNO_3, %10-15-20'lik $HClO_4$, %10-15-20'lik H_3PO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Numuneler asit çözeltilerin içerisinde oda sıcaklığında 12 saat bekletilmişlerdir. Korozyon deneyleri 900 °C, 200 mA/cm^2 ve 60 dakika koşullarında elektrokimyasal borlama işlemi uygulanmış malzemeler ile yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda numunelerin birçoğunda Fe_2B ve FeB fazlarını içeren tipik dişli yapıda borür tabakası elde edilmiştir. Çelik malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakalarının sıcaklık, süre ve akım yoğunluğuyla difüzyon kontrollü olarak arttığı görülmüştür. En kalın borür tabakası %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3 banyo bileşimi kullanılarak yapılmış elektrolitik borlama işleminde elde edilirken, en düşük tabaka kalınlığı %100 $Na_2B_4O_7$ kullanılarak yapılmış elektrolitik borlama işleminde

gözlemlenmiştir. Oluşan borür tabakalarının sertlik değerleri tabaka boyunca doğrusallık göstermekte ve en yüksek sertlik değerleri ise FeB tabakasında görülmektedir. Yüzeyden matrise doğru inildikçe FeB tabakasından Fe_2B tabakasına geçişte sertlik değerlerinin azalmaktadır. Kırılma tokluğu çalışmalarında kullanılan tüm numuneler için kırılma tokluğu 2,67 ile 6,01 $Mpa.m^{1/2}$ değerleri arasında bulunmuştur. Ayrıca toplam tabaka içerisinde FeB fazının artışına bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

%10-15-20'lik H_2SO_4 , %10-15-20'lik HNO_3, %10-15-20'lik $HClO_4$, %10-15-20'lik H_3PO_4 sıvıları içerisindeki korozyon deneyi sonuçlarına göre borlanmış malzemelerin korozyon dayanımlarının 12 kata kadar arttığı görülmüştür.

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF STEELS BY ELECTROCHEMICAL BORONIZING

SUMMARY

A large variety of coating processes, such as PVD, CVD, plasma spraying, oxidation and thermochemical treatments, are applied on steels to improve mechanical and tribological properties. Among all the surface modifications, it takes first place to enhance wear and corrosion resistance of steels, and is the aim of industrial applications. Available thermochemical surface treatment methods for steel materials include nitriding, carburizing, carbonitriding, etc. Boronizing, a thermochemical process, is one of the important surface hardening techniques which is technically well developed and widely used in industry. Boride layer increases corrosion and wear resistance and hardens the surface of steel. The layer, which is hard even at high temperatures, also provides longer service life to steels with some developed mechanical properties like fracture toughness and fatigue.

In this study, AISI 4140 steel substrate was boronized by molten salt electrolysis under different time, temperature, current density and bath compositions. Boride layers growth is investigated of borides formed on steel in dependence with time temperature, current density and bath compositions. Besides, hardness profiles were measured on metallographic sections after boriding. It is found that hardness of boride layers is 4 – 5 times harder than metallic matrix. Fracture toughness values of boride layers were measured, and the fracture toughness of boride layers were investigated depending on time, temperature, current density and bath compositions by indentation technique which is used for hard and brittle materials. In addition to mechanical studies, corrosion studies of electrotically boronized and unboronized samples by immersed in acidic solutions containing %10-15-20 H_2SO_4 , %10-15-20 HNO_3, %10-15-20 $HClO_4$, %10-15-20 H_3PO_4 by volume. Electrolitically boronized and unboronized samples were immersed in acidic solution and kept 12 hours at room temperature. Samples which was electroliticaly boronized under 900 ^oC, 200 mA/cm^2 and 60 hour conditions were used in corrosion tests.

After boronizing metallographic studies showed that boride layers are formed at the surface of steel substrates which include Fe_2B and FeB phases with a typical saw-tooth morphology relatively. It is investigated that boride layers increase with time, in accordance with diffusion control mechanism. The thickest boride layer was observed by using %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3 bath composition, on the other hand the thinnest layer was observed at a composition of bath %100 $Na_2B_4O_7$ in electrochemical boronizing under 900 ^oC, 200 mA/cm^2 and 60 conditions. Boride layer hardness profile was investigated and it was shown that FeB is the hardest layer. Hardness of the boride layer is decreasing from the surface of layer to the metallic matrix. Fracture toughness of the borided surfaces ranged from 2,67 to 6,01

Mpa.$m^{1/2}$. It was observed that fracture toughness of boride layer decreases with increasing the amount of FeB in total layer.

Corrosion resistance of borided steel substrates are up to 12 times higher than unborided substrates, in acidic solution of %10-15-20 H_2SO_4 , %10-15-20 HNO_3, %10-15-20 $HClO_4$, %10-15-20 H_3PO_4.

1. GİRİŞ

Ülkemizde makine sanayii, çok önemli gelişmeler kaydetmiş ve gelişmiş ülkelerde kullanılan birçok teknoloji rahatlıkla uygulanabilmektedir. Makine üretiminde kullanılan malzemelerin seçimi ve bu malzemelere uygulanan ısıl işlemlerde gelişmelere paralel olarak oldukça ilerlemiştir. Kullanım esnasında malzemelerin performansı, genel olarak kütle ve yüzey özelliklerine bağlı olduğundan yüzey mühendisliği ve yüzey işlem teknolojilerinde son yıllarda çok önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Malzemenin kullanımı sırasında çevreyle olan etkileşimi, öncelikle malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir [1].

Yüzey sertleştirme ve kaplama işlemi, özel bir işlem olup, bir metalin iç kısmının (yapısının) nispeten yumuşak olması istenirken, yüzeyinin belirli bir kalınlıkta sertleştirilmesini gerektirmektedir. Yüzey sertleştirmenin amacı, metal parçaların yüzeylerinin sertliğini, aşınma direncini, korozyon direncini ve bununla birlikte yorulma ömrünü arttırmaktır [2].

Malzemelerin çevre ile etkileşimi doğrudan malzemenin yüzeyi ile gerçekleştiği sebebiyle malzemelerin yüzey özellikleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların başında malzemelerin yüzeyinde oluşturulan kaplamalar gelmektedir. Günümüzde kaplamalar korozyona ve aşınmaya bağlı olarak mekanik, optik, kimyasal, kuyumculuk ve diğer endüstrilerde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu amaçla, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprey ve difüzyon esaslı kaplama teknikleri, aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı dirençli karbür, nitrür ve borür kaplamaların gerçekleştirilmesinde uygulanmaktadır[3].

Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert, sürtünme katsayısının ise çok düşük olmasının yanı sıra, asit ve bazlarının oluşturacakları korozyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaşımsız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük teşkil etmektedir[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].

Bor ve kullanım alanları konusunda katma değeri yüksek, ileri teknolojiye dayalı, bilgi yoğun çalışmalar yapılması ve bunların üretilmesine yönelik teknolojilerin geliştirilmesi dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkemiz için çok önemli bir hedef olarak dikkate alınmalıdır. Bu çalışmada ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak çeliklerin elektrolitik olarak borlanması, çelik malzeme yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının karakterizasyonu ve proses parametrelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. BORLAMA VE BORLAMA PROSESLERİ

2.1 Bor ve Bor Mineralleri

Yerkabuğunda 51. en yaygın element olan borun kimyasal sembolü "**B**" olup , periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir [5-6]. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm^3, ergime noktası 2300 ^{o}C ve kaynama noktası 2550 ^{o}C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir[5,7]. Diğer fiziksel özellikleri; ısıl genleşme katsayısı $5x10^6 – 7x10^6$ (25-1050 ^{o}C arası, 1 ^{o}C için), Knoop sertliği 2100 – 2580 HK, Mohr sertliği (Elmas -15) 11, Vickers sertliği 5000 HV' dir[8].

Doğada en az bulunan ve en duraysız elementlerden birisi olan bor, yerkabuğundaki ortalama miktarının 10 ppm'den az olduğu öngörülmüştür. Buna karşın bor, her türlü jeolojik ortamda oluşan minerallerde bulunur. Bor elementinin çift yönlü özelliği, olağan sayılmayan ender bileşiklerin oluşmasına neden olur. Üç değerli bor (B^{3+}) yüksek iyonik potansiyelinden (i=13.0) dolayı doğada serbest olarak bulunmaz, daima oksijene bağlı haldedir. Ortoborik asit halinde veya alkali metal ve alkali nadir metal boratlar halinde bulunur. Bu kovalent bağlı bor – oksijen bileşiklerinin yapıları hem bağlarla 120^o açı yapan BO_3 'leri, hem de tetrahedral BO_4 'leri içerir. Borun çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [9-11]. Doğada yaklaşık olarak 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir[9]. Ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Yeryüzünde bor yatakları birkaç yerde yoğunlaşmıştır ve bunların yaklaşık % 66'sı Türkiye'dedir [12].

Tablo 2.1: Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri[8,10]

Mineral	**Formülü**	**%B_2O_3**	**%H_2O**	**Bulunduğu yer**
Boraks (Tinkal)	Na2B4O7.10H2O	36,5	47,2	Kırka, Emet,Bigadiç,A.B.D
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	47,8	30,9	
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	50,9	26,4	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43	35,6	Bigadiç, Kırka, Emet, A.B.D, Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	21,9	Emet, Bigadiç, Küçükler,A.B.D, Meksika
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	18,1	Sultançayırı, Bigadiç
Hidroborasit	$CaMgBO_{11}.6H_2O$	50,5	26,2	Emet, Rusya, Kafkasya
Inyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37,6	42,2	Kazakistan, Arjantin
Aşharit	$Mg_2B_2O_5.H_2O$	41,4	10,7	Sovyetler Birliği, Çin
Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9 .H_2O$	21,8	5,6	Kazakistan
Meyerhofferite	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46,7	28,2	Türkiye
Inderite	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	37,3	48,3	Arjantin
Hovlit	$Ca_4B_{10}Si_2O_{21}.5H_2O$	44,4	11,5	Meksika, Türkiye
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	25,6	A.B.D
Sassolin	H_3BO_3	56,3	47,3	İtalya
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}$ Cl	62,2	-	Türkiye

Bor mineralleri, eser miktarlarda dünyanın birçok yerinde gözlenir. Öte yandan, ekonomik boyuttaki bor yataklarına Türkiye, ABD, Sovyetler Birliği, Kanada, Arjantin, Şili, Bolivya, Peru, Tibet, Çin, Hindistan, İran, Suriye, Yeni Zelanda, Yeni Gine, İtalya, Japonya, Almanya ve Britanya adalarında rastlanmıştır. Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km.lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye borat yatakları, dünyanın en büyük ve yüksek tenörlü (sırasıyla % 30, 29 ve 25 B_2O_3) kolemanit, üleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup, dünya ihtiyacının büyük bir kesimini uzun yıllar karşılayacak boyuttadır [9].

Tablo 2.2: Bazı Önemli Ham Bor ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları[13]

Ürün	Kullanım alanları
Kalsiyum bor cevheri (Kolemanit)	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, Metalurjik cüruf yapıcı, Nükleer atık depolama
Sodyum bor cevherleri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı,borosilikat camlar
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, Yangın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sır
Susuz boraks	Gübreler, cam elyaf, cam, metalurjik cüruf yapıcı, Emaye- sır, yangın geciktirici
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfekten ve bazı diş macunları
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübreler
Rafine boraks dekahidrat	Yapıştırıcılar
Rafine boraks pentahidrat	Çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil

Tablo 2.3: Özel Bor Kimyasalları için Kullanım Alanları[13]

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor	Askeri Piroteknik
Kristalin Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri(tuzları)	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil "Finishing" Bileşikleri, Geciktiricileri, Gübreler ve Zırai AraçlarDeterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Sodyum Bor Hidrürler(Sodyum Borohidrat)
Sodyum Bor Hidrürler (Sodyum Borohidrat)	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri

2.2 Metalurji Sanayinde Bor

Kolemanit ve borik asit en çok kullanılan ürünlerdir. Çelik alaşımda kullanılan bor bileşiği ferroboron veya sulandırılmış bor alaşımıdır. Ferroboron borat konsantresinin alüminotermik redüklenmesi ile elde edilir. Yüksek borlu (% 5) çelikler nükleer reaktörlerde nötron emilmesini sağlayan önemli bir alaşımdır. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler mekanik basınca karşı dayanımları nedeniyle soğuk çekme, inşaat, tarım makineleri, vinçler, yaylar, greyder bıçakları, vites dişlileri gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir. Alüminyum izabesinde titanyum ile birlikte borlu bileşikler kullanılır.Diğer bir kullanım alanı da çelik yapımında florit yerine kolemanit veya üleksittin kullanılmasıdır.

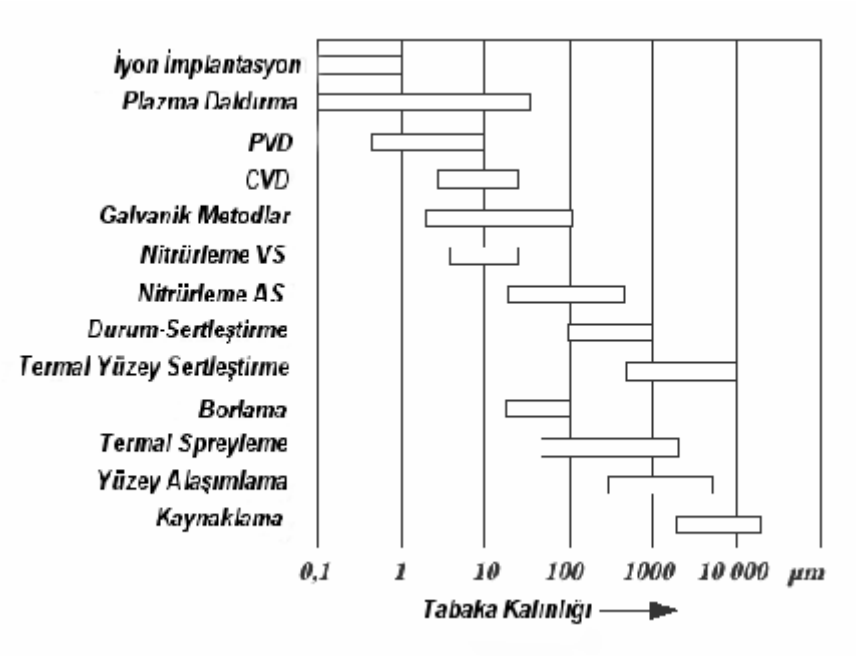
Elektro kaplama sanayinde, kaplama banyosuna borik asit veya serbest florborat ilave edilir.Demir, bor, karbon ve silikon ile yapılan deneysel camsı metal üretimlerinde başarılı olunmuştur. Transformatörlerdeki enerji kaybını 1/3'e indiren bu metaller gelecekte hızlı bir gelişme göstermektedir[14].

2.3 Metallerin Borlanması

Borlama; termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir. Borlama, bor elementinin yüksek sıcaklıkta metal yüzeyine yayılması ile yüzeyde borür tabakası elde etme işlemidir. Bor verici ortamda bulunan bor atomlarının yüksek sıcaklıklarda, genelde demir esaslı malzemelere belirli sürelerde etki ettirilerek, yayındırılmasıyla gerçekleştirilen borlama sonunda; malzeme yüzeyinde çok sert, aşınma ve korozyon dirençli ve düşük sürtünme katsayılı bir tabakanın elde edilmesi mümkün olmaktadır. Uygulandığı malzemeye kazandırdığı aşınma dayanımı ile öne çıkan, böylelikle ekonomik anlamda da çok önemli bir tasarruf sağlatabilen borlama işlemi, diğer termo-kimyasal yüzey yayınım işlemlerine göre pek çok açıdan üstünlük de sağlamaktadır [15,16]

Borlama işlemi, yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1000ºC sıcaklık aralığında, 1-10 saat sürelerde katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir. 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 [17].

Çeşitli tekniklerle yapılan bu yüzey işlemleri Şekil 2.1 ’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. [18]



Şekil 2.1: Bazı termokimyasal ve ileri teknoloji yüzey sertleştirme işlemlerinin karşılaştırılması[18].

Borlama işlemi çelik gibi Fe-C alaşımlarının dışında sermet, demir dışı ve seramik malzemelere de uygulanmaktadır. Ancak kullanma alanı olarak çelik malzemeler ilk sırayı alır. Tane sınırları, dislokasyonlar, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile yüzey pürüzlülükleri ve çizikler gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerler borür tabakası oluşumunun başlangıç noktalarıdır. Borlama yüzey işlemi ile malzeme yüzeyinde borür tipi seramik fazlar oluşturulur [18,19].

Borlama sonucu oluşan borür fazlarının en önemli özelliği, yüksek sertliğe (1400 - 1500 HV) ve yüksek ergime sıcaklığına (1400-1550ºC) sahip olmasıdır. Bu sertlik değeri çelik malzemelerde 650ºC'ye kadar kalıcıdır. Diğer yüzey sertleştirme teknikleriyle karşılaştırıldığında, borlama yoluyla yüzeyde en sert yapı elde edilir. Ayrıca borlanmış malzemeler yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci ve ideal oksidasyon direnci gösterirler [4,18].

2.4 Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Genel Özellikleri

Endüstriyel olarak borlama işlemi, çok geniş bir yelpazedeki demir esaslı alaşımların hemen hepsine ve bazı demirdışı alaşımlara uygulanmaktadır. Yapı çelikleri, sade karbonlu çelikler, paslanmaz çelikler, sementasyon çelikleri, temperlenmiş çelikler,

takım çelikleri, korozyona dayanıklı çelikler, Armco demiri, gri dökme demir, küresel grafitli dökme demir, sinterlenmiş demir ve çelikler borlama işlemi için uygun malzemelerdir. 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 [20-23].

Kırılgan borür tabakaları oluşturmaları sebebiyle alüminyum alaşımlı çeliklerde ve ağırlıkça %0,5'ten daha fazla Si içeren çeliklerde borlama işlemi uygun sonuçlar vermemektedir. Bu malzemelerdeki Al ve Si borür tabakasında çözünemez ve bor atomlarının difüzyonu sırasında yüzeyden içerilere doğru itilirler. Difüzyon bölgesinde Fe_2B fazının önünde birikerek, ferritik yapıya sahip bir bölge oluştururlar. Bu ferritik bölge çok yumuşaktır ve sertleştirilemez. Oldukça sert borür tabakasının altında yer alacak taban malzemesinden daha yumuşak bir bölge, kaplanan malzeme yüksek gerilmelere maruz kaldığında sert borür tabakası kuvvetin etkisiyle yumuşak ferrit bölgesine itilecek ve borür tabakasın parçalanmasına sebep olacaktır [21,23-25].

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 [25].

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 [20].

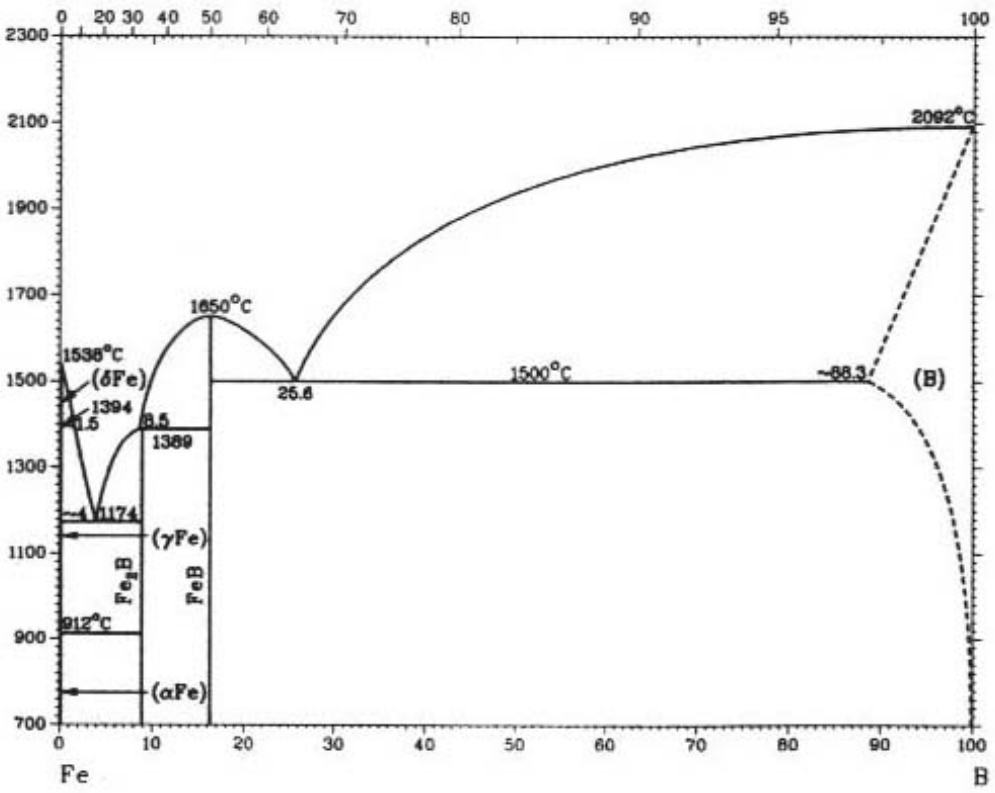
Bağlardaki kovalentlik derecesi arttığı zaman, borürlerin ergime sıcaklığı, elastik modülü ve sertliği artmaktadır. Çoğu metal borürler yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptir. Monoborürler ve diborürlerde stokiyometrik olmama, bor zincirleriyle veya latis boşluklarıyla artmakta, ancak metal boşluklarından etkilenmemektedir. Benzer kristal yapıları ve latis paramatrelerinde olan borürler katı çözelti oluşturmaktadır [20].

2.5 Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması

Borlama işlemi ile bor atomları demir içerisinde arayerlerde çözünür. Ancak bor atomları bu arada demirle FeB ve Fe_2B tipi arayer intermetalik bileşikleri oluşturur. Alaşımlarda, alaşım elementlerinin yer alan veya arayer katı eriyiği olarak davranacakları Hume-Rothery kuralları çerçevesinde belirlenebilmektedir. Bu kurallar içerisinde en önemli olanı atomik boyut faktörüdür. Fe-B sisteminde borun atom çapı, demire kıyasla %27 küçük olması sebebiyle bor demirle katı eriyik yapabilmektedir (Şekil 2.2) [5,19].

Borlama işleminde bor atomları, altlık malzemenin atomları ile borürleri oluşturmak için, küçük atom çapı ve yüksek mobiliteleri sayesinde demir alaşımlarına kolaylıka difüze olarak termal enerji ile iş parçasının yüzeyinde metal latisinin içerisine yerleşerek intermetalik, oksit olmayan Fe_2B ve FeB fazlarını meydana getirir [26-27].

Demir bor ikili denge diyagramı incelendiğinde ağılıkça 8,83 bor bileşiminde Fe_2B ve ağılıkça %16,23 bor bileşiminde FeB bileşikleri oluştuğu görülmektedir. Ayrıca ağırlık.a %3,8 bor bileşiminde 1149 ^{o}C 'de demir ve bor ötektik oluşturmaktadır. Karbon gibi alaşım elementleri bu ötetik noktasını daha düşük sıcaklıklara çekmektedir [28].



Şekil 2.2: Demir- Bor denge diyagramı [19]

Borlama işleminin süresine ve sıcaklığa bağlı olarak tek yada çift fazlı katmanlar oluşur. Tek tip fazdan oluşan Fe_2B endüstriyel uygulamalar için çok daha avantajlıdır. Çünkü FeB fazı çok daha gevrek bir fazdır ve daha yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir [19]. Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri Tablo 2.4.'de verilmektedir [2,5,7].

Tablo 2.4: Fe_2B ve FeB fazlarının tipik özellikleri [21,25,28]

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)	30529	16.23
Yoğunluk (gr/cm3)	15888	27546
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
Renk	Gri	Gri

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. İki faz arasındaki karakreristik gerilme farkından dolayı borür tabakasının dış kısmındaki FeB fazı çatlak oluşumuna ve pullanmaya elverişlidir [21,29].

