

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AISI 304L PASLANMAZ ÇELİĞİN
KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve SERT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AISI 304L PASLANMAZ ÇELİĞİN
KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve SERT
(506161230)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

AĞUSTOS 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161230 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve SERT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**AISI 304L PASLANMAZ ÇELİĞİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İ. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Kübra AKBEN
Gedik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Temmuz 2019**
Savunma Tarihi : **05 Ağustos 2019**



Tüm sevdiklerime,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca verdiği bilgiler, yönlendirmeler, sorgulayıcı tavsiyeler, hayata dair verdiği önemli tecrübeler ile her daim desteğini üzerimden esirgemeyen benim için bir örnek olan çok değerli hocam Prof.Dr. Servet Timur'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana her zaman vakit ayıran, bilgi birikimini benimle paylaşan ve bana yol gösteren emeğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr.Güldem Kartal'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu'na numunelerimin karakterizasyonlarını gerçekleştirmemi sağlayan Sevgin TÜRKELİ ve Hüseyin Sezer'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma grubu arkadaşlarım Rıdvan Orman'a, Mehran Karimzadehkhoei'a, Mehtap Arslan'a, Oğuz Kağan Coşkun'a ve Cenk Cenikli'ye teşekkür ediyorum.

Laboratuvarlarını kullanmama izin veren ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşlarım Ömürcan Odabaş'a, Selçuk Kan'a ve bana her daim destek olan, yorulduğum anda beni yeniden kaldıran canım arkadaşım Levent Demirci'ye teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans macerasına beraber atıldığımız gerek ağlayarak gerek gülerek birbirimize hep destek olduğumuz çok çok değerli dostum Gamze Durmaz'a ve tez yazmam boyunca hertürlü yardımları esirgemeyen çok kıymetli arkadaşım, kız kardeşim Betül Dursun'a

Yüksek lisansım boyunca bana destek olan, her zaman güçlerini arkamda hissettiğim ailem biricik annem Figen Sert'e, canım babam Osman Sert'e ve çok uzaktaki canım ağabeyim Korkut Sert'e sevgilerini esirgemedikleri ve varoldukları için çok teşekkür ediyorum.

Ağustos 2019

Merve SERT



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Metallerin Borlanması.....	3
2.2 Çeliklerin Borlanması	5
2.2.1 Çelik üzerinde büyütülen bor tabakasının yapısı ve modellemesi	9
2.2.2 Alaşım elementlerinin borlama prosesine etkileri	9
2.2.3 Borlanmış çeliğin özellikleri ve kullanım alanları	11
2.3 Paslanmaz Çeliklere Uygulanan Yüzey İşlemleri	12
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	27
5.1 Borlama Süresine Ve Sıcaklığına Bağlı Borür Tabakası Oluşumu.....	27
5.2 AISI 304L Paslanmaz Çelik Taban Malzeme Üzerinde Tek Fazlı Fe ₂ B Tabakasının Büyütülmesi	38
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	51
KAYNAKLAR	55
EKLER.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

KRTD-BOR : Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon

AISI : American Iron and Steel Institue

KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme

XRD : X-Işınları Difraksiyonu

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

HV : Vickers Sertliği

EB : Elektrokimyasal Borlama

FH : Faz Homojenleştirme

K : Hız Sabiti

Q : Aktivasyon Enerjisi

K₀ : Hız Sabiti

d : Borür Tabakası Kalınlığı

T : Sıcaklık

R : Gaz Sabiti



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Farklı malzemelerin borlanması ile oluşan farklı borür tabakaların mikrosertlikleri [6].	4
Çizelge 2.2: Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Kimyasal Bileşimleri [29].	13
Çizelge 2.3: Difüzyonla sertleştirme yöntemlerinin özellikleri [30].	15
Çizelge 4.1: AISI 304L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (%ağırlık).	23
Çizelge 4.2: Deneyler ve karakterizasyon sırasında kullanılan cihazların marka ve modelleri.	24
Çizelge 5.1: Elektrokimyasal borlanmış paslanmaz çeliğin belirli sıcaklık değerleri için hesaplanan hız sabiti değerleri, K.	34
Çizelge 5.2: Farklı borlama yöntemleri ile borlanmış paslanmaz çeliklerin aktivasyon enerji değerleri ve ilgili sıcaklıkları.	35
Çizelge 5.3: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları atomik % (15 dk elektroliz, 1000 °C).	37
Çizelge 5.4: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları atomik % [15 dk elektroliz + 55 dk FH, 1000 °C].	44
Çizelge 5.5: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları [15 dk elektroliz + 60 dk FH, 1000 °C].	46



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: 900 °C de 10 saat borlanmış ST37 çeliğinin mikroyapısı 200X [8].....	6
Şekil 2.2: Bor kaynağının fiziksel yapısına göre borlama proseslerinin özellikleri [1].	7
Şekil 2.3: Çelik bileşimin borür tabakasının morfolojisi üzerine etkisi [4].....	9
Şekil 2.4: Alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığı üzerindeki etkisi [5].....	10
Şekil 2.5: Çelik tipine göre uygulanan sertleştirme yöntemleri [30].....	14
Şekil 2.6: Çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri ile elde edilen tabaka sertliği [30].	14
Şekil 2.7: Difüzyon işlemlerinin tabaka kalınlığına göre sınıflandırılması [30].	16
Şekil 4.1: Deney düzeneğinin genel görünüşü.	24
Şekil 5.1: Elektrokimyasal borlanmış çelik taban malzemelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı genel görünüşleri [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].	27
Şekil 5.2: Elektrokimyasal borlanmış paslanmaz çeliğin kesit alan mikroyapısı [1000°C , 200 mA/cm^2 , 30 dk, % 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 10 Na_2CO_3 , 400X].....	28
Şekil 5.3: Elektrokimyasal borlanmış çelik numunelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kesit alan mikro yap değişimleri.....	29
Şekil 5.4: Farklı sürelerde çelik malzeme üzerinde büyütülen borür tabakasına ait X- ışınları analizi (a) 950 °C, (b) 1000 °C ve (c) 1050 °C [% 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 10 Na_2CO_3].	31
Şekil 5.5: Farklı sürelerde borlanmış paslanmaz çelik taban malzemelerin yüzeylerinde büyütülen borür tabakalarının kalınlıklarındaki değişim [1050°C , 200 mA/cm^2 , % 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 10 Na_2CO_3].	32
Şekil 5.6: Toplam borür kalınlığının sıcaklığa ve elektroliz süresine bağlı değişimi	33
Şekil 5.7: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının karesinin (d ²) süreye (t) bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2].	33
Şekil 5.8: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının LnK-1/T değişimi [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].	34
Şekil 5.9: Farklı sıcaklıklarda borlanmış paslanmaz çelik taban malzemelerin yüzeylerinde büyütülen borür tabakalarının kalınlıklarındaki değişim [30 dk, 200 mA/cm^2 , % 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 10 Na_2CO_3].	36
Şekil 5.10: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü ve farklı fazlardan alınan noktalar (15 dk elektroliz, 1000 °C).	37
Şekil 5.11: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin dağılımı [15 dk elektroliz, 1000 °C].	38
Şekil 5.12: 15 dk elektroliz ve ilave FH işlem sürelerine bağlı olarak, çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarının genel görünüşleri [%90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3 , 950 °C, 200 mA/cm^2].	40
Şekil 5.13: Elektrokimyasal borlama ve ilave faz homojenleştirme yapılmış paslanmaz çeliğin kesit alan mikroyapısı [1000°C , 15 dk EB+ 55 dk FH, 200 mA/cm^2 , % 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 10 Na_2CO_3 , 400X].	41

Şekil 5.14 : Farklı FH sürelerinde çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarına ait XRD analizleri [$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mA/cm^2 %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].	42
Şekil 5.15: Farklı FH sürelerinde çelik taban malzeme üzerinde büyütülen borür tabakalarının kesit alan mikro yapı görüntüleri [15 dk elektroliz , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mA/cm^2 ,%90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].	43
Şekil 5.16: Çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarının FH süresine bağlı olarak kalınlık değişimi [$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].	44
Şekil 5.17: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü ve farklı fazlardan alınan noktalar [15 dk elektroliz + 55 dk FH , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$].	45
Şekil 5.18: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin değişimi [15 dk elektroliz + 55 dk elektroliz , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$].	45
Şekil 5.19: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü [15 dk elektroliz + 60 dk FH , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$].	46
Şekil 5.20: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin değişimi [15 dk elektroliz + 60 dk elektroliz , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$].	47
Şekil 5.21: AISI 304L çelik taban malzeme üzerinde büyütülen borür tabakası kesit alan sertlik dağılımları (a) 15 dk borlama (b) 15 dk borlama+55 dk FH	48
Şekil 5.22: AISI 304L çeliğinin Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi sonrası indantasyon izleri, (a) 15 dk EB, (b) 15 dk EB ve 55 dk FH [$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mA/cm^2]	49

AISI 304L PASLANMAZ ÇELİĞİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI

ÖZET

Östenitik paslanmaz çelikler krom, nikel, molibden, mangan gibi alaşım elementleri içeren yüksek alaşımlı bir çelik türüdür. Manyetik özellik göstermeyen bu paslanmaz çelik türleri krom elementinin yüzeyde oluşturduğu krom oksit (Cr_2O_3) tabakası ile asidik ortamlarda ve atmosferik koşullarda yüksek oksitlenme direnci göstermektedir. Pasif krom oksit (Cr_2O_3) tabakası östenitik paslanmaz çeliklere parlak metalik görünüm kazandırır. Östenitik paslanmaz çelikler kesici aletlerde, evye imalatında, kimyasal depolama tanklarında, dış cephe kaplamalarında, mutfak araç gereçlerinde, ameliyat malzemelerinde ve gıda depolama tanklarında olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu malzemelere daha iyi aşınma, oksidasyon, yorulma direnci kazandırmak ve kullanım alanlarını artırma amacıyla karbürizasyon, nitrasyon, karbonitrasyon, borlama gibi çeşitli yüzey sertleştirme işlemleri uygulanmaktadır.

Borlama prosesi malzemenin yüzeyinde sert bir tabaka oluşturmak amacıyla malzeme yüzeyine bor elementinin difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Borlama prosesleri çok çeşitli yöntemlerle uygulanmakta olup genellikle bor kaynağının fiziksel yapısına göre sınıflandırılmaktadır. Klasik yöntemlere alternatif olarak geliştirilen ve elektrokimyasal esaslı olan KRTD-Bor (katodik redüksiyon termal difüzyon) yöntemi ile borlama tekniği çevreye duyarlı, maliyeti düşük ve kolay uygulanabilir olup kısa sürede homojen ve oldukça kalın borür tabakaları elde etmeye imkan sağlar.

Bu tez kapsamında paslanmaz çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemlerine ve diğer çalışmalarda borlama yöntemlerine ek olarak AISI 304L paslanmaz çeliği üzerinde KRTD-Bor yöntemi ile homojen ve endüstriyel talepleri karşılayan borür tabakası oluşumu hedeflenmiştir.

Elektroliz deneyleri orta frekanslı bir indüksiyon fırınında anot olarak bağlanmış olan grafit pota içerisinde ekolojik bir elektrolit birleşimi olan %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3 kullanılmış ve 304L paslanmaz çeliğini katot olarak polarize edilmiştir. Çalışma içerisinde elektroliz sıcaklığı (950-1050 °C) ve süresinin (15-60 dk) 304L paslanmaz çelik numune üzerinde biriktirilen borür tabakasının morfolojisine, kalınlığına ve sertliğine olan etkileri incelenmiştir. Daha sonrasında yapılan deneylerden elde edilen ideal koşullar baz alınarak borlama işlemine ilave homojen bir tabaka elde etmek amacıyla faz homojenleştirme deneyleri çeşitli sürelerde (45-60 dk) gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında numuneler metalografik inceleme için hazırlanmış olup kalınlık ölçümleri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu ile yapılmıştır. Büyütülen borür fazlar X-ışınları ile belirlenmiş ve sertlik ölçümleri vickers sertlik cihazı ile yapılmıştır.

Uygulanan tüm sıcaklık ve süre deneylerinde 304L paslanmaz çelik numune üzerinde borür tabakası oluşturulmuştur. Oluşan borür tabakalarının alaşımsız çeliklerdeki dişli yapısından daha düz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Paslanmaz çelikteki alaşım elementlerinin varlığı sebebiyle $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ borür fazlarının dışında Cr_5B_3 , Ni_2B , $\text{B}_6\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ fazları da X-ışınları analizi sonucu gözlenmiştir. Sıcaklık 950 °C de

iken 15 dakikada 12 μm olan tabaka kalınlığının 60 dakikada yaklaşık 45 μm 'a kadar çıktığı gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte toplam borür tabakasında da artış gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklığında 15 dakikada yaklaşık 15 μm değerlerinde olan tabaka kalınlığı 60 dakikada 58 μm değerlerine çıkmıştır. Aynı şekilde 1050 °C sıcaklığında 15 dakikada 40 μm olan tabaka kalınlığı 60 dakikada 85 μm değerine ulaşmıştır.

Paslanmaz çelik (AISI 304L) malzemenin borlanması toplam borür tabakasının çelik taban malzeme yüzeyinde büyümesinin aktivasyon enerjisi (Q) 161,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kutu borlama methodu ile borlanmış 304L paslanmaz çelik malzemeden daha düşük aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

AISI 304L paslanmaz çelik numune üzerinde yapılan elektroliz deneyleri sonrasında 1000 °C sıcaklık ve 15 dakika borlama süresi sabit seçilerek borlama işlemine ek olarak akım kesilerek numune elektrolit içerisinde 45-50-55-60 dakika sürelerde bekletilerek faz homojenleştirme işlemi yapılmıştır. Bu işlemde amaç kırılğan yapıda olan FeB fazının Fe₂B fazına dönüşümünü sağlamak ve oluşan borür tabakasının homojen yapıda olmasını sağlamaktır. 45 ve 50 dakikalık faz homojenleştirme sürelerinde FeB yapısının Fe₂B yapısına dönüşümü tamamen gerçekleştirilememiş, 55 ve 60 dakika faz homojenizasyon işlemi ile FeB mikroyapısı gözlenmemiştir.

1000 °C 15 dakika ve sonrasında 55 dakika faz homojenleştirme işleminin ardından yaklaşık 48 μm kalınlığında borür tabakası elde edilmiştir. Rockwell-C adhezyon testi ile büyütülen borür tabakasının paslanmaz çelik malzemeye mükkemel (HF1) kalitede yapıştığı tespit edilmiştir. Büyütülen borür tabakasının sertliği ortalama 1800HV değerlerine ulaşmıştır. Bu da paslanmaz çelik malzemenin sertliğinin 6 katı artmış olması demektir.

BORIDING OF AISI 304L STAINLESS STEEL WITH KRTD-BOR METHOD

SUMMARY

The austenitic stainless steel is a high alloyed steel containing alloying elements such as chromium, nickel, molybdenum and manganese. These non-magnetic stainless steel types show high oxidation resistance in acidic environments and atmospheric environment with chromium oxide (Cr_2O_3) layer formed by chromium element. The passive chromium oxide (Cr_2O_3) layer gives austenitic stainless steels a shiny metallic look. Austenitic stainless steels have a wide range of applications including cutting tools, kitchen sinks, chemical storage tanks, siding, kitchen equipment, operating materials and food storage tanks. Various surface hardening processes such as carburization, nitration, carbonitration, boronizing are applied to give these materials better wear, oxidation, fatigue resistance and increase usage areas. These methods usually produce surface hardness in the range of 800-1100 HV. However, applications requiring very hard surfaces require hardness up to 1800-2000 HV. Boron layers obtained after the boriding process creates hardness in these values.

The boronizing process is carried out by diffusing the boron element to the surface of the material to form a hard layer on the surface of the material. Boronizing processes are applied by various methods and are classified according to the physical structure of boron source. As an alternative to classical methods and based on electrochemically based KRTD-Bor (cathodic reduction thermal diffusion) method, the boronization technique is environmentally friendly, low cost and easy to apply and allows to obtain homogenous and very thick boride layers in a short time.

In the boring of steels, the boron layer can be formed in the Fe-B phase diagram in single-phase or double-phase on iron or steel corresponding to a certain chemical composition. The single-phase boron layer consists of Fe_2B , the double-phase boron layer consists of FeB outside and Fe_2B phase inside. The difference between these two phases, in particular the coefficients of thermal expansion and hardness, causes the formation of cracks at the interface of FeB- Fe_2B . The boring process consists of two stages. The first stage takes place between the electrolyte-material interface. Depending on the boring temperature and time, the core formation and Fe_2B phase boron layer are formed at this stage.

In this thesis it is aimed to grow the industrially demanded single-phase hemiboride (Fe_2B) layer on AISI 304L stainless steel via the CRTD-Bor method in order to present an alternative surface modification way to carburizing and conventional boriding methods.

Electrolyte compositions are %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3 , which is an ecological electrolyte combination in the graphite crucible connected to the anode in an intermediate frequency induction furnace. And 304L stainless steel is polarized as cathode. In the study, the effects of electrolysis temperature (950-1050 °C) and duration (15-60 min) on the morphology, thickness and hardness of boride layer

deposited on 304L stainless steel sample were investigated. Based on the ideal conditions obtained from the experiments, phase homogenization experiments were carried out for several duration periods (45-60 minutes) to obtain a homogenous layer. After the tests, the samples were prepared for metallographic examination and thickness measurements were made by optical microscope and scanning electron microscope. The enlarged boride phases were determined by XRD and the hardness measurements were made with vickers hardness tester.

In all applied temperature and time tests, a boride layer was formed on a 304L stainless steel sample. It was observed that the boride layers formed had a flat structure rather than the saw-tooth structure in unalloyed steels. Due to the presence of alloying elements in stainless steel, Cr_5B_3 , Ni_2B , $\text{B}_6\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ phases were observed as a result of X-ray analysis besides $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ boride phases. When the temperature was 950°C , it was observed that the layer thickness of $12\text{ }\mu\text{m}$ in 15 minutes increased to $45\text{ }\mu\text{m}$ in 60 minutes. An increase in total boride layer was observed with increasing temperature. At a temperature of 1000°C , the layer thickness, which was $15\text{ }\mu\text{m}$ in 15 minutes, increased to $58\text{ }\mu\text{m}$ in 60 minutes. Similarly, the layer thickness of $40\text{ }\mu\text{m}$ in 15 minutes at 1050°C reached $85\text{ }\mu\text{m}$ in 60 minutes.

Velocity constants were calculated by plotting the square of the thickness of boride layer obtained at different temperatures depending on time. Velocity constant value increased due to the ease of boron diffusion with increasing temperature and for the boronizing of stainless steel (AISI 304L) material the activation energy (Q) was calculated as $161,13\text{ kJ/mol}$ by plotting the $\ln K - 1/T$ graph. Lower activation energy is calculated from boronized 304L stainless steel material by pack boring method.

After the electrolysis tests performed on AISI 304L stainless steel sample, 1000°C temperature and 15 minutes boronizing time were selected as constant, in addition to the boronizing process, the anode-cathode polarization was cut off and the sample was kept in the electrolyte for 45-50-55-60 minutes and phase homogenization was carried out. The aim of this process is to ensure the conversion of FeB phase to Fe_2B phase and to ensure that the boride layer is homogeneous. The conversion of FeB structure to Fe_2B structure was not formed completely in 45 and 50 minutes phase homogenization times, FeB microstructure was not observed with 55 and 60 minute phase homogenization process.

Boron layers in boronized samples by KRTD-Boron method adhesion behavior was determined by Daimler-Benz Rockwell-C indentation test. Three traces were formed by applying 150 kg load with Daimler-Benz Rockwell-C test technique on the surface of the samples. The appropriate traces were visualized on an optical microscope to determine if they were acceptable according to Daimler-Benz VDI 3198 standards. According to the standard, numbers 1-4 are acceptable for adhesion. 5 and 6 were considered unacceptable. The best adhesion quality (HF1) was obtained on the AISI 304L stainless steel matrix.

1000°C 15 minutes boriding and then 55 minutes phase homogenization process followed by approximately $48\text{ }\mu\text{m}$ thick boride layer. The hardness of the boride layer reached an average of 1800HV . This means that the hardness of the stainless steel material is increased by 6 times then to initiate the PH stage where the top FeB phase convert into Fe_2B layer.

As a result of this investigation the boride layer growth on the surface of AISI 304L stainless steel, which provides the best adhesion quality (HF1) that surrounds the steel material, is very homogeneous and contains no cracks and ruptures.





1. GİRİŞ

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan çelikler, kullanım yerinde korozyon, aşınma gibi zorlayıcı koşullara maruz kalırlar. Bu koşullar altında malzeme ömründe düşme gözlenmektedir. Yaşanan bu zorluklar çeşitli çözüm işlemlerini de beraberinde getirmiştir. Malzeme cinsini değiştirmeden yüzey işlemleri ve kaplama teknikleri ile malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek mümkündür. Bu işlemlerin temel amacı malzeme yüzeyinin sertliğini, dayanımını ve aşınma direncini artırmaktır. Böylelikle malzeme değiştirilmeden kullanım süresi ve işlev verimi uzamaktadır. Yöntemler esas alınırken ekonomik olması endüstriyel açıdan özellikle tercih edilmektedir.

Çeliklere karbürleme, nitrürleme, nitro-karbürleme ve borlama gibi klasik termal difüzyon esaslı sertleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. İstenilen yüksek sertlik değerlerine ulaşılması açısından borlama prosesi son zamanların tercih edilen kaplama yöntemlerindendir. Bu sebeple borlama yönteminin daha ekonomik ve daha çevresel olması amaçlayan çalışmalar yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında geleneksel kutu ve pasta borlama yöntemlerine göre daha ekolojik, zehirli gaz salınımı olmayan, daha kısa sürede daha kalın borür tabakası oluşumuna olanak sağlayan KRTD-Bor [1] yöntemi kullanılarak borlama prosesi gerçekleştirilmiş olup endüstriyel olarak talep edilen kompozisyonda homojen Fe₂B borür tabakası büyütülmesi hedeflenmiştir. Tez kapsamında borür tabakasının büyüme morfolojisi, oluşan yapıların karakteritikleri ve faz yapıları da tanımlanmıştır.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Metallerin Borlanması

Çok çeşitli malzemeler için aşınma ve korozyona karşı maksimum koruma giderek önem kazanmaktadır. Bu katı talepleri karşılayan malzemelerin yanı sıra bir bileşenin yüzeyinin aşınma ve korozyon direncini olumlu yönde etkileyen işlemler geliştirilmiştir. Çelik yüzeyine bor difüzyonu ile aşırı sert ve aşınmaya dayanıklı yüzeyler elde edilebilmektedir. Borlama terimi, bir malzemenin yüzeyinin bor ile termokimyasal işlem yoluyla zenginleştirilmesi anlamına gelir [2]. Borlama, bor atomlarının metal bir yüzeye difüze olduğu ve ilgili borürleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği bir yüzey işlemi olarak tanımlanabilir [3]. Borlama işlemi metale yüksek sertlik, iyi aşınma ve korozyon direnci, yüksek sıcaklıklarda orta derecede korozyon direnci gibi özellikler kazandırır [4]. Elementlerin malzeme yüzeyine difüze olduğu nitratlama, karbürleme, karbo-nitratlama gibi geleneksel yüzey sertleştirme işlemleri çeliklerde genellikle 800-1100 HV aralığında yüzey sertliği oluşturur. Ancak çok sert yüzeyler gerektiren uygulamalar 1800-2000 HV ye kadar sertlik gerektirir. Borlama işlemi sonrası elde edilen bor tabakaları bu değerlerde sertlik oluşturur [3, 5]. Bor, demir, çelik ve nikel gibi metallerde yayılma özelliğine sahiptir. Metallerin çoğu borür oluşturur ancak altın, antimon, bizmut, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, tellür istisnadır [6]. Çoğu metal ve alaşımların aksine erime sıcaklıklarının çok düşük olması sebebiyle alüminyum ve magnezyum alaşımları mevcut tekniklerle başarılı bir şekilde borlanamamıştır. Ek olarak bakır alaşımı stabil bor fazı oluşturmaya olanaklı değildir [7].

Borlama sırasında bor atomları metal yüzeyinden içeriye difüze olur. Sonuç olarak bor atomu çok küçük bir atom yarıçapına (0.46 Å) sahip olduğundan bir arayer bor bileşiği, tek fazlı bir Me_2B veya çift fazlı intermetalik bir Me_2B+MeB tabakası oluşturur [4]. Morfoloji, büyüme ve faz bileşimi gibi bor tabakasının çeşitli özellikleri Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi taban malzemedeki elementlere bağlıdır [7].

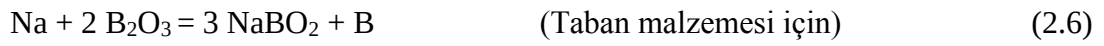
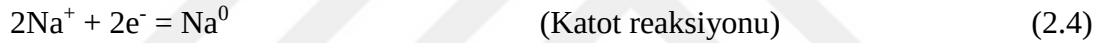
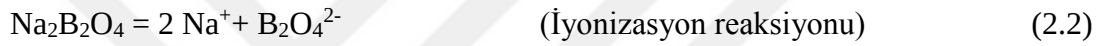
Borlama işlemi ortama ve taban malzemesine bağlı olarak 800-1200 °C sıcaklık aralığında gaz, ergimiş tuz veya kutu ortamı kullanılarak gerçekleştirilir [8].

KBF, NaB, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2H_6 ve BCl_3 gibi gazlı borlama maddeleri borlama için yaygın olarak kullanılır [6, 9]. Bu işlemlerde bor kaynaklı gaz, bir borlama ortamı olarak kullanılmak üzere bazı indirgeme maddeleri ile karıştırılır. Gaz borlama malzeme üzerinde nispeten daha az sürede çok daha düzgün bir bor tabakası oluşturur. Bu sebeple avantajlıdır [10]. Ancak diborürlerin ve borklorürün kimyasal olarak tehlikeli olması nedeniyle gaz halinde borlama yapmak daha zordur [8]. Sıvı borlama işlemi genellikle $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HBO_2 ve NaBF_4 tuzlarında yapılır. Bu işlemlerle ilgili ana dezavantajlar sıvı banyodaki akışkanlık ve çok yüksek işletme maliyetidir [10].

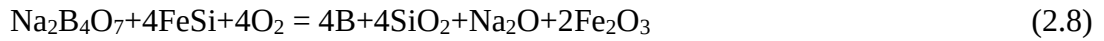
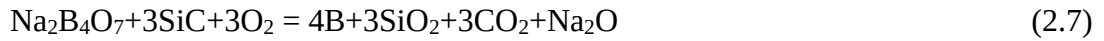
Çizelge 2.1: Farklı malzemelerin borlanması ile oluşan farklı borür tabakaların mikrosertlikleri [6].

Taban Malzeme	Bor Tabakasındaki Faz	Mikrosertlik ,HV
Fe	FeB	1900-2100
	Fe_2B	1800-2000
Co	CoB	1850
	Co_2B	1500-1600
Co-27,5 Cr	CoB	2200 (100 g)
	Co_2B	1550 (100 g)
Ni	Ni_4B_3	1600
	Ni_2B	1500
	Ni_3B	900
Mo	Mo_2B	1660
	Mo_2B_5	2400-2700
W	W_2B	2700
	WB	2700
	W_2B_5	2700
Ti	TiB	2500
	TiB_2	3370
Ti-6Al-4V	TiB	3000 (100 g)
	TiB_2	3000 (100 g)
Nb	Nb_2B_2	2600-3000
	NbB_4	2600-3000
Ta	Ta_2B	3200-3500
	TaB_2	2500
Zr	ZrB_2	2300-2600
	Zr_2B	2300-2600
Re	ReB	2700-2900

Katı hal borlama maddeleri amorf bor, ferrobor ve B₄C yi içerir. Amorf borun daha büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle kristal bordan daha etkili bir bor kaynağıdır. Katı hal borlama işlemi nispeten kolay ve biraz daha ucuzdur [5]. Katı hal borlamanın avantajları kolay kullanım, daha az karmaşık ekipman ve buna bağlı maliyet tasarrufudur [8]. Bor kaynağının fiziksel yapısına göre borlama proseslerinin genel özellikleri Şekil 2.2’de verilmiştir [11]. Termokimyasal veya elektrokimyasal borlama yöntemleri (kutu, sıvı, pasta ve SPS yöntemi, vb.) kullanılarak oluşturulan borür tabakası gerçekleşme adımlarının veya ulaşılan sonucun son basamağı dikkate alındığında temelde benzerdirler [1]. Bor atomunun malzeme yüzeyinde redüklenmesi ana farklılığı oluşturur. Elektrokimyasal borlamada bor atomunun katot yüzeyinde oluşumunu 2.1-2.6 denklemlerinde verilen kademelerce açıklanmıştır [1, 12].

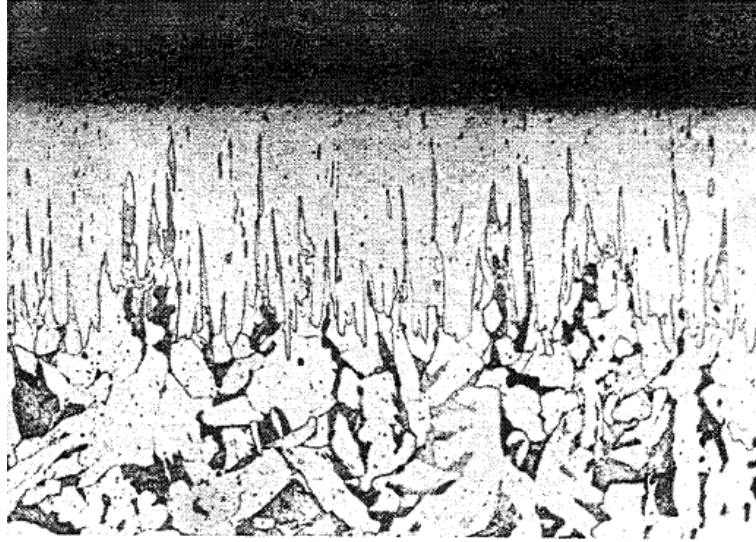


Termokimyasal borlamada ise malzeme yüzeyinde bor atomu oluşumu bor kaynağı olarak kullanılan bileşenler ile redüktan ajanlar arasında gerçekleşmesi beklenen kimyasal reaksiyonlar 2.7-2.8 sonucu gerçekleşir [1, 11, 13].



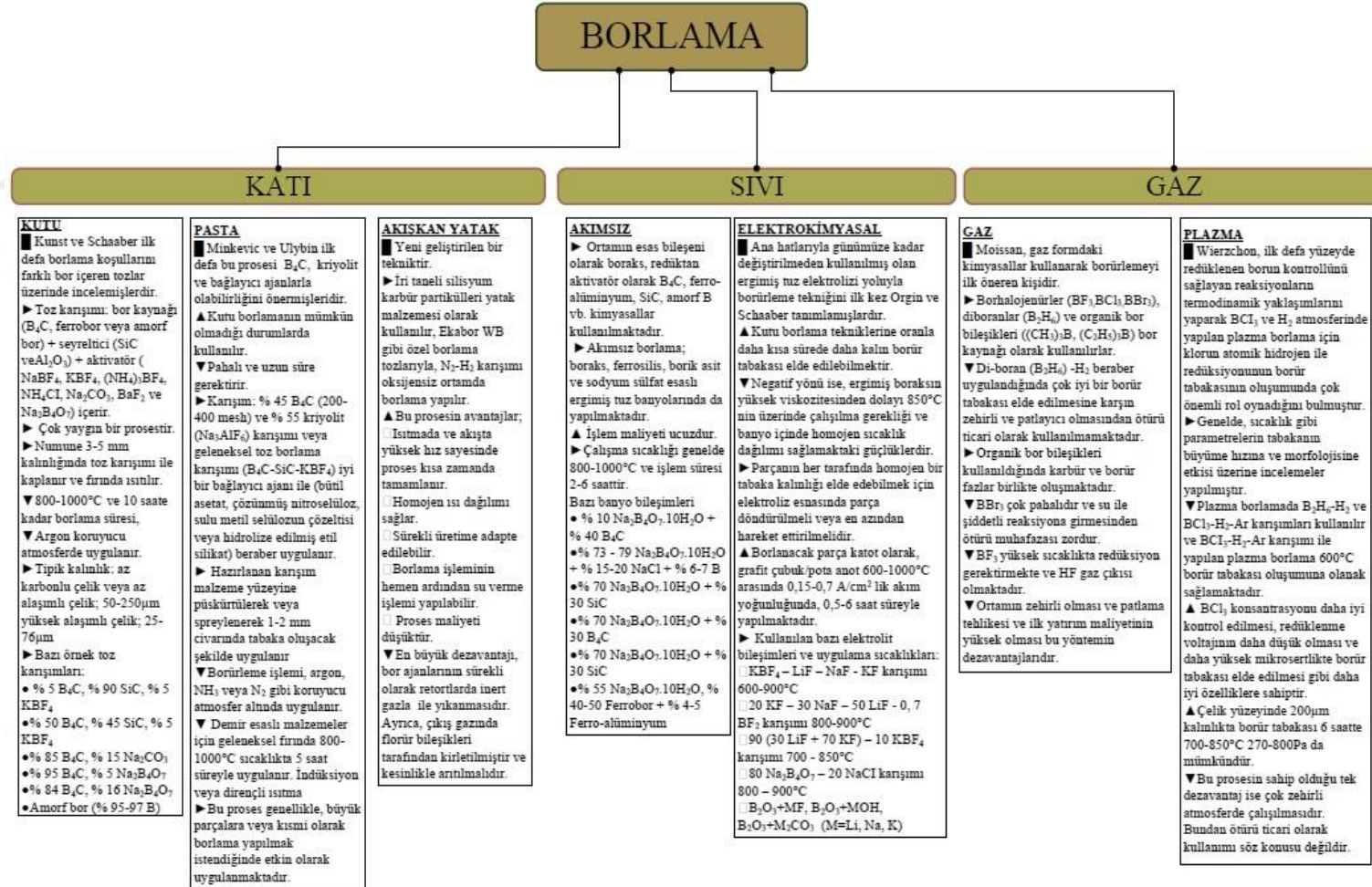
2.2 Çeliklerin Borlanması

Bor tabakası Fe-B faz diyagramından belirli bir kimyasal bileşime karşılık gelen demir veya çelik üzerinde tek fazlı veya çift fazda oluşturulabilir. Tek fazlı bor tabakası Fe₂B den, çift fazlı bor tabakası ise dışarda FeB ve içeride Fe₂B fazından oluşur. Bor tabakasının morfolojik yapısı Şekil 2.1’de gösterildiği gibi dişli yapıdadır. Dişli yapı Fe₂B-malzeme arayüzünde mekanik yapışmanın iyileştirilmesine yardımcı olur [8].



Şekil 2.1: 900 °C de 10 saat borlanmış ST37 çeliğinin mikroyapısı 200X [8].

Borlama sonrasında sıcaklık oda sıcaklığına düşürüldüğünde, Fe_2B fazı yüksek basma gerilimi altında FeB fazı ise yüksek çekme gerilimi altında kalır. Borür tabakasında Fe_2B ve FeB fazlarından gelen gerilimler FeB - Fe_2B arayüzeyinde çatlak oluşumuna neden olabilir. Bu tür çatlak oluşumu dağılmaya ve ardından çift fazlı katmanın ayrılmasına neden olabilir. Çatlak oluşumunu azaltmak için homojenizasyon işlemi, aşağıdaki iki hedefe bağlı olarak iki farklı sıcaklık aralığında uygulanabilir. İlk olarak, bir sıcaklık aralığında uygulanan homojenizasyon işlemi borlamadan sonra Fe_2B ve FeB fazları arasındaki gerilmeleri azaltarak çatlak oluşumunu azaltabilir. İkincisi diğer sıcaklık aralığında uygulanan homojenizasyon işlemi FeB fazını Fe_2B fazına dönüştürebilir [8]. Çatlak oluşumu borlama işleminden sonra oluşmasa bile, daha sonra özellikle mekanik zorlama altında veya termal ve mekanik şoklar altında borlanmış bir numunede oluşabilir. Bu nedenle homojenizasyon işlemi çatlak oluşum şansını azaltmak için borlamanın hemen ardından uygulanır. Çatlak oluşum probleminin yanı sıra FeB fazı Fe_2B fazından daha kırılgandır. Beklendiği gibi Fe_2B fazının oluşumu FeB fazına göre daha çok tercih edilir. Homojenizasyon işlemi FeB fazının oluşumunu azaltmak için de uygulanır. Ayrıca Fe_2B ve FeB fazlarının oluşumları uygun sıcaklık, zaman ve toz karışımlarının kimyasal bileşimi seçilerek uygun şekilde kontrol edilebilir [4].



Şekil 2.2: Bor kaynağının fiziksel yapısına göre borlama proseslerinin özellikleri [1].

Fe₂B fazının özellikleri; [14]

- Ağırlıkça % 8.83 bor içeriği
- Hacim merkezli tetragonal kristal yapı (a=5.078Å, c=4.249Å)
- Yoğunluk 7.43 g/cm³
- Mikrosertlik 18-20 GPa
- Elastik Modülü 285-295 GPa
- Termal genleşme katsayısı 7.65x10⁻⁶/°C (200-600 °C) ve 9.2x10⁻⁶/°C (100-800 °C)

FeB fazının özellikleri; [14]

- Ağırlıkça % 16.23 bor içeriği
- Ortarombik kristal yapı (a=4.053Å, b=5.495Å, c=2.946Å)
- Yoğunluk 6.75 g/cm³
- Mikrosertlik 19-21 GPa
- Elastik modül 590 GPa
- Termal genleşme katsayısı 23x10⁻⁶/°C (200-600 °C)

Borlama işlemi iki aşamadan oluşur. İlk aşama elektrolit-malzeme arayüzeyi arasında gerçekleşir. Borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak bu aşamada çekirdek oluşumu ve Fe₂B fazlı bor tabakası oluşur [14]. İlk önce metal yüzeyinin hata noktalarında ince bir bor tabaka halinde büyüyen Fe₂B çekirdekleri oluşur [15, 16]. Hata noktaları iki tipte sınıflandırılabilir. Makro hatalar örneğin yüzey pürüzlülüğü, çizik vb. ve mikro hatalar örneğin tane sınırları, dislokasyonlar vb. Aktif bor ortamı fazla ise FeB fazı gibi borca zengin faz Fe₂B fazında oluşacak ve büyüyecektir. İkinci aşama sıcaklığa bağımlı bor tabakasının kalınlığının arttırıldığı difüzyon kontrollü bir işlemdir:

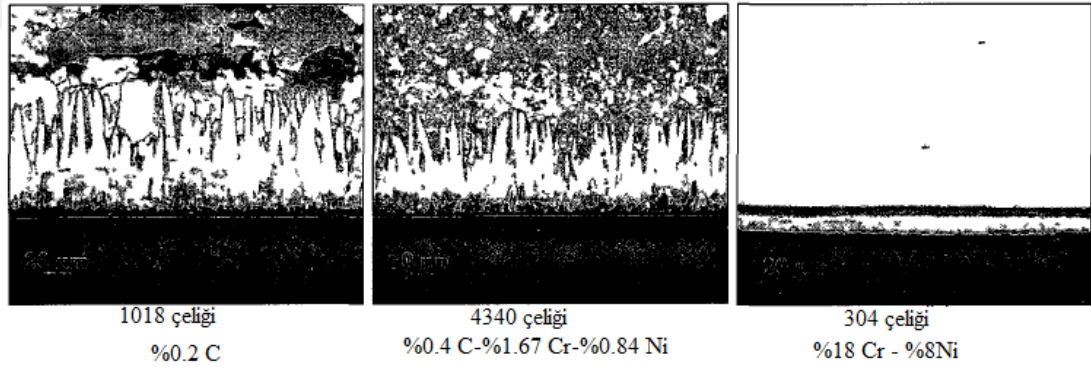
$$x^2 = k \cdot t \quad (2.9)$$

burada x bor tabakası kalınlığını, k sıcaklık sabitini ve t zamanı belirtir [17]. Demirli malzemelerde bor atomlarının [001] kristalografik doğrultuda dağılması ve bu doğrultuda maksimum atom yoğunluğunu elde etmek için Fe₂B fazının hacim

merkezli tetragonal kafesi oluşturması olasıdır [18, 19]. Fe₂B fazının oluşumunda kristallerin sütünsu biçimde biraraya gelmesi dişli yapı oluşmasına sebebiyet verir. Çift fazlı bor tabakası için FeB fazının sütünsu büyümesi [002] kristalografik yönü takip eder ve FeB fazının dişli yapısı Fe₂B fazının üstündedir. [4].