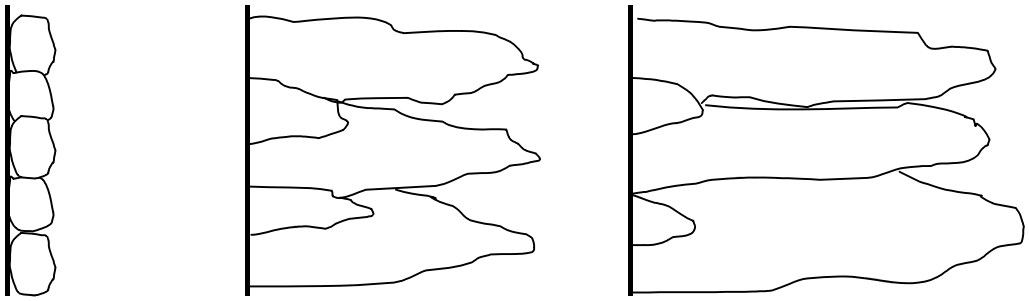
2.6 Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması

Borlamanın birinci aşamasında borlayıcı ortam ve nesnenin yüzeyindeki reaksiyon partnerleri arasında reaksiyon oluşur. Taneler yüzeyde çekirdek oluşturmaktadır. Borlama süresi ile çekirdek oluşumu artar ve ince bir bor tabakası elde edilir. Bor, Fe_2B ve FeB yapısında çeliğin yüzeyine yayılır. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi borlama işlemi sırasında, ilk borür çekirdeği numunenin yüzeyinde oluşmaktadır.

Difüzyon kanalı büyüme mekanizmasına göre; ortagonal prizma, bor atomlarının yayınmasını kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir ve bor atomları kafes yapının [001] doğrultusunda daha hızlı yayıldığı için FeB ve Fe_2B [001] boyunca yönlenirek bor atomları için bir yayınma kanalı oluşturur. Bu yüzden borür taneleri 001 yönünde yüzeye dik daha hızlı büyür. Borür tanelerinin diğer yönlerde büyümesi daha yavaştır. Bu nedenle kolonsal yapı oluşur. Borür tabakası [001] düzleminde

incelendiğinde bor atomların zincirler şeklinde bağlı olduğu görülebilir. z ekseninde yönlenmiş bu atomlar metalik atomlar tarafından kesilmezler. Bor difüzyonu bu zincirler üzerinde atomların komşu kafes pozisyonlarına sıçramasıyla daha hızlı gerçekleşir. Bu difüzyon mekanizması sonucu metal olmayan difüzyon yönünde paralel bor atom zincirlerinde dizilmiş borür kristalleri diğerlerinden daha hızlı büyürler [5,30,31].

Oluşan ilk borür çekirdeği numune içinde büyür. Bor atomları kafes yapının 001 doğrultusunda daha hızlı yayıldığı için FeB ve Fe_2B 001 boyunca yönlenir. Bu yüzden borür taneleri 001 yönünde yüzeye dik daha hızlı büyür. Borür tanelerinin diğer yönlerde büyümesi daha yavaştır. Bu nedenle kolonsal yapı oluşur. Önce Fe_2B fazı oluşur, ortamda yeterince bor konsantrasyonu varsa FeB fazı da oluşur. İlk önce oluşan Fe_2B fazı uzun bir sürede büyümektedir. Borür tabakaları çeliğin yüzeyinden içeriye doğru FeB_x FeB Fe_2B yapısında oluşur. Borlamanın son aşamasında sadece FeB fazı oluşur. FeB fazı Fe_2B fazından daha kısa sürede büyür. Bu yüzden FeB fazının dokusu Fe_2B fazı kadar güçlü değildir [15].

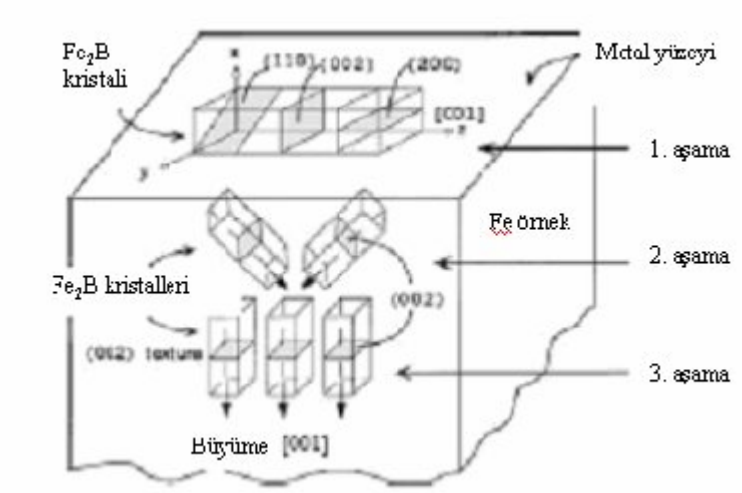


Şekil 2.3: Borlama sırasında borür tabakasının oluşum aşaması [15]

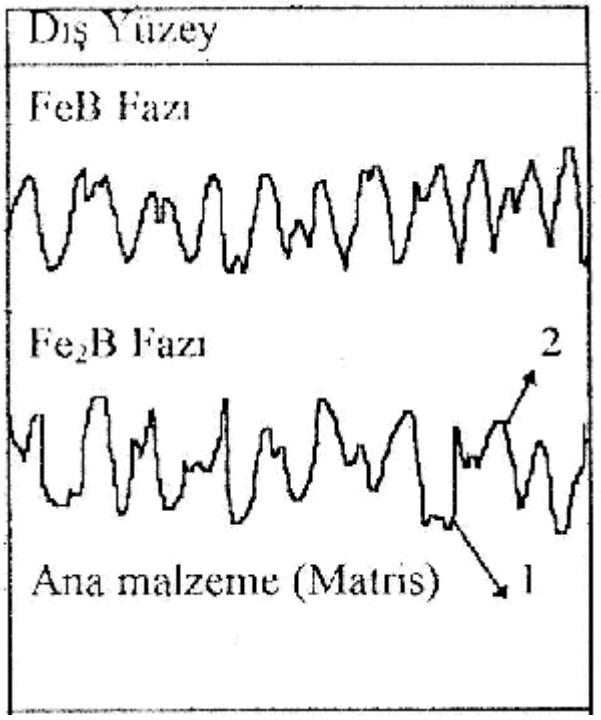
Uçtan büyüme mekanizmasına göre; ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak başlangıçta oluşan Fe_2B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyür ve bor gradyanı boyunca yönlenir [30]. Bu durumda Fe_2B çekirdeğinin ucu civarında oluşan bölgesel yüksek gerilim alanları ve kafes distorsiyonları tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlar. Uçtan büyüme mekanizmasında, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan tabaka ile malzeme ara yüzeyindeki kolonsallık 1 noktasında 2 noktasına göre daha yüksektir.

Martini ve arkadaşları bor tabakasının büyüme dinamiğinin birbirini izleyen üç aşamada gerçekleştiğini belirtmektedir: birinci aşamada Fe_2B kristalleri oluşur ve

metal yüzeyinde, yüzeyi tamamen kaplayana kadar büyürken; ikinci aşamada Fe_2B kristallerinin önemli bir çoğunluğu oluşarak metal parçanın iç kısmına doğru büyür. Üçüncü aşamada ise bütün Fe_2B kristalleri oluşarak taban malzemesi içinde tercih edilen bir kristallografik oryantasyon sergileyerek büyür (Şekil 2.5) [32].



Şekil 2.4: Fe_2B kristallerinin termokimyasal büyüme aşamalarının şematik olarak gösterimi; 1. aşama metal yüzeyinde büyüme, 2. aşama, metal numunenin dış kısımlarının içerisine doğru büyüme, 3.aşama, istenen güçlü oryantasyonla (002) derinlikte büyüme [32].

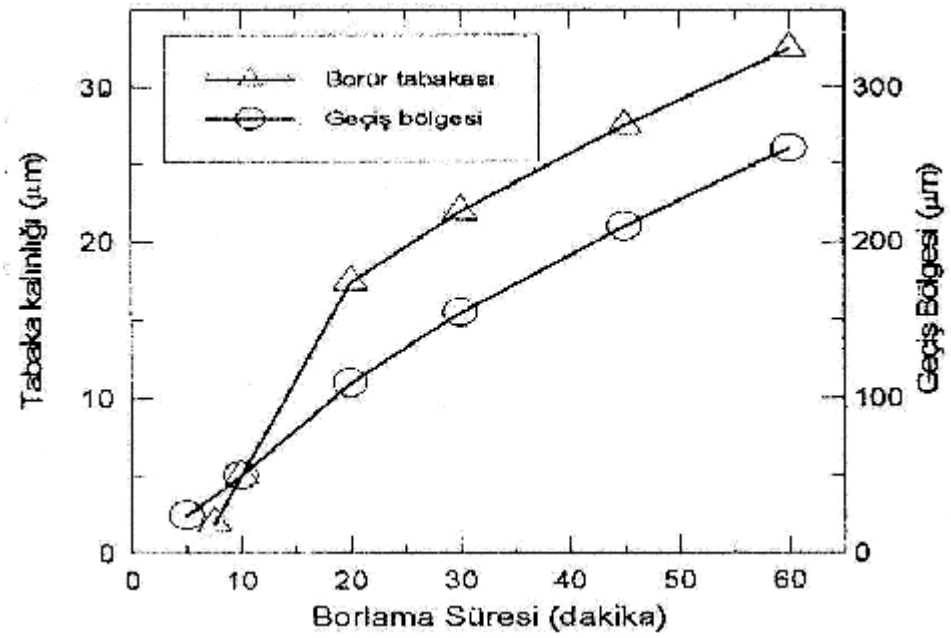


Şekil 2.5: FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi [25]

Diş şeklinde yapı borür tabakasının karakteristik bir özelliğidir. Taban malzemesi ve borür tabakası arasındaki diş yapının derecesi işlem sıcaklığı ve süresi kadar alaşım elementlerine bağlıdır.Çeliklerde ve döküm demirde güçlü bir dişlenme görülür. Çelik ve döküm demirlerinde alaşım elementlerinin orana bağlı olarak, bu oran arttığında daha düşük derecede bir diş yapı görülür. Borür tabaksı diş şeklindeki yapısı nedeniyle daha iyi tutunur. Borlanmış tabakanın kırılganlığı kalınlık arttıkça artar [33].

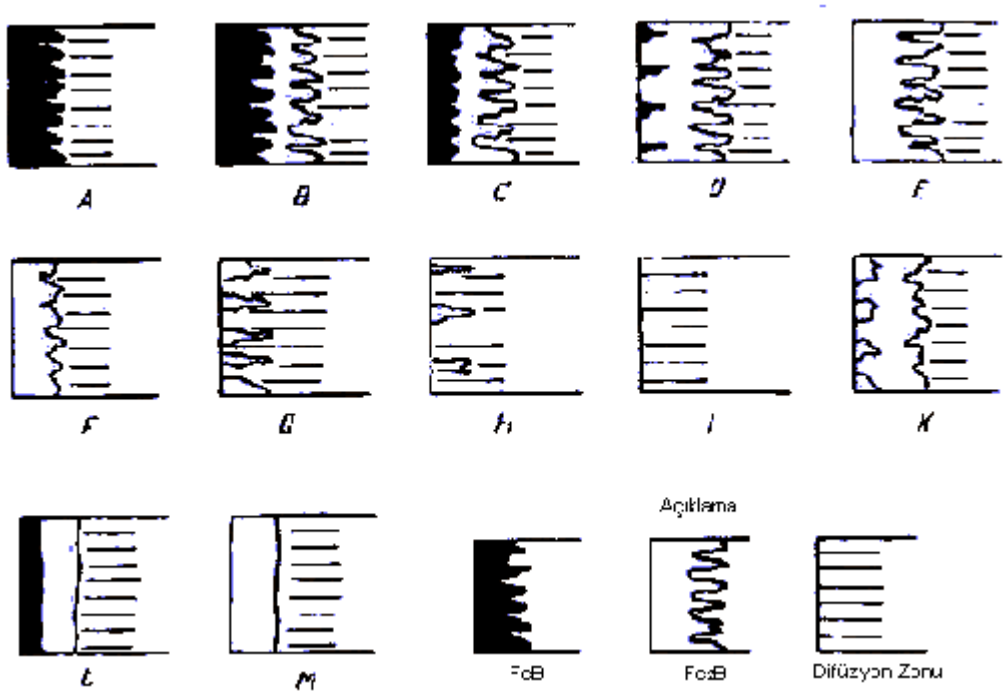
Borlama işlemi esnasında çelik bileşiminde bulunan elementlerin yeniden dağılırlar. FeB ve Fe_2B tabakalarının, karbon ve silisyumu çözündürme yeteneği olmamasından dolayı, bor yayınımı esnasında C ve Si'un borür tabakasından içeriye doğru itillirler ve bunun sonucu olarak borür tabakası ile borlanan metal matris arasında "geçiş bölgesi" olarak isimlendirilen bir yapının meydana gelir [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 Bozkurt, geçiş bölgesinin, borür tabakasından 10–15 kat kadar fazla bir kalınlığa sahip olduğunu tespit etmiştir (Şekil 2.6). Genel olarak, geçiş bölgesindeki tane boyutu, ana malzeme boyutuna göre daha büyük olduğu halde, sinterlenmiş Fe-C alaşımlarında bu bölgede tane büyümesine rastlanmadığı ileri sürülmektedir [4].



Şekil 2.6: Borür tabakası ve geçiş zonu kalınlığının borlama süresi ile değişimi [4]

Çeşitli borlama yöntemleri ile 14 farklı yapıda borür tabakası elde edilebilmektedir. Kunst ve Schaaber tarafından geliştirilerek düzenlenen sistematik sınıflandırma Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Bu sınıflandırma sistemi borür tabakasının görünümü ve bir borlama prosesinin elverişliliğinin değerlendirilmesini mümkün kılar [28].



Şekil 2.7: Borür Tabaka Şekilleri [28]

Borür tabakaları ayrı ayrı aşağıdaki gibi karakterize edilir;

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,

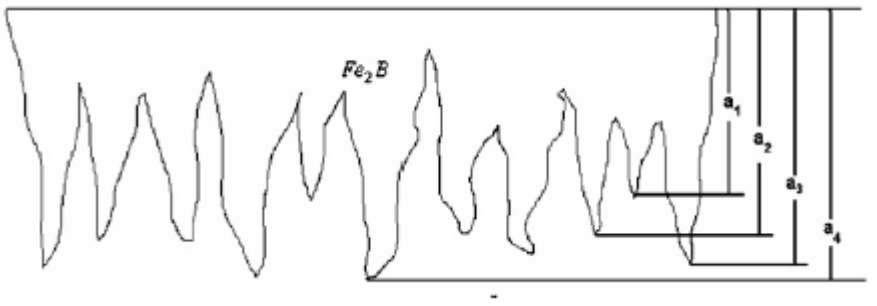
K: Dejenere olmuş tabaka,

L: Çift fazlı FeB ve Fe_2B tabakası,

M: Tek fazlı FeB ve Fe_2B tabakası

Endüstride Şekil 2.6'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 [28].

Borür tabakalarının özellikleri, borlanan malzemenin kimyasal bileşimine, borlama ortamının bileşimine, borlama metoduna, işlem sıcaklığı ve süresi gibi işlem şartlarına bağlı olup, ya düz bir formda ya da dişli/kolonsal formda olabilir [21].Dolayısıyla tabaka kalınlığının tanımlanmasında güçlükler çıkmakta ve farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Literatürde [34] tabaka kalınlığı, genellikle tabakanın diş yapısı, düz bir düzlemle karşılaştırılarak ve bor dişlerinin bu düzleme göre ortalama değeri alınarak (Şekil 2.8) Eşitlik 2.1' den hesaplanmaktadır. belirtilmektedir.



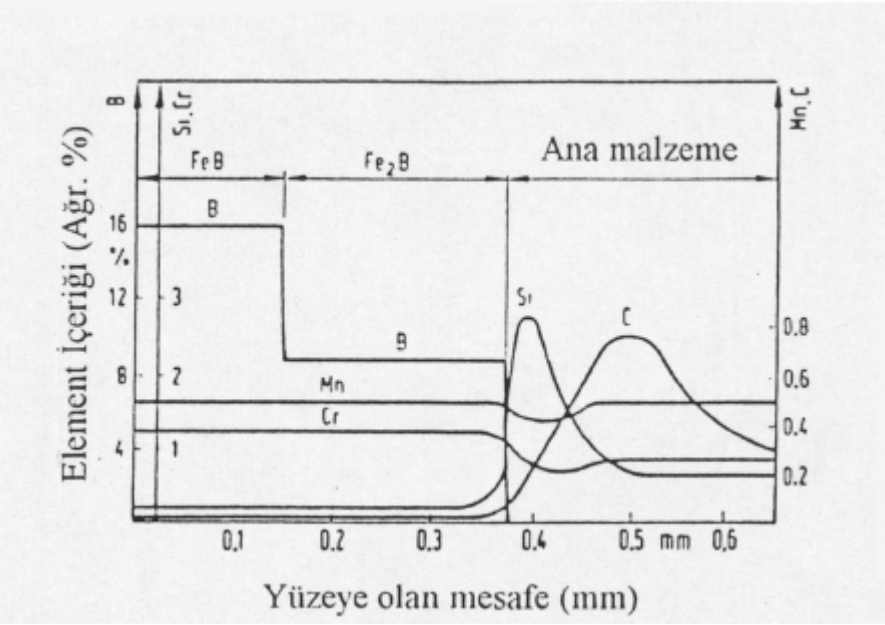
Şekil 2.8: Borür tabakası kalınlığının hesaplanması [34]

$$\text{Tabaka kalınlığı} = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n} \qquad \textbf{(2.1)}$$

2.7 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği

Borlama işlemi sırasında borür fazlarının oluşumu borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamakladır. Özellikle düşük aktif bor konsantrasyonunun bulunduğu metal yüzeyindeki daha reaktif noktalarda da Fe_2B çekirdeği oluşur ve büyür. Bu oluşumu borca daha zengin bileşiklerin çekirdekleşmesi takip eder [17,34].

Yüksek saflıktaki demirde olduğu gibi, demir-bor reaktifliğinin çok düşük olduğu şartlarda, bu noktalardan sadece bir kaçı reaksiyona girer ve rast gele dağılmış reaksiyon ürünü adacıklar meydana gelir. Ortamın bor potansiyelinin daha yüksek olduğu durumlarda, metal yüzeyindeki daha az reaktif olan noktalarda devreye girerek sürekli bir tabaka oluşur. Bu durum, daha düşük bor potansiyelli ortam ile daha reaktif metal şartlarında da sağlanabilmektedir . Borlama esnasında bor kristallerinin tercih yönü yayınma mekanizmasına bağlıdır. Bor'un yayınma mesafesi, borür tabakasından uzundur. Fakat borür tabakasında bor yoğunluğu çok daha yüksektir. Borür tabakasında ve alt bölgelerde bor ve diğer elementlerin dağılımı Şekil 2.9'da verilmiştir [35].



Şekil 2.9: Matriste ve Borür Tabakasındaki Bor ve Diğer Elementlerin, Yüzde Ağırlık Olarak Değişimleri [35]

Borlama prosesi kendi içinde 3 kısma ayrılır; birinci kısımda, adsorbe olan bor konsatrasyonu (etkin bor konsantasyonu), $C^{B}_{ads,}$ malzeme yüzeyinde FeB oluşumu için yeterince yüksektir, hem FeB hem de Fe_2B fazları oluşur ve büyümeye başlar; ikinci kısımda adsorbe olan bor konsantrasyonu, $C^{B}_{ads,}$ malzeme yüzeyinde $C^{Fe2B}_{up} < C^{B}_{ads} < C^{B}_{ads} < C^{FeB}_{low}$ şeklindedir (C^{Fe2B}_{up} Fe_2B içerisindeki bor konsatrasyonunun en yüksek limiti, C^{FeB}_{low} FeB fazındaki bor konsantrasyonunun en düşük limiti) bu durumda FeB fazı artmak yerine azalırken toplam tabaka klınlığı artmaktadır. Toplam tabaka kalınlığı $C^{B}_{ads} < C^{Fe2B}_{low}$ olana kadar artar. Üçüncü kısımda ise FeB

fazı tüketilir ve $C^{B}_{ads} < C^{Fe2B}_{low}$ durumu oluşur ve toplam tabaka büyümesi durur [36].

Brakman ve arkadaşları[37], borlama işlemi sırasında bor konsantrasyonlarının yüzey ile arayüzey boyunca değişiklik göstermediklerini kabul ederek aşağıdaki bağıntıları geliştirmişlerdir.

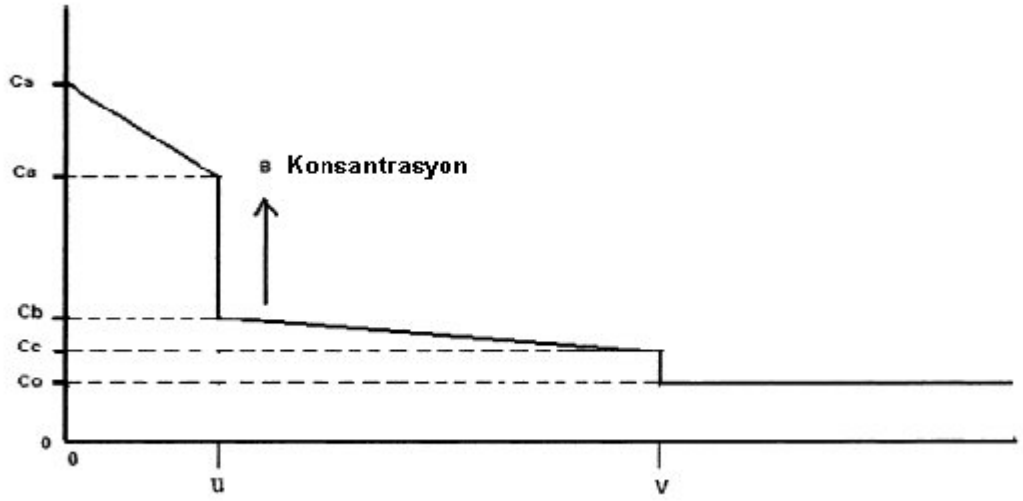
$C_0 = 0$ $C_b - C_c = 0$ kabul edilirse

$$C_{FeB} = D_{FeB} (C_s - C_a) \quad \textbf{(2.2)}$$

$$C_{Fe2B} = D_{Fe2B} (C_b - C_c) \quad \textbf{(2.3)}$$

Konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi Şekil 2.10'da 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 2.10: Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi[37]

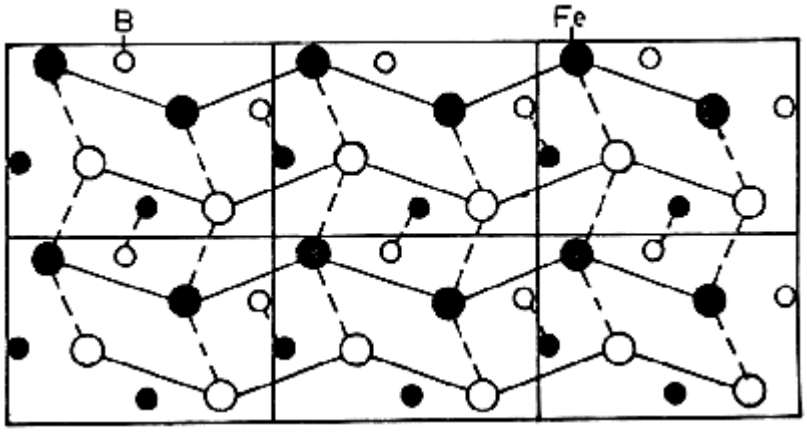
$$C_{FeB} = K_{FeB} \exp(-Q_{FeB}/RT) \quad \textbf{(2.4)}$$

$$C_{Fe2B} = K_{Fe2B} \exp(-Q_{Fe2B}/RT) \quad \textbf{(2.5)}$$

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 [37].

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 2.11). 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 2.11) [17].



Şekil 2.11: <001> Düzleminde FeB projeksiyonu[17]

FeB içerisinde borun zigzag şeklindeki difüzyonu için her bir atomun sıçrama yolu şöyle verilmektedir[20]

$$h = (1 - 4u)/a^2 \quad \textbf{(2.6)}$$

$$k = 1/b^2 \quad \textbf{(2.7)}$$

$$l = (-16uv+4u+4v-2)/c^2 \quad \textbf{(2.8)}$$

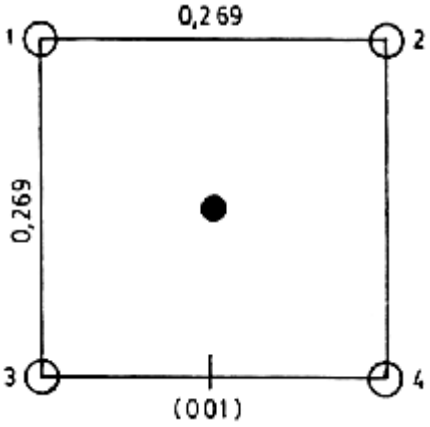
burada u = 0.125, v = 0.18 değerine sahiptir. Borun atomik sıçraması, 2°'lik bir sapma ile düzleme dik olarak meydana gelmektedir. Burada <hkl> düzlemi,

$$h = 2/(4v - 1) \quad \textbf{(2.9)}$$

$$k = h/(1 - 4u) \quad \textbf{(2.10)}$$

$$k+1 = 2 \quad \textbf{(2.11)}$$

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 2.12) [17].



Şekil 2.12: Fe_2B için <001> Düzlemine dik olarak borun atomik sıçraması sırasında, birbirlerine en yakın anda bir B ve Fe atomlarının konfigürasyonları[17]

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 2.5). 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[17].

Tablo 2.5: FeB ve Fe_2B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri [17]

	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

2.8 Borlamanın Avantajları ve Dezavantajları

2.8.1 Borlamanın Avantajları

Borlanmış malzemelerde mekanik özellikleri belirleyen en önemli fiziksel özellikler sertlik, aşınma direnci, kırılma tokluğu, darbe direnci olarak sayılabilir. Bor tabakasının sahip olduğu yüksek yüzey sertliği ve düşük sürtünme katsayısı; yapışma, aşınma koşullarında oksidasyon, aşınma ve yüzey yorulması gibi aşınma mekanizmalarına karşı dayanıklı olmasını sağlar. Borlama ile asitlere, özellikle de hidroklorik asite karşı direnç artar [5,18,33].

Borlamanın malzeme yüzeyine vermiş olduğu avantajlar geliştirilirse;

- Borlama işlemi sonunda yüksekte tabaka sertlik elde edilir. (Tablo 2.6)
- Borür tabakasının sertliği yüksek sıcaklıklarda (650ºC) bile sabit kalmaktadır.
- Diğer yüzey sertleştirme işlemlerine göre pek çok çelik borlama için uygundur ve özellikle sertleşebilir bir çok çelik grubuyla kıyaslanabilir yüzey özellikleri elde edilebilir.
- Borlama işlemi demir esaslı malzemelerin seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve erozyon direncini arttırmaktadır. Borlama işlemi ile düşük

alaşımlı çeliklerin H_2SO_4, H_3PO_4 ve HCl gibi asitlere karşı direncini arttırmak mümkündür.

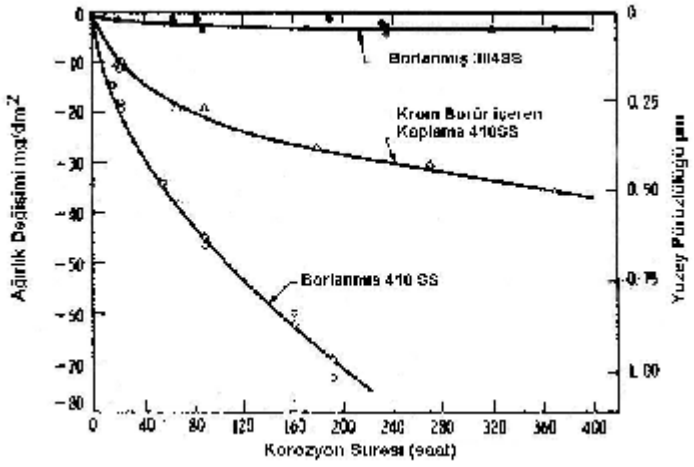
- Borlanmış çeliklerin yüksek sıcaklıklardaki (850ºC) oksidasyon direnci ve sıcak metal korozyonuna direnci yüksektir.

- Borlanmış parçaların yorulma ömürleri özellikle korozif ortamlarda %25 oranında arttırılabilir. Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içersindeki korozyon davranışları Şekil 2.13'de verilmiştir.

- Bor bileşikleri sürtünme katsayısını düşürerek yağlayıcı kullanımını azaltmakta ve soğuk kaynaklanma eğilimini düşürmektedir. Bu özellik yüzeyin adhesiv aşınma eğilimini azaltmaktadır. Bu sayede yüzeyi borlanmış malzemeler soğuk metal işleme şartlarında çalışabilmektedirler [5,17-19,28,33,38].

Tablo 2.6: Farklı çelik malzemelerin borlama işlemi sonrasındaki sertlikleri[25]

Malzeme	**Mikro Sertlik (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 kalıp çeliği	630-700
Yüksek hız takım çeliği BM42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Set 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



Şekil 2.13: Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içerisindeki korozyon davranışları[4]

2.8.2 Borlamanın Dezavantajları

- Gaz sementasyonu ve plazma nitrasyonu işlemlerinin, borlama işlemine göre işletme giderleri daha azdır ve uygulamaları daha kolaydır. Bu sebeple yüksek sertlik, dış ortamlara karşı yüksek aşınma direnci ve yüksek korozyon direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilmektedir.

- 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.

- Yüzeyin geleneksel yollarla işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır.

- 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

- Takımlar borlandıktan sonra çoğu zaman bir sertleştirmeye ve temperlemeye tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde, bor tabakasının özelliklerinin korunması için inert atmosfer veya vakum gerekmektedir.

- Yüksek hız çeliklerinin sertleştirilme sıcaklıkları genellikle 1150 ºC'den fazla olduğu için, borlamaya uygun değildir [21,23,25].

2.9 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:

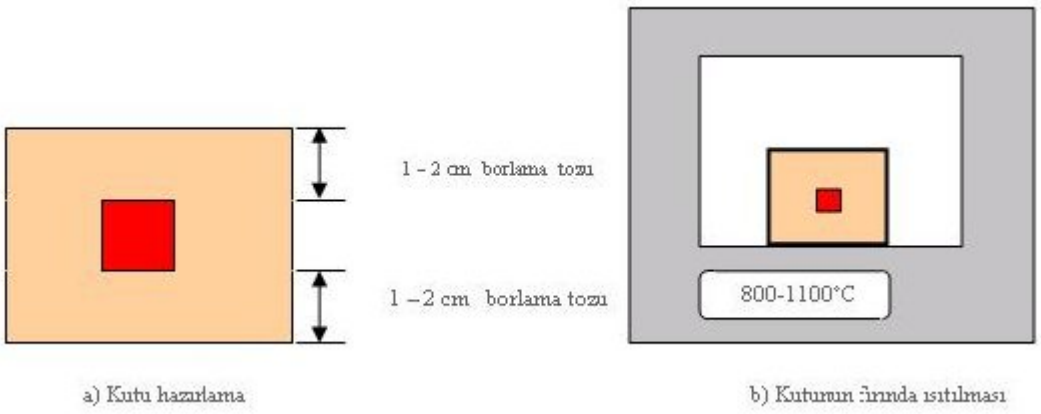
a) Termo-kimyasal yöntemler (kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama)

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 [19].

2.9.1 Kutu Borlama

Borlama işlemde kullanılacak düzeneğin basit bir işçilikle yapılabiliyor olması ve operasyonun basitliği, emniyetli olması, toz karışım kompozisyonunun değişiminin işlem süresince çok az olması ve bu yöntemde fazla ekipmana ihtiyaç duyulmaması nedeniyle ekonomik olarak kullanılan bir metottur. Proses süreci; genel olarak kutulama, ısıtma ve temizleme adımlarından oluşur[5].Kaplanacak malzeme 3-5 mm kalınlıkta toz karışımı ile çevrelenerek borlama yapılmaktadır. Kaba yüzeylerde bu kalınlık 10-20 mm olabilmektedir. Kutu borlama çok farklı borlama bileşenleri ile kullanılabilmektedir. Bu bileşenler, katı bor sağlayıcılar, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörlerdir [21].



Şekil 2.14: Katı (paket) borlama işleminin şematik görünüşü [15]

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 2.7'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) [17].

Tablo 2.7: Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri[17]

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

Katı borlama prosesinde yer alan reaksiyonlar şunlardır;

$$B_4C + 3SiC + 3\ O_2 \rightarrow 4B + 2Si + SiO_2 + 4CO \quad \textbf{(2.12)}$$

$$B + Fe \rightarrow FeB \text{ [15]} \quad \textbf{(2.13)}$$

Ticari borlama toz karışımlarının bileşimleri aşağıda verilmektedir [15,39].

- %5 B_4C, %90 SiC, %5 KBF_4

- %50 B_4C, %45 SiC, %5 KBF_4
- %85 B_4C, %15 Na_2CO_3
- %95 B_4C, %5 $Na_2B_4O_7$
- %84 B_4C, %16 $Na_2B_4O_7$
- Amorf bor (%95-97), %(3-5) KBF_4
- %95 Amorf Bor, %5 KBF_4
- % 79 B_4C, %16 $Na_2B_4O_7$, %5 KBF_4
- %60 B_4C, %5 B_2O_3, %5 NaF, %30 demir oksit
- %(40-80) B_4C, %(20-60) Fe_2O_3
- %50 Amorf Bor, %1 $NH_4F.HF$, %49 Al_2O_3
- %100 B_4C
- %20 B_4C, %5 KBF_4, %75 Grafit

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[9].

2.9.2 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 [17].

2.9.3 Sıvı Borlama

Bor verici ortam sıvıdır. Borlanacak malzeme, 800 - 1000 C sıcaklıktaki bu ortamda 2 - 6 saat bekletilerek bor yayınımı gerçekleştirilir. Sıvı ortamda borlama iki ana grupta toplanır;[17,40]

a) Elektrolitik sıvı borlama

b) Elektrolizle sıvı borlama

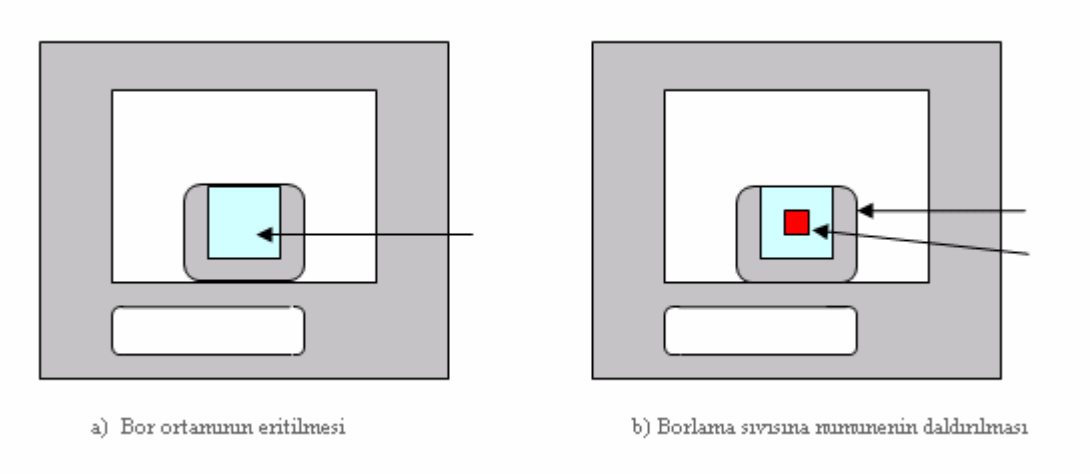
Bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- Tuz kalıntılarının malzeme yüzeyinde kalması ve ortamda reaksiyona girmeyen borun varlığı zaman ve para kaybına yol açar.
- Borlamanın verimliliği için banyo viskozitesinin artmasına izin verilmez, bu da banyonun sürekli değiştirilmesiyle yapılır. Bu da ek maliyet getirir.
- Bazı durumlarda, korozif dumandan korunma gerekebilir [17].

2.9.3.1 Elektrolitik 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.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 ve sodyum sülfat ($NaSO_4$) esaslı tuz

banyolarında da gerçekleştirilmektedir [17].Elektrolitlik borlama işleminin şematik gösterimi Şekil 2.15 te verilmiştir.



Şekil 2.15: Elektrolitik borlama işleminin şematik görünüşü [15]

2.9.3.2 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 [28,33,38,41]. Elektrolizle borlama işleminde, optimum çalışma parametreleri (sıcaklık, akım yoğunluğu, zaman); bor tabakası oluşum hızının saptanması için gerekli yayınma prosesinin bilinmesi ve borun elektrolitik olarak taban malzemeye difüze olabilmesi için proses mekanizması da dahil olmak üzere elektrolitin fiziko-kimyasal özellikleri ve yapısına (iyonik komposizyon) göre ayarlanmalıdır [42]. Özellikle bor tabakasının oluşum hızı ve yapısı,elektrolit komposizyonuna ve katodik akım yoğunluğuna bağlıdır. Bor tabakasının kalınlığını saptamadaki en önemli faktörler, taban metalin kristal latisi içinde bor difüzyonuyla kontrol edilen bor tabaksının büyümseini gösteren sıcaklık ve elektrolizin süresidir. 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 [17,43].

Elektrolizle sıvı borlama işlemi sırasında, ergimiş halde tetraborat, borik asit ve elementel oksijene dönüşmektedir(Eşitlik 2.8).

$$B_4O_7 + 2e^- \rightarrow 2B_2O_3 + O \quad \textbf{(2.14)}$$

Sodyum iyonları sayesinde katodun yanında normalize işlemi sonrası borik asit bor iyonlarını oluşturmaktadır(Eşitlik 2.9).

$$6Na + B_2O_3 \rightarrow 3Na_2O + 2B \quad \textbf{(2.15)}$$

Böylece katoda yakın bölgede bol miktarda bor birikimi sağlanmaktadır. Benzer şekilde iyi sonuçlar veren elektrolit bileşimleri aşağıda verilmektedir[21].

- 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[17].

Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri Tablo 2.8 de verilmektedir[21].

Tablo 2.8: Sıvı borlamada kullanılan çeşitli bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri[22]

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	-

Metalik malzemelerin elektrolitik borlanması yüksek sıcaklıklarda korozyon direncini artırmasıyla birlikte, önemli derecede sert yüzey tabakalarını oluşturmada çok etkilidir [26].Basit şekilli taban malzemelerde (çubuklarda, tabakalarda ve levhalarda) elektrolitik prosesin başlıca avantajı bor tabakasının büyüme hızı tuz banyosuna göre çok yüksek hızlarda gerçekleşebilir. Bu konuda yapılan çalışmalarda akım yoğunlukları genellikle çok düşüktür. (<20 A/dm^2) Ayrıca taban metal üzerine bor tabakasının difüzyonu kısa zamanda olmaktadır [43-44].

2.9.4 Gaz Borlama

Borlama ortamının gaz fazında olduğu borlama işlemidir. Borlama işlemi Ar ve H_2 gazlarının ve bir evapotartörde gaz haline getirilmiş bir bor kaynağının (BCl_3 gibi) belirli karışımının, dış ortama kapalı paslanmaz çelik bir odadaki numune üzerine püskürtülmesiyle yapılır [15]. Gaz borlamanın şematik gösterimi Şekil 2.16' da verilmiştir. Gaz borlama işleminde kullanılan bor taşıyabilen gazlar, bor halojenler veya bor hidrürerdir. Gaz borlamada çoğunlukla kullanılan ortamlar aşağıda verilmektedir [17].

- 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

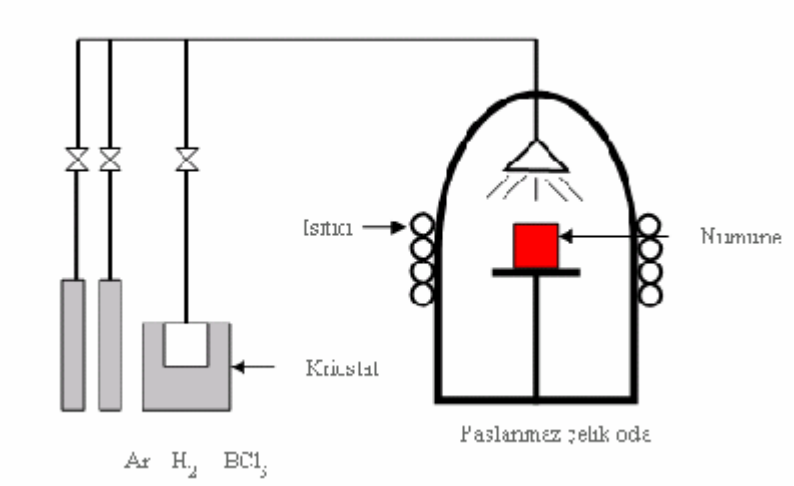
Gaz borlama reaksiyonları şunlardır. Gaz borlamada bor triklorür ısı ile aktive edilir.

$BCl_3 + 3/2\ H_2 + Fe \rightarrow FeB + 3\ HCl$ **(2.16)**

Burada hidrojen BCl_3'ü redükler. Böylece bor, demire yayılır. Reaksiyon bileşenleri iki aşamada oluşur.

$BCl_3 + 3/2\ H_2 \rightarrow B + 3\ HCl$ **(2.17)**

$B + Fe \rightarrow FeB$ [15]. **(2.18)**



Şekil 2.16: Gaz borlama ünitesi [15]

(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. 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 [17].

Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri Tablo 2.9' da verilmektedir [43].

Tablo 2.9: Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri[43].

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

Gaz ortamında borlamanın avantaj ve dezavantajları incelenirse;

Avantajları:

- Gaz sirkülasyonunun bir sonucu olarak borun daha çok yayılması,

- Katı borlama işlemine göre gelişmiş sıcaklık kararlılığı ve elde etme kolaylığı.
- Dezavantajları:
- Trimetil bor (Ch) B ise ;borlama ile birlikte C yayınımına da neden olarak tabaka kalitesini bozar.
- Tesisatı pahalıdır.
- Ortam zehirlidir.
- Patlama tehlikesi büyüktür [40].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

3.1 Giriş ve Amaç

Bu çalışmada elektrokimyasal borlamanın koşulları ve bu koşullarda oluşan borur tabakalarının özellikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda borlanan malzeme olarak AISI 4140 tipi çelik (40CrMo4 çeliği) kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak oluşturulan borür tabakaları kalınlık, sertlik, kırılma tokluğu ve korozyon özellikleri açısından incelenmiş, borür tabakasının oluşumunun kinetiği belirlenmiştir.

3.1.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

3.1.1.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Elektrokimyasal borlama deneylerinde katot olarak AISI 4140 tipi çelik kullanılmıştır. Deneyler için, çelik çubuklardan 15X40X5 mm boyutlarında numuneler çıkarılmıştır.

3.1.1.2 Borlama Banyosu

Elektrokimyasal borlama banyosu olarak %100 kalsine boraks ve %90 kalsine boraks + %10 sodyum korür kullanılmıştır. Ayrıca banyo bileşenlerinin etkilerinin belirlenebilmesi için %90 kalsine boraksa %10 oranlarında sodyum karbonat, sodyum hidroksit, potasyum klorür ve kalsiyum klorür katkı maddelerinden birini ekleyerek hazırlanan karışım borlama banyosu olarak kullanılmıştır.

BORAKS ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) : Etibank'ın Bandırma Boraks Fabrikalarından temin edilen ticari saflıktaki sulu boraksa ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) önce 250ºC sıcaklıkta bir saat bekletilmesinden sonra, 550ºC'de 4 saat tutularak kristal suyu uçurma işlemi uygulanmıştır. Kristal suyu uçurulan boraks borlama işlemleri öncesi etüvde 100ºC'de 12 saat kurutulmuştur.

Elektrokimyasal borlama banyosunda katkı maddeleri olarak kullanılan NaCl, Na_2CO_3, NaOH, KCl ve $CaCl_2$ merck kalitededir.

Kalsine boraks ve diğer banyo bileşenleri öğütülerek 100 mesh elek altı tane boyutuna getirilmiştir. Daha sonra kalsine boraks ve ilave edilen banyo bileşeni homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Böylece homojen bir banyo bileşimi elde edilmiştir.

3.1.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Elektrolitik Borlama Fırını

Elektrokimyasal borlama işleminde Future-Tech marka kuyu tipi elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Fırının sıcaklık hassasiyeti ±5 ^oC'dir.

3.1.2.2 Doğru Akım Güç Kaynağı

Doğru akım güç kaynağı olarak Goodwill Marka PPE 3323 model cihaz kullanılmıştır. Hassasiyeti ± 0,05 mV'tur.

3.1.2.3 Dijital Multimetre

Elektrokimyasal borlama işlemi sırasında Goodwill Marka GDM 8246 model dijital multimetre kullanılmıştır. ±0.05 A hassasiyetindedir.

3.1.2.4 Borlama Potası

Elektrokimyasal borlama işlemi grafit potada gerçekleştirilmiştir. Kullanılan grafit potanın boyutları Ø96, H110 mm'dir

3.1.2.5 Anot Malzemesi

Anot malzemesi olarak elektrolitik saflıkta nikel kullanılmıştır. Saf nikel plakadan 15X40X5 mm ebadında anot numuneleri hazırlanmıştır.

3.1.2.6 Işık Mikroskobu

Deneylerde metallografik olarak hazırlanan numuneler Olympus marka optik mikroskop ile incelenmiştir.

3.1.2.7 Mikrosertlik Cihazı

Deneylerde elde edilen tabakaların sertlik, kırılma tokluğu, ve tabaka kalınlığı ölçümleri için Future-Tech marka mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.

3.2 Deneylerin Yapılışı

15X40X5 mm ebadında hazırlanmış numunelerin yüzeyleri tanımlı yüzey pürüzlülüğü elde etmek amacıyla sırasıyla 80, 120, 180, 240,400, 600 gridlik zımpara ile zımparalanmıştır. Numune yüzeyleri elektrolitik borlama işlemi öncesi alkolle temizlenmiştir. Elektrokimyasal borlama banyosu kalsine boraks ve katkı maddesi ile 0,1 mgr hassasiyetle tartılarak karıştırılmış ve hazırlanan toz grafit potaya konulmuştur. Kuyu tipi fırına yerleştirilen grafit potalar Ar atmosferi altında işlem sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Deneyler sırasında mümkün olan en hassas sıcaklık aralığında çalışabilmek için elektrolit sıcaklığı Ni-NiCr termokupl ile dışarıdan ölçülmüştür. Paslanmaz çelik tellerle tutturulmuş anot ve katot malzemeleri çözeltiye her biri için 8,75 cm^2'lik yüzeyi çözelti içinde kalacak şekilde 2 cm'lik derinliğe kadar daldırılmıştır. Anot ve katoda bağlı çelik teller krokodillerle tutturularak doğru akım güç kaynağı ve ampermetreye bağlanmıştır. Çözeltiye daldırılan anot ve katot aynı sıcaklığa tekrar gelmesi için 10 dakika beklendikten sonra yüzey alanına bağlı olarak hesaplanan akım değeri sisteme verilmiştir. İşlem süresi sonunda elektrolit çözeltisinden çıkarılan katot malzeme oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuştur. Elektrokimyasal borlama işlemi sonrasında numune yüzeyinde kalan kalıntılar kaynayan sıcak suda bekletilerek çıkarılmışlardır. Daha sonra numuneler ultrasonik banyoda alkol içerisinde 10 dakikalık temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Deneylerde %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl banyo bileşimi kullanılmış, 3 farklı parametreden (süre, sıcaklık, akım yoğunluğu) ikisi sabit tutularak ve biri değiştirilerek borlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler;

- 900 ^{o}C sıcaklık ve 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 dakikalık sürelerle yapılarak elektrokimyasal borlama işleminde sürenin etkisi;

- 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 60 dakika süre ile 850 ^{o}C,900 ^{o}C, 950 ^{o}C sıcaklıklarda yapılarak elektrokimyasal borlama işleminde sıcaklığın etkisi,

- 900 ^{o}C' de 60 dakika süre ile 50, 100, 200, 300, 400, 500, 800 mA/cm^2'lik akım yoğunluğı ile yapılarak elektrokimyasal borlama işleminde akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Deney programı Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Borlama deneylerinin programı.