2.2.1 Çelik üzerinde büyütölen bor tabakasının yapısı ve modellemesi

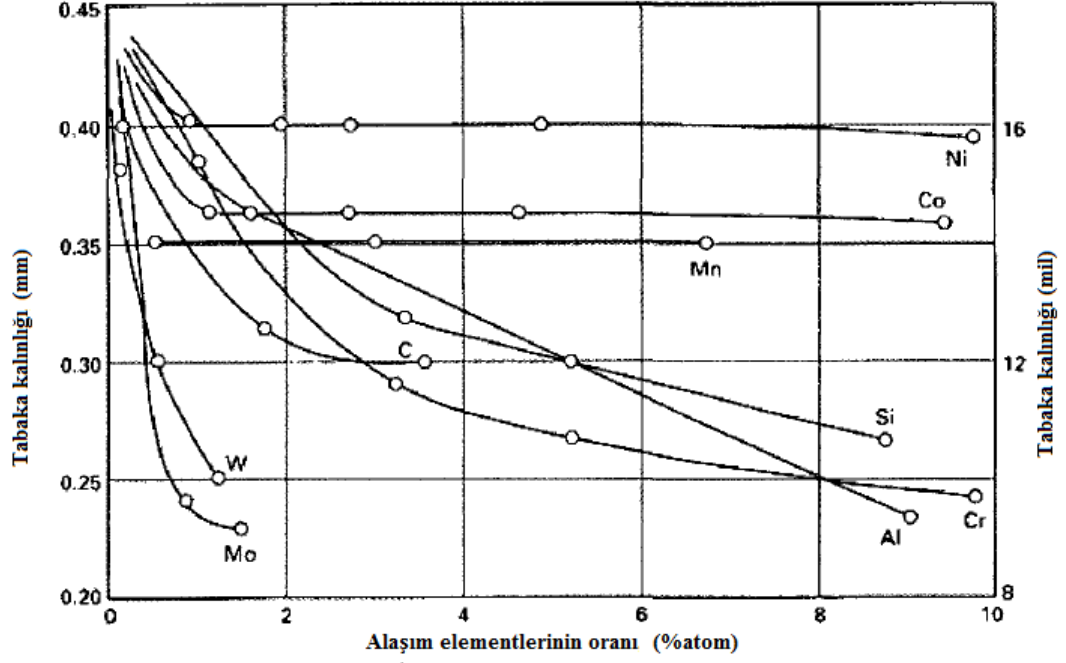
Çelik borlandığında yüzeyde dişli bir Fe₂B tabakası oluşturur [10]. Bor tabakasının belirgin dişli yapısı saf demir, alaşımsız düşük karbonlu çelik ve düşük alaşımlı çeliklerde iyi gözlenir. Çelikteki alaşım elementleri ve karbon içeriği arttırıldığında, bor tabakasının kalınlığı azalır [7]. Ayrıca Şekil 2.3 de gösterildiği gibi dişli yapı yerine düz bir yapı da gözlenebilir.



Şekil 2.3: Çelik bileşimin borür tabakasının morfolojisi üzerine etkisi [4].

2.2.2 Alaşım elementlerinin borlama prosesine etkileri

Alaşım elementlerinin çelik üzerindeki bor tabakası kalınlığı üzerindeki etkileri incelendiğinde, daha az miktarda alaşım elementi içeren çeliklerin nispeten daha yüksek bir kaplama kalınlığı gösterdiği bulunmuştur [10]. Cr, Ni, Mo, V ve W gibi alaşım elementleri bor tabakalarında çözünür ancak, bu alaşım elementleri bor tabakalarının büyümesini inhibe eder, çünkü bir yeralan prosedürü yoluyla bor sütünlarının uçlarında yoğunlaşırlar. Bu şekilde, bu bölgelerdeki aktif bor akışını azaltırlar ve böylece düşük alaşımlı ve düşük karbonlu çeliklere kıyasla büyümenin sütün şeklini azaltırlar [20]. Aynı zamanda, difüzyon bariyerinin oluşması nedeniyle FeB-Fe₂B tabakasının büyüme hızını azaltırlar [21]. Şekil 2.4 farklı alaşım elementlerinin çelikteki bor tabakası kalınlığı üzerindeki etkilerini gösterir. Alaşım içeriği arttıkça bor tabakası kalınlığının azaldığı görölmektedir [10].



Şekil 2.4: Alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığı üzerindeki etkisi [5].

Çelik içerisindeki farklı alaşım elementlerinin bor tabakası üzerindeki etkileri ele alındığında; karbon oranı arttığında bor tabakası kalınlığı ve dişli yapı azalmakta nispeten düz bir yapı oluşmaktadır. Karbon, Silisyum ve Alüminyum, bor tabakasında çözünmez. Borlama işlemi sırasında, yüzeyden karbon, silisyum ve alüminyum malzeme matrisine doğru itilmekte, demir silikoborit ($\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}/\text{FeSiB}_2$) ve demir karboborürün ($\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6/\text{Fe}_3(\text{B,C})$), dişli yapının altında ve / veya arasında kalmasını sağlamaktadır. Bor tabakasının altındaki silis ve alüminyum içeriği % 0.8 den büyük olduğunda, düşük yük taşıma kapasitesine sahip yumuşak bir ferrit fazı oluşturabilir. Yüksek yüzey basıncı altında bu yumuşak ferrit bölgeye nüfuz eden sert bor tabakası nedeniyle hatalar meydana gelebilir [22]. Molibden, vanadium ve volfram içeriği arttıkça hem dişli yapının oluşumu hem de tabaka kalınlığı azalmaktadır [6]. Nikel bor atomlarının demirdeki çözünürlüğünü kısıtlar çünkü bor tabakasına difüze olarak bor tabakasının Fe_2B /malzeme arayüzeyinde Ni_3B halinde çöker. Bunun sonucunda bor tabakası kalınlığı ve dişli yapı azalacaktır. Nikel bor tabakasının mikrosertlik değerini bir miktar azaltsa da FeB oluşumunu engellemeye yardımcı olur [22]. Krom bor tabakasının yapısını ve özelliklerini değiştirebilir. Kromun Fe_2B fazındaki çözünürlüğü demirden kroma dönüşüme neden olur ve yüzeyde $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ ve $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ oluşturur. Krom bor tabakasının mikrosertliğini arttırabilir ancak borun tane sınırları boyunca difüze olmasına sebep olur. Difüzyon bor tabakasının kalınlığının azalmasına

ve nispeten düz bir bor tabakası-malzeme arayüzeyi oluşmasına sebep olur [22]. Krom aynı zamanda FeB fazı gibi bor bakımından zengin fazın bor tabakası üzerinde oluşumunu da teşvik ederek borür tabakasının kırılganlığını arttırır. [4, 6]. Krom yüzdesi borür tabakası boyunca, tabaka yüzeyinden matrise doğru artış gösterir. Yani krom konsantrasyonu, Fe₂B fazına nazaran FeB fazında daha düşüktür [6].

2.2.3 Borlanmış çeliğin özellikleri ve kullanım alanları

Bor difüzyon kaplamaları birçok yapı parçası, alet ve ekipman tipi için geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Çok sayıda yayında, çeşitli amaçlar için eşyaların kullanım ömrünü arttırmada borlama yöntemlerinin etkin bir şekilde uygulanmasını gösteren örnekler verilmiştir. Difüzyon bor kaplamaları kullanılarak stabilitesi keskin bir şekilde arttırılabilen parçalar içinde araçlar için burçlar ve palet pimleri, çamur pompalarının burçları, kepçe makinelerinde zincir cıvataları, kavramalar, itme kamları, kırpma ve taşıma kulpları, çekme plakaları, tuğla için kalıp plakaları, plastik malzemelerin, metalik ve seramik tozların preslenmesi için kalıp matrisleri, metallerin sıcak ve soğuk deformasyonu için kalıplar, demir dışı alaşımların dökülmesi için kalıplar, vb. vardır. Farklı borlama tekniklerinin mükemmelliği, kaplama kalitesinin iyileştirilmesi ve uygulama alanlarının genişletilmesi çeşitli alanlarda araştırılmaktadır. En son yayınlar nispeten düşük sıcaklıklarda (550-700 °C) borlanmaya izin veren proseslerin geliştirilmesi, borlanmış malzemenin deformasyonunu azaltma, bir tabakadaki kalıntı gerilmeleri azaltma, kaplamanın altlık malzemeye yapışmasını güçlendirme ve kırılganlığını azaltma, alaşımlı bor kaplamaların (silisyum, alüminyum, mangan, krom vs.) üretimi için teknolojik olarak uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesi gibi belli temel yönergeleri göstermektedir. Sonuç olarak, birçok durumda borlamanın teknik ve ekonomik olarak diğer kimyasal-ısı işleme yöntemlerinden daha etkili olduğu belirtilmelidir. Bu sebeple, gelecekteki gelişim ve pratik uygulamalar için daha umut verici görünmektedir [2].

2.3 Paslanmaz Çeliklere Uygulanan Yüzey İşlemleri

Paslanmaz çelikler esas olarak demir ve minimum % 10,5 krom içerir. Krom oksijenle reaksiyona girer ve malzemenin bütün yüzeyini saran, ortam koşullarında çeliklerin paslanmasını önleyen koruyucu, yapışkan ve uyumlu bir krom oksit tabakası oluşturur. Paslanmaz çeliklerde krom elementinin yanı sıra nikel, mangan, bakır, molibden, azot gibi alaşım elementleri de kullanılmaktadır. Alaşım elementi ilavesi ile paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri, fiziksel yapısı ve korozyon dayanımı değişmektedir. Paslanmaz çelikler yapılarında bulunan fazlara göre beş gruba ayrılmaktadır:

- Östenitik paslanmaz çelikler
- Ferritik paslanmaz çelikler
- Martenzitik paslanmaz çelikler
- Ferritik-östenitik (dubleks) paslanmaz çelikler
- Çökelme sertleşmeli paslanmaz çelikler [17, 23, 24].

Çok sayıda uygulamada birçok farklı paslanmaz çelik kalitesi mevcuttur. Paslanmaz çeliğin sterilize edilebilme kabiliyeti vardır [25]. Cerrahi aletlerde, gıda ile ilgili ekipmanlarda, aletlerde ve yapısal amaçlarla kullanılmak üzere levhalar, borular ve çubuklar halinde şekillendirilir. Paslanmaz çelik üretimi, elektrik ark ocağı kullanılarak ilgili alaşım elementlerine ek olarak geri dönüştürülmüş hurdanın erimesi ile başlar. Sıcak ve soğuk haddeleme daha sonra plakaları levha ve çubuk gibi daha kullanışlı formlara dönüştürmek için gerçekleştirilebilir. Paslanmaz çeliklerin sınıflandırılması geniş ölçüde kristal yapılarına dayanmaktadır. [26, 27]. 304 kalite gibi östenitik paslanmaz çelikler, östenitik demir fazını gösteren yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir [25]. Genellikle %16-26 krom, %10-24 Nikel, Mangan ve %0,40'ın altında karbon içermektedir [17]. Çizelge 2.2'de östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri gösterilmiştir. 304 paslanmaz çeliği, 900°C'ye kadar yüksek korozyon direnci ve hem oda hem de yüksek sıcaklıkta mükemmel mekanik özellikler gösteren, yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip bir östenitik paslanmaz çeliklerdir. Bununla birlikte, iyi bir korozyon direnci gerektiğinde, bu alaşımın 425-850 °C aralığında kullanılması önerilir. Alaşımın yoğunluğu 8.03 g/cm³'e yakındır. Bu alaşım mühendislik alanında birçok uygulama bulur [28]. Bu alaşımın sınıfları 304, 304L ve 304H olarak mevcuttur. Bu üç sınıf arasındaki temel fark, karbon içeriğidir.

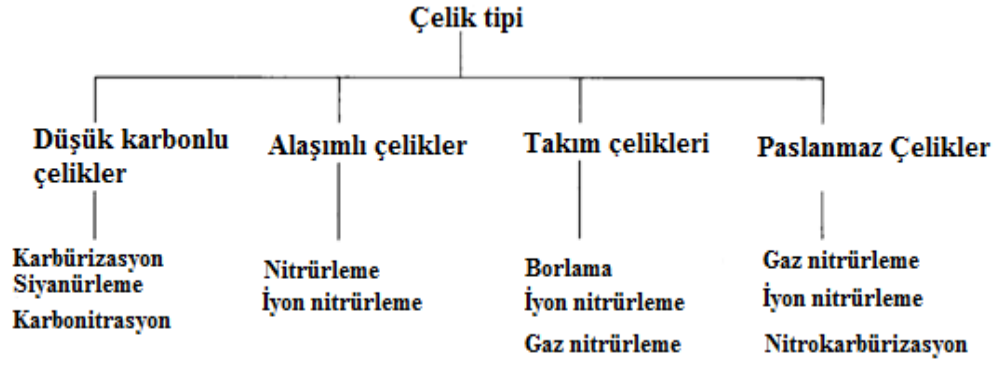
Diğer elementler temelde farksızdır. 304H, ağırlıkça % 0.04-0.1 aralığında en yüksek karbon içeriğine sahiptir. 304 ağırlıkça % 0.03-0.07 arasında bir karbon konsantrasyonuna sahiptir. 304L, ağırlıkça % 0.03'ten az karbon içerir. Bu tez çalışması kapsamında 304L kalite paslanmaz çelik kullanılmıştır.

Çizelge 2.2: Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Kimyasal Bileşimleri [29].

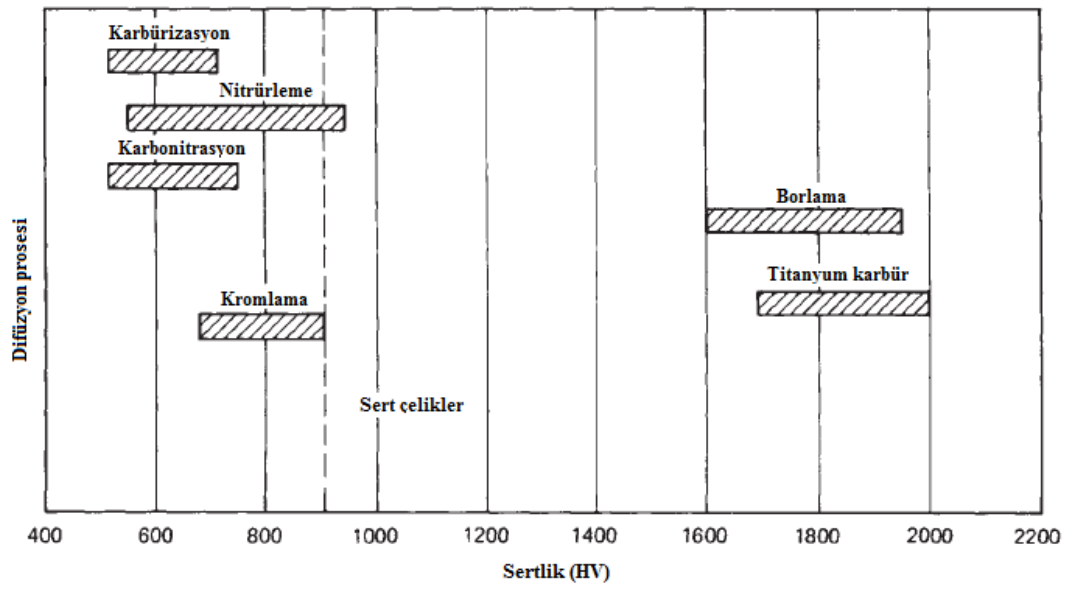
Kalite	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	%Si	%S	%P	Diğer
201	0,15	16,0-18,0	3,50-5,50	5,5-7,5	-	1,0	0,03	0,06	0,25 N
202	0,15	17,0-19,0	4,0-6,0	7,5-10,0	1,0	1,0	0,03	0,06	0,25 N
204Cu	0,15	15,5-17,5	1,5-3,5	6,5-9,0	-	0,75	0,03	0,06	2,0-4,0 Cu
301	0,15	16,0-18,0	6,0-8,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
304	0,08	18,0-20,0	8,0-12,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
304L	0,03	18,0-20,0	8,0-12,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
310	0,25	24,0-26,0	19,0-22,0	2,0	-	1,5	0,03	0,045	-
316	0,08	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0	2,0-3,0	1,0	0,03	0,045	-
316 Ti	0,08	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0	2,0-3,0	1,0	0,03	0,045	0,50 Ti

Çok çeşitli teknikler içeren bir işlem olan yüzey sertleştirme prosesleri, parçaların daha yumuşak ve sert iç kısımlarını etkilemeden parçaların aşınma direncini geliştirmek için kullanılır. Yüzey sertleştirme için geliştirilen yöntemlere yeni bir katmanın eklenmesini içeren yöntemler ve parça boyutlarında artış olmadan yüzey ve yüzey altı modifikasyonu gerektiren yöntemler olmak üzere farklı iki yaklaşım vardır. Birinci yüzey sertleştirme yöntemleri grubu, ince filmlerin, kaplamaların veya kaynak kaplamalarının (sert kaplamalar) kullanımını içerir. Filmler ve kaplamalar özellikle iş parçalarının tüm yüzeyinin sertleştirilmesi gerektiğinde kullanılır ve üretim miktarları arttıkça genellikle daha düşük maliyetlidir. Filmlerin ve kaplamaların yorulma performansı, alt tabaka ile ilave tabaka arasındaki bağ kuvvetine bağlı olarak sınırlayıcı bir faktör olabilir. İkinci grup olan difüzyon yöntemleri, yüzeyin kimyasal bileşimini karbon, azot veya bor gibi sertleştirici türlerle değiştirir. Difüzyon yöntemleri bir parçanın tüm yüzeyinin etkili bir şekilde sertleşmesine izin verebilir ve genellikle çok sayıda parça yüzey sertleştirildiğinde kullanılır. Buna karşılık, seçici yüzey sertleştirme yöntemleri yerel sertleşmeye izin verir. Seçici sertleştirme genellikle dönüşüm sertleşmesini içerir (ısıtma ve su verme), ancak bazı seçici sertleştirme yöntemleri sadece kompozisyon modifikasyonuna dayanır [30].

Difüzyon ile yüzey sertleştirme proseslerinin derinlik ve sertlik gibi özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. Belirli bir difüzyon yönteminin uygunluğunu etkileyen faktörler arasında çelik tipi, istenen kaplama sertliği, kaplama derinliği, istenen kaplama profili ve maliyet bulunur. Şekil 2.5, 2.6 ve 2.7'de özetlenmiştir.



Şekil 2.5: Çelik tipine göre uygulanan sertleştirme yöntemleri [30].



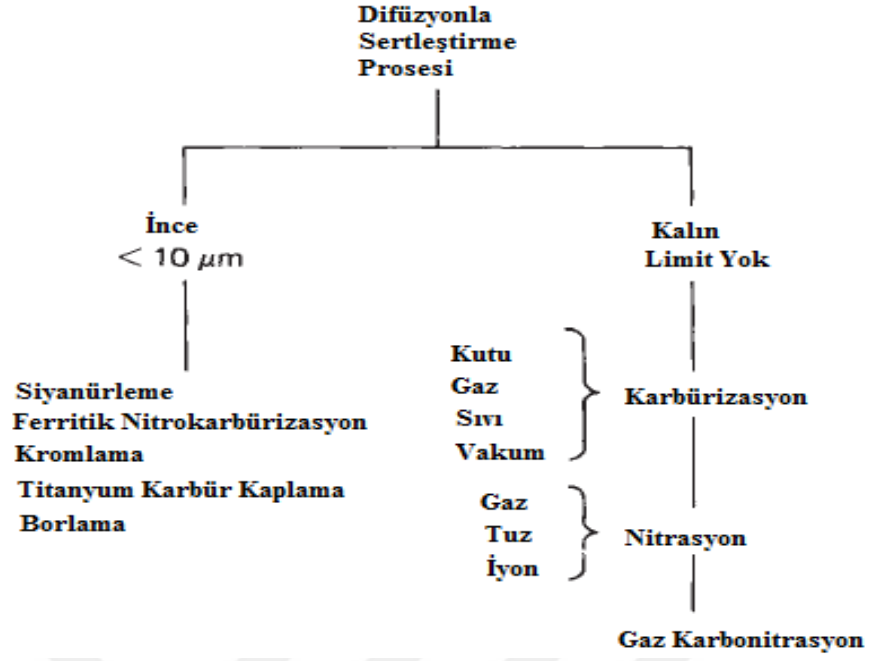
Şekil 2.6: Çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri ile elde edilen tabaka sertliği [30].

Çizelge 2.3: Difüzyonla sertleştirme yöntemlerinin özellikleri [30].

Proses	Proses Sıcaklığı [°C]	Tabaka Kalınlığı	Tabaka Sertliği [HRC]	Taban Malzeme
Karbürizasyon				
Kutu	815–1090	125 µm–1.5 mm	50–63(a)	Düşük karbonlu çelikler
Gaz	815–980	75 µm–1.5 mm	50–63(a)	Düşük karbonlu çelikler
Sıvı	815–980	50 µm–1.5 mm	50–65(a)	Düşük karbonlu çelikler
Vakum	815–1090	75 µm–1.5 mm	50–63(a)	Düşük karbonlu çelikler
Nitrasyon				
Gaz	480–590	125 µm–0.75 mm	50–70	Alaşımlı çelikler, paslanmaz çelikler, nitrürlü çelikler
Tuz	510–565	2.5 µm–0.75 mm	50–70	Dökme demir dahil çoğu ferritik metaller
İyon	340–565	75 µm–0.75 mm	50–70	Alaşımlı çelikler, paslanmaz çelikler, nitrürlü çelikler
Karbonitrasyon				
Gaz	760–870	75 µm–0.75 mm	50–65(a)	Düşük karbonlu çelikler, paslanmaz çelikler
Sıvı	760–870	2.5–125 µm	50–65(a)	Düşük karbonlu çelikler
Ferritik nitrokarbürizasyon	565–675	2.5–25 µm	40–60(a)	Düşük karbonlu çelikler
Diğer				
Al Kaplama	870–980	25 µm–1 mm	< 20	Düşük karbonlu çelikler
KBB ile silis kaplama	925–1040	25 µm–1 mm	30–50	Düşük karbonlu çelikler
KBB ile krom kaplama	980–1090	25–50 µm	< 30; 50–60	Düşük; yüksek karbonlu çelikler
Titanyum Karbür Kaplama	900–1010	2.5–12.5 µm	> 70(a)	Alaşımlı çelikler, takım çelikleri
Borlama	400–1150	12.5–50 µm	> 70	Alaşımlı çelikler, takım çelikleri, Co ve Ni alaşımları

(a) Östenitik sıcaklıkta su verme gerektirir.

KBB: Kimyasal Buhar Biriktirme



Şekil 2.7: Difüzyon işlemlerinin tabaka kalınlığına göre sınıflandırılması [30].

3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

T. Balusamy ve arkadaşları; Yüzey mekanik aşınma işleminin, 304 paslanmaz çeliğinin kutu borlama prosesine etkisini incelemişlerdir. Deneylerde 70 mm çapında 3 mm kalınlığında diskler kullanılmıştır. Aseton ile yağdan arındırılan numuneler 60 dakika boyunca 8 mm çapında AISI 316L paslanmaz çelik bilyalar kullanılarak yüzey mekanik aşınma işlemine tabi tutulmuştur. Tüm deneyler, vakum altında 50 Hz'lik sabit bir frekansta gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş ve aşındırılmış numuneler bor kaynağı olarak %5 bor karbür, %5 potasyum tetraflorborat ve %9 silikon karbür kullanarak 950 °C de 1,3,5 ve 7 saat süreyle kül fırını içerisinde borlanmıştır. Borlama işlemi bir de 2 aşamalı olarak yapılmıştır. Öncelikle 700 °C de 1 saat süreyle bekletilmiş sonrasında 900 °C de 1 saat daha uygulanmıştır. Numunelerin tümü havada soğutulmuştur. Yüzey mekanik aşınma işlemine tabi tutulan numuneler yüksek gerilme oranına sahip plastik deformasyona neden olmuş ve yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Ortalama yüzey pürüzlülüğü işlemiden sonra $0,12 \pm 0,03 \mu\text{m}$ 'den $0,64 \pm 0,02 \mu\text{m}$ 'ye yükselmiştir. Bor difüzyon kinetiğini arttırarak bor alaşımlarının yüksek hacimli bir fraksiyonunun oluşmasını sağlamış ve borlanmış tabakanın sertliğini arttırmıştır. 2 aşamalı borlama işlemi ise tabaka kalınlığını tek aşamalı işleme göre arttırmıştır. Bu çalışmanın verileri, mekanik aşınma işleminin borlama öncesi etkili bir ön işlem olarak kullanılabileceğini göstermektedir [31].

I.Mejia-Caballero ve arkadaşları, borlanmış ve borlanmamış 316L paslanmaz çeliğinin korozyon davranışını incelemişlerdir. Çalışmada 25.4 mm ve 6.35 mm uzunluğunda olan tıbbi kalite 316L paslanmaz çeliği kullanılmıştır. Kutu borlama işlemi Ekabor 2 tozu karışımı ile temas halinde olan bir paslanmaz çelik kapta (AISI 304) gerçekleştirilmiştir. İşlem 950 °C de 6 saat boyunca bir direnç fırını ile yapılmıştır. Elde edilen toplam ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) kaplama kalınlığı yaklaşık $27 \pm 1 \mu\text{m}$ arasında değişmiştir. Ek olarak, krom ve molibdenin borür kaplamada çözüldüğü ve borlu bileşikler yani CrB, Cr_2B ve MoB bileşikler oluşturma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Nikel, borür kaplamanın yüzeyine bitişik konsantre olma eğilimindedir ve sınırlı durumlarda, Ni_2B ve Ni_3B olarak çöktürer oluşturur. Numunelerin korozyon direnci Hanks çözeltisine daldırma işleminden sonra 10 gün boyunca

değerlendirilmiştir. Borlanmış çelik Hanks çözeltisine maruz kalmanın ilk üç günü boyunca korozyon direncinin arttığını göstermiştir. Bu durum, koruyucu bir film görevi gören borür kaplamanın pasivasyonuna bağlanmıştır. Daha uzun maruz kalma süreleri için, pasif film çözülmüş ve borlanmış çelik yüzeyindeki korozyon ürünlerinin varlığı nedeniyle korozyon direnci azalmıştır. AISI 316 L borlanmış çeliğin korozyon direncinin geçen zamanla düşme eğiliminde olduğu görülmüştür. AISI 316 L borlanmamış çelik üzerinde geçen zamanla gözlenen korozyon direncinin artması oksit filmi ve malzemenin pasivasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Bu elektrokimyasal çalışmaya göre, AISI 316L borlanmış çelik, borlanmamış çeliğin yüksek korozyon direncine rağmen makul bir korozyon direnci sağlamıştır [32].

G.A. Rodríguez-Castro ve arkadaşları; borlanmış 316L paslanmaz çeliğinin çoklu-çizik test davranışını incelemişlerdir. Borlama işleminde geleneksel (sürekli) ve kesikli kutu borlama prosesleri tercih edilmiş olup 900 °C de 2 ve 4 saat olarak uygulanmıştır. Geleneksel kutu borlama prosesinde numuneler ekabor II ile kapalı bir kaba gömülmüş ve termokimyasal işlem inert gazlar olmadan gerçekleştirilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra, kap fırından çıkarılıp oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutulmuştur. Kesikli kutu borlama prosesin de ise, ekabor II ile kapalı bir kaba gömülen numune, oksijenin varlığını önlemek için silika kumu ile kaplanmış bir potaya sokulup daha sonra pota, borlama için 1 saat boyunca bir fırına yerleştirilmiştir. Fırından çıkarılınca 600 ° C'ye ulaşana kadar havada soğutulmuştur. 900 °C de borlama ve soğutma döngüsü 2 ve 4 saate tamamlanmıştır. Oluşan borür tabakası morfolojisi alaşım elementlerinin etkisiyle dişli yapıdansa nispeten düz bir yapı halindedir. Borlama süresindeki artış, daha kalın bir tabakaya neden olmuştur bununla birlikte, kesikli proses, sürekli prosese kıyasla katmanda %78'e kadar toplam bir azalmaya neden olmuştur. Sürekli proses için 2 ve 4 saatlik işlemlerde FeB fazı sırasıyla 6 ve 12 µm'ye kadar büyümüş, kesikli borlama ile FeB fazının kalınlığı azalmıştır hatta 4 saatlik proseste FeB fazı optik olarak gözlenmemiştir. Hasar mekanizmalarını belirlemek için geleneksel bir çizik testi yapılmıştır. Daha sonra, kritik olmayan yüklerde kayma aşınması davranışını değerlendirmek için çok geçişli çizik testi uygulanmıştır. Çizik testinde baskın hasar mekanizmaları, sırasıyla sürekli ve kesintili borlama için parçalanma ve yanal çatlamadır. FeB'nin arayüzey kırılma enerjisi için, 100 ile 500 J/m² arasında değerler hesaplanmıştır. Çizik testinde ince kalınlıkta FeB fazının varlığı daha uygun bulunmuştur. Sonuç olarak AISI 316L

borlanmış çelik için aşınma oranı, borlanmamış paslanmaz çelikten çok daha düşüktür. Sürekli ve kesikli arasındaki aşınma oranları farkı ise FeB fazının varlığına bağlanmıştır [33].

Sukru Taktak ve arkadaşları, borlanmış AISI H13 ve 304 çeliklerinin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada borlama işlemini %60 boraks ve %20 borik asitten oluşan bir bor kaynağı ve aktivatör olarak %20 ferrosilikon içeren tuz banyosu kullanılarak; 3, 5 ve 7 saatlik bekletme süresinde 50 °C aralıklarla, 800 ile 950 °C sıcaklıktaki elektrik dirençli bir fırında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre paslanmaz çelik malzeme üzerinde oluşturulan borürler, takım çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borürlere kıyasla pürüzsüz ve düz bir morfolojiye sahiptir. Takım çeliğindeki fazlar Fe₂B, FeB ve CrB iken paslanmaz çelikte FeB, Fe₂B, CrB ve Ni₃B şeklindedir. Sıcaklık ve zamanın tabaka kalınlığına etkisini gösterdikleri parabolic eğri ile difüzyon kontrollü bir büyüme prosesi gerçekleştirmişlerdir. Borür tabakalarının kalınlıkları borlama zamanına ve sıcaklığına bağlı olarak, H13 için 8 - 58 µm arasında iken 304 için 4 - 42 µm arasındadır. Borürlerin ortalama mikro sertlik değerleri AISI H13 ve 304 çeliklerinde sırasıyla 1860 ve 2150 HV olarak belirlenmiştir. Kademeli bir mikro sertlik azalması gözlemişlerdir. FeB bakımından zengin koyu renkli ve Fe₂B bakımından zengin açık renkli katmanların ve FeB/Fe₂B arayüzü arasındaki arayüz boyunca yayılan çatlak düz bir morfolojiye sahiptir. H13 takım çeliği ve 304 paslanmaz çelik üzerinde oluşan borür tabakalarının kırılma toklukları sırasıyla 4.46 ve 3.12 ile 4.08 ile 2.45 MPa m^{1/2} arasında değişmiştir. Elde ettikleri sonuçlarda borür tabakalarının kırılma tokluğunun, işlem süresi ve sıcaklığın artmasıyla azaldığını ortaya koymuşlardır. Aynı zamanda borlanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğünün borlama sıcaklığındaki ve zamanındaki artışla arttığını ileri sürmüşlerdir. Ek olarak, H13 çeliğinin yüzey pürüzlülüğü 304 çeliğe göre daha düşük bulunmuştur. Daimler – Benz Rockwell-C yapışma testi sonucunda, borür tabakalarının H13 ve 304 çeliklerine yapışmasının, borlama sıcaklığı arttıkça azaldığını göstermişlerdir. Bu durumu, FeB bazlı katmanın derinliğinin artmasına bağlı olarak sıkıştırılmış artık gerilmeler nedeniyle mekanik bir gerilme uygulandığında FeB fazının çatlamaya ve dökülmeye son derece yatkın olmasına bağlamışlardır. Son olarak H13 ve 304 çeliklerinin yüzeyinde oluşan borürlerin kırılma tokluğu değerlerinin alaşım elementlerine, borlama zamanına ve sıcaklığa bağlı olduğu kabul edilmiştir. Borür paslanmaz çelik tabakası paslanmaz çeliğe kıyasla daha düşük kırılma tokluğu değerlerine yol açmıştır.

Bu durumu paslanmaz çelikte yüksek Cr ve Ni borür içeriği olmasıyla açıklamışlardır [34].

Ali Gunen ve arkadaşları, borlanmış AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğin korozyon davranışını incelemişlerdir. Borlama işlemi kutu borlama prosesi ile ekobor 3 tozu kullanılarak 950 °C ile 1000 °C arasında 2-4 saat süre ile argon gazı altında gerçekleştirilmiştir. Borlama işlemi sonrası hem FeB fazı hem de Fe₂B fazı ve alaşım içeriğinden kaynaklı CrB fazı elde etmişlerdir. Borür tabaka kalınlığı ve sertlik değerlerinin hem sıcaklık hem de zamanla arttığı gösterilmiştir. İşlem sonrasında tabaka kalınlıkları 24 ile 34 µm arasında, sertlik değerleri ise 1020HV ve 1264HV arasında elde etmişlerdir. Korozyon testleri iki farklı ortam kullanılarak yapılmıştır: 56 °C'de %10 H₂SO₄ ve %90 H₂O çözeltisinden oluşan bir asit çözeltisi testi ve 35 °C'de ASTM-B-117'ye göre bir tuz püskürtme testi. Asit çözeltisinde yapılan korozyon testi sonrası gözlenen aşınma izleri en yoğun olarak 950 °C de 2 saatlik deney süresi sonucunda elde edilen numunede gözlenmiştir. Sonuçlar ağırlık kaybı ile de desteklenmiştir. En yüksek ağırlık kaybının bu örnekte bulunmasının sebebi olarak, borür tabakasının düşük kalınlığını göstermişler ve borlanmamış malzemeninkine çok yakın şekilde korozyona uğradığını belirtmişlerdir. Asite batırılmış her saatin sonunda ağırlık ölçümleri yapmışlardır ve 4 saatlik asite maruz kalmanın sonunda, en yüksek ağırlık kaybını gösteren numune, %9.24 ağırlık kaybına sahip işlem görmemiş östenitik paslanmaz çelik olarak belirtmişlerdir. 2 saat boyunca 1000 °C de borlanan numune asit çözeltisine karşı en yüksek korozyon direncini göstermiştir. Testin sonunda, borlanmış numunelerin korozyon direncinin, asitli ortama karşı korozyon performansını arttırmak için borlama işleminin etkinliğini doğrulayan, işlem görmemiş AISI 304 çeliğinden yaklaşık yedi kat daha büyük olduğunu bulunmuşlardır. Tuz püskürtme testleri sonucu, tüm numunelerin yüzeylerinde kırmızı oksitlerin oluşumunu gerçekleştirmiştir. Kırmızı oksitler, borlanmış numunelerin yüzeyinde daha çabuk oluşmuştur. Buna neden olarak borür tabakası içinde krom borürlerin oluşmasını neden göstermişlerdir. Özetle, borlama işlemini AISI 304 paslanmaz çeliğinin asidik ortamlara karşı korozyon direncini arttırmada etkili bulmuşlar, ancak tuz püskürtme testinde korozyon direncini arttırmak için uygun bulmamışlardır [35].

S.K. Alias ve arkadaşları, kutu borlama prosesinin 304 paslanmaz çeliğinin mikroyapı ve mikro sertliğine etkilerini incelemişlerdir. Proseste ekobor 1 tozu kullanılmış ve

işlem sıcaklığı 850 °C ve işlem süresi 8 saat olarak seçilmiştir. İşlem sonunda 15 µm kalınlığı kadar ince bir çift fazlı FeB+Fe₂B borür tabakası elde etmişlerdir. Bu ince tabaka elde edilmesinin sebebi olarak, borlama işlemi sırasında difüzyon bölgesine yoğunlaşarak borür tabakasının oluşumunu ciddi şekilde etkileyen yüksek miktarda Krom olarak göstermişlerdir. Borür tabakasının dış yüzeyinde FeB fazının oluşumu borlanmamış numunelere kıyasla önemli miktarda mikro sertlik sağladığı belirtilmiş bununla birlikte, düşük alaşımlı çelik değerleriyle karşılaştırıldığında bu gelişme yetersiz bulunarak, borlanmış paslanmaz çelikten borür tabaka kalınlığının artırılması konusunda daha fazla araştırma yapılması gerektiği ileri sürülmüştür [36].

Omar Allaoui ve arkadaşları, borlama yüzeyi işlemi gerçekleştirilmiş 304L paslanmaz çeliğin yorulma davranışını incelemişlerdir. Borlama işlemi bor kaynağı olarak %5 B₄C, activator olarak %5 NaBF₄ ve seyreltici olarak %90 SiC içeren katı bir ortamda 900°C de 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde ettikleri tabaka kalınlığı yaklaşık 30 µm dur. X-ışınları faz analizi ile FeB, Fe₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B fazlarının varlığı gösterilmiştir. Germe-basma testleri oda sıcaklığında deformasyon kontrolü altında gerçekleştirilmiştir. Borlama işleminin yorulma ömrünü dört kat arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir [37].