	%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl		
Deney Grupları	Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)
1	5, 10, 15, 30, 60, 90, 120	900	200
2	60	850, 900, 950	200
3	60	900	50, 100, 200, 300, 400, 500, 800

Ayrıca, 900 ^{o}C sıcaklık, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 60 dakika süre koşullarında borlama banyosundaki farklı katkı maddelerinin borür tabakası oluşumuna etkileri incelenmiştir. Yalnızca kalsine boraks ve kalsine boraksa ilaveten NaCl, NaOH, Na_2CO_3, KCl ve $CaCl_2$ kullanılarak farklı banyolarla deneyler yapılmıştır. Banyo bileşimleri sırasıyla aşağıdaki gibidir;

%100 $Na_2B_4O_7$

%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl

%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaOH

%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3

%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl

%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$

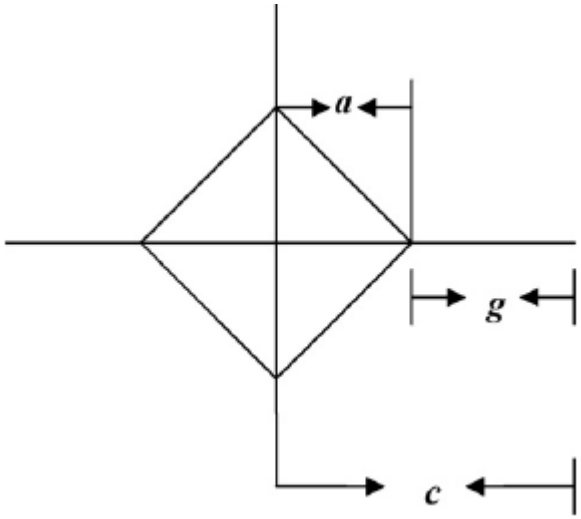
Elektrokimyasal olarak borlanan numunelerin faklı kesitlerinden parçalar alınarak metalografik inceleme için dikdörtgen kesitleri görünecek şekilde reçineye alınmışlardır. Reçineye alınan numuneler sırasıyla 80, 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2500 gridlik zımparalama işleminden sonra 1 μm'lik elmas pasta ile

parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Metalografik olarak parlatılmış yüzeyler Olympus marka ışık mikroskobu kullanılarak incelenmişlerdir.

Elektrokimyasal olarak borlanmış çelik malzemelerin yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kalınlıklarının tayini Future-Tech marka mikrosertlik cihazının bünyesinde bulunan mikrometre ile 200 büyütmede μm olarak yapılmıştır. Tabaka kalınlıkları borür tabakasının oluşum mekanizmasına bağlı olarak oluşan dişli yapıyı oluşturan tepe ve platoların 10 farklı bölgesinden uzunluklar ölçülerek ortalamalarının alınması ile belirlenmiştir.

Çelik malzemesi yüzeyinde oluşan borür tabakalarının sertlik dağılımları Future-Tech marka mikro sertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak 50 g yük altında yapılmıştır. Sertlik ölçümleri FeB, Fe_2B, geçiş bölgesi ve borlanan çelik için ayrı ayrı yapılmıştır. Her bir tabaka için 5 farklı bölgeden sertlik ölçülmüş, tüm değerlerin ortalaması alınmıştır. Sertlik taramaları tüm süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve farklı katkı maddeleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

Borür tabakalarının kırılma toklukları seramik, cam gibi gevrek malzemelere uygulanan indentasyon kırılma tokluğu deneyleri ile tespit edilmiştir. Elmas piramidin indentasyonu kırılgan tabaka üzerinde, yönüne ve geometrik şekline bağlı olarak tabaka üzerinde iz ve merkezden çıkan çatlaklar oluşturur. İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğu belirlenmesi prensibi, belirli yükler altında oluşan izle, bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen çatlakların boylarının belirlenmesi esasına dayanır [29,45]. Yük altında tabaka üzerinde oluşan çatlak ve izin şematik gösterimi Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1: Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi [45]

Bu çalışmada aşağıdaki formül kullanılarak indentasyon tekniği ile kırılma tokluğu değeri tayin edilmiştir.

$$Kc = 0{,}028\ (E/H)^{1/2}\ (P/c^{3/2}) \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada;

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

H : Tabakanın Sertliği (HV)

P : Uygulanan Yük (N)

c : Çatlak yarı boyu (mm)

ifade etmektedir.

Kırılma tokluğunun hesaplanmasında Fe_2B fazının elastik modülü (E=29000Pa), Sinha [21] çalışmalarından alınmıştır. Kırılma tokluğu deneyleri her bir numune için dört kez tekrarlanmış ve dört ölçümün ortalaması alınmıştır.

Borür tabakalarının kırılma toklukları ise aynı marka cihazda 300-500 gr. yük kullanılarak Vickers ucu altında gerçekleştirilmiştir.

Borür tabakası oluşumunun ve büyümesinin kinetik açıdan incelenmesi sırasında, borun borür yapısı içindeki difüzyon katsayısının hesaplanması için ilk olarak Brakman [37] tarafından geliştirilen ve Fick kanunun özel bir çözümü olan Eşitlik 3.2 'den faydalanılmıştır.

$$d^2=D.t \qquad \textbf{(3.2)}$$

Burada ;

d = Tabaka Kalınlığı (cm)

D = Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)

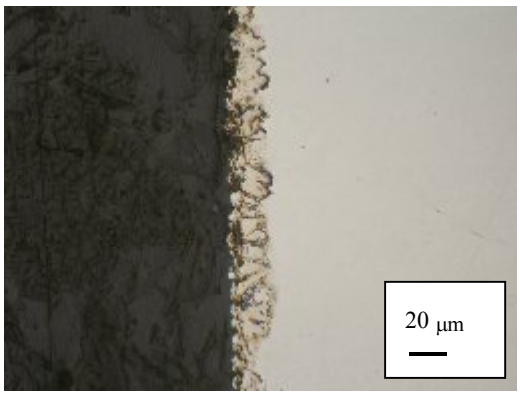
t = süre (sn)

Korozyon deneyleri 900 ^oC sıcaklık, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 60 dakika süre ile elektrokimyasal olarak borlanmış numunelerle yapılmıştır. Bu çalışmadaki korozyon deneylerinde borlanmış ve borlanmamış numuneler farklı oranlarda farklı asitler içeren çözeltiler içersinde ASTM G31-72 standardına[46] 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 %10-15-20'luk HCl, %10-15-20'lik H_2SO_4 , %10-15-20'luk HNO_3, %10-15-20'luk $HClO_4$, %10-15-20'luk H_3PO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

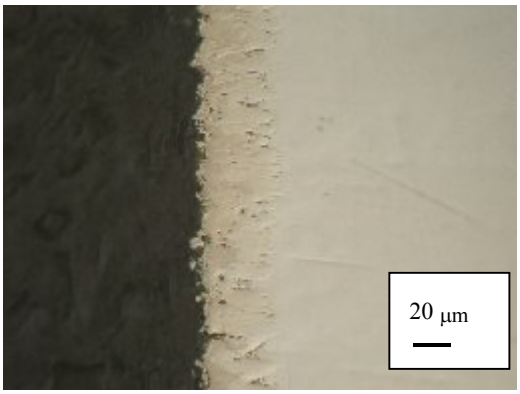
3.3 Deney Sonuçları

3.3.1 Metallografik İncelemelerin Sonuçları

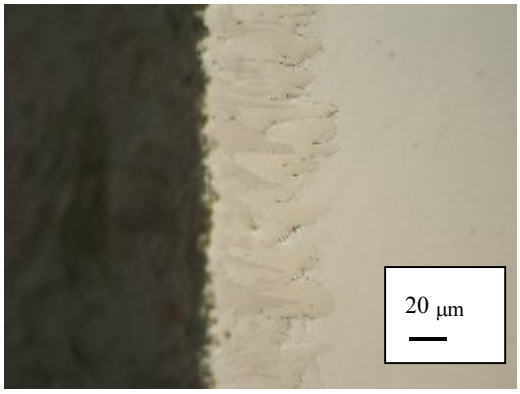
Metalografik olarak hazırlanan numuneler optik mikroskop altında incelenerek oluşan borür tabakasını oluşturan yüzeye yakın FeB fazı ve bu fazın altında yer alan Fe_2B fazı elde edilen renk ayrımından kalitatif olarak ayırt edilmişlerdir (FeB fazı Fe_2B fazına göre daha koyu sarı). 900 ^oC, 200 mA/cm^2 koşularında elektroliz süresine bağlı olarak oluşan borür tabakaları Şekil 3.2' de verilmiştir.



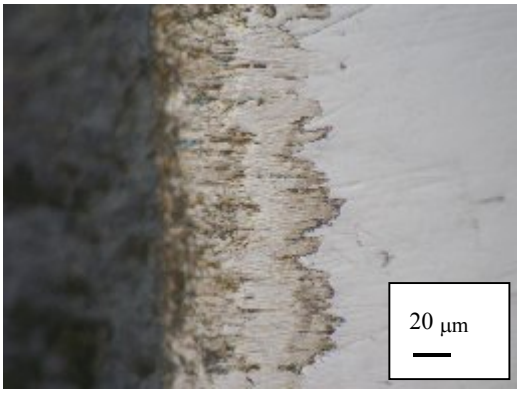
(a) 5 dakika



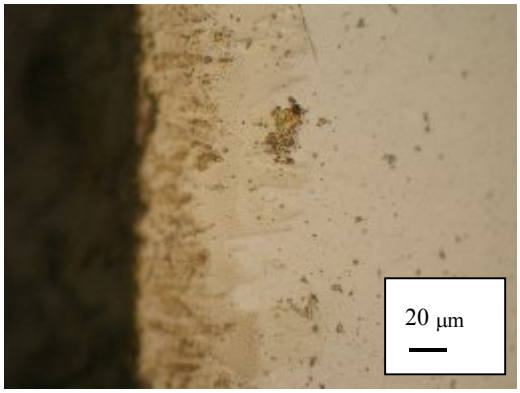
(b) 10 dakika



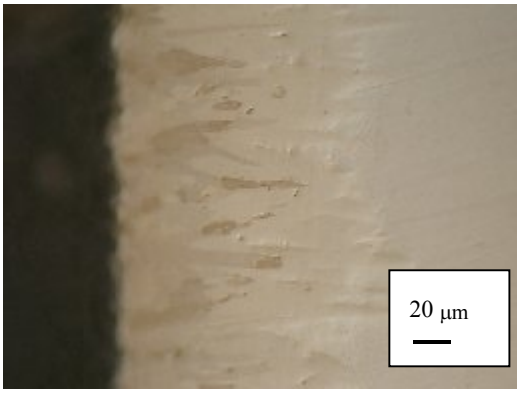
(c) 15 dakika



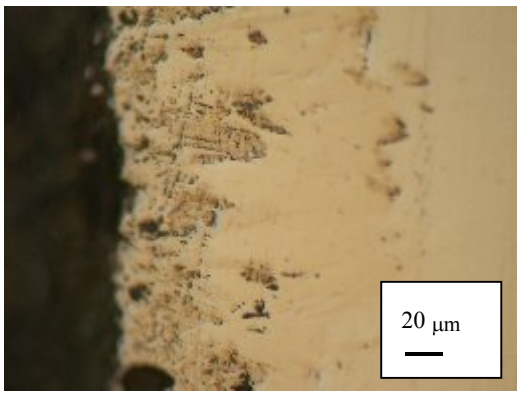
(d) 30 dakika



(e) 60 dakika



(f**)** 90 dakika



(g) 120 dakika

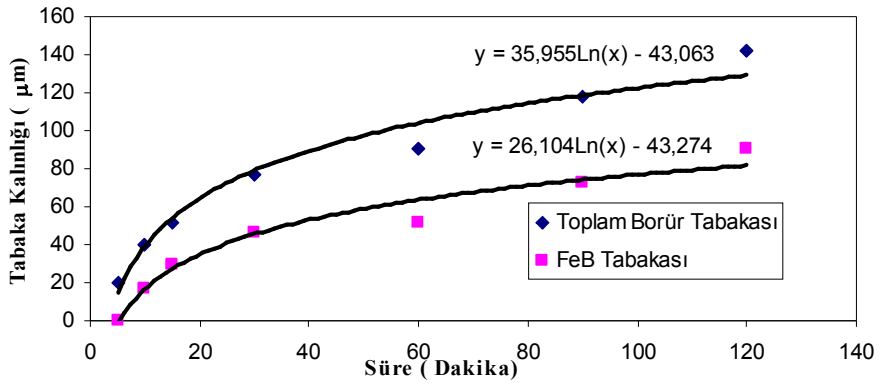
Şekil 3.2: Elektrokimyasal borlama süresine bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_{7,}$ 200 mA/cm^2, 900 ^oC)

Elektrokimyasal olarak borlanan çelik malzmesi yüzeyinde oluşan borür tabakasının kalınlığı zamanın bir fonksiyonu olarak artmaktadır. Bor difüzyonu miktarına bağlı olarak yüzeyde FeB ve Fe_2B yapıları gözlemlenmektedir. Elektrolitik borlama işlemi sonucunda numunenin her bir yüzeyinde borür tabaka kalınlıklarının homojen olmasına rağmen borür kolonlarının boyutlarında farklılıklar görülmektedir. Artan süre ile tabaka oluşumu arasındaki ilişki ise Tablo 3.2' de görülmektedir.

Tablo 3.2: Borür tabaka kalınlıklarının süreye bağlı değişimi

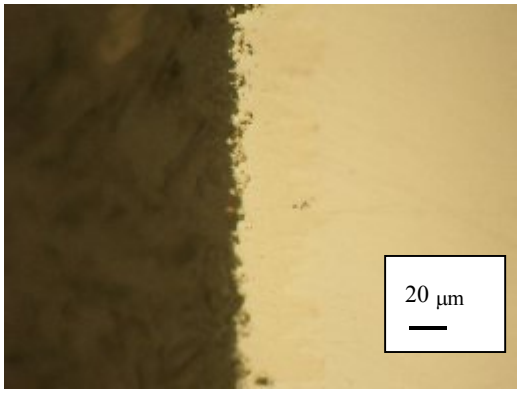
Süre (Dakika)	Sıcaklık (^oC)	AkımYoğunluğu (mA/cm^2)	Toplam Tabaka Kalınlığı (μm)	FeB Tabakası Kalınlığı (μm)
5	900	200	20	0
10	900	200	40	17
15	900	200	52	29
30	900	200	77	46
60	900	200	91	52
90	900	200	118	73
120	900	200	142	91

Artan süre ile tabaka oluşumu arasındaki ilişki Şekil 3.3' de görülmektedir.

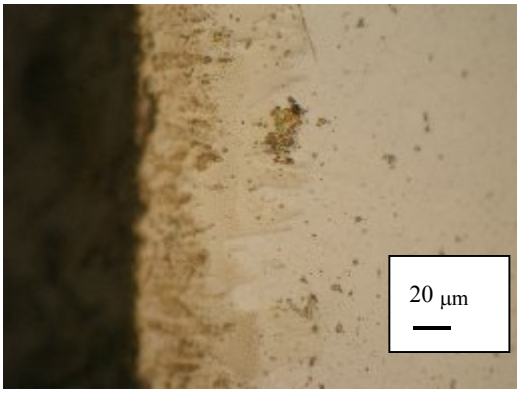


Şekil 3.3: Borlama süresi ile tabaka kalınlığı ilişkisi (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 900 ^oC)

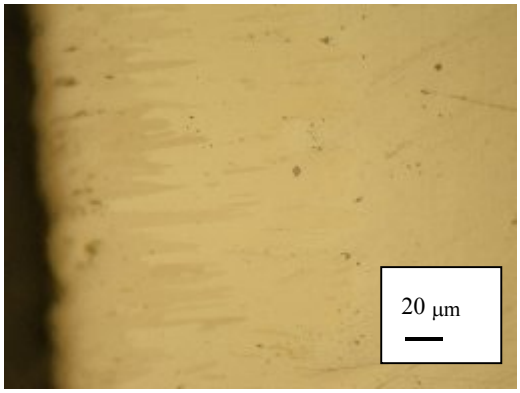
Elektrokimyasal borlama işleminde 850 ^oC, 900 ^oC ve 950 ^oC sıcaklıklarında oluşan borür tabakaları Şekil 3.4' de verilmiştir.



(a) 850 ^oC



(b) 900 ^oC



(c) 950 ^oC

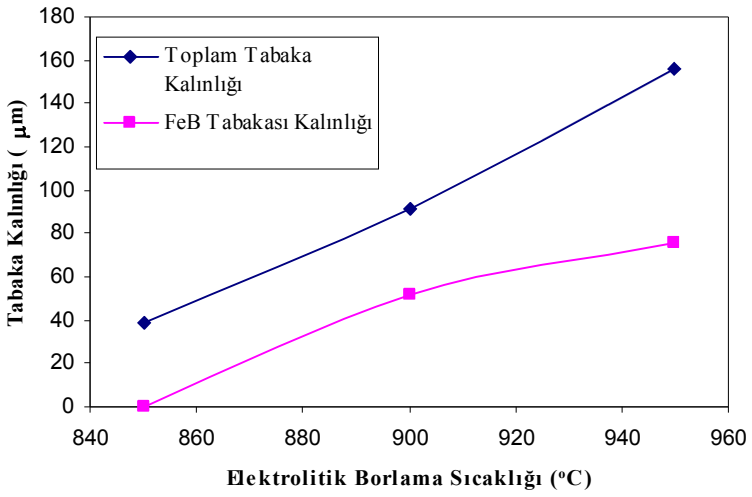
Şekil 3.4: Elektrokimyasal borlama sıcaklığına bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2,60 dakika)

Artan sıcaklığa bağlı olarak borür tabaka kalınlığının arttığı Şekil 3.4' den rahatlıkla görülmektedir. Borun çelik malzemene difüzyon kasayısını etkileyen en önemli faktörlerden biri olan sıcaklıktaki 50' şer ^{o}C lik artışın tabaka kalınlığını da belirgin bir şekilde artırdığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda oluşan tabakaların kalınlıkları Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3: Borür tabaka kalınlıklarının sıcaklığa bağlı değişimi

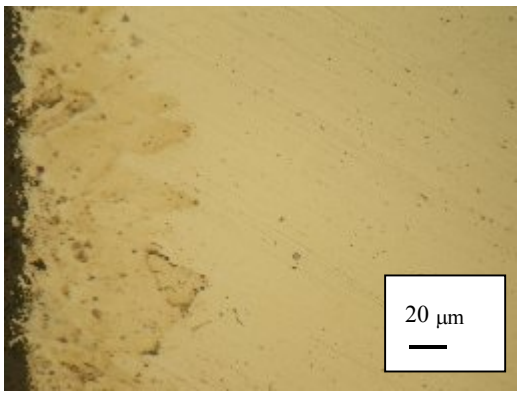
Sıcaklık (^{o}C)	Süre (Dakika)	Akım Yoğunluğu (mA/cm2)	Toplam Tabaka Kalınlığı (μm)	FeB Tabakası Kalınlığı (μm)
850	60	200	39	0
900	60	200	91	52
950	60	200	156	76

Elektrokimyasal borlama sıcaklığına bağlı olarak borür tabakası kalınlığındaki değişim Şekil 3.5' de verilmiştir.

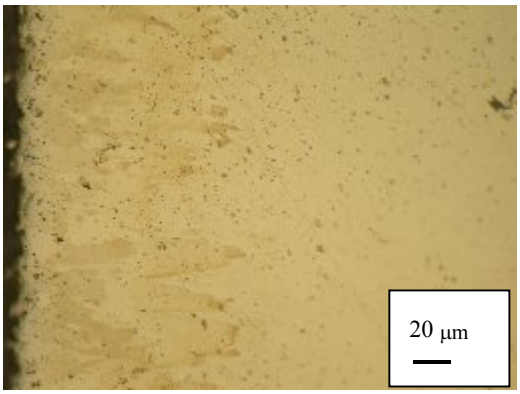


Şekil 3.5: Sıcaklığa bağlı olarak oluşan borür tabakalarının kalınlığı (%10 NaCl + %90 $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2 , 60dakika)

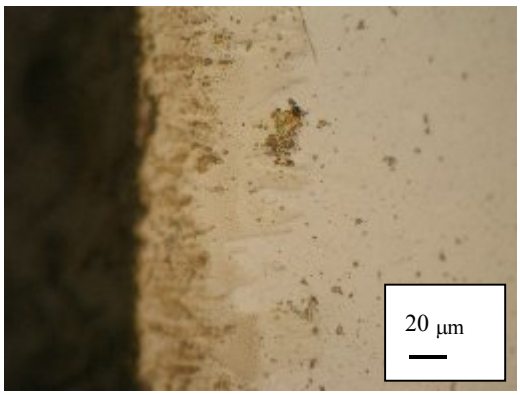
Farklı akım yoğunlukları ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda oluşan borür tabakaları Şekil 3.6' da verilmiştir.



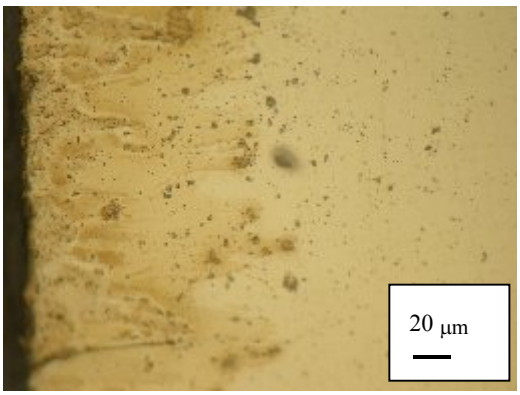
(a) 50 mA/cm^2



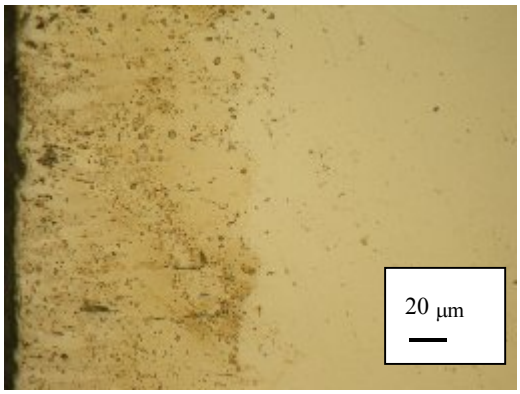
(b) 100 mA/cm^2



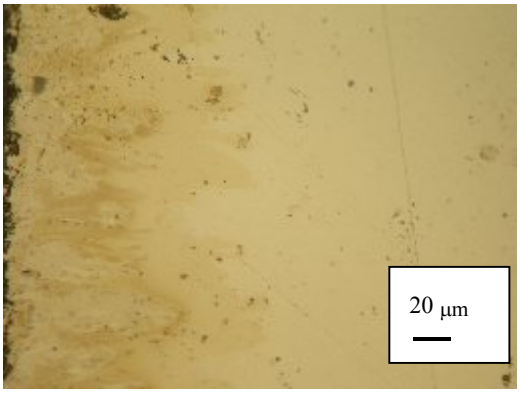
(c) 200 mA/cm2



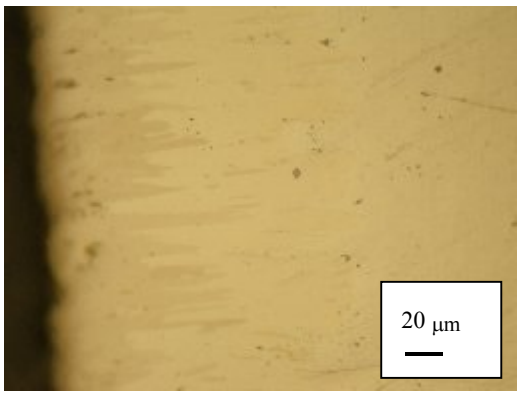
(d) 300 mA/cm^2



(e) 400 mA/cm^2



(f) 500 mA/cm^2



(g) 500 mA/cm^2

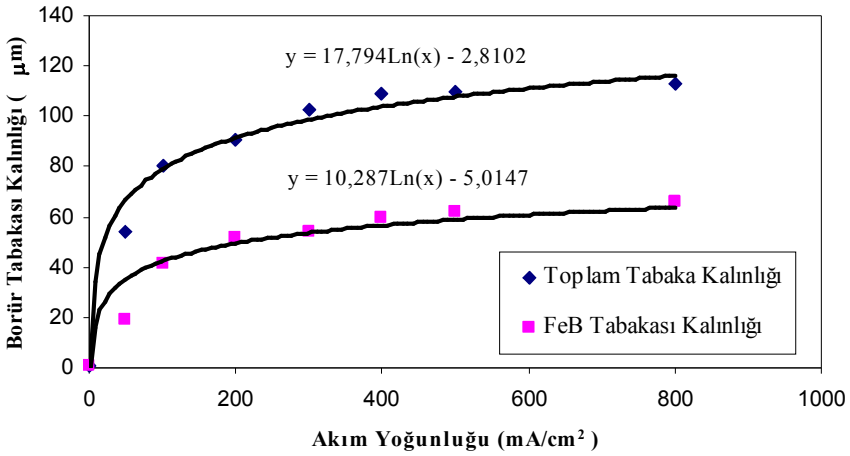
Şekil 3.6: Akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan borür tabakaları (%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 900 ^oC, 60dk.)

Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak borür tabası kalınlığında da artış olmaktadır. Uygulanan akım yoğunlukları ile oluşan borür tabakası kalınlıkları Tablo 3.4' de görülmektedir.

Tablo 3.4: Borür tabaka kalınlıklarının akım yoğunluğuna bağlı değişimi

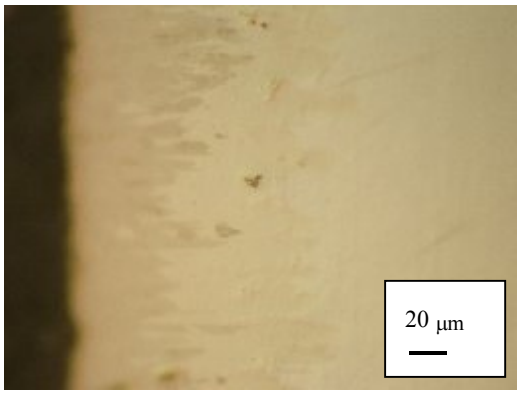
AkımYoğunluğu (mA/cm^2)	Sıcaklık (^oC)	Süre (Dakika)	Toplam Tabaka Kalınlığı (μm)	FeB Tabakası Kalınlığı (μm)
50	900	60	54	19
100	900	60	80	41
200	900	60	91	52
300	900	60	103	54
400	900	60	109	60
500	900	60	110	62
800	900	60	113	66

Farklı akım yoğunlukları ile oluşan borür tabakasının kalınlığının ilişkisi Şekil 3.7' da verilmiştir.

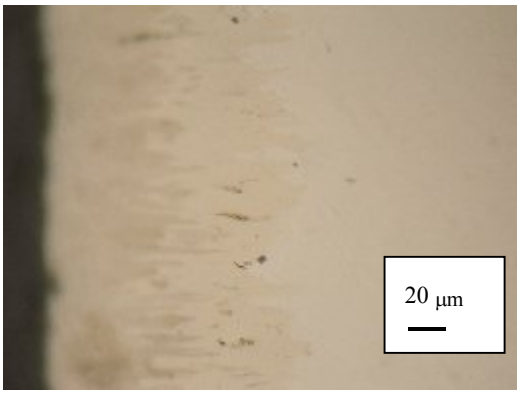


Şekil 3.7: Akım yoğunluğu ile tabaka kalınlığı ilişkisi(%10 NaCl + 90 $Na_2B_4O_7$, 900 ^oC, 60dk.)

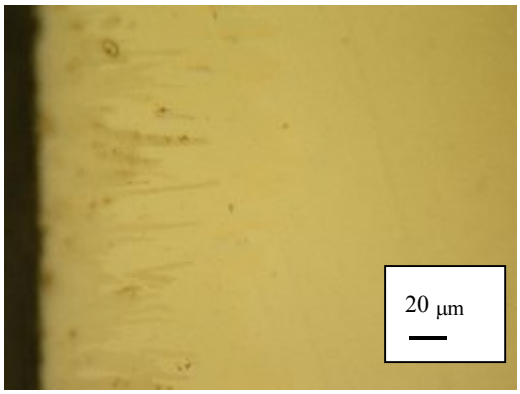
Farklı katkı maddeleri kullanılarak yapılan deneylerde çelik malzemende oluşan borür tabakaları Şekil 3.8' de verilmiştir.



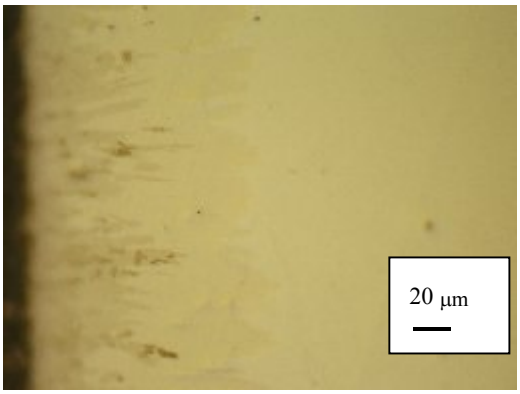
(a) %100 $Na_2B_4O_7$



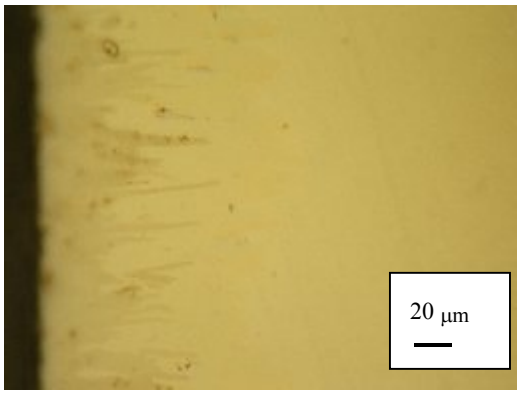
(e) %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl



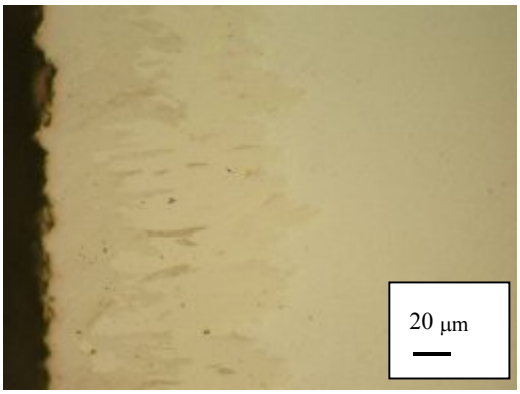
(b) %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl



(e) %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaOH



(d) %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3



(f) %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$

Şekil 3.8: Farklı katkı maddeleri ilaveleri ile oluşturulan borlama banyosu ile yapılan elektrokimyasal borlamada oluşmuş borür tabakaları (200 mA/cm2, 900 oC, 60dk.)

Yapılan deneyler sonucunda oluşan borür tabalalarını kalınlıkları Tablo 3.5' te verilmiştir.

Tablo 3.5: Borür tabaka kalınlığının farklı banyo bileşenlerine bağlı değişimi

900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 Dakika Banyo Bileşimi	Toplam Tabaka Kalınlığı (μm)	FeB Tabakası Kalınlığı (μm)
%100 $Na_2B_4O_7$	89	51
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl	91	42
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaOH	100	47
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3	104	45
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl	94	40
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$	97	35

3.3.2 Sertlik Ölçümlerinin Sonuçları

Farklı süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve katkı maddeleri ile yapılan elektrokimyasal borlama işlemi sonrasında ölçülen mikrosertlik değerleri sırasıyla Tablo 3.5, Tablo 3.6, Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.6: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında farklı sürelerde oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi

Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	Akım Yoğunluğu mA/cm2	Çelik malzeme (HV)	Geçiş Bölgesi (HV)	Fe_2B (HV)	FeB (HV)
5	900	200	340	580	1150	1800
10	900	200	340	490	1063	1920
15	900	200	340	450	1095	1815
30	900	200	340	530	1100	1900
60	900	200	340	490	1170	1820
90	900	200	340	565	1210	1860
120	900	200	340	492	1241	1880

Tablo 3.7: 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika süre koşullarında farklı sıcaklıklarda oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi.

Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	Akım Yoğunluğu mA/cm2	Çelik malzeme (HV)	Geçiş Bölgesi (HV)	Fe_2B (HV)	FeB (HV)
60	850	200	340	784	1080	1823
60	900	200	340	490	1170	1820
60	950	200	340	745	1345	1798

Tablo 3.8: 900 ^{o}C, 60 dakika koşullarında farklı akım yoğunluklarında oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi.

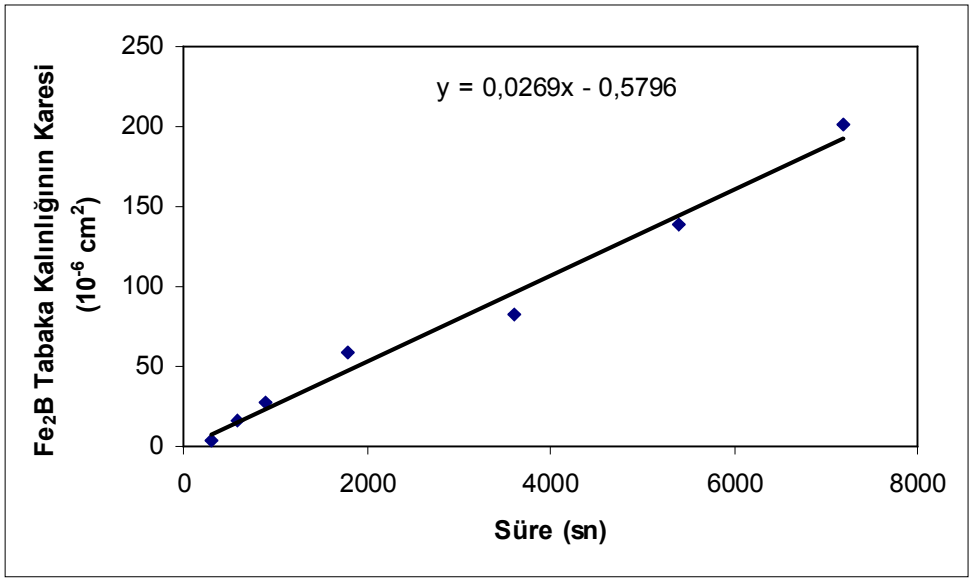
Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	Akım Yoğunluğu mA/cm2	Çelik malzeme (HV)	Geçiş Bölgesi (HV)	Fe_2B (HV)	FeB (HV)
60	900	50	340	580	1150	1800
60	900	100	340	490	1063	1920
60	900	200	340	450	1095	1815
60	900	300	340	530	1100	1900
60	900	400	340	490	1170	1820
60	900	500	340	565	1210	1860
60	900	800	340	492	1241	1880

Tablo 3.9: Farklı katkı maddelerinde oluşan borür tabasında mevcut fazlardaki sertlik değişimi.

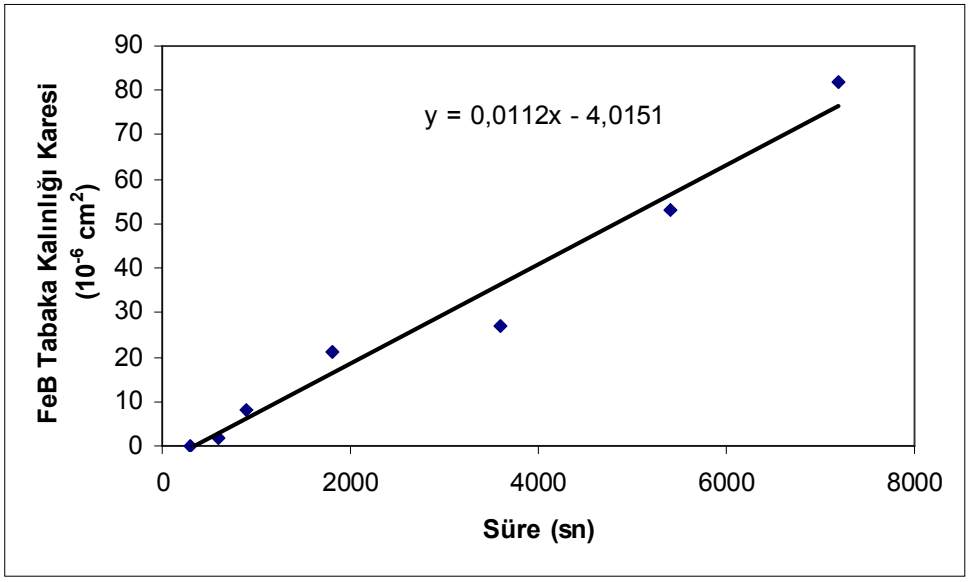
900 °C, 200 mA/cm^2, 60 Dakika Banyo Bileşimi	Çelik malzeme (HV)	Geçiş Bölgesi (HV)	Fe_2B (HV)	FeB (HV)
%100 $Na_2B_4O_7$	340	784	1441	1823
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl	340	490	1170	1820
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaOH	340	745	1298	1798
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3	340	516	1339	1718
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl	340	643	1481	1885
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$	340	636	1297	1764

3.3.3 Kinetik Çalışmaların Sonuçları

900 °C, 200 mA/cm^2 koşullarında farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerde oluşan tabaka kalınlıklarına bağlı olarak d^2'nin t ile değişimi Fe_2B ve FeB tabakaları için hesaplanarak Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'te çizilmiştir.



Şekil 3.9: 900 °C de 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak borlanmış malzemede Fe_2B tabakası kalınlığının karesinin süreye bağlı değişimi



Şekil 3.10: 900 ^{o}C de 200 mA/cm^{2} akım yoğunluğunda elektrokimyasal olarak borlanmış malzemede FeB tabakasın kalınlığının karesinin süreye bağlı değişimi

3.3.4 Kırılma Tokluğu Deneylerinin Sonuçları

Farklı süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve katkı maddeleri ile yapılmış elektrokimyasal borlama işlemiyle çelik malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.8 –3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.10: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2} akım yoğunluğu koşullarında süreye bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	AkımYoğunluğu (mA/cm^{2})	Kırılma Tokluğu (Mpa.m$^{1/2}$)
10	900	200	5,02
15	900	200	4,97
30	900	200	4,85
60	900	200	4,35
90	900	200	4,21
120	900	200	3,54

Tablo 3.11: 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika koşullarında sıcaklığa bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri

Sıcaklık (^{o}C)	Süre (Dakika)	AkımYoğunluğu (mA/cm^2)	Kırılma Tokluğu (Mpa.m$^{1/2}$)
850	10	200	6,01
900	15	200	4,35
950	30	200	3,18

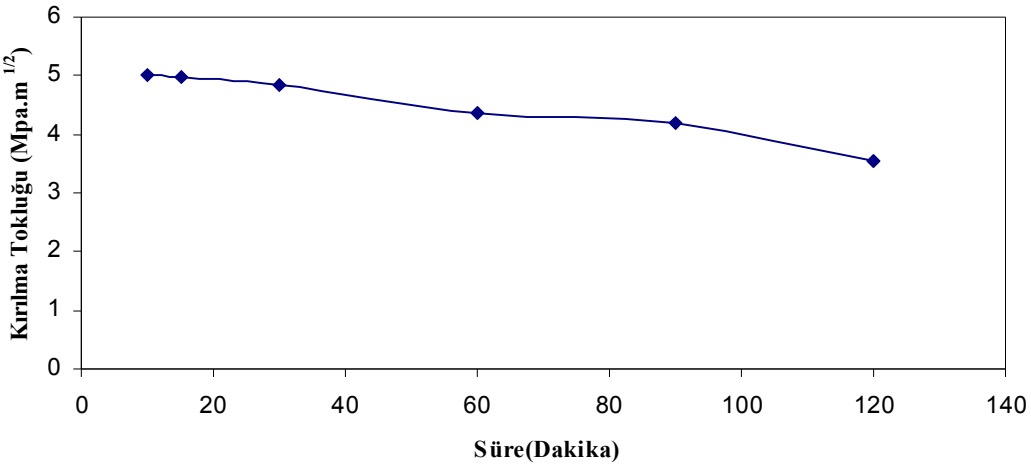
Tablo 3.12: 900 ^{o}C, 60 dakika koşullarında akım yoğunluğuna bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri

AkımYoğunluğu (mA/cm^2)	Süre (Dakika)	Sıcaklık (^{o}C)	Kırılma Tokluğu (Mpa.m$^{1/2}$)
50	60	900	5,71
100	60	900	5,36
200	60	900	4,35
300	60	900	4,1
400	60	900	4,02
500	60	900	3,48
800	60	900	2,67

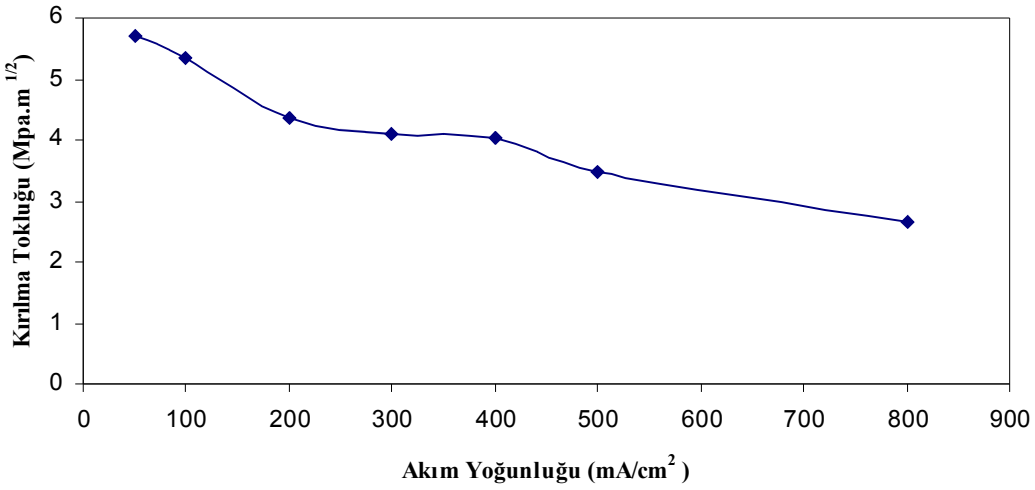
Tablo 3.13: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 60 dakika koşullarında banyo bileşimine bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğu değerleri

900 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 Dakika	Kırılma Tokluğu (Mpa.m$^{1/2}$)
Banyo Bileşimi	
%100 $Na_2B_4O_7$	3,07
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaCl	4,35
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 NaOH	4,17
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3	5,11
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl	5,47
%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$	5,84

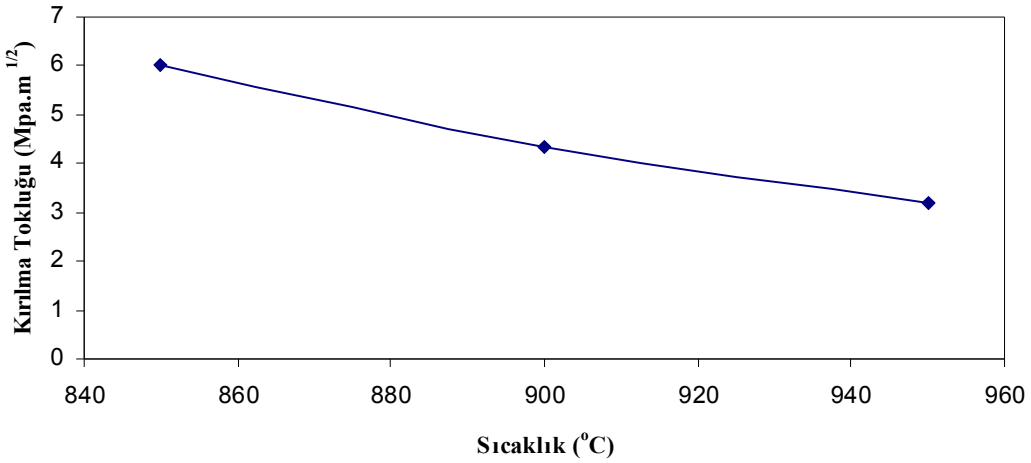
Elektrokimyasal borlama işlemiyle çelik malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kırılma tokluğu değerlerinin süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve katkı maddelerine bağlı olarak değişimleri Şekil 3.11 –3.14'de verilmiştir.



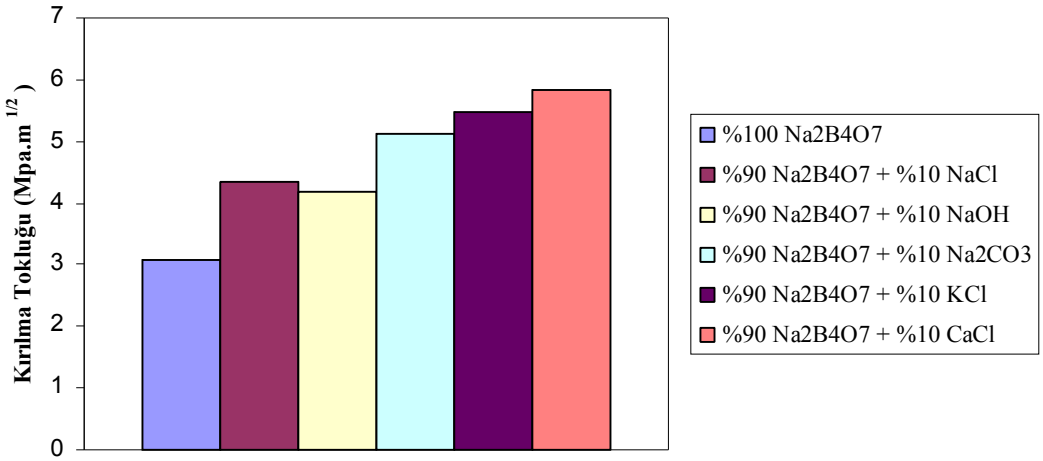
Şekil 3.11: 900 oC, 200 mA/cm2 akım yoğunluğu koşullarında elektrokimyasal borlama süresine bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi



Şekil 3.12: 200 mA/cm2 akım yoğunluğu, 60 dakika süre koşullarında akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi



Şekil 3.13: 900 °C, 60 dakika koşullarında sıcaklığa bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi



Şekil 3.14: 900 °C, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında katkı maddelerine bağlı olarak oluşan tabakanın kırılma tokluğunun değişimi

3.3.5 Korozyon Deneylerinin Sonuçları

12 saatlik deneyin sonunda borlanmış ve borlanmamış numunelerin korozyon özellikleri tespit edilmiş ve bulunan değerler Tablo 3.14-1.17 ve Şekil 3.21-3.24' te verilmiştir. Korozyon deneyleri ile ilgili sonuçlar ve şekiller Ek TabloA.1-A.8 ve Ek Şekil B.1-B.8' de verilmiştir.