S.K. Alias ve arkadaşları pasta prosesi ile borlanmış 304 paslanmaz çeliğinin kumlama prosesi ile yüzey deformasyon işlemlerinin etkisini incelemişlerdir. Pasta borlama prosesi ekobor tozunun 1:3 oranında destile su ile karıştırılması ile yapılmıştır. Proses 850 °C ve 950 °C lerde 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi olarak kumlama prosesi gerçekleştirilmiştir. Kumlama işleminden sonra Fe₂B fazının oluşumunun işlem görmemiş numunelerden çok daha hızlı olduğu söylenebilir. Kumlama işleminden geçirilmiş numunenin, işleminden geçirilmemiş numunelere kıyasla, kalınlık tabakası açısından daha iyi dağılım gösterdiğini belirtmişlerdir. Deneyler sonucunda 850 °C de borlanmış ve kumlama yapılmamış numunelerin, diğer numunelere kıyasla en küçük tabaka kalınlığına sahip olduğu görülmüştür. Kumlama işleminin uygulanmasının atomların kayma hareketini kolaylaştırdığı ve borun malzemenin yüzeyinden daha derine nüfuz etmesine olanak sağladığı kumlanmamış numunelere kıyasla tabaka kalınlığında değerlerinde elde ettikleri belirgin artışla kanıtlamışlardır. Ayrıca, yüksek borlama sıcaklığının ve uygulanan kumlama işleminin kombinasyonunun daha kalın bor tabakası dağılımını hafiflettiği sonucuna

varılabilir. Borlanmış numunelerin sertlik değerlerini, borlama sıcaklığını artırarak ve kumlama işlemi uygulayarak geliştirmişlerdir [38].

P. Topuz ve arkadaşları, borlanmış AISI 304 kalite paslanmaz çeliğinin kinetik incelemesini yapmışlardır. Numuneler katı bir ortamda ekobor 1 tozu kullanılarak indirekt ısıtmalı akışkan yataklı fırında 850°C, 950 °C ve 1050 °C lerde 1, 2 ve 4 saat süre ile borlanmıştır. Borlanan numuneler yüzeyinde borürler, geçiş bölgesi ve matris olmak üzere 3 ayrı bölge tanımlanmıştır. Numuneler üzerinde oluşturulan borür tabakaları 12,3 µm ile 175,8 µm arasında değişmiştir. Sertlik değerleri ise 952 -2119 HV arasında değişmiştir. XRD analizleri ile borlanmış tabakaların temel olarak FeB ve Fe₂B'den oluştuğunu ancak, katmanlarda Cr₂Ni₃B₆ ve Ni₂B gibi az miktarda farklı borürlerin oluştuğunu göstermişlerdir. Borlama kinetiğinin hesaplanmasında Arrhenius denklemi ve pratik formüller kullanmışlardır. Hesaplamalar sonucunda, borlanmış AISI 304 çeliğinin aktivasyon enerjisi 244 kJ / mol bulunmuştur. Literatür sonuçlarına bakılarak, aktivasyon enerjisi değerini, borlama sıcaklığından ziyade borlama yöntemlerinden etkilendiğini ileri sürmüşlerdir [39].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda 5 mm boyunda 1.5 mm eninde AISI 304L düşük karbonlu yüksek alaşımlı çelik numuneler kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilen numunelere borlama işlemi KRTD-Bor yöntemi ile uygulanmıştır. Yüksek alaşımlı çelik numuneler üzerinde oluşturulan borür tabakasının tek fazlı homojen Fe₂B yapısında olması ve endüstriyel uygulamalarda istenmeyen faz olan FeB tabakasının oluşumunu engellemek amacıyla proses parametrelerinin optimum koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla sabit akım yoğunluğu ve elektrolit bileşimi ile farklı elektroliz sıcaklıkları ve elektroliz ile faz homojenleştirme sürelerinin oluşturulan borür tabakasının kalınlık, mikroyapı, sertlik ve yapışma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.1: AISI 304L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (%ağırlık).

AISI Standardı	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
304L	0,03	0,482	1,56	17,18	0,294	8,14

Deneylerde borlanacak olan dikdörtgen şekilli çelik malzemenin yüzeyinde pürüzlülük oluşturan kir ve yağın giderilmesi için numuneler 800 numaralı zımparaya kadar zımparalanmış ve oda sıcaklığında aseton içerisinde 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiştir. Ardından havada kurutulan numuneler borlamaya hazır hale getirilmiştir.

Ergimiş tuz elektroliz deneylerinde orta frekanslı indüksiyon fırını kullanılmış ve katodik yüklenmiş numuneler anot olarak polarize edilmiş grafit pota içerisine yerleştirilmiştir. Deney düzeneğinin görünümü Şekil 4.1’de verilmiştir. Elektroliz deneylerinin sıcaklık değişim kontrolü K-tipi termokuplun pota içerisine yerleştirilmesi ile yapılmıştır. Sıcaklık ölçümleri çevresel faktörlere bağlı olarak ± 20 °C hata payı ile yapılabilmiştir. Deney ve karakterizasyon cihazlarının modelleri Çizelge 4.2 de gösterilmektedir. Şireli K.G. tarafından yapılan çalışmalar sonucu elde edilen optimum sonuç olan elektrolit bileşimi %90 boraks (Na₂B₄O₇) ve %10 sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve akım yoğunluğu 200 mA/cm² seçilmiştir. Parametreler incelenirken yalnızca tek bir parametre incelenmiş sonrasında elde edilen optimum değer sabit tutularak diğer parametrelere geçilmiştir.



Şekil 4.1: Deney düzeneğinin genel görünüşü.

Çizelge 4.2: Deneyler ve karakterizasyon sırasında kullanılan cihazların marka ve modelleri.

Cihaz	Marka/Model
Orta Frekans İndüksiyon Fırını	Opdel
Doğru Akım Kaynağı	İnstek PSS-2005
Kesme Diski	Struers 20s25
Bakalite Alma Cihazı	Metkon Ecopress 50
Parlatma Cihazı	Metkon Forcipol 1V
Optik Mikroskop	Leica
XRD	Philips PW-3710
Taramalı Elektron Mikroskobu	Jeol-JSM5410
	Jeol-JSM7000
Mikro Sertlik Cihazı	Zwick Roell ZHVµ
Rockwell C yapışma testi	Zwick Roell

Borlama işleminden sonra çelik numune akım kesilerek elektrolit içerisinden çıkarılarak 10 dakika havada soğutulmuştur. Daha sonra numune yüzeyine yapışan elektroliti gidermek amacıyla 100 °C suda 1 saat yıkama işlemi yapılmıştır.

Numunenin mikroyapı incelemeleri için borlanan kısmı kesme diski yardımıyla kesilerek bakalite alınmıştır. Metalografik işlemlere tabi tutulan numune 60 numaralı zımparadan başlayarak 4000 numaralı zımparaya kadar zımparalanmıştır. Sonrasında ise 3 µm ve 1 µm'lık elmas solüsyon ile ayna parlaklığına kadar parlatılmıştır.

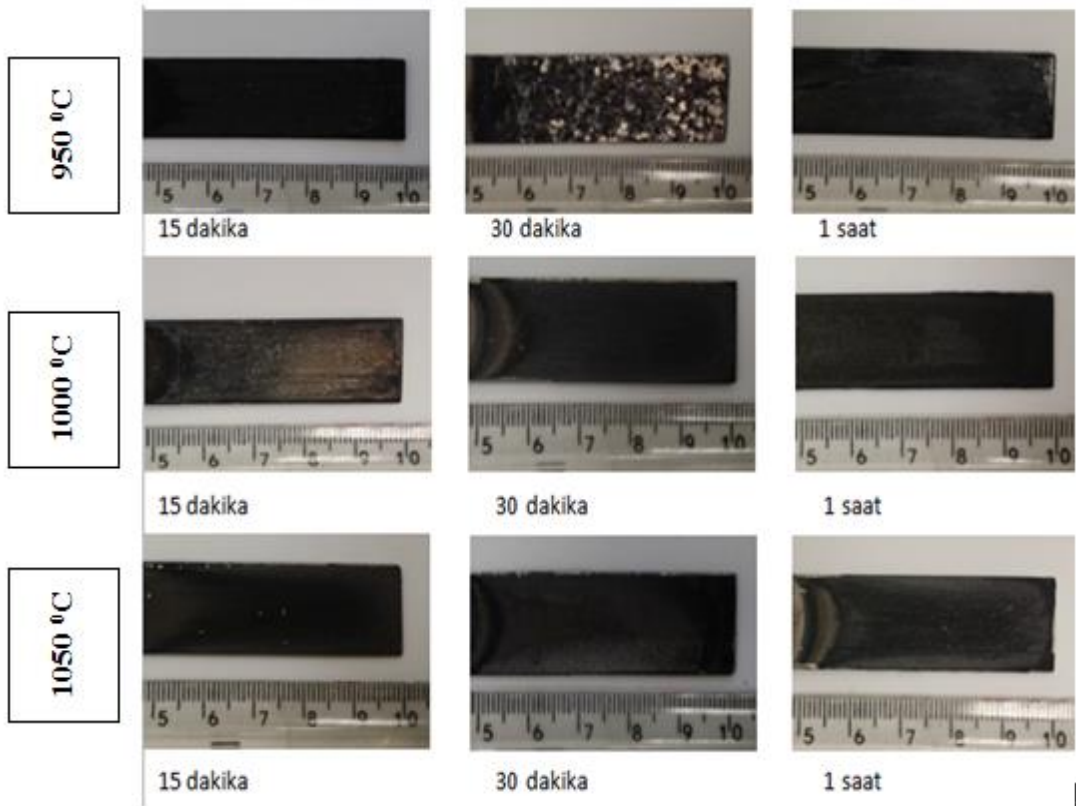
Karakterizasyon aşamasında;

- Parlatılmış numunelerin kesit alan mikroyapı görüntüleri ile kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Tabakaların kolaylıkla ayırt edilebilmesi için dağlama işlemi uygulanmıştır.
- Borür tabakasının faz analizi yüzeyden ince film X-ışınları çekilerek yapılmıştır. Giriş açısı 2θ olarak seçilmiş taramalar $10-90^{\circ}\text{C}$ arasında yapılmıştır. Işınlardan şiddeti en yüksek değere göre normalize edilerek analiz sonuçları değerlendirilmiştir.
- Borür tabakalarının kesit alan sertlik profili vikers mikro sertlik test cihazında 50 gf yük uygulanarak çıkarılmıştır.
- Büyütülen borür tabakasındaki elementlerin dağılımını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda (SEM), noktasal analiz (EDS) ve çizgisel analiz (linescan) yapılmıştır.
- Borür tabakasının yapışma özelliğini incelemek amacıyla Daimler-Benz Rockwell C testi uygulanmış VDI 3198 standardına göre 150 kgf yük borlanmış numuneye uygulanmıştır. Oluşan inditasyon izleri optik mikroskopta incelenmiş ve Ek A'da verilen Mercedes Benz yapışma tablosu kullanılarak yapışma özelliği sınıflandırılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

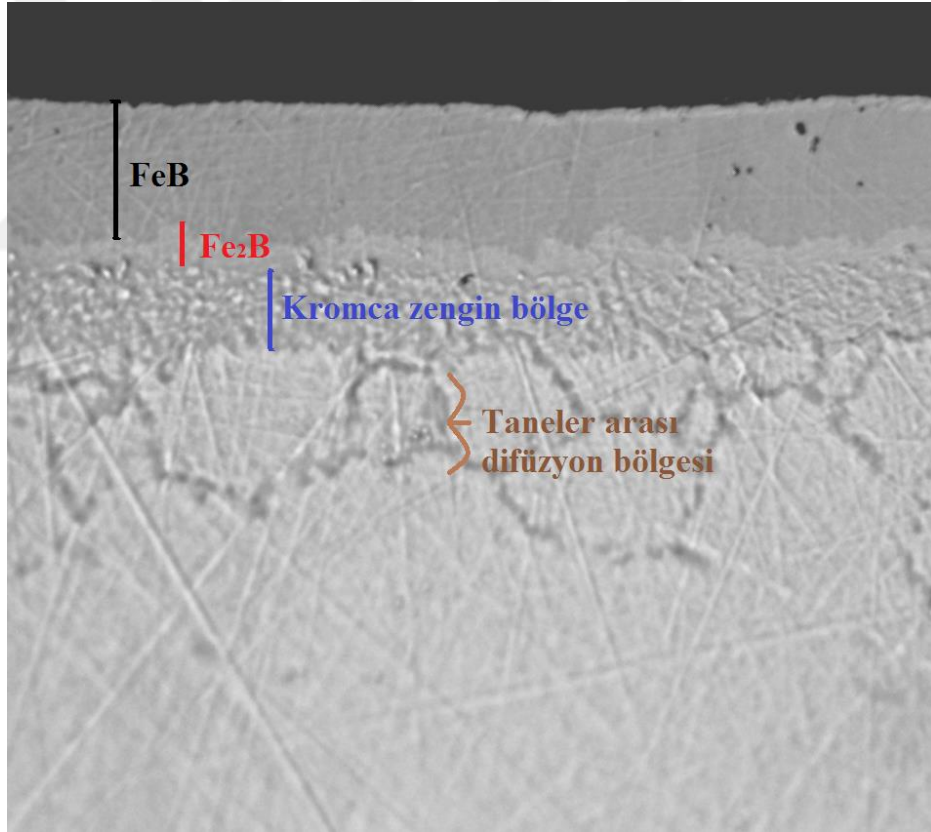
5.1 Borlama Süresine Ve Sıcaklığına Bağlı Borür Tabakası Oluşumu

Çeliklerin elektrokimyasal borlamasına yönelik daha önce yapılan çalışmalardan KARTAL G. nin [40] büyüme kinetiği akım yoğunluğu çalışmasında yüksek akım yoğunluklarına oranla oluşan borür tabakasının daha homojen olması ve büyüme kinetiğine bağlı olarak belirli bir tabaka kalınlığından sonra difüzyonun durma noktasına gelmesi sebebiyle ideal akım yoğunluğu 200 mA/cm^2 ve ideal elektrolit bileşimi %90 boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve %10 sodyum karbonat (Na_2CO_3) olarak belirlenerek 15-30-60 dakika aralığında 950 - 1000 - 1050 $^\circ\text{C}$ lerde borlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak borlanmış numunelerin yüzey görünümleri Şekil 5.1’de verilmiştir.

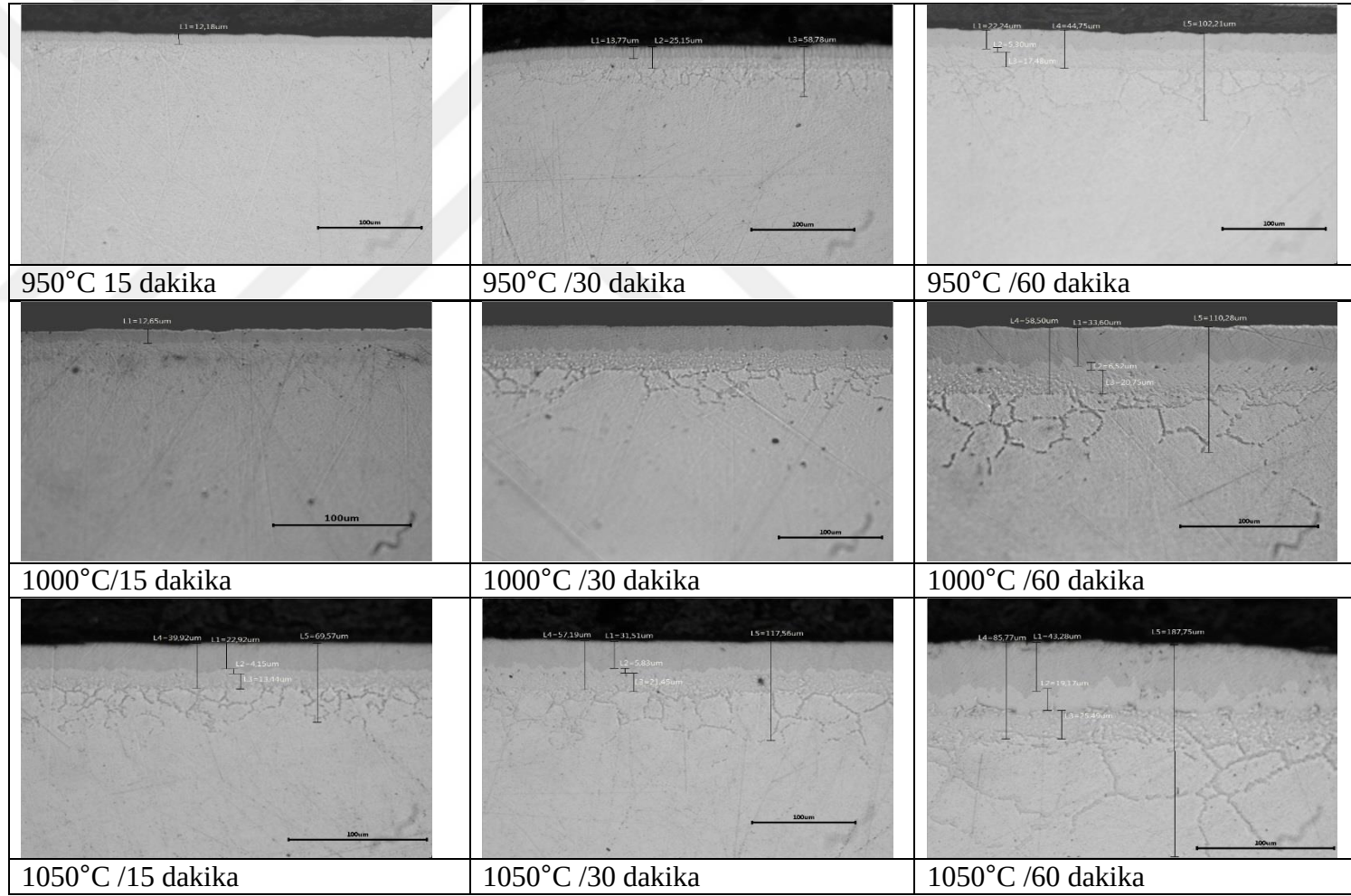


Şekil 5.1: Elektrokimyasal borlanmış çelik taban malzemelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı genel görünümleri [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

Şekil 5.2’de elektrokimyasal borlanmış AISI 304L paslanmaz çeliğinin kesit alan mikroyapısı verilmiştir. Görüldüğü üzere borlanmış paslanmaz çelik taban malzeme üzerinde homojen çift fazlı FeB ve Fe₂B borür tabakaları oluşturulmuştur. Yüzeye bitişik olan borca zengin FeB tabakası daha koyu renkli, hemen altında bulunan Fe₂B tabakası ise daha açık renkte görülmektedir. Bu iki tabaka altında ise kromca zengin tane sınırlarında büyüyerek oluşan odacıklı bölge bulunmaktadır. Bu bölgenin altında ise belirgin tane sınırları olan difüzyon bölgesi gelmektedir. Paslanmaz çelik malzeme üzerinde oluşturulan borür tabakasının, literatürdeki düşük alaşımlı çelik malzemeler üzerinde oluşturulan borür tabakalarına kıyasla dişli yapıdan ziyade daha pürüzsüz ve düz bir morfolojiye sahiptir [34, 41, 42]. Süre ve sıcaklık değişimine bağlı borlanmış numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir. Süre ve sıcaklığın değişimi morfolojik yapıda değişim göstermemekte tabakaların dağılımı aynı kalmaktadır.



Şekil 5.2: Elektrokimyasal borlanmış paslanmaz çeliğin kesit alan mikroyapısı [1000°C, 200 mA/cm², 30 dk, % 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃, 400X].

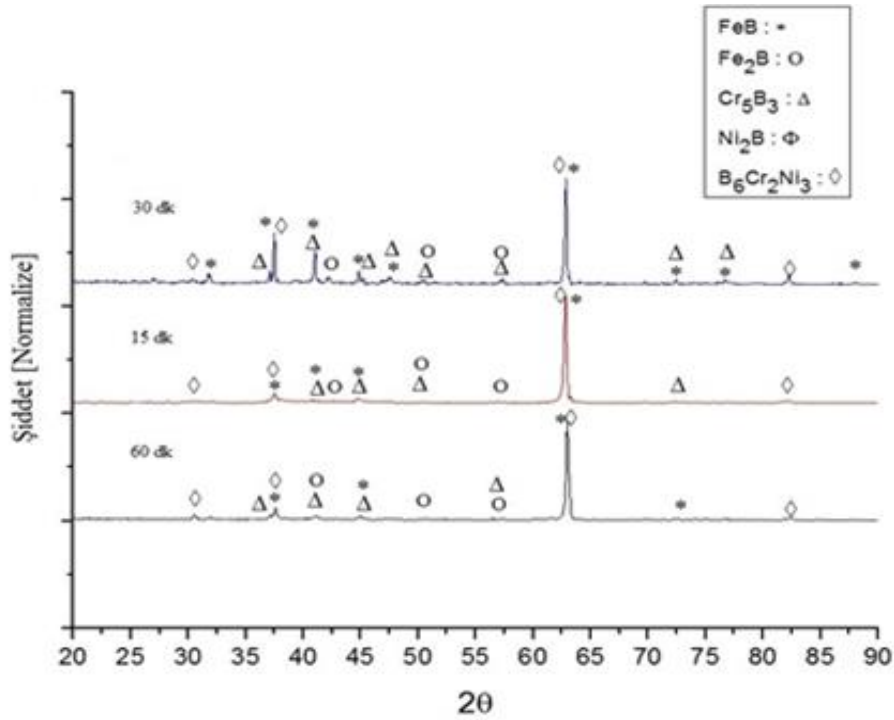


Şekil 5.3: Elektrokimyasal borlanmış çelik numunelerin farklı proses sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kesit alan mikro yap değişimleri
[200 mA/cm², % 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃].

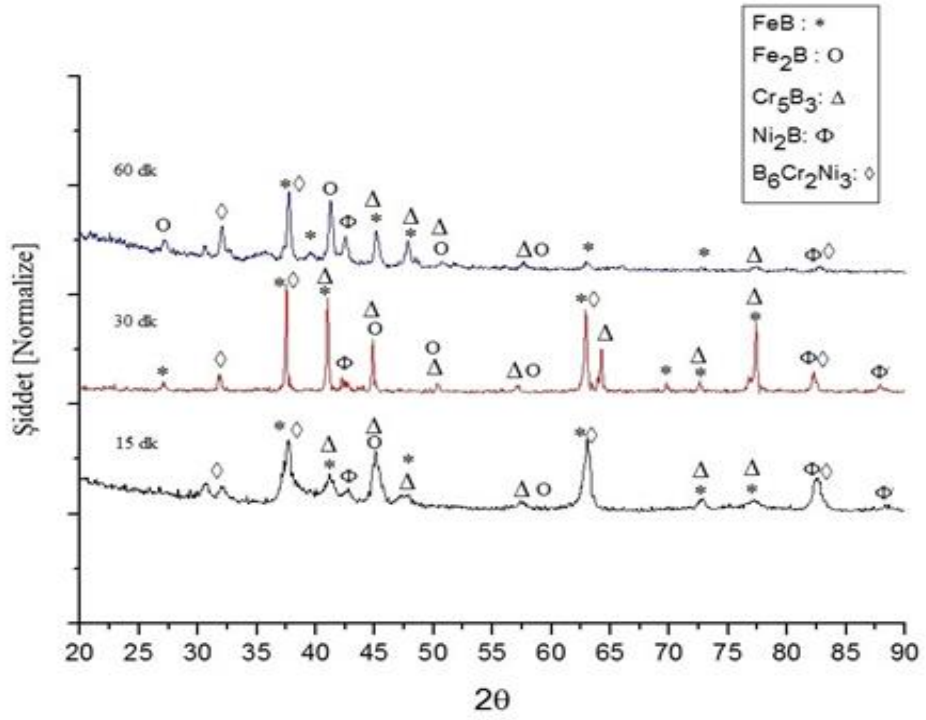
Şekil 5.4’de çeşitli süre ve sıcaklıklarda borlanmış paslanmaz çeliğin X-ışınları faz analizleri verilmiştir. Borür tabakası oluşumu X-ışınları faz analiz sonucu ile uyumludur. Alaşım elementlerinin varlığı sebebiyle FeB ve Fe₂B fazlarının dışında düşük pik şiddetine sahip (az miktarda) Cr₅B₃, Ni₂B ve B₆Cr₂Ni₃ fazları da bulunmaktadır.

Kartal G.’nin [40] 1018 çeliğini elektrokimyasal olarak borladığı çalışmada farklı süre ve sıcaklıklar denenmiş ve 5 dk da gerçekleştirilmiş borlama işleminde dahi homojen ve oldukça kalın bir borür tabakası büyütülmüş, 900-1000 °C 5 dk sürede büyütülen borür tabakası içinde Fe₂B fazının daha baskın olduğu tespit edilmiş ve daha uzun sürelerde büyütülen borür tabakasının Fe₂B ve FeB fazlarını birlikte içerdiği belirtilmiştir. Aynı şekilde, artan proses süresi ile birlikte büyütülen borür tabaka kalınlığının arttığı ve 120 dk borlama işlemi sonucunda çelik taban malzeme üzerinde ortalama 250 µm kalınlığında borür tabakası büyütüldüğü ifade edilmiştir.

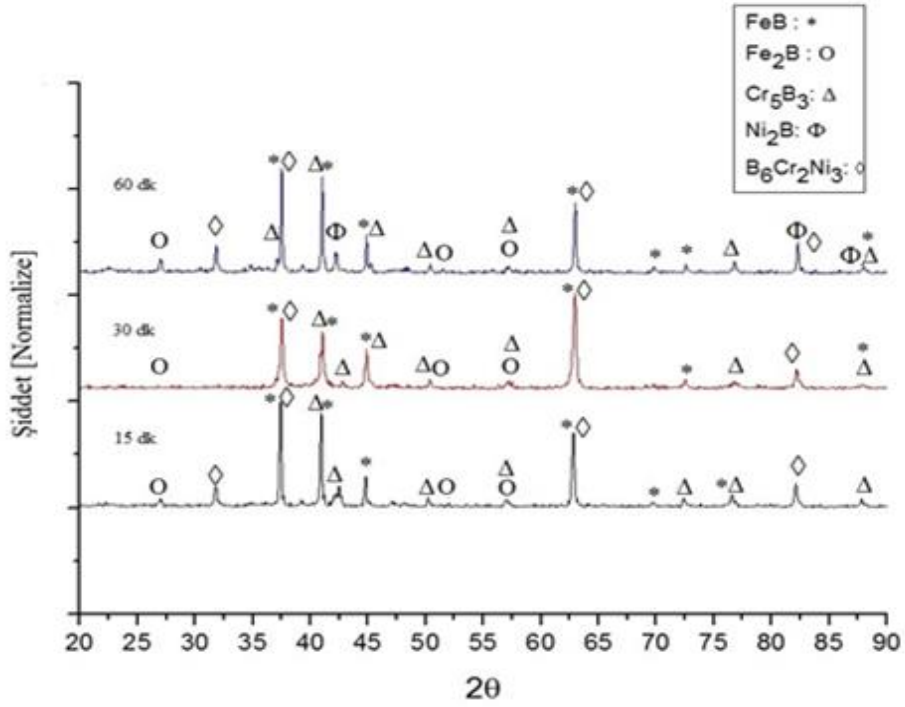
Bu tez çalışmasında farklı sıcaklık ve sürelerde denenmiş borlama işleminde FeB ve Fe₂B fazları birlikte büyütülmüştür. Artan proses süresi ile birlikte büyütülen toplam borür tabaka kalınlığı ve FeB tabakası kalınlığı da artmıştır. 60 dakika sonunda paslanmaz çelik taban malzeme üzerinde elde edilen en yüksek tabaka kalınlığı ortalama 85 µm’dir.



(a)



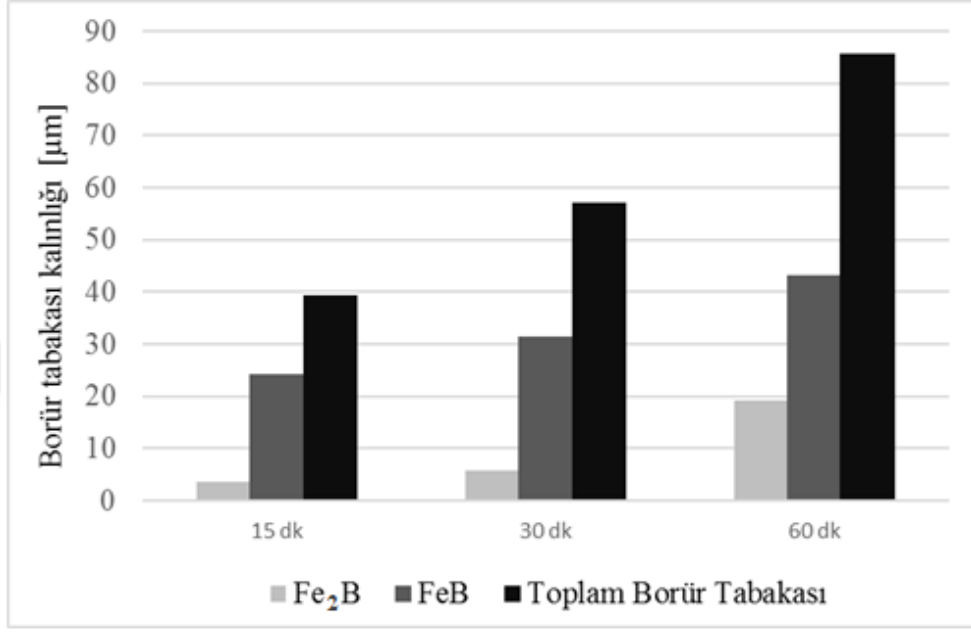
(b)



(c)

Şekil 5.4: Farklı sürelerde çelik malzeme üzerinde büyütülen borür tabakasına ait X-ışınları analizi (a) 950 °C, (b) 1000 °C ve (c) 1050 °C [% 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃].

Şekil 5.5’de farklı sürelerde borlanmış paslanmaz çelik taban malzeme üzerinde büyütülen borür tabakaları kalınlığı değişimi verilmiştir. Süre artışı ile hem FeB ve Fe₂B tabakası kalınlığı hem de toplam tabaka kalınlığında artış gözlenmiştir. 1050°C’de borlama süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldıkça toplam borür tabakası kalınlığının yaklaşık 20 µm’den 58,5 µm’a kadar çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 5.5: Farklı sürelerde borlanmış paslanmaz çelik taban malzemelerin yüzeylerinde büyütülen borür tabakalarının kalınlıklarındaki değişim [1050°C, 200 mA/cm², % 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃].

Borlama işlemi sırasında bor atomlarının taban malzeme içerisine difüze olarak taban malzemenin atomlarıyla oluşturduğu tabakanın kalınlığı, diğer difüzyon kontrollü yüzey sertleştirme proseslerinde olduğu gibi, zamana ve sıcaklığa bağlıdır [1, 15]. Borür tabakasının büyümesi teorik kısımda da ifade edildiği gibi kinetik olarak parabolik hız kanunu ile açıklanmaktadır.

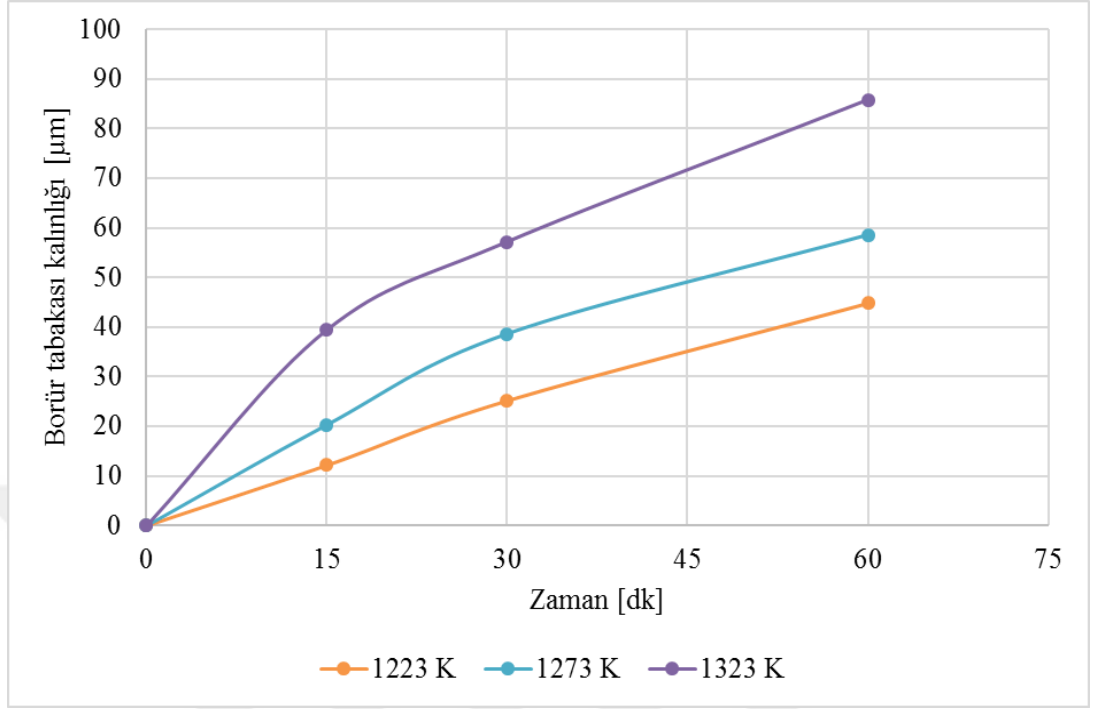
Hız sabiti K, borür tabakasının oluşum hızını belirler ve Arrhenius eşitliğine (5.1) göre sıcaklıktan etkilenmektedir [1].

$$K = K_0 e^{-Q/RT} \quad 5.1$$

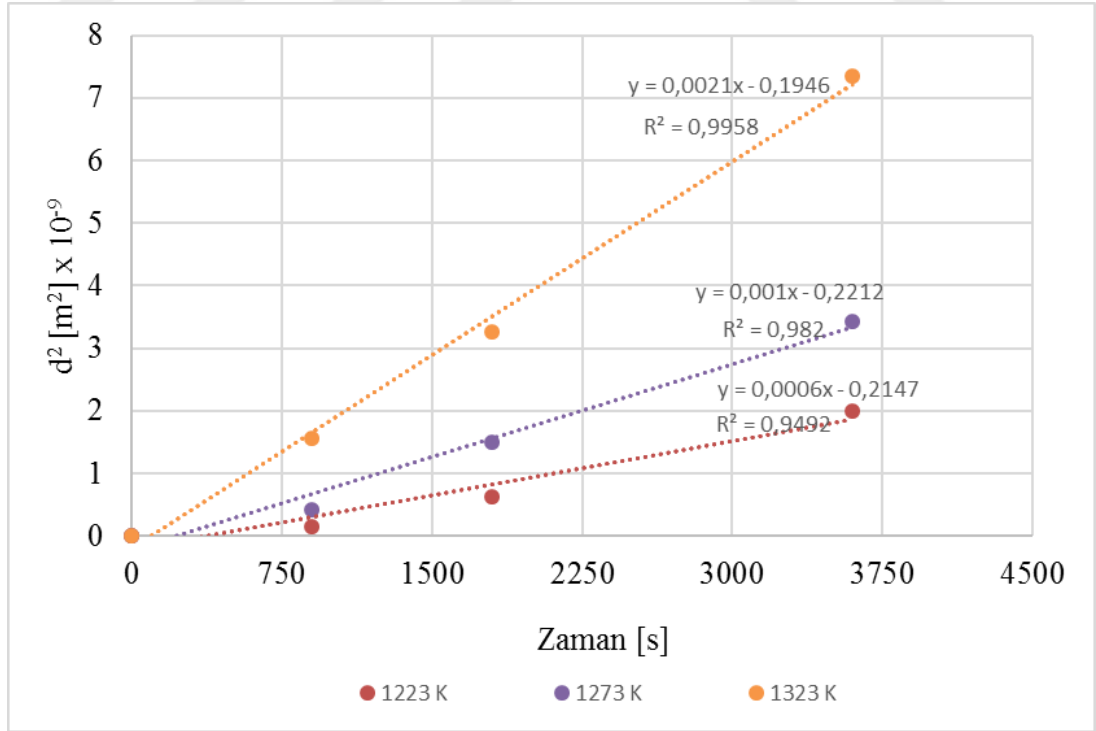
K₀ : üstel etken, Q: aktivasyon enerjisi, T : sıcaklık ve R : gaz sabitidir.

Farklı elektroliz sıcaklığı ve sürelerinde borlanan paslanmaz çelik malzeme üzerinde oluşturulan ortalama borür tabakası kalınlığı değerlerinin zamana bağlı grafiği Şekil 5.6’da verilmiştir. Buradan hız sabitini hesaplamak amacıyla Şekil 5.7’de farklı

sıcaklıklarda elde edilen borür tabakası kalınlığının karesinin süreye bağlı olarak değişiminden grafik çizilerek hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.6: Toplam borür kalınlığının sıcaklığa ve elektroliz süresine bağlı değişimi [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].



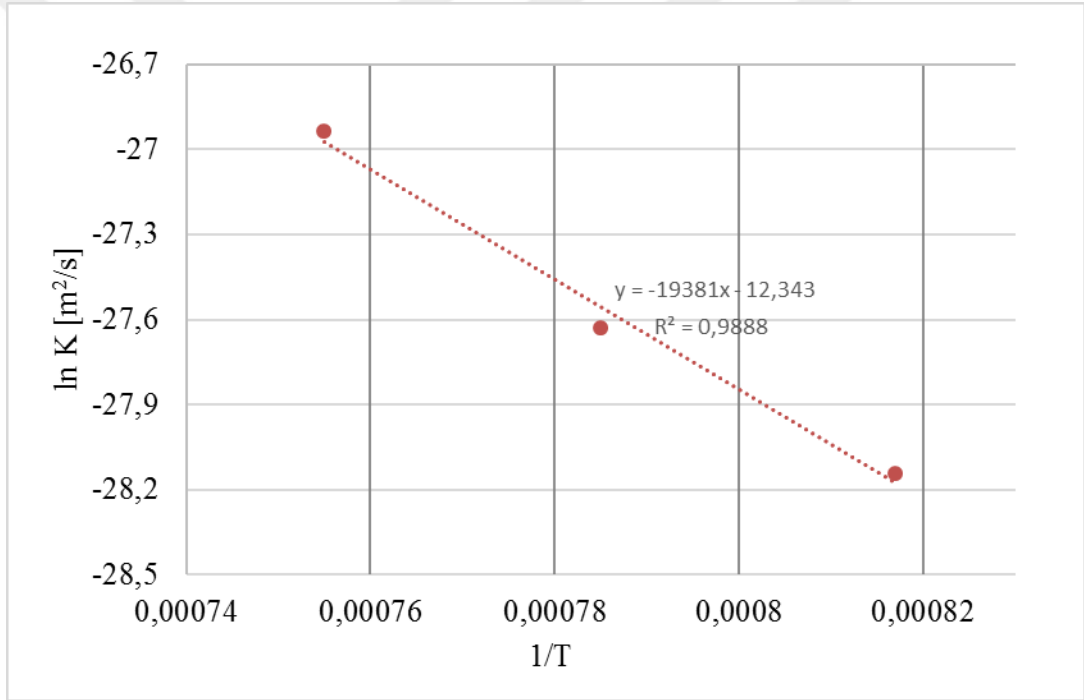
Şekil 5.7: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının karesinin (d^2) süreye (t) bağlı olarak değişimi [200 mA/cm^2].