Tablo 3.14: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	6,1784	6,1744	0,0040	0,06474
2	6,1784	6,1650	0,0134	0,21688
3	6,1784	6,1414	0,0370	0,59886
4	6,1784	6,1010	0,0774	1,25275
5	6,1784	6,0742	0,1272	2,06123
6	6,1784	6,0091	0,1854	3,00175
7	6,1784	5,9873	0,1911	3,09303
8	6,1784	5,9555	0,2229	3,60773
9	6,1784	5,9175	0,2609	4,22140
10	6,1784	5,8816	0,2968	4,80383
11	6,1784	5,8642	0,3142	5,08545
12	6,1784	5,8524	0,3260	5,27644

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,4975	1,4965	0,001	0,06677
2	1,4975	1,4955	0,002	0,13355
3	1,4975	1,4948	0,0027	0,18030
4	1,4975	1,4940	0,0035	0,23372
5	1,4975	1,4933	0,0042	0,28046
6	1,4975	1,4931	0,0044	0,29861
7	1,4975	1,4923	0,0052	0,34724
8	1,4975	1,4921	0,0054	0,36060
9	1,4975	1,4920	0,0055	0,36950
10	1,4975	1,4920	0,0055	0,36727
11	1,4975	1,4918	0,0057	0,38063
12	1,4975	1,4913	0,0062	0,41402

(b)

Tablo 3.15: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	9,5826	9,5299	0,0527	0,54995
2	9,5826	9,5103	0,0723	0,75449
3	9,5826	9,4945	0,0881	0,91937
4	9,5826	9,4839	0,0987	1,02999
5	9,5826	9,4753	0,1073	1,11973
6	9,5826	9,4689	0,1136	1,18630
7	9,5826	9,4649	0,1177	1,22826
8	9,5826	9,4573	0,1253	1,30757
9	9,5826	9,4511	0,1314	1,37150
10	9,5826	9,4477	0,1349	1,40775
11	9,5826	9,4450	0,1376	1,43593
12	9,5826	9,4390	0,1436	1,49854

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,2928	1,2897	0,0031	0,23978
2	1,2928	1,2869	0,0059	0,45637
3	1,2928	1,2851	0,0077	0,59560
4	1,2928	1,2842	0,0086	0,66522
5	1,2928	1,2839	0,0089	0,68842
6	1,2928	1,2830	0,0098	0,75804
7	1,2928	1,2822	0,0106	0,81992
8	1,2928	1,2810	0,0118	0,91274
9	1,2928	1,2801	0,0127	0,98236
10	1,2928	1,2797	0,0131	1,01330
11	1,2928	1,2789	0,0139	1,07518
12	1,2928	1,2778	0,015	1,16027

(b)

Tablo 3.16: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	6,1423	6,1410	0,0013	0,02116
2	6,1423	6,1402	0,0021	0,03418
3	6,1423	6,1387	0,0036	0,05860
4	6,1423	6,1364	0,0059	0,09605
5	6,1423	6,134	0,0083	0,13512
6	6,1423	6,1288	0,0134	0,21856
7	6,1423	6,125	0,0173	0,28165
8	6,1423	6,1196	0,0227	0,36956
9	6,1423	6,1126	0,0296	0,48273
10	6,1423	6,1077	0,0346	0,56330
11	6,1423	6,1042	0,0381	0,62028
12	6,1423	6,1010	0,0413	0,67238

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,3691	1,3689	0,0002	0,01460
2	1,3691	1,3686	0,0005	0,03652
3	1,3691	1,3684	0,0007	0,05112
4	1,3691	1,3681	0,001	0,07304
5	1,3691	1,3677	0,0014	0,10225
6	1,3691	1,3674	0,0016	0,12412
7	1,3691	1,3671	0,002	0,14608
8	1,3691	1,3668	0,0023	0,16799
9	1,3691	1,3659	0,0031	0,22841
10	1,3691	1,3656	0,0035	0,25564
11	1,3691	1,3653	0,0038	0,27755
12	1,3691	1,3652	0,0039	0,28485

(b)

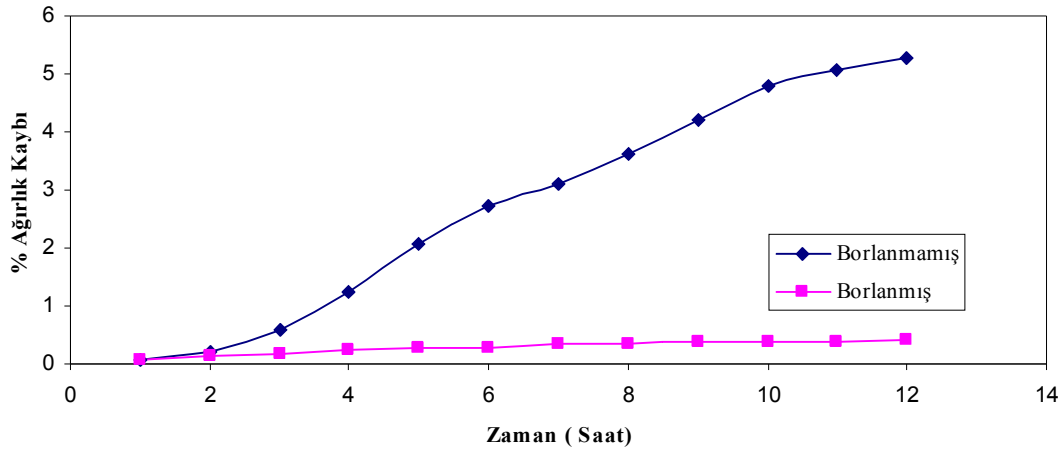
Tablo 3.17: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrokimyasal olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %10 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	6,3032	6,2976	0,0056	0,08884
2	6,3032	6,2898	0,0134	0,21259
3	6,3032	6,2793	0,0239	0,37917
4	6,3032	6,2679	0,0353	0,56003
5	6,3032	6,2605	0,0427	0,67743
6	6,3032	6,2462	0,0569	0,90312
7	6,3032	6,2306	0,0726	1,15179
8	6,3032	6,2204	0,0828	1,31361
9	6,3032	6,2089	0,0942	1,49589
10	6,3032	6,2031	0,1001	1,58808
11	6,3032	6,1928	0,1104	1,75149
12	6,3032	6,1817	0,1215	1,92759

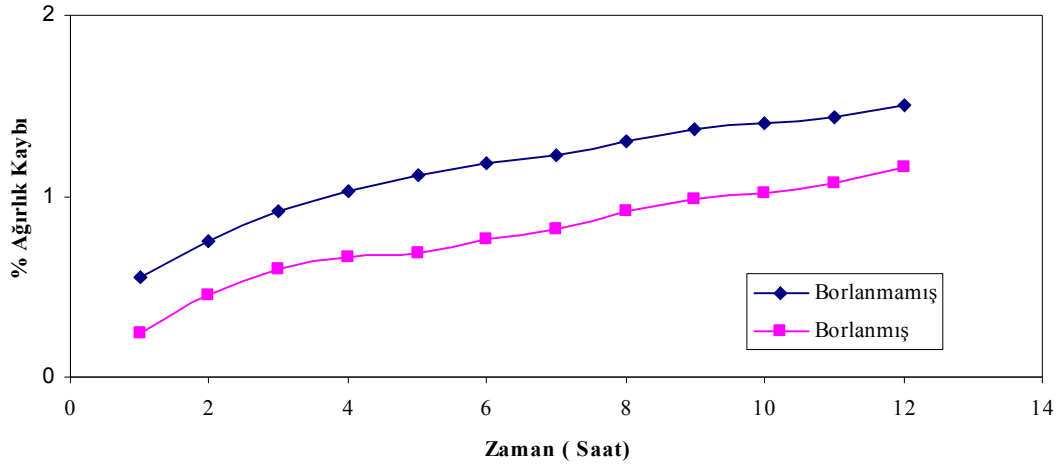
(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	2,4143	2,4140	0,0003	0,01242
2	2,4143	2,4136	0,0007	0,02899
3	2,4143	2,4133	0,0010	0,04141
4	2,4143	2,4130	0,0013	0,05384
5	2,4143	2,4125	0,0018	0,07455
6	2,4143	2,4121	0,0022	0,09112
7	2,4143	2,4117	0,0026	0,10769
8	2,4143	2,4113	0,0030	0,12425
9	2,4143	2,4116	0,0027	0,11183
10	2,4143	2,4104	0,0039	0,16153
11	2,4143	2,4100	0,0043	0,17810
12	2,4143	2,4096	0,0047	0,19467

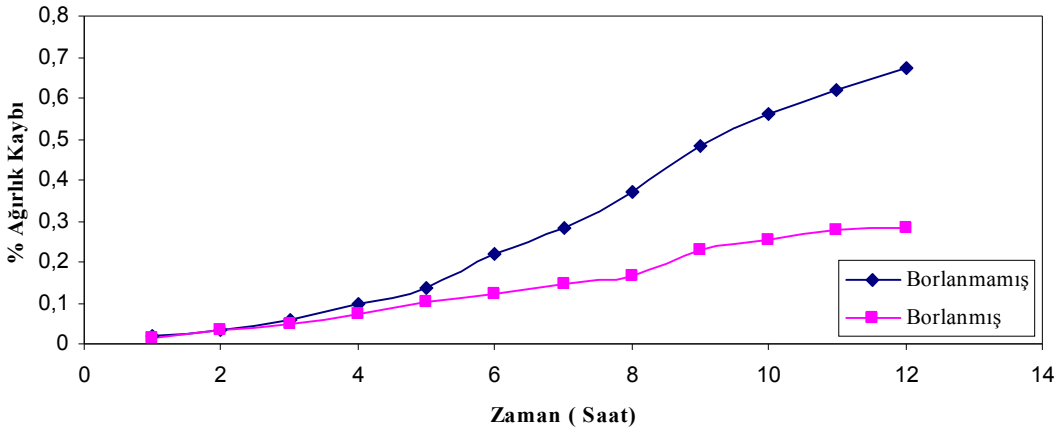
(b)



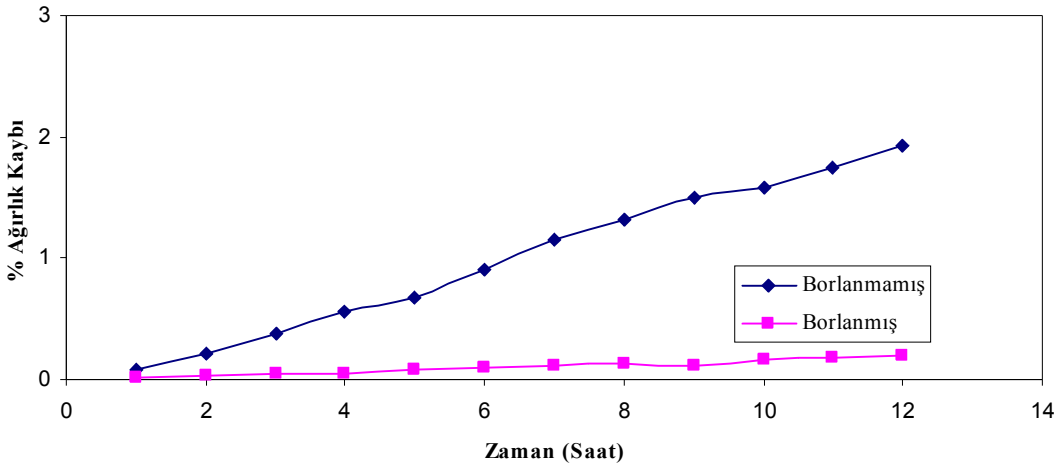
Şekil 3.15: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 H2SO4 içerisindeki korozyon davranışı



Şekil 3.16: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 HNO3 içerisindeki korozyon davranışı



Şekil 3.17: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 HClO4 içerisindeki korozyon davranışı



Şekil 3.18: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 çelik malzemesinin %10 H3PO4 içerisindeki korozyon davranışı

3.4 Sonuçların İrdelenmesi

3.4.1 Metallografik İnceleme Sonuçlarının İrdelenmesi

Bütün numunelerde borlanmış tabaka ve matris ara yüzey karakteristiğinin kolonsal yapıda olduğu gözlenmiştir. Oluşan borür tabakası taban malzemesinin alaşım elementlerine ve yapı hatalarına bağlı olarak bölgesel farklı hızlarda ilerlemekte ve

kolonsal dişli bir yapı ortaya çıkmaktadır. Borlanmamış asıl malzeme ile borlanmış numune kıyaslandığında, borlanmış numunede üç farklı yapı görülmektedir.

- FeB ve Fe_2B fazlarını içeren borür tabakası
- Borür tabakası ile taban malzeme arasında kalan ve sertliği taban malzemesinden kısmen daha yüksek olan geçiş bölgesi
- Bor atomlarının difüze olmadığı çelik malzeme

Elektrokimyasal borlama işlemi sonucunda numunenin her bir yüzeyinde borür tabaka kalınlıklarının homojen olmasına rağmen borür kolonlarının boyutlarında farklılıklar göstermektedir. Bunun sebebi borca zenginleşen yüzeyden ana matrise doğru bir bor gradyantının oluşmasıdır.

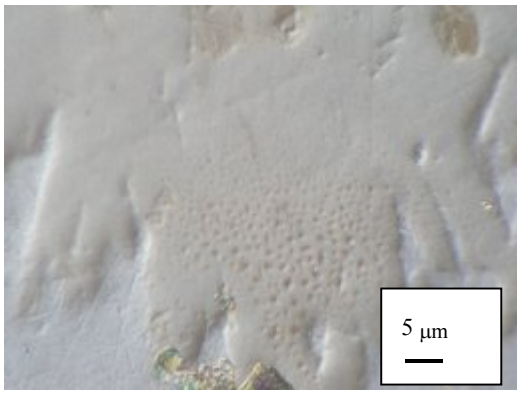
Deneylerde kullanılan sürelerde tabaka kalınlığı 20 ve 142 μm arasında değişmiştir. 5 dakika süre ile yapılan deneylerde tek fazlı Fe_2B tabakası gözlemlenirken, 10 dakika ve üzerindeki sürelerde gerçekleştirilen deneylerde yüzeyde artan bor konsantrasyonu nedeniyle Fe_2B tabakasının yanı sıra FeB tabakasının oluşumu gözlenmiştir.

Şekil 3.3 incelendiğinde, elektrokimyasal borlama işleminin ilk sürelerinde tabaka kalınlığındaki artış daha hızlı iken, daha sonraki sürelerde tabaka kalınlığı daha yavaş artmaktadır.

Tablo 3.2 incelendiğinde açıkça görülmektedir ki, elektrokimyasal borlama işleminin ilk 10 dakikasında süre ve sıcaklık arasında borür tabakası kalınlığı hızlı bir şekilde artarken,. 10 dakikadan sonra artan süreye bağlı olarak borür tabakası oluşumu azalmaktadır. 0 – 60 dakika arasındaki tabaka kalınlığı değişimi 91 μm iken 60 – 120 dakika arasındaki artış sadece 51 μm dir. Bu sonuç metalografik incelemelerde de net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.2). Difüzyon kontrollü olan elektrokimyasal borlama işlemi sırasında artan süre ile çelik malzemende borca doygunluğa ulaşılması sebebiyle tabaka oluşum hızındaki bu düşüş beklenen bir sonuçtur [47]. 10 dakikalık süreden itibaren borca zengin FeB tabakasının oluşumu görülmektedir. Bunun sebebi elekrokimyasal borlama süresindeki artışa bağlı olarak malzeme yüzeyinde artan metalik bor konsantrasyonudur [44]. FeB tabakası kalınlığı 10 – 15

dakikalık elektrolitik borlama sürelerinde birincil Fe_2B tabakası kalınlığının yaklaşık yarısı kalınlığında iken, bu oran artan süre ile düşmektedir. Borca doygun hale gelen çelik malzemende tabakanın dış yüzeyinde oluşan FeB tabakası belirgin bir dişli morfolojisine sahiptir. Şekil 3.2.a' dan itibaren bu dişli yapı açıkça görülmektedir.

Oluşan borür tabakalarının morfolojileri incelendiğinde yer yer boşluklar ve kısmi çöküntüler meydana gelmektedir. Bu boşluklar muhtemelen ikinci bir faz olarak oluşan FeB yapısı ile Fe_2B yapılarının termal genleşme katsayılarının farklılık göstermesi nedeniyle soğuma sırasında mikroçatlaklar oluşmasından kaynaklanmaktadır[48]. Ayrıca 60 dakika ve üzeri süre ile yapılan elektrokimyasal borlama işlemi sonrasında borür tabakasının taban malzemesine ulaştığı kısmın ilerisinde porlar gözlemlenmiştir (Şekil 3.20).



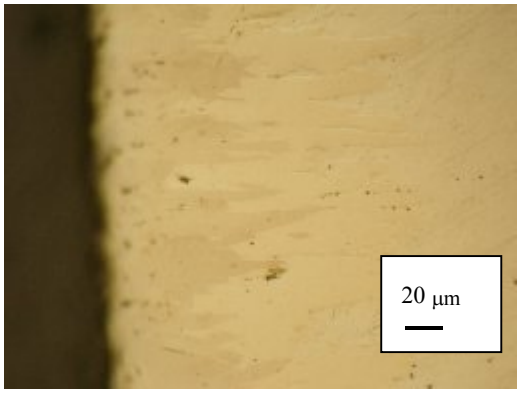
Şekil 3.19: 60 dakika süre ile elektrolitik borlama işlemi sonrasında oluşan yapılar.

200 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 60 dakika sürede değişen sıcaklıklarda tabaka kalınlığındaki değişimin 39 ve 156 μm arasında olduğu gözlemlenmiştir. 850 ^oC 'lik sıcaklıkta tek fazlı Fe_2B tabakası gözlenirken artan sıcaklıklarda, Fe_2B tabakasının yanı sıra borca zengin FeB tabakası görülmüştür.

850 ^oC derecede gerçekleştirilen elektrolitik borlama işleminde toplam tabaka kalınlığı 39 μm iken oluşan yapı tek fazlı Fe_2B tabakasıdır. 950 ^oC koşullarında ise toplam tabaka kalınlığı 91 μm ye ulaşmakta ve çelik malzeme yüzeyinde artan elementel bor konsantrasyonuna bağlı olarak FeB fazı oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta oluşan FeB tabakası kalınlığı 52 μm 'dir. Artan sıcaklıkla borür tabakası kalınlığındaki değişim Şekil 3.4' de de açıkça görülmektedir. Sıcaklığın 1000 ^oC olduğu koşullarda ise toplam tabaka kalınlığı değeri 156 μm değerine ulaşmaktadır.

FeB tabakası kalınlığı ise 73 μm 'dir. Her bir sıcaklık değeri için FeB tabakası kalınlığı yaklaşık olarak toplam tabaka ile aynı oranda arttığı Tablo 3.3'de görülmektedir. Şekil 3.5 incelendiğinde . 850 ^{o}C den 950 ^{o}C ye çıkıldığında toplam tabaka kalınlığında 4 katından fazla bir artış görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Difüzyon kontrollü bir proses olan elektrokimyasal borlama işleminde difüzyon katsayısını etkileyen ana faktörlerden biri sıcaklıktır. K. Matiasosvsky ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda borlama borür tabakası oluşumundaki en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu vurgulamışlardır[47].

Oluşan borür tabakalarının morfolojileri incelendiğinde, oluşan tabakalar tipik borür tabakası dişli yapısının karakteristik özelliklerini taşımakta olduğu görülmektedir. Oluşan yapılarda artan sıcaklığa bağlı olarak mikroçatlak oluşumu daha az seviyede gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda borür tabakalarında kalıntı gerilmeler daha düşük seviyelerde oluşmakta, dolayısıyla mikroçatlak oluşumu daha az görülmektedir[49]. Ancak yine mikroyapı incelemelerinde görülmektedir ki artan sıcaklığa bağlı olarak oluşan borür tabakalarındaki porozite miktarı artmaktadır (Şekil 3.21.) Bindal. C. Yaptığı çalışmalarda tabaka kalınlığındaki fazla artışın kırılganlığı artırmakla birlikte, borlama sıcaklığının artmasının poroziteyi de artırarak borür tabakasının gevrekleşmesine sebep olduğunu ileri sürmüştür[20].



Şekil 3.20: Borür tabakasındaki poroziteler

900 ^{o}C sıcaklık ve 60 dakika sürede değişen akım yoğunluklarında oluşan tabaka kalınlıklarının 54 – 113 μm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Tüm akım yoğunluklarında Fe_2B ve FeB olmak üzere iki tabaka gözlemlenmektedir. Uygulanan akım yoğunlukları ile oluşan borür tabakası kalınlıkları Tablo 3.4' de görülmektedir. Şekil 3.7 incelendiğinde uygulanan akım yoğunluğu 50 – 300 mA/cm^2 arasında,

oluşan borür tabakası kalınlığındaki artış hızının 300 – 800 mA/cm^2 arasındaki artışa kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. 50 – 300 mA/cm^2 arasındaki akım yoğunluğunda oluşan FeB tabakasının kalınlığı 0 dan 100 μm değerine ulaşırken, akım yoğunluğu 300 mA/cm^2 den 800 mA/cm^2 değerine artırıldığında toplam artış ancak 14 μm olmaktadır. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak redüksiyon ve kütle taşınımının 300 mA/cm^2 lik akım yoğunluğuna kadar hızlı bir şekilde arttığı oluşan borür tabakasının kalınlığındaki değişimden gözlemlenmektedir.

Bir elektroliz sisteminde, proses hızını etkileyen en önemli adım, elektrolit/elektrot arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyondur. Faraday yasasına göre akım geçiren bir elektrolitte katotta redüklenen madde miktarı akım şiddeti ve bu akımın süresiyle doğru orantılıdır. Dolayısıyla artan akım yoğunluğuyla birlikte, borlama işlemi sırasındaki anot katot reaksiyonları gereği anotta redüklenerek borik aside dönüşen tetraborat miktarında ve kütle transferindeki artış sonucu, katot yüzeyinde daha fazla metalik bor birikimi sağlanmaktadır. Bu durumda artan akım yoğunluğu etkisiyle oluşan borür tabakasının büyüme morfolojisindeki değişim beklenen bir durumdur.Ancak bu artış bir kritik akım yoğunluğu ile sınırlıdır. Bu kritik akım yoğunluğu değerinde yüzey artık borca doygun hale gelmekte ve yüzeyde biriken bor miktarı ancak difüze olan elementel bor miktarına bağlı kalmaktadır. Yapılan deneylerde de 300 mA/cm^2 lik akım yoğunluğundan sonra tabaka kalınlığı artış hızının çelik malzemenin borca doygunluğunun bu değerden sonra artması nedeniyle azaldığı görülmektedir. M. Matiasovsky ve arkadaşları[47], artan akım yoğunluğuyla borür tabakası kalınlığı artışının bir kritik akım yoğunluğu değeri ile sınırlı olduğunu söylemektedir.

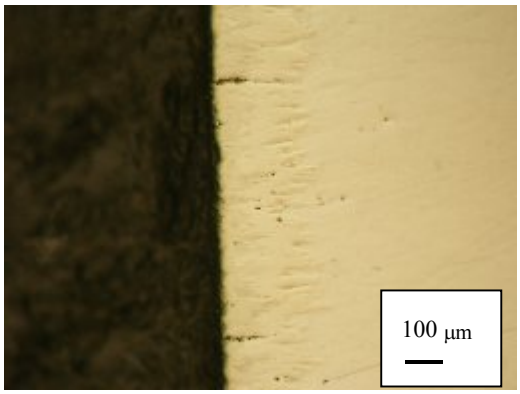
Bu kritik akım yoğunluğu değeri difüzyon katsayısını belirleyen sıcaklık ile tanımlıdır. Akım yoğunluğunun belli bir değerinden sonra artık oluşan borür tabakası kalınlığı çelik malzemene difüze olan bor miktarına bağlıdır.

Artan akım yoğunluğuna ve yüzeyde biriken elementel bor miktarına bağlı olarak borca zengin FeB tabakasının da kalınlığının arttığı görülmektedir. 50 mA/cm^2 lik akım yoğunluğunda Fe_2B/FeB tabaka kalınlıkları arasındaki oran 0,5 ten daha küçükken 100 mA/cm^2 lik akım yoğunluğunda bu değere ulaşmakta ve daha büyük akım yoğunluğu değerlerinde bu oran giderek küçülmektedir .

Deneyler sırasında 50 mA/cm^2 nin altındaki akım yoğunlukları da denenmiş ancak her hangi bir borür tabakası elde edilememiştir. S.V. Devyatkin [50] yaptığı çalışmalarda 50 mA/cm^2 lik akım yoğunluğu değerinin altında herhangi bir tabaka oluşumu gözlemlemezken, nedenini bu akım yoğunluğu değerinin altında katodik korumanın sağlanamamış olması olarak göstermiştir.

Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan tabakaların metalografik incelemelerinde (Şekil 3.6), 50 mA/cm^2 lik akım yoğunluğunda 300 mA/cm^2 lik akım yoğunluğu değerine kadar belirgin bir dişli yapı görülmektedir. ≥300 mA/cm^2 lik akım yoğunluklarında tabaka morfolojisi farklılaşmakta, Fe_2B dişli yapısındaki plato ve tepeler arasındaki mesafe azalmakta daha düz bir yapı ortaya çıkmaktadır. Borca zengin yüzeyde oluşan ikincil FeB tabakası ise bant şeklindeki birincil Fe_2B tabakası içinde dişli yapıda ilerlemeye devam etmektedir. 50 mA/cm^2 lik akım yoğunluğu ile 100 mA/cm^2 lik akım yoğunluğunda elde edilen tabakaların kalınlıklarındaki hızlı artış net bir şekilde görülmektedir. Ancak 100 mA/cm^2 lik akım yoğunluğundan itibaren artan akım yoğunluğu ile tabaka kalınlığındaki artışın bir önceki akım yoğunluğu değerine oranla daha az olduğu da görülmektedir. 50 – 800 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerleri arasında birincil Fe_2B tabakası içinde oluşan FeB tabakasının ilerleyişi de net bir şekilde görülmektedir. Yine aynı şekilde tabaka kalınlığındaki artış 50 – 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda daha hızlı iken 100 mA/cm^2 akım yoğunluğundan sonra daha yavaş olmaktadır.