Çizelge 5.1’de yapılan her sıcaklık değeri için hesaplanan K hız sabiti değerleri verilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber bor difüzyonunun kolaylaşması sebebiyle hız sabiti değeri de artmıştır.

Çizelge 5.1: Elektrokimyasal borlanmış paslanmaz çeliğin belirli sıcaklık değerleri için hesaplanan hız sabiti değerleri, K.

K, [m ² /s]	Sıcaklık, [K]
0.6 x10 ⁻¹²	1223 K
1 x10 ⁻¹²	1273 K
2 x10 ⁻¹²	1323 K

Bu tez çalışması kapsamında hesaplanan hız sabiti K değerlerinden hareketle, Şekil 5.8’de ln K – 1/T grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (Q) 161,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.8: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının LnK-1/T değişimi [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Paslanmaz çeliklerin farklı borlama yöntemleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Görüldüğü üzere seçilen borlama yönteminin aktivasyon enerjisi değeri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Q değeri Kayalı.Y [44] kutu borlama tekniği ile hesapladıkları değerden 61.68 kJ/mol daha düşüktür.

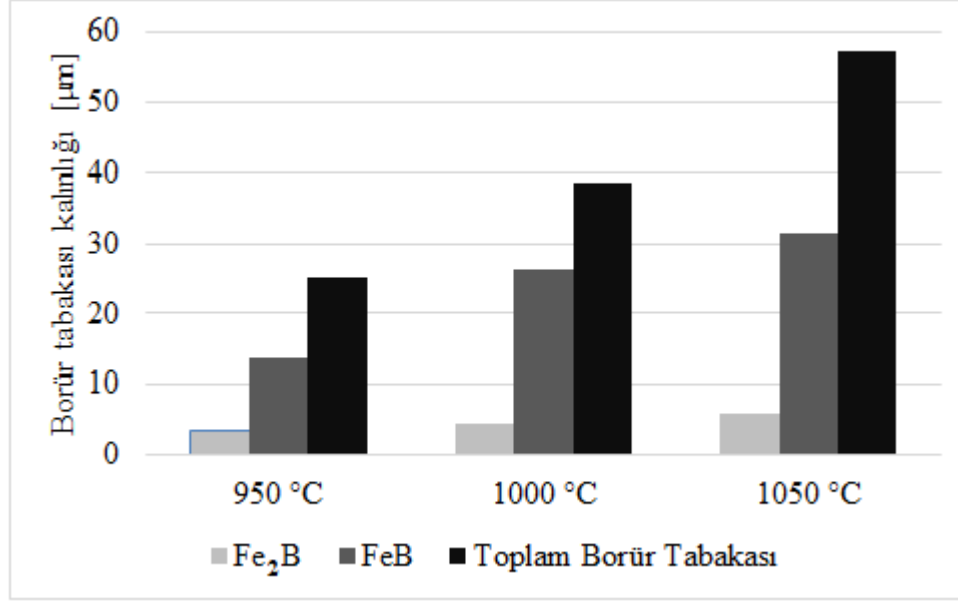
Çizelge 5.2: Farklı borlama yöntemleri ile borlanmış paslanmaz çeliklerin aktivasyon enerji değerleri ve ilgili sıcaklıkları.

Taban Malzeme	Borlama Yöntemi	Sıcaklık Aralığı [K]	Q [kJ/mol]	Kaynak
Deneyssel	KRTD-Bor	1223-1323	161,13	
AISI 304	Ergimiş tuz	1073-1223	253.35	[43]
AISI 304	Kutu borlama	1123-1223	234.64	[44]
AISI 304	Plazma borlama	1023-1223	123	[45]
AISI 304	Kutu borlama	1123-1323	244	[39]
AISI 304L	Kutu borlama	1123-1223	222.81	[44]

Borlama sırasında yeterli aktivasyon enerjisi uygulandığında bor atomları yüzeyde redüklenerek malzeme içine doğru hareket etmektedir. Bor atomunun boyutunun çok küçük olmasından dolayı difüzyonunun özellikle düşük alaşımlı çeliklerde paslanmaz çeliğe göre çok daha kolaydır [36].

Sıcaklığın difüzyon kontrollü proseslerde etken bir parametre olduğu daha önce de ifade edilmiştir. Bu doğrultuda artan proses sıcaklığı ile bor atomlarının taban malzeme yüzeyine olan difüzyon hızı artmış ve toplam borür tabakası kalınlığında artış olmuştur.

Farklı sıcaklıklarda yapılan borlama işleminin borür tabakaları kalınlığına olan etkisi Şekil 5.9’da verilmiştir. 950 °C’de en yüksek tabaka kalınlığı 25,15 µm iken 1000 °C’de 38,62 µm’a 1050 °C de ise 57,19 µm’a kadar çıkmıştır. FeB tabakasının artış hızı sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. 950 °C’de 13,77 µm olan FeB tabakası kalınlığı 1000 °C’de 25 µm, 1050 °C de ise 31,51 µm kalınlığındadır.



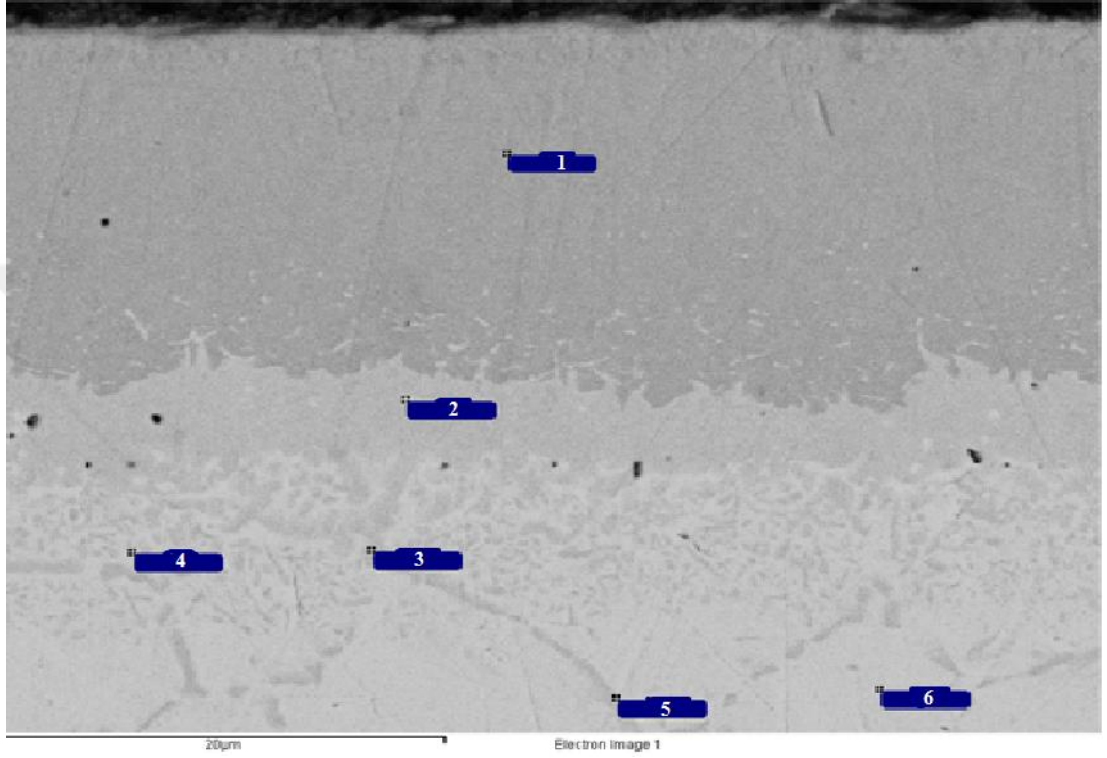
Şekil 5.9: Farklı sıcaklıklarda borlanmış paslanmaz çelik taban malzemelerin yüzeylerinde büyütülen borür tabakalarının kalınlıklarındaki değişim [30 dk, 200 mA/cm², % 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃].

Kartal G ve çalışma arkadaşlarının [1] AISI 1018 çeliği üzerinde 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, borür tabakasının büyümesini inceledikleri çalışmada, bor atomunun difüzyonu üzerinde proses sıcaklığının oldukça etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Düşük sıcaklıkta (850-900 °C) gerçekleştirilen borlama deneylerinde, çelik malzeme üzerinde büyütülen borür tabakasının nispeten daha düz ve bantsı bir yapıda olduğu gözlemlenirken, artan sıcaklık ile birlikte (950-1000 °C) büyütülen borür tabakasının dişli yapıya dönüştüğünü ifade etmişlerdir.

S.K. Alias ve arkadaşlarının [36] yaptığı çalışmada 850 °C den sonra borlanmış numunelerde yaklaşık 15 µm bor tabakası kalınlığına erişilmiştir. Bu da yetersiz bor tabakası kalınlığı olarak kabul edilmiştir. Bu bulgunun sebebi olarak borlama işlemi sırasında difüzyon bölgesine yoğunlaşarak borür tabakasının oluşumunu ciddi şekilde etkileyen, krom gibi alaşım elementlerinin yüksek miktarda bulunması gösterilmiştir. Aynı zamanda alaşım elementlerinin konsantrasyonunun yüksek olması bor morfolojisinin dişli yapısını azalttığını görmüşlerdir. [35, 36, 42].

Bu tez çalışması kapsamında paslanmaz çelik numunelerin yüzeyünde her sıcaklıkta (950-1050 °C) büyütülen borür tabakasının, paslanmaz çelik malzeme içerisindeki krom gibi alaşım elementlerinin varlığı sebebiyle dişli yapıdan ziyade nispeten düz yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Elektrokimyasal olarak borlanmış malzeme yüzeyindeki elementlerin borür tabakası boyunca dağılımını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda noktasal element analizi ve çizgisel analiz gerçekleştirilmiştir. 1000 °C’de 15 dakika elektrokimyasal olarak borlanan numuneden alınan noktalar Şekil 5.10’da ve bu noktaların analiz sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.11’de ise borür tabakası üzerindeki çizgisel element analizi sonuçları görülmektedir.



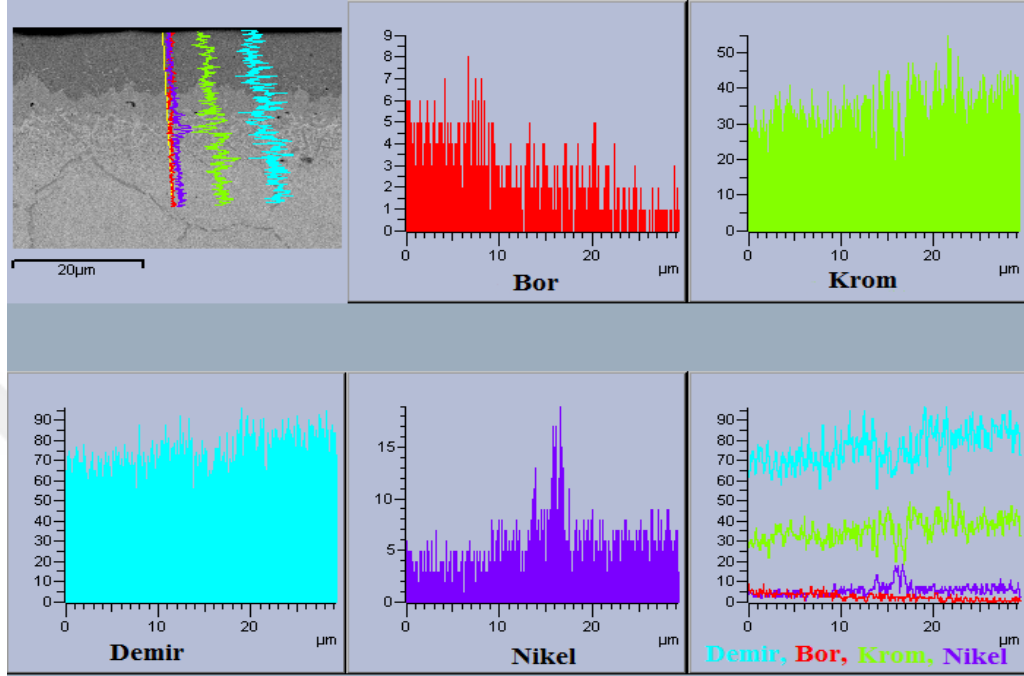
Şekil 5.10: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü ve farklı fazlardan alınan noktalar (15 dk elektroliz, 1000 °C).

Çizelge 5.3: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları atomik % (15 dk elektroliz, 1000 °C).

Nokta	B	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	58.22		7.98	1.20	30.39	2.21
2	44.74		10.39	0.93	40.22	3.72
3	43.10	0.29	26.46	1.40	28.75	
4	22.28	2.03	12.29	1.18	54.16	8.06
5	40.64	0.13	22.70	1.41	33.06	2.06
6		1.26	19.95	2.43	68.34	8.02

Analiz sonuçları incelendiğinde tabakanın içlerine doğru bor miktarının azalmasına rağmen borun tane sınırları boyunca ilerlediği görülmektedir. Bunu 4 ve 6. noktalardaki bor miktarı ile 5. noktadaki bor miktarına bakarak söyleyebiliriz. Krom ise yüzeyden içerilere doğru sürülmekte ve tabakanın altında odacıklı yapı ile tane sınırları üzerinde yoğunlaşmaktadır. 2 numaralı bölgede krom ve nikelin süpürülmeye

devam ettiği bir geçiş zonu oluşmuştur. Nikel de içerilere doğru sürülmekte ancak kromun yoğunlaştığı 3 numaralı noktada bulunmazken yine kromun yoğunlaştığı 5 numaralı tane sınırında azalmaktadır. Bölgelerdeki krom nikel oranların değişimi için oransal bir değişim olduğu ve birbirlerini etkilemediği söylenebilir.



Şekil 5.11: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin dağılımı [15 dk elektroliz, 1000 °C].

Çizgisel analiz sonuçları da borun matris içerisine ilerledikçe azaldığını ve krom ile demirin belli bölgelere sürülerek o bölgede yoğunlaştığını göstermektedir. Nikel ve kromun pik yaptığı artış ve azalış bölgeleri oransal değişimden kaynaklanmaktadır.

5.2 AISI 304L Paslanmaz Çelik Taban Malzeme Üzerinde Tek Fazlı Fe₂B Tabakasının Büyütülmesi

Borür tabakasının taban malzeme üzerinde oluşumunu oluşturan iki temel adım vardır. Birinci adımda bor atomu taban malzeme üzerinde redüklenmekte ve daha sonra taban malzeme içerisine difüze olmaktadır. Bor elementi yüksek mobilitesi ve küçük atom çapı sebebiyle taban malzemenin arayer boşluklarına girerek taban malzemenin atomlarıyla intermetalik bileşikler oluşturmaktadır. Çeliklerin borlanması genellikle iki fazlı (FeB ve Fe₂B) borür tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir. Yüksek sertlikte ve kırılgan bir faz olan FeB tabakası borür tabakasının yüzeye yakın olan bölgesindedir. Yüzeye yakın bölümde olan Fe₂B fazından ve çelik taban

malzemeden farklı genleşme katsayısına sahiptir. Bu farklı genleşme katsayıları, borlama sonrası soğutma işleminde FeB tabakasında çekme gerilimi oluşurken Fe₂B tabakasında ise basma gerilimi oluşur. Oluşan bu çekme-basma gerilimine bağlı olarak FeB - Fe₂B ara yüzeyinde mikro veya makro paralel çatlak oluşumu gözlenmektedir. FeB içeriğinin fazla olduğu koşullarda bu çatlak oluşumu da artmaktadır. Oluşan bu olumsuz etkilerden dolayı endüstriyel uygulamalarda tek fazlı Fe₂B tabakası tercih edilmektedir [1, 46, 47]. Bu amaçla borlama işlemine ek olarak faz homojenleştirme işlemi borlanmış numuneye uygulanmıştır.

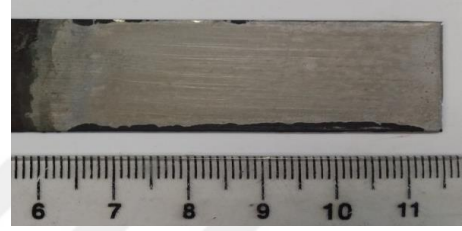
Faz homojenleştirme deneyleri ilk olarak numunenin 1000 °C sıcaklıkta ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda 15 dakika boyunca borlama işlemi ile başlayıp sonrasında anot katot polarizasyonunun kesilerek %90 Na₂B₄O₇ ve %10 Na₂CO₃ dan oluşan elektrolit içerisinde bekletilmesiyle sonuçlanmıştır. Bekletme süreleri 45-50-55-60 dakika olarak seçilerek değerlendirilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen numunelerin genel görünimleri Şekil 5.12’de verilmiştir. Elektroliz sonrası siyah renkli olan numune homojenizasyon işlemi sonrasında gri renk almıştır.