300 mA/cm^2 ve daha büyük akım yoğunluğu değerlerinde borür tabakasında fazla sayıda yüzeye dik mikroçatlak oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.22). Burada da süre deneylerinde olduğu gibi muhtemelen ikinci bir faz olarak oluşan FeB yapısı ile Fe_2B yapılarının termal genleşme katsayılarının farklılık göstermesi nedeniyle soğuma sırasında oluşan gerilmeler yapıda mikroçatlaklara sebebiyet vermektedir.



Şekil 3.21: Artan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak oluşan borür tabasında görülen mikroçatlaklar.

900 ^{o}C, 200 mA/cm^2 ve 60 dakika süre ile sadece $Na_2B_40_7$ ve NaCl, NaOH, Na_2CO_3, KCl, $CaCl_2$ katkı maddeleriyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda katkı maddelerinin oluşan borür tabakasının kalınlığı 89 - 104 mm arasında değişmektedir.

Oluşan borür tabakasının kalınlığı açısından, en kalın tabaka Na_2CO_3 ilavesi ile gerçekleştiği görülmektedir. Daha sonra sırasıyla NaOH, KCl, NaCl, $CaCl_2$ katkıları kalınlık açısından daha etkilidir. Han, S.H ve arkadaşları da [51] yapmış oldukları çalışmalarda ergimiş tuz çözeltisine daha fazla miktarda Na^+ iyonu sağladığı için en iyi banyo bileşeninin Na_2CO_3 olduğunu belirtmişlerdir. Na^+ iyonu katot yüzeyinde metalik bor oluşumunu sağlamaktadır Eşitlik (3.3-3.6).

$$B_2O_3 + Na_2O = Na_2B_2O_4 \quad \textbf{(3.3)}$$

$$Na_2B_2O_4 = Na^+ + B_2O_4^- \quad \textbf{(3.4)}$$

$$Na^+ + e^- = Na^o \quad \textbf{(3.5)}$$

$$6Na + 2\ B_2O_3 = 3\ Na_2O_2 + 4B \quad \textbf{(3.6)}$$

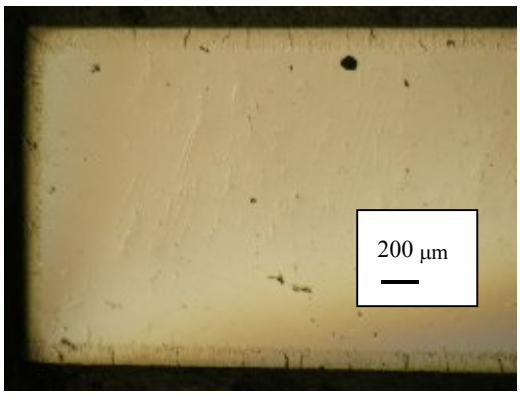
Sadece kalsine boraks kullanılarak yapılan elektrolitik borlama sonucunda oluşan toplam borür tabakası ile en kalın tabaka arasındaki farkın 15 μm olduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılmaktadır ki banyo bileşeni ilavelerinin tabaka kalınlığı üzerinde çok ciddi bir fark yaratmamaktadır. Matiasovsky A. ve arkadaşları da elektrolit bileşenlerinin tabaka kalınlığını etkilemeyeceğini, yalnızca çözeltinin buhar basıncı, viskozite gibi fizikokimyasal özelliklerini etkileyeceğini söylemektedirler [47].

Elektrolitik borlama işlemi neticesinde en düşük borür tabakası sadece boraks kullanılan deneyde gözlenmiştir. Na_2CO_3 banyo katkı maddesiyle gerçekleştirilen deneyde en büyük Fe_2B tabakası gözlemlenirken, NaCl katkılı elektrolitik borlama işleminde ise en büyük FeB tabakası oluşumu gözlemlenmiştir Toplam tabakadaki Fe_2B oranı değerlendirildiğinde en yüksek oran $CaCl_2$ ile yapılan elektrolitik borlama işleminde ve %63 tür.

Oluşan borür tabakalarının morfolojileri incelendiğinde tamamında klasik borür tabakası dişli yapısı morfolojisi gözlemlenirken, Na_2CO_3 katkı maddesiyle gerçekleştirilen elektrolitik borlama işleminde borür dişli yapısını oluşturan tepe ve platolar arasındaki mesafenin diğerlerine oranla daha az olduğu görülmektedir.

Ayrıca, NaOH ve Na_2CO_3 neredeyse aynı etkiyi göstermektedir. $CaCl_2$ katkılı banyo ile yapılan deneyde oluşan tabaka yapısındaki tepelerin genişlikleri daha fazladır.

En kalın FeB tabakasının oluştuğu KCl ve NaOH katkılı banyolarda ise FeB ve Fe_2B borür tabakaları arasında oluşan çekme ve basma kuvvetlerinin etkisiyle , diğer bileşenlerle gerçekleştirilen elektrolitik borlama işlemlerindekilere kıyasla daha fazla çatlak oluşumu gözlemlenmiştir, (Şekil 3.22).

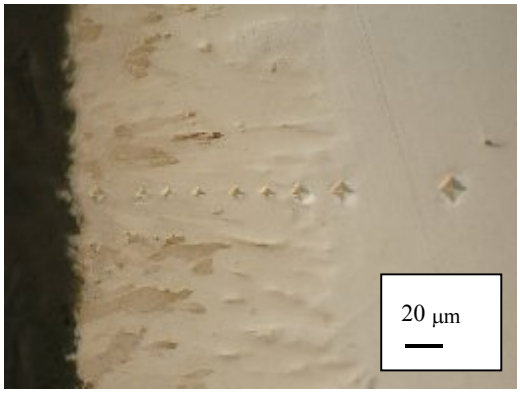


Şekil 3.22: 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika, %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 KCl koşullarında tabaka morfolojisi

3.4.2 Sertlik Ölçümlerinin Sonuçlarının İrdelenmesi

Farklı süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve banyo katkı maddeleri parametrelerine bağlı olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama işlemi sonrasında oluşan tüm borür tabakalarının mikrosertlikleri tabakalar boyunca sertliklerini korumakta, borür

tabakalarından çelik malzemene geçiş bölgesinde sertlik değerleri düşmektedir. Sertlik değerleri tabaka boyunca doğrusallık göstermekte ve en yüksek sertlik değerleri ise FeB tabakasında görülmektedir. Yüzeyden matrise doğru inildikçe FeB tabakasından Fe_2B tabakasına geçişte sertlik değerleri azalmaktadır. Yapılan mikrosertlik taramasında vickers ucunun bıraktığı izler Şekil 3.23' de verilmiştir.



Şekil 3.23: Borür tabakasının dış yüzeyden matrise doğru farklı bölgelerinden alınan sertlik ölçümlerinde vickers ucunun bıraktığı izler.

3.4.3 Kinetik Çalışmaların Sonuçlarının İrdelenmesi

Brakman ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve Eşitlik 3.2' de verilen formül kullanılarak borun difüzyon katsayısı hesaplanılmıştır [37].

Eşitlik 3.2' den görüldüğü gibi oluşan borür tabakası ile elektroliz süresinin karesi arasında parabolik kurala uygun lineer bir ilişki vardır. 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.

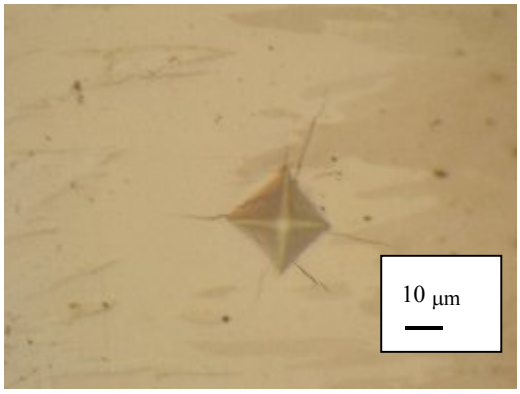
Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' daki grafiklerin eğiminden faydalanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları Tablo3.18' de verilmiştir.

Tablo 3.18: 4140 tipi çelik malzeme için bulunan 900 ^oC için difüzyon katsayısı değerleri

Borür Tabakası	Difüzyon Katsayısı (cm^2/s)
Fe_2B	$2{,}69{,}10^{-8}$
FeB	$1{,}12.10^{-8}$

3.4.4 Kırılma Tokluğu Deneyleri Sonuçlarının İrdelenmesi

Deneylerde düşük kalınlığı nedeniyle 5 dakikalık deneyde elde edilen tabakanın kırılma tokluğu hesaplanamamıştır. 950 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak borlanmış numunedeki borür tabakasında 500 gr. yük altında oluşan çatlak Şekil 3.27' de verilmiştir.



Şekil 3.24: 500 gr. yük altında borür tabakasındaki çatlak oluşumu (950 ^{o}C, 200 mA/cm^2, 60 dakika)

Oluşan borür tabakasının kırılma tokluğu sıcaklığa işlem süresine ve çelik malzemenin alaşım elementlerine bağlıdır. Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12 incelendiğinde elektrolitik borlama süresi, uygulanan akım yoğunluğu ve sıcaklıkla tabakanın kırılma tokluğu değeri ters orantılıdır. Oluşan borür tabası içerisinde daha sert olan FeB fazının miktarı arttıkça kırılma tokluğu değeri azalmaktadır. Şen U. ve arkadaşları da yaptığı çalışmalarda sıcaklık ve süreye bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerini incelemiş ve oluşan borür tabakası içerisinde FeB miktarı arttıkça kırılma tokluğunun azaldığını söylemişlerdir[52]. Oluşan borür tabakası içerisinde Fe_2B ve FeB fazları arasında karakteristik bir gerilme farkı mevcuttur. FeB fazı çekme gerilmesi yaratırken Fe_2B basma gerilmesi oluşturmaktadır. Aradaki bu farktan ötürü borür tabakasının yüzeyindeki FeB fazı çatlamaya eğilimlidir. Borür tabakasının süre, sıcaklık ve akım yoğunluğuyla ilişkisi sırasıyla Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13' de verilmiştir.

Tablo 3.13 incelendiğinde farklı katkı maddelerinin ilavesi ve sadece $Na_2B_4O_7$ kullanılarak gerçekleştirilen elektrolitik borlama işleminde en yüksek kırılma tokluğu değeri %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$ komposizyonuna sahip banyoda görülürken, en küçük değerin ise %100 $Na_2B_4O_7$ kullanılarak yapılmış elektrolitik borlama işlemi

sonucu oluşan tabakaya ait olduğu görülmektedir. $CaCl_2$ ilaveli banyoda gerçekleştirilen elektrolitik borlama işlemi sonucu en düşük FeB tabakası kalınlığı elde edilirken, en yüksek FeB tabakası kalınlığı %100 $Na_2B_4O_7$ kullanılarak yapılmış deneyde elde edilmiştir. Artan FeB tabakası kalınlığına bağlı olarak kırılma tokluğu değeri düştüğü görülmüştür. Şekil 3.14' de oluşan borür tabakasının kırılma tokluğu değişimi elektrolitik borlama banyosu katkı maddesine bağlı olarak değişimi karşılaştırmalı olarak görülebilmektedir.

Yapılan deneylerde elde edilen borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri bir ok seramik malzeme ile rekabet edebilir düzeydedir. Pyrex camı (2.7–4.2 $Mpa.m^{1/2}$); cam seramikler (2.4 $Mpa.m^{1/2}$); TiO (2.5 $Mpa.m^{1/2}$); saf alumina (2.7– 4.2 $Mpa.m^{1/2}$); TiB (6–8 $Mpa.m^{1/2}$); sinter karbür (5–18 $Mpa.m^{1/2}$) [53].

3.4.5 Korozyon Deneyleri Sonuçlarının İrdelenmesi

Yapılan çalışmada normal korozyon özelliklerinin yanında borlama sonrası oluşan borür tabakasının kolonsal yapısının korozyon özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Deneyler sonucunda çelik malzeme üzerinde oluşan borür tabakası en yüksek dayanımı H_2SO_4 ortamına karşı gösterirken, en düşük dayanımı ise HNO_3 ortamında karşı göstermektedir. Yapılan deneyler sonucunda yüzeyinde borür tabakası oluşturulan numuneler, taban malzemesine kıyaysa sırasıyla; %10-15-20'lik H_2SO_4 ortamında 12,85 – 10,77 – 7 kat, %10-15-20'lik HNO_3 ortamında 1,28 – 1,22 – 1,19, %10-15-20'lik $HClO_4$ ortamında 2,39 - 2,31 - 2,01, %10-15-20'lik H_3PO_4 ortamında 10,1 – 4,54 – 3,45 kat korozyona dayanım göstermişlerdir.

4. GENEL SONUÇLAR

Elektrokimyasal borlama işlemi ile çeliklerin yüzey özeliklerinin geliştirilmesi amaçlı deneysel çalışmalarda süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve banyo bileşenlerinin etkileri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1) Çelik malzeme üzerinde oluşan borür tabakasının kalınlığı artan işlem süresi, akım yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Borür tabakasının kalınlığı sürenin ve akım yoğunluğunun artması ile parabolik olarak artarken, sıcaklıkla artış lineere yakındır.

2) Çalışılan koşullarda elde borür tabakası kalınlığı 20μm ile 142 μm arasında değişmiştir.

3) Çalışılan en düşük süre ve sıcaklıklarda yalnızca Fe_2B içeren tek fazlı borür tabakası elde edilirken artan süre ve sıcaklıkla, numune yüzeyinde artan elementel bor konsantrasyonuna bağlı olarak, Fe_2B tabakasının yanı sıra FeB tabakası oluşmaktadır.

4) Borlama süresi ile borür tabakalarının kalınlıkları arasında üssel bir ilişki vardır. Bu ilişkiden yola çıkarak farklı borür tabakalarının hesaplanan difüzyon katsayıları $D_{Fe2B} = 2{,}69{,}10^{-8}$, $D_{FeB} = 1{,}12.10^{-8}$ 'dır.

5) 50 mA/cm^2' den küçük akım yoğunluklarında borür tabakası oluşumu gözlenmemiştir.

6) 900 ^oC, 200 mA/cm^2, 60 dakika koşullarında, farklı banyo komposizyonlarına bağlı olarak minimum tabaka kalınlığı 89μm, maksimum tabaka kalınlığı 104 μm' olmuştur. %100 $Na_2B_4O_7$ içeren banyoda gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama işleminde en düşük kalınlıkta borür tabakası görülürken, en kalın tabaka %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3 komposizyonundaki banyo ile elde edilmiştir. Toplam borür

tabakası içerindeki en kalın Fe_2B tabakası da %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$ kullanılarak yapılan deneyde elde edilmiştir.

7) Tüm numunelerde dış yüzeyden belli bir derinliğe kadar maksimum sertlik değerleri devam etmekte, daha sonra azalarak matris sertliğine ulaşmaktadır. En yüksek sertlik değeri numunenin en dış yüzeyindeki borca zengin FeB tabakasında görülmektedir. Tüm numunelerde en yüksek sertlik değeri 1920 HV' dir.

8) Çelik malzemesi yüzeyinde oluşan borür tabakasının kırılma tokluğu değeri artan süre, sıcaklık ve akım yoğunluğuna bağlı olarak düşmektedir. Deneyler sonucunda sıcaklık, süre ve akım yoğunluğuna bağlı olarak ölçülen en düşük kırılma tokluğu değeri 6,01 $Mpa.m^{1/2}$, en düşük kırılma tokluğu değeri ise 2,67 $Mpa.m^{1/2}$' dir. Toplam borür tabakası içersindeki FeB fazının artışına bağlı olarak kırılma tokluğu değeri düşmektedir.

9) Farklı katkı maddelerine bağlı olarak en yüksek kırılma tokluğu değeri 5,84 $Mpa.m^{1/2}$, en düşük kırılma tokluğu değeri 3,07 $Mpa.m^{1/2}$ dir. En yüksek kırılma tokluğu değeri en kalın Fe_2B tabakasının elde edildiği %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 $CaCl_2$ banyo bileşimi ile borlanmış numunede görülürken, en düşük değer en ince Fe_2B tabakasının elde edildiği %100 $Na_2B_4O_7$ banyo bileşimi ile borlanmış numunede ölçülmüştür.

10) Elektrokimyasal borlama çelik malzemenin korozyon özelliklerini geliştirmiştir. Borlama işlemi ile çelik malzemenin korozyon direnci H_2SO_4 ortamı 12,85 kata kadar, HNO_3 ortamı 1,28 kata kadar, $HClO_4$ ortamı 2,39 kata kadar, H_3PO_4 ortamı 10,1 kata kadar artmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Atik, E.**, 2001, " Farklı Bir Yüzey Sertleştirme Yöntemi : Borlama", *Makine ve Metal Dergisi*, sayı 117, s. 24-28

[2] **Çelebi, G**., İpek, M., Bindal, C, 2004. "Borlanmış AISI 8620 Çeliği Yüzeyinde Oluşan Bor Tabakasının Bazı Mekanik Özellikleri" 1.Ulusal Metalürji ve Malzeme Günleri, Bildiriler Kitabı, OGÜ Yayın No, 099, 27-28 Mayıs Eskişehir 37- 47.

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

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

[5] **Kartal G.** , 2004. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[6] http://bor.balikesir.edu.tr/ ,Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi resmi web sayfası, İnternet

[7] **Yılmaz, A.**, 2002, "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Mayıs, 38-48

[8] DPT 1991, Madencilik Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu - Bor Tuzları Alt Komisyon Raporu

[9] **Helvacı C.**, 2003, Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,* 11-27

[10] **Habashi, F.**, Handbook of Extractive Metallurgy, Weinheim ; New York : Wiley-VCH, 1997

[11] www.boren.gov.tr, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü Resmi web sitesi, İnternet.

[12] **Kalafatoğlu İ. Ersan, Örs S. Nuran**, 2000, 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi* **,** 59-71

[13] www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/bor-kullanim1.doc, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi resmi web sayfası, İnternet

[14] http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/borpage/kul4.html, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Doç.Dr. Gültekin Kavuşan resmi web sitesi, İnternet

[15] **Bayça U.S.,Şahin S**., 2004, Borlama, *Mühendis Ve Makina* , 532

[16] **Er Ü., Par B.,** 2004, Bor Yayınımıyla Yüzeyi Sertleştirilmiş AISI 1030 ve AISI 1050 Çeliklerinin Abrazif Aşınma Dayanımlarının İncelenmesi, *Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi* C.XVII, S.1,

[17] **Yapar U**.,2003, Düşük Ve Orta Karbonlu Çeliklerin Termokimyasal Borlama ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, Y. Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[18] **Yapar, U.**, Başman, G., Arısoy, C.F. ve Şeşen M.K., 2003, Çeliklerde Borlamanın Bazı Mekanik Ve Korozyon Özelliklerine Etkisi, *Metal Makina Dergisi*, 141, 296-301

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

[20] **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.

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

[22] **Özbek, İ., Akbulut, H., Zeytin, S., Bindal, C., Üçışık, A.H.**, 2000, The Characterization of Borided 95.5% Purity Nickel, *Surface & Coatings Technology*, 126, pp.166-170

[23] www.bortec.de, BorTec GmbH Resmi web sitesi, İnternet

[24] **Özbek, İ.**, 1999, Borlama Yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) Yüksek Hız Çeliklerinin ve AISI W1 Çeliğinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

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

[26] **Ozbek, I. and Bindal, C.,** 2002. Kinetics of Boriding AISI W1 steel, *Material Science and Engineering*, A347, 311-314.

[27] **Şen, Ş., Şen, U., Bindal, C.**, 2005 ,The Growth Kinetics of Borides Formed on Boronized AISI 4140 Steel, *Vacuum*, 77, pp.195-202

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

[29]. **Şen, Ş. Özbek, U., Şen, U., Bindal C**., 2001, Mechanical Behavior 0f Borides Formed 0n Borided Cold Work Tool Steel, *Surface and Coatings Technology*, 135, 173-177

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

[31] **Campos, I., Islas M. , Ramı´rez G., VillaVela´zquez a C., Mota C**., 2007, Growth kinetics of borided layers: Artificial neural network and least square approaches, Applied Surface Science ,253, 6226–6231

[32] **Martını, C., Palombarını**, G., 2004, Mechanism of Thermochemical Growth of Iron Borides on Iron, *Journal of Materials Science*, 39, pp.933-934

[33] **C. Meric , S. Sahin, B. Backir, N.S. Koksal**, 3006, tigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons, *Materials and Design,*27,751–757

[34] **Badini C., Mazza D.**, 1988. The Texture of Borided Layers Grown of Fe-Ni and Fe-Cr Alloy. J. *Mater. Sci. Let.*, 7, 661-662.

[35] **Soydan, Y**., 1996. Katı Ortamda Bor Yayınımı İle Sertleştirilen Çelik Yüzeylerinin Kuru Kayma Halinde Sürtünme ve Aşınma Davranışları. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, 149s, İstanbul.

[36] **Yu L.G., Chen X.J., Khor K.A., Sundararajan G.**, 2005, FeB/Fe_2B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, *Acta Materialia*, 53, 2361–2368

[37] **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.

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

[39] **Uluköy A**.,**Tarakçılar A.R.**, 2006, Borlama İşlemi ve Endüstriyel Uygulama Alanları, *Mühendislik Bilimleri*, 12, 2, 189-198

[40] **S. Baştürk, M. Erten**, Borlama ile Yüzey Sertleştirme Çalışmaları, Mühendis ve Makina Dergisi,563, 57-74

[41] **R.H Biddulph**, 1997, Boronizing for Errosion Resistance, *Thin Solid Films*. Vol. 45, no. 2, pp. 341-347

[42]**M.Maykta, K.Matiasovsky,P. Fellner**, 1984, Mechanism of The Cathode Process in The Electrolytic Boriding in Molten Salts, *Electrochimica Acta*, 29,12, 1653-1657

[43]**V. Danek, K.Matiasosvky**, 1977, Influence of Temperature on The Rate of Formation of Boride Layers in Electrolytic Boriding from Fused Salts, *Surface Technology*, 5,65-72

[44]**L.Sgers, A.Fontana,R. Vinand**, 1991, Electrochemicak Boriding of Iron in Molten Salts, *Electrochimica Acta*, 36, 1, 41-47

[45] **Campos, I., Ram´ırez G., VillaVel´azquez C., Figueroa U., Rodr´ıguez G.,** 2007, Study of microcracks morphology produced by Vickers indentation on AISI 1045 borided steels, *Materials Science and Engineering*

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

[47] **Matıasovsky K, Chrenkova-Paucırova M, Fellner P, Makyta M.**, 1988, Electrochemical and Thermochemical Boriding , *Surface & Coatings Technology,* 35, 1-2, 133-149

[48] **Zhluktenko E. I. , Rakitskaya R. G., Makritskii E. S. , Chel'tsov V. Ya.,** 2004**,** Effect of Diffusion Soaking on The Structure of Boride Coatings, *Metal Science and Heat Treatment,* 19, 8-12

[49] **Rile, M.**, 1974, Reason for The Formation of Cracks in Boride Coating on Steel, Metal *Science Heat treatment,*16, 836-839

[50] **Devyatkin S.V**., 2001, Influence of Different Conditions of Electrochemical Synthesis on The Structure of The Deposited Refractory Compound Coatings, *Anyagok Vilega* 2, 3

[51] **Han S.H,. Chun J.S**, 2004, A Study on The Electroboronizing of Steel by Superimposed Cyclic Current, *Journal of Materials Science*,15, 1379-1386

[52] **Sen U., Sen S., Yilmaz F.,** 2004, An evaluation of some properties of borides deposited on boronized ductile iron , *Journal of Materials Processing Technology*, 148, 1–7

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

EK A

Tablo A. 1: 900 ^{o}C, 200 mA/cm2, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 H2SO4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	7,4532	7,4214	0,0318	0,42666
2	7,4532	7,3645	0,0887	1,19009
3	7,4532	7,2893	0,1639	2,19905
4	7,4532	7,2110	0,2422	3,24961
5	7,4532	7,1627	0,2905	3,89765
6	7,4532	7,1042	0,3489	4,68124
7	7,4532	7,0566	0,3966	5,32120
8	7,4532	7,0292	0,4240	5,68883
9	7,4532	7,0058	0,4473	6,00234
10	7,4532	6,9972	0,4560	6,11817
11	7,4532	6,9820	0,4712	6,32211
12	7,4532	6,9791	0,4741	6,36102

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,9952	1,9940	0,0012	0,06014
2	1,9952	1,9932	0,0020	0,10024
3	1,9952	1,9925	0,0027	0,13532
4	1,9952	1,9912	0,0040	0,20048
5	1,9952	1,9903	0,0049	0,24558
6	1,9952	1,9891	0,0060	0,30149
7	1,9952	1,9887	0,0065	0,32578
8	1,9952	1,9880	0,0072	0,36086
9	1,9952	1,9869	0,0083	0,41599
10	1,9952	1,9850	0,0102	0,51122
11	1,9952	1,9842	0,0110	0,55132
12	1,9952	1,9833	0,0119	0,59643

(b)

Tablo A. 2: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	5,2775	5,2701	0,0074	0,14021
2	5,2775	5,2519	0,0256	0,48507
3	5,2775	5,2209	0,0566	1,07247
4	5,2775	5,1792	0,0983	1,86262
5	5,2775	5,1500	0,1275	2,41591
6	5,2775	5,0961	0,1813	3,43678
7	5,2775	5,0544	0,2231	4,22738
8	5,2775	5,0111	0,2664	5,04784
9	5,2775	4,9626	0,3148	5,96528
10	5,2775	4,9293	0,3482	6,59782
11	5,2775	4,9046	0,3729	7,06584
12	5,2775	4,8886	0,3889	7,36901

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	2,4218	2,4199	0,0019	0,07845
2	2,4218	2,4187	0,0031	0,12800
3	2,4218	2,4177	0,0041	0,16929
4	2,4218	2,4162	0,0056	0,23123
5	2,4218	2,4129	0,0089	0,36749
6	2,4218	2,4113	0,0104	0,43263
7	2,4218	2,4080	0,0138	0,56982
8	2,4218	2,4064	0,0154	0,63589
9	2,4218	2,4035	0,0182	0,75179
10	2,4218	2,4015	0,0203	0,83821
11	2,4218	2,3987	0,0231	0,95383
12	2,4218	2,3963	0,0255	1,05293

(b)

Tablo A. 3: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	8,5688	8,5086	0,0602	0,70254
2	8,5688	8,4803	0,0885	1,03281
3	8,5688	8,4558	0,1130	1,31873
4	8,5688	8,4380	0,1308	1,52646
5	8,5688	8,4290	0,1398	1,63150
6	8,5688	8,4226	0,1462	1,71013
7	8,5688	8,4147	0,1541	1,79838
8	8,5688	8,4095	0,1593	1,85907
9	8,5688	8,4016	0,1672	1,9524
10	8,5688	8,4007	0,1681	1,9617
11	8,5688	8,3969	0,1719	2,0061
12	8,5688	8,3961	0,1727	2,0154

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,2206	1,2140	0,0066	0,54071
2	1,2206	1,2105	0,0101	0,82746
3	1,2206	1,2085	0,0121	0,99131
4	1,2206	1,2057	0,0149	1,22071
5	1,2206	1,2041	0,0164	1,35012
6	1,2206	1,2032	0,0173	1,42347
7	1,2206	1,2015	0,0191	1,56480
8	1,2206	1,2012	0,0194	1,58938
9	1,2206	1,2009	0,0197	1,61396
10	1,2206	1,2008	0,0198	1,62215
11	1,2206	1,2006	0,0200	1,63853
12	1,2206	1,2005	0,0201	1,64673

(b)

Tablo A. 4: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 HNO_3 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	8,0092	7,9192	0,0900	1,12370
2	8,0092	7,8944	0,1148	1,43335
3	8,0092	7,8760	0,1332	1,66308
4	8,0092	7,8467	0,1625	2,02891
5	8,0092	7,8329	0,1763	2,20121
6	8,0092	7,8222	0,1869	2,33472
7	8,0092	7,8138	0,1954	2,43969
8	8,0092	7,7980	0,2112	2,63696
9	8,0092	7,7856	0,2235	2,79148
10	8,0092	7,7836	0,2256	2,81676
11	8,0092	7,7767	0,2325	2,90291
12	8,0092	7,7702	0,2390	2,98406

(a)

Süre			Fark	%
1	2,9937	2,9654	0,0283	0,94531
2	2,9937	2,9572	0,0365	1,21922
3	2,9937	2,9524	0,0413	1,37956
4	2,9937	2,9477	0,0460	1,53656
5	2,9937	2,9474	0,0462	1,54383
6	2,9937	2,9467	0,0469	1,56924
7	2,9937	2,9405	0,0532	1,77706
8	2,9937	2,9360	0,0577	1,92738
9	2,9937	2,9329	0,0607	2,03125
10	2,9937	2,9291	0,0646	2,15786
11	2,9937	2,9263	0,0674	2,25139
12	2,9937	2,9191	0,0746	2,49189

(b)

Tablo A. 5: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	4,6463	4,6448	0,0015	0,03228
2	4,6463	4,6438	0,0025	0,05380
3	4,6463	4,6424	0,0039	0,08393
4	4,6463	4,6402	0,0061	0,13128
5	4,6463	4,6376	0,0087	0,18724
6	4,6463	4,6320	0,0142	0,30638
7	4,6463	4,6248	0,0215	0,46273
8	4,6463	4,6181	0,0282	0,60693
9	4,6463	4,6099	0,0363	0,78311
10	4,6463	4,6030	0,0433	0,93192
11	4,6463	4,5980	0,0483	1,03953
12	4,6463	4,5946	0,0517	1,11271

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,2063	1,2060	0,0003	0,02486
2	1,2063	1,2056	0,0007	0,05802
3	1,2063	1,2053	0,0010	0,08289
4	1,2063	1,2050	0,0013	0,10776
5	1,2063	1,2044	0,0019	0,15750
6	1,2063	1,2041	0,0022	0,18237
7	1,2063	1,2040	0,0023	0,19066
8	1,2063	1,2037	0,0026	0,21553
9	1,2063	1,2029	0,0034	0,28185
10	1,2063	1,2017	0,0046	0,38133
11	1,2063	1,2011	0,0052	0,43107
12	1,2063	1,2004	0,0059	0,48909

(b)

Tablo A. 6: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 $HClO_4$ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	9,6032	9,6011	0,0021	0,02186
2	9,6032	9,5989	0,0043	0,04477
3	9,6032	9,5956	0,0076	0,07914
4	9,6032	9,5921	0,0111	0,11558
5	9,6032	9,5854	0,0178	0,18535
6	9,6032	9,5775	0,0257	0,26761
7	9,6032	9,5601	0,0431	0,44880
8	9,6032	9,5394	0,0638	0,66436
9	9,6032	9,5247	0,0784	0,81665
10	9,6032	9,5118	0,0914	0,95176
11	9,6032	9,4953	0,1079	1,12358
12	9,6032	9,48043	0,1227	1,27842

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	2,7143	2,7141	0,0002	0,00736
2	2,7143	2,7133	0,001	0,03684
3	2,7143	2,7129	0,0014	0,05157
4	2,7143	2,7117	0,0026	0,09578
5	2,7143	2,7099	0,0044	0,16210
6	2,7143	2,7077	0,0065	0,24236
7	2,7143	2,7055	0,0088	0,32420
8	2,7143	2,7031	0,0112	0,41262
9	2,7143	2,7018	0,0124	0,45943
10	2,7143	2,7005	0,0138	0,50841
11	2,7143	2,6986	0,0157	0,57841
12	2,7143	2,6971	0,0172	0,63368

(b)

Tablo A. 7: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %15 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	7,1333	7,1261	0,0072	0,10093
2	7,1333	7,1155	0,0178	0,24953
3	7,1333	7,1046	0,0287	0,40233
4	7,1333	7,0867	0,0466	0,65327
5	7,1333	7,0763	0,0570	0,79906
6	7,1333	7,0518	0,0814	1,14136
7	7,1333	7,0362	0,0971	1,36122
8	7,1333	7,0232	0,1101	1,54346
9	7,1333	7,0035	0,1297	1,81843
10	7,1333	6,9904	0,1429	2,00328
11	7,1333	6,9835	0,1498	2,10000
12	7,1333	6,9774	0,1559	2,18552

(a)

Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,1434	1,1430	0,0004	0,03498
2	1,1434	1,1424	0,0010	0,08745
3	1,1434	1,1421	0,0013	0,11369
4	1,1434	1,1413	0,0021	0,18366
5	1,1434	1,1412	0,0022	0,19240
6	1,1434	1,1405	0,0029	0,25362
7	1,1434	1,1400	0,0034	0,29735
8	1,1434	1,1397	0,0037	0,32359
9	1,1434	1,1394	0,0040	0,34983
10	1,1434	1,1391	0,0043	0,37607
11	1,1434	1,1384	0,0050	0,43729
12	1,1434	1,1379	0,0055	0,48102

(b)

Tablo A. 8: 900 ^{o}C, 200 mA/cm^{2}, 60 dakika koşullarında elektrolitik olarak Borlanmamış (a) ve Borlanmış (b) AISI 4140 tipi çelik malzemesinde %20 H_3PO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri

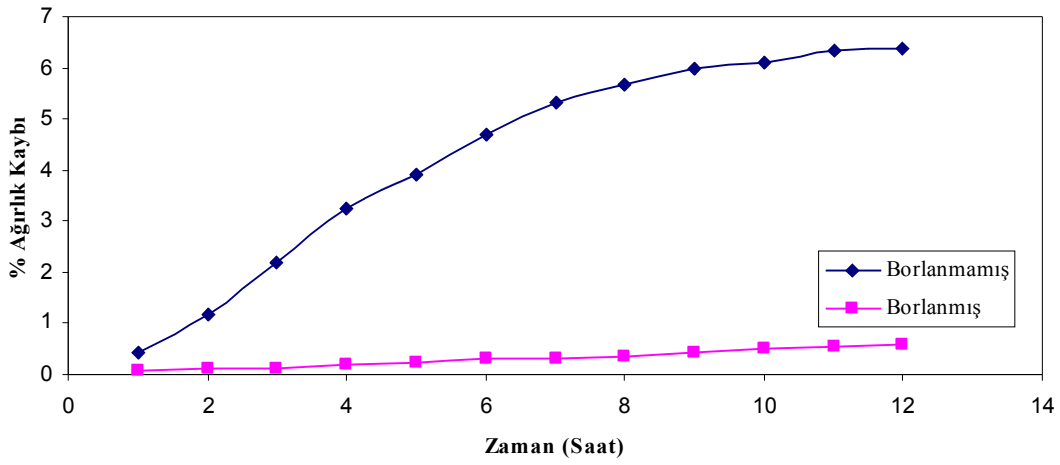
Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	7,0643	7,0583	0,0060	0,08493
2	7,0643	7,0492	0,0151	0,21375
3	7,0643	7,0311	0,0332	0,46996
4	7,0643	7,0154	0,0489	0,69221
5	7,0643	6,9959	0,0684	0,96824
6	7,0643	6,9777	0,0865	1,22567
7	7,0643	6,9618	0,1025	1,45095
8	7,0643	6,9346	0,1297	1,83599
9	7,0643	6,9173	0,1470	2,08088
10	7,0643	6,9102	0,1541	2,18139
11	7,0643	6,9039	0,1604	2,27057
12	7,0643	6,8979	0,1664	2,35550

(a)

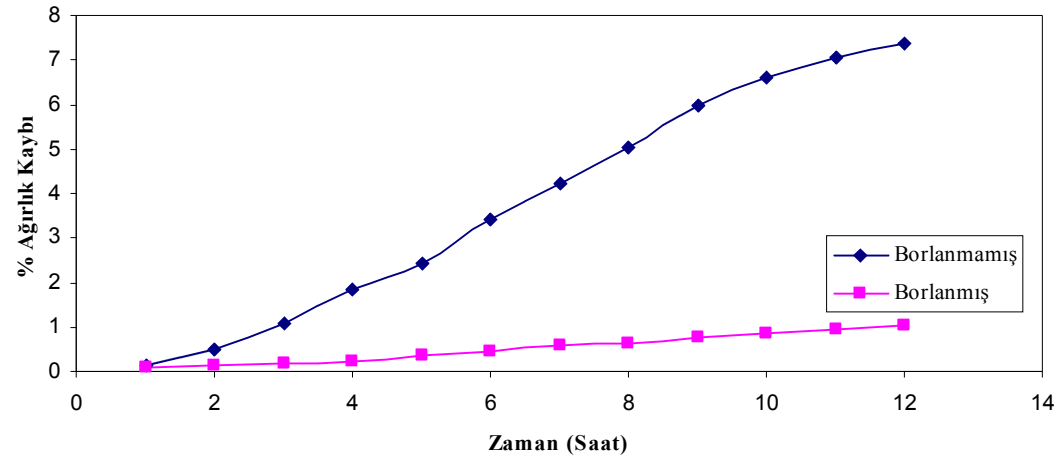
Korozyon Süresi (Saat)	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	İlk - Son	Ağırlık Kaybı %
1	1,3151	1,3141	0,0010	0,07603
2	1,3151	1,3134	0,0017	0,12926
3	1,3151	1,313	0,0021	0,15968
4	1,3151	1,3121	0,0030	0,22811
5	1,3151	1,3115	0,0036	0,27374
6	1,3151	1,3113	0,0038	0,28895
7	1,3151	1,3110	0,0041	0,31176
8	1,3151	1,3105	0,0046	0,34978
9	1,3151	1,3098	0,0053	0,40301
10	1,3151	1,3086	0,0065	0,49425
11	1,3151	1,3078	0,0073	0,55509
12	1,3151	1,3061	0,0090	0,68435

(b)

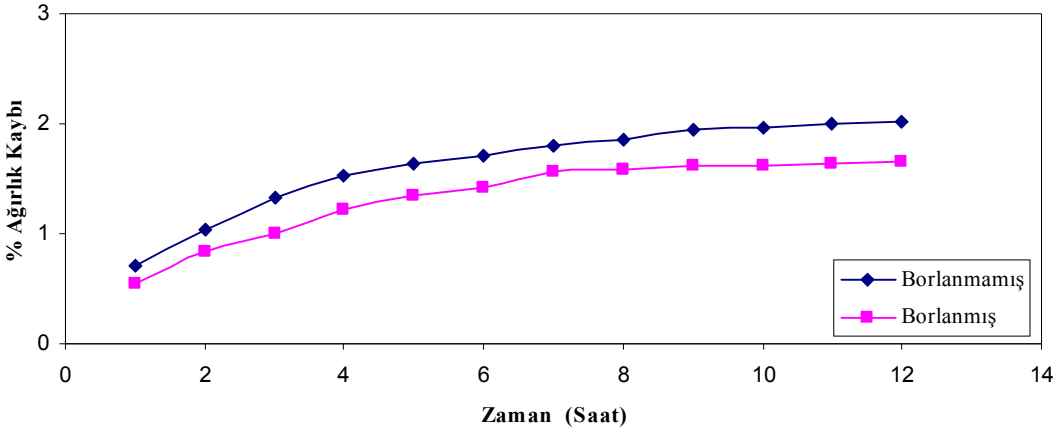
EK B



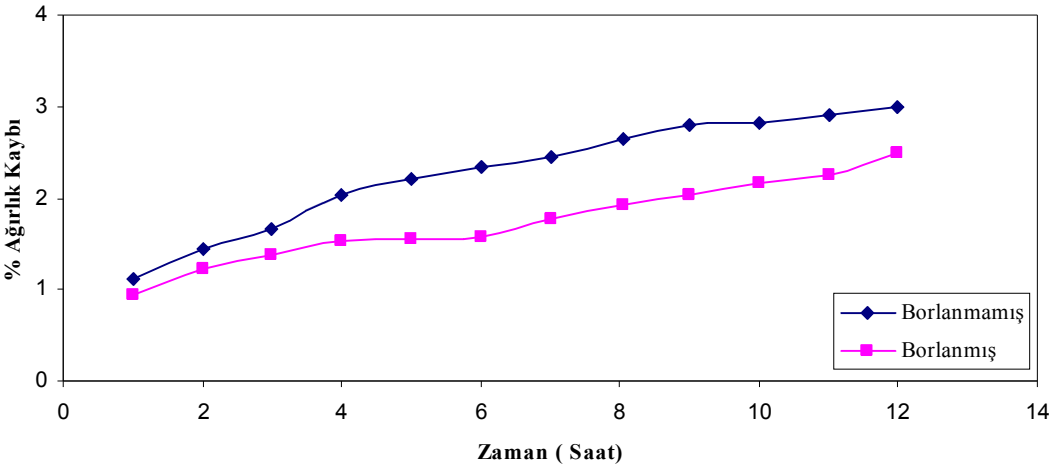
Şekil B. 1: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı



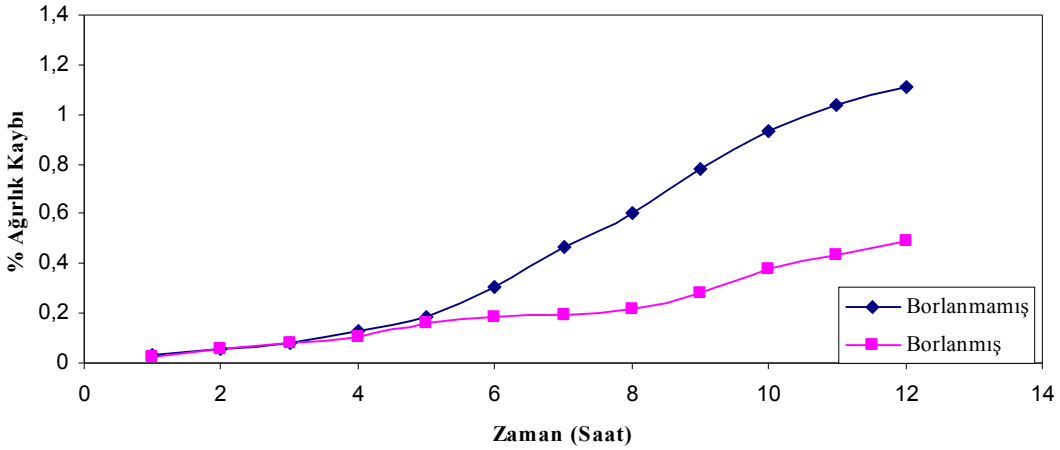
Şekil B. 2: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 H_2SO_4 içerisindeki korozyon davranışı



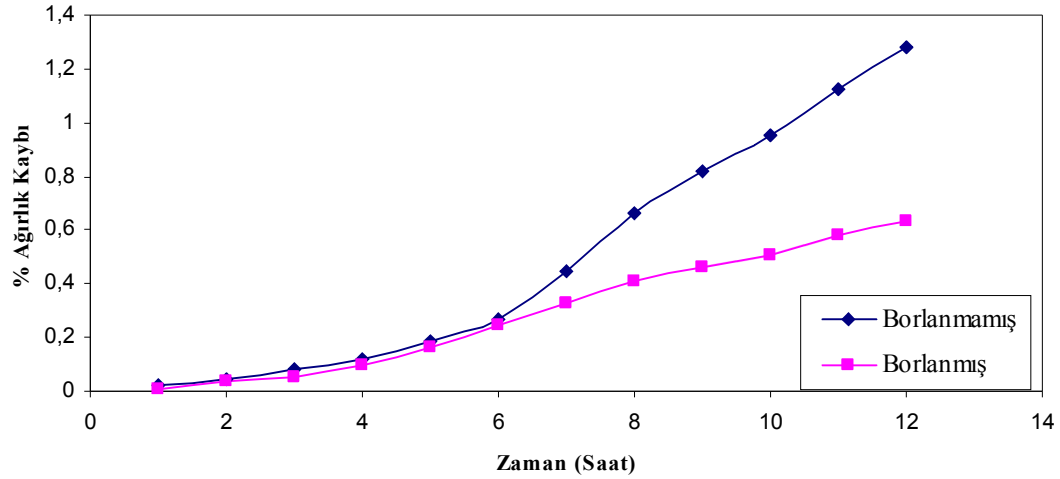
Şekil B. 3: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 HNO_3 içerisindeki korozyon davranışı



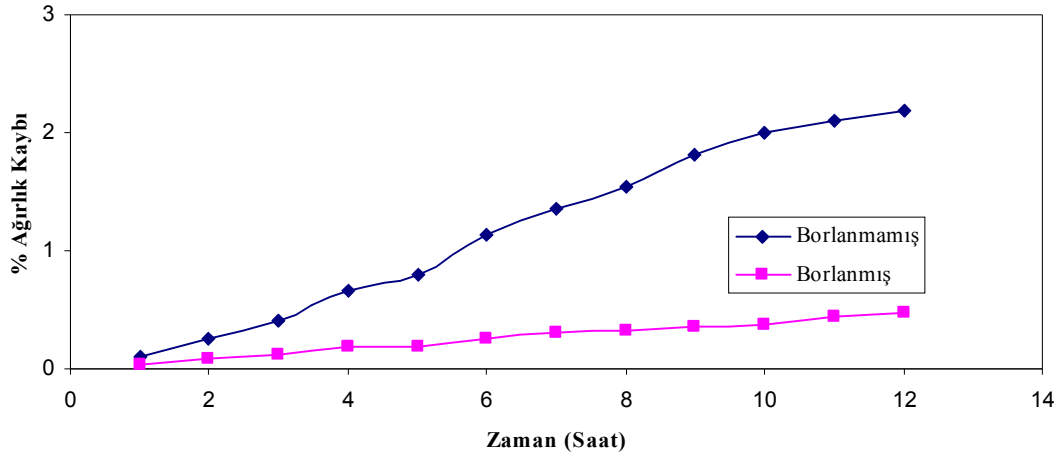
Şekil B. 4: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 HNO_3 içerisindeki korozyon davranışı



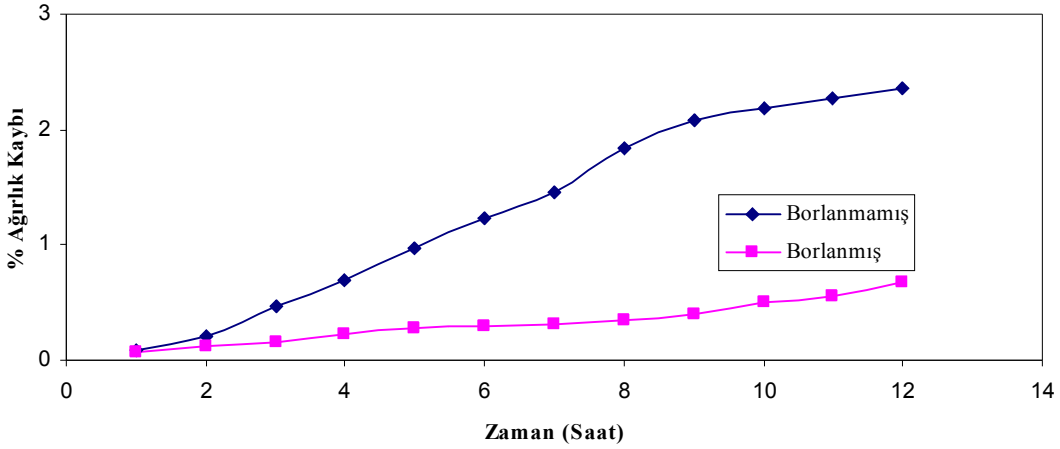
Şekil B. 5: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 $HClO_4$ içerisindeki korozyon davranışı



Şekil B. 6: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 $HClO_4$ içerisindeki korozyon davranışı



Şekil B. 7: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %15 H_3PO_4 içerisindeki korozyon davranışı



Şekil B. 8: Borlanmış ve borlanmamış AISI 4140 malzemesinin %20 H_3PO_4 içerisindeki korozyon davranışı

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Eskişehir'de doğmuştur. 1998 yılında Eskişehir Hoca Ahmet Yesevi Lisesi'nden mezun olmuştur. 2005 yılında Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.