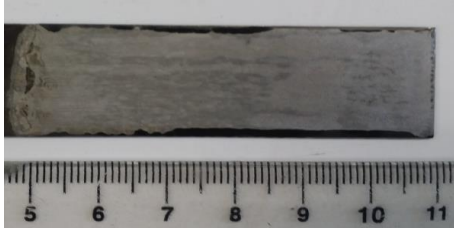
(a) 15 dk Elektroliz



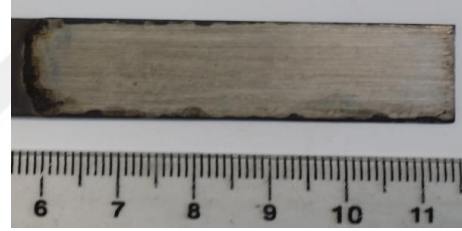
(b) 15 dk EB + 45 dk FH



(c) 15 dk EB + 50 dk FH



(d) 15 dk EB + 55 dk FH



(e) 15 dk EB + 60 dk FH

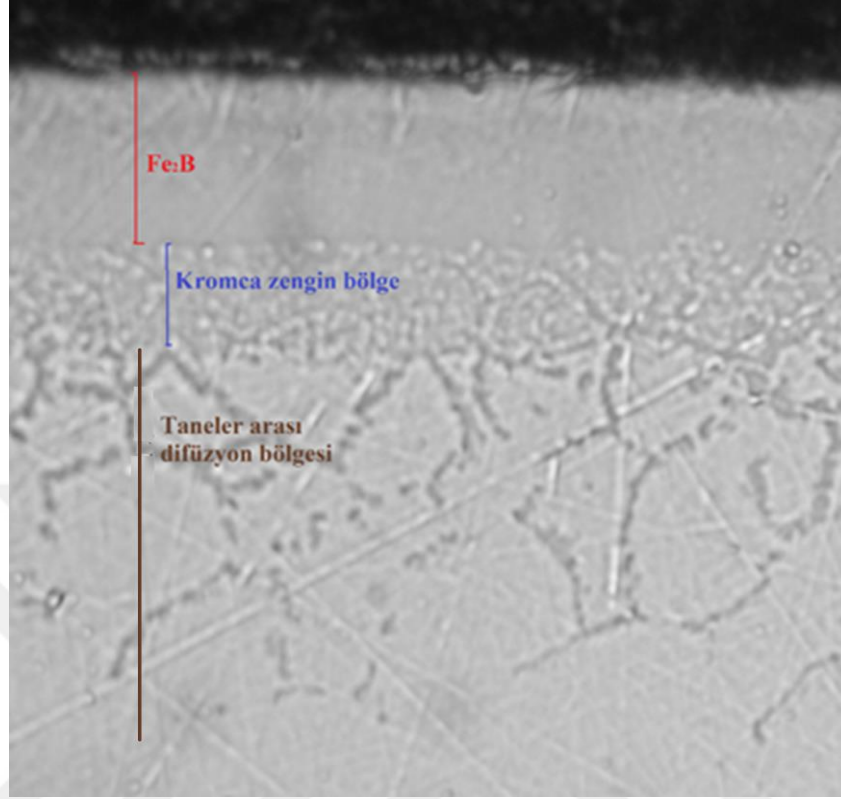
Şekil 5.12: 15 dk elektroliz ve ilave FH işlem sürelerine bağlı olarak, çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarının genel görünüşleri [%90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3 , 950 °C, 200 mA/cm²].

Elektrokimyasal borlama işlemine ek olarak faz homojenleştirme yapılmış paslanmaz çelik malzemenin kesit alan mikroyapısı Şekil 5.13'de verilmiştir. Bu işlem $FeB + Fe = Fe_2B$ dönüşümünü amaçlamaktadır.

Numunelerin mikroyapılarında 3 farklı bölge gözlenmektedir. 1. bölgeyi borürlerden oluşan tabaka, ikinci bölgeyi kromca zengin faz üçüncü bölgeyi difüzyon zonu oluşturmaktadır.

Homojenizasyon yapılmayan numuneye kıyasla mikroyapı görünümünde tek fark FeB fazının olmayışıdır. Ayrıca homojenizasyon öncesi tane sınırları yaklaşık 57 µm

derinliğinde görülüyorken homojenizasyon sonrasında 118 μm derinliğine kadar gözlemlenmiştir.

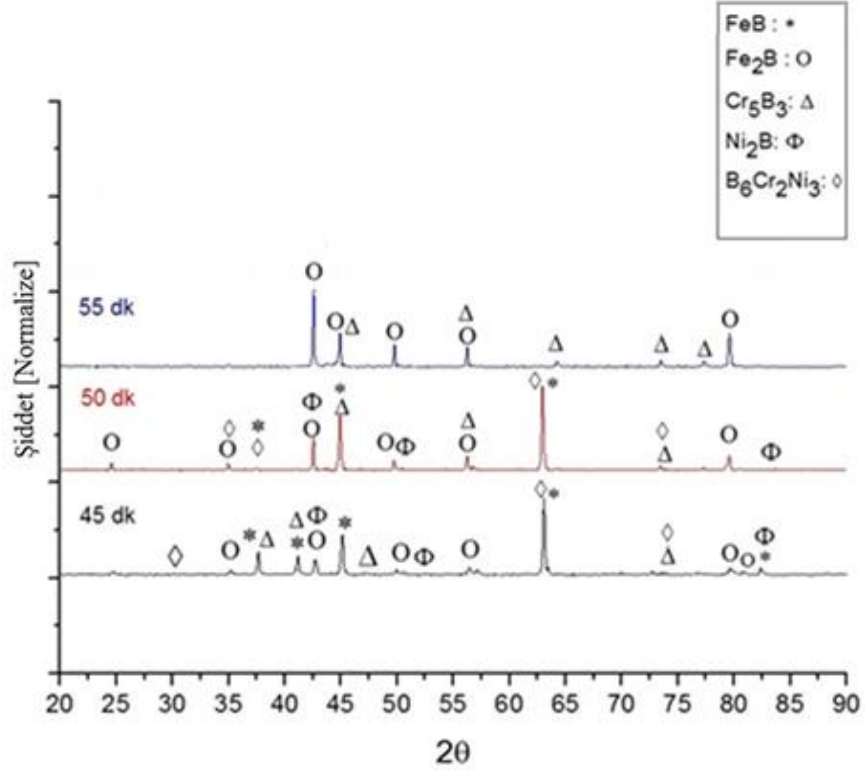


Şekil 5.13: Elektrokimyasal borlama ve ilave faz homojenleştirme yapılmış paslanmaz çeliğin kesit alan mikroyapısı [1000°C, 15 dk EB+ 55 dk FH, 200 mA/cm², % 90 Na₂B₄O₇ + % 10 Na₂CO₃, 400X].

Çelik taban malzeme üzerinde oluşturulan borür yapılarının homojenleştirme sürelerine bağlı X-ışınları faz analizi Şekil 5.14’de gösterilmiştir. Artan faz homojenleştirme süresine bağlı olarak Fe₂B fazına ait pik şiddetleri artmıştır. 55 dakika gerçekleştirilen FH süresinde FeB pikine rastlanmamıştır.

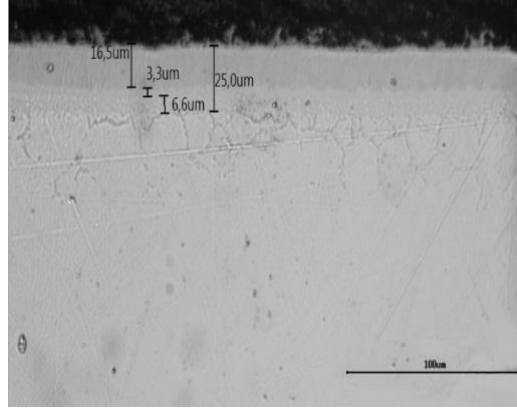
55 dakikadan daha uzun süre gerçekleştirilen faz homojenizasyon deneylerinde Fe pikine rastlanmıştır. Deboriding gerçekleştiği görülmüştür.

15 dakika elektroliz süresinin ardından gerçekleştirilen faz homojenleştirme sürelerinin kesit alan mikroyapı görüntüleri Şekil 5.15’ de verilmiştir.

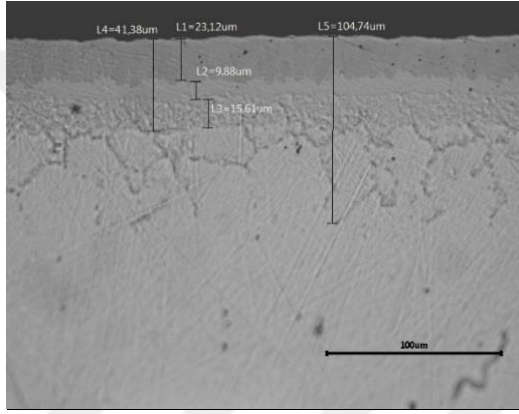


Şekil 5.14 : Farklı FH sürelerinde çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarına ait XRD analizleri
[1000 °C, 200 mA/cm² %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

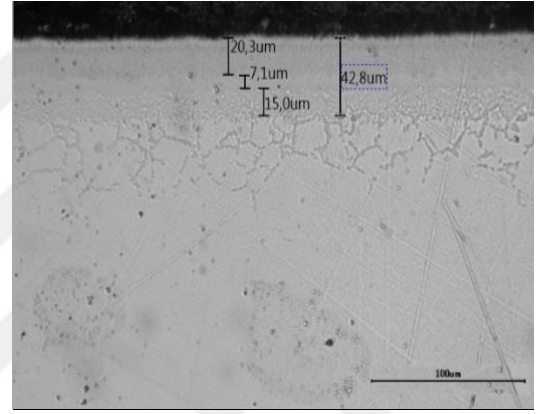
Faz homojenizasyon süresinin artmasıyla birlikte toplam borür tabakasında da bir miktar artış gözlenmektedir. 15 dakika borlama işlemi sonucu 25 µm kalınlığındaki toplam borür tabakasının 45 dakika ilave homojenizasyon işlemi ile yaklaşık 41 µm'ye çıktığı gözlenmiştir. 60 dakikalık FH süresinde borür tabakası kalınlığı yaklaşık 57 µm'ye ulaşmıştır. Borür tabakalarına ait kalınlık ölçümü değişimleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Artan homojenizasyon süresine bağlı olarak yapının daha homojen daha düz bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. 45. dakikada FeB tabakasının artış göstermesi toplam tabaka kalınlığının artışından kaynaklıdır. 50 dakikalık homojenizasyon işlemlerinde FeB tabakasında azalma gözlenirken, 55 ve 60 dakikalık homojenizasyon işlemi yapılan numunelerde belirgin bir FeB tabakası kalmadığı gözlenmiştir.



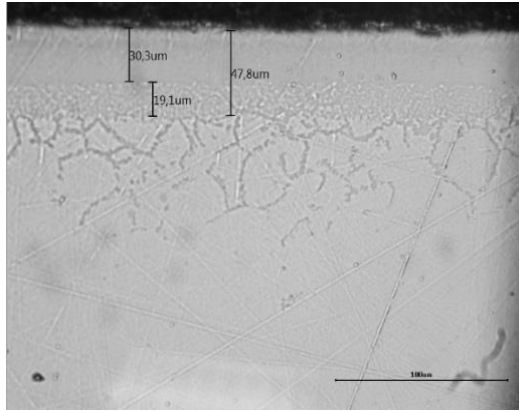
(a) 15 dk elektroliz



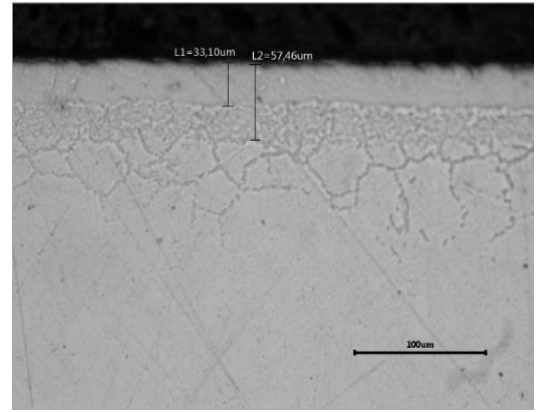
(b) 45 dk FH



(c) 50 dk FH

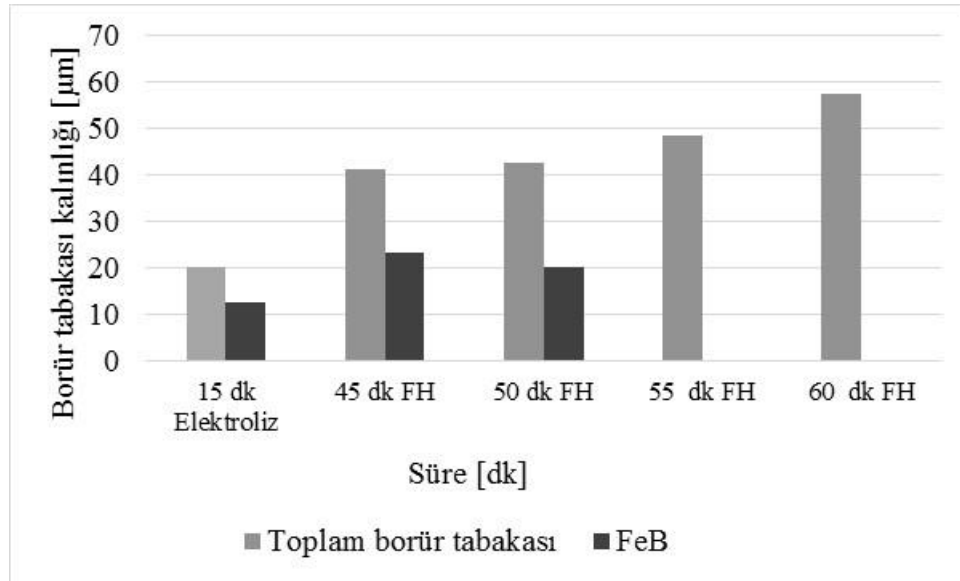


(d) 55 dk FH



(e) 60 dk FH

Şekil 5.15: Farklı FH sürelerinde çelik taban malzeme üzerinde büyütülen borür tabakalarının kesit alan mikro yapı görüntüleri
[15 dk elektroliz, 1000 °C, 200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

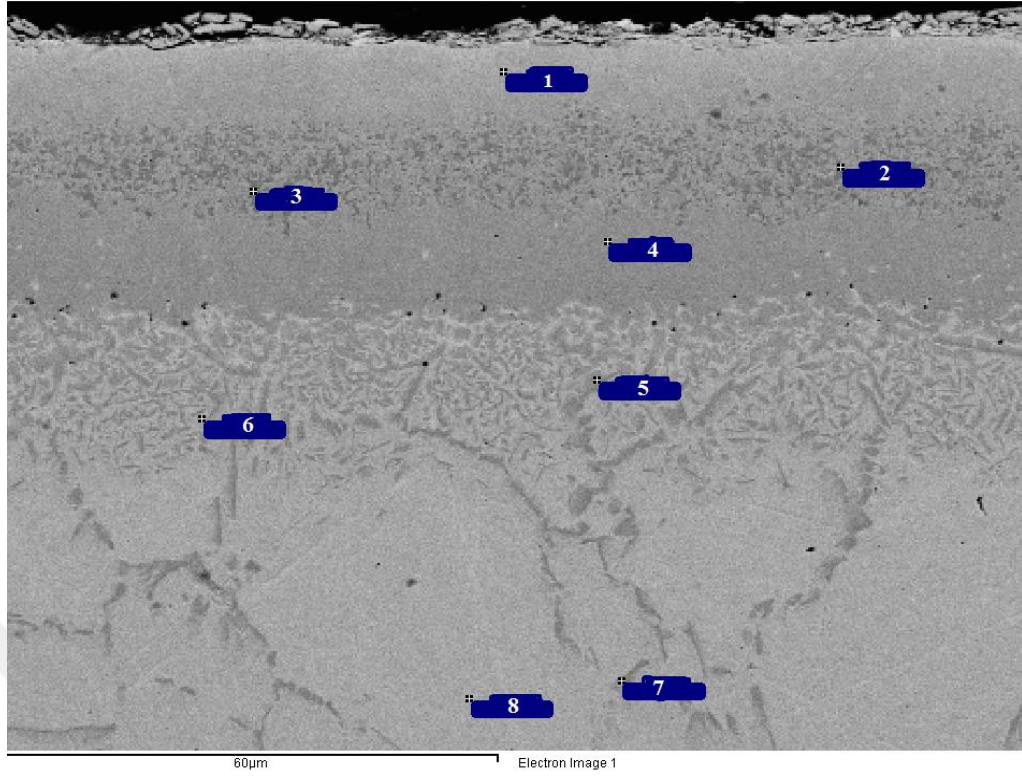


Şekil 5.16: Çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen borür tabakalarının FH süresine bağlı olarak kalınlık değişimi [$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

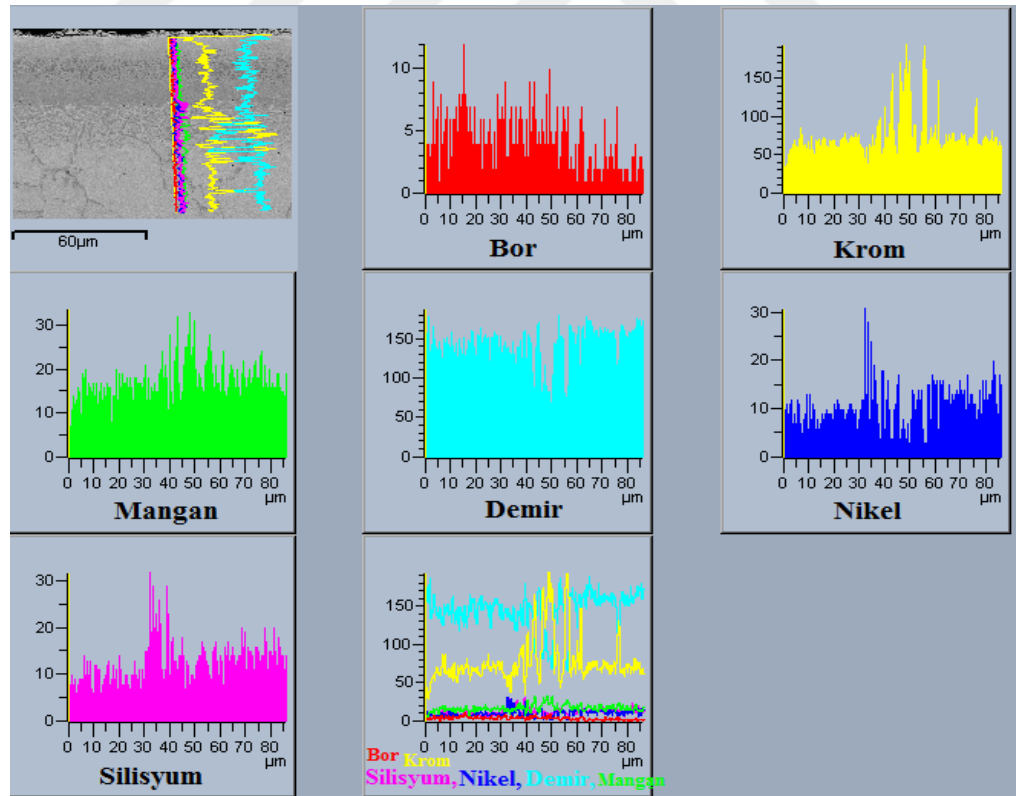
Elektrokimyasal olarak borlamaya ek olarak faz homojenleştirme işlemi yapılan malzeme yüzeyindeki elementlerin borür tabakası boyunca dağılımını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda noktasal element analizi ve çizgisel analiz gerçekleştirilmiştir. 15 dk EB + 55 dk FH yapılan numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.17’de, numuneye yapılan noktasal analiz sonuçları Çizelge 5.4’de, çizgisel analiz sonuçları ise Şekil 5.18’de verilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına bakıldığında borun 2 ve 3.noktalarda yoğunlaştığı ve tane sınırları boyunca ilerlediği görülmektedir. Krom yüzeyden tane sınırları boyunca sürülmüş ve en çok tane sınırlarında yoğunlaşmıştır. Nikel de yapının içerisine süpürülerek 6.noktada odacıklı bölgede yoğunlaşmaktadır. Nikelin noktalardaki değişimi oransaldır.

Çizelge 5.4: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları atomik % [$15\text{ dk elektroliz} + 55\text{ dk FH}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$].

Nokta	B	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	34.43	0.16	10.31	0.51	51.30	3.29
2	47.25	0.16	11.50	1.08	37.93	2.09
3	54.19	0.16	12.37	0.80	31.10	1.38
4	44.01		11.94	0.97	39.71	3.37
5	39.99	0.45	19.97	1.24	35.42	2.92
6	17.23	0.98	9.29	1.07	63.55	7.88
7	34.97	0.10	33.29	1.34	28.93	1.37
8		0.90	19.29	1.47	70.19	8.15



Şekil 5.17: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü ve farklı fazlardan alınan noktalar [15 dk elektroliz + 55 dk FH, 1000 °C].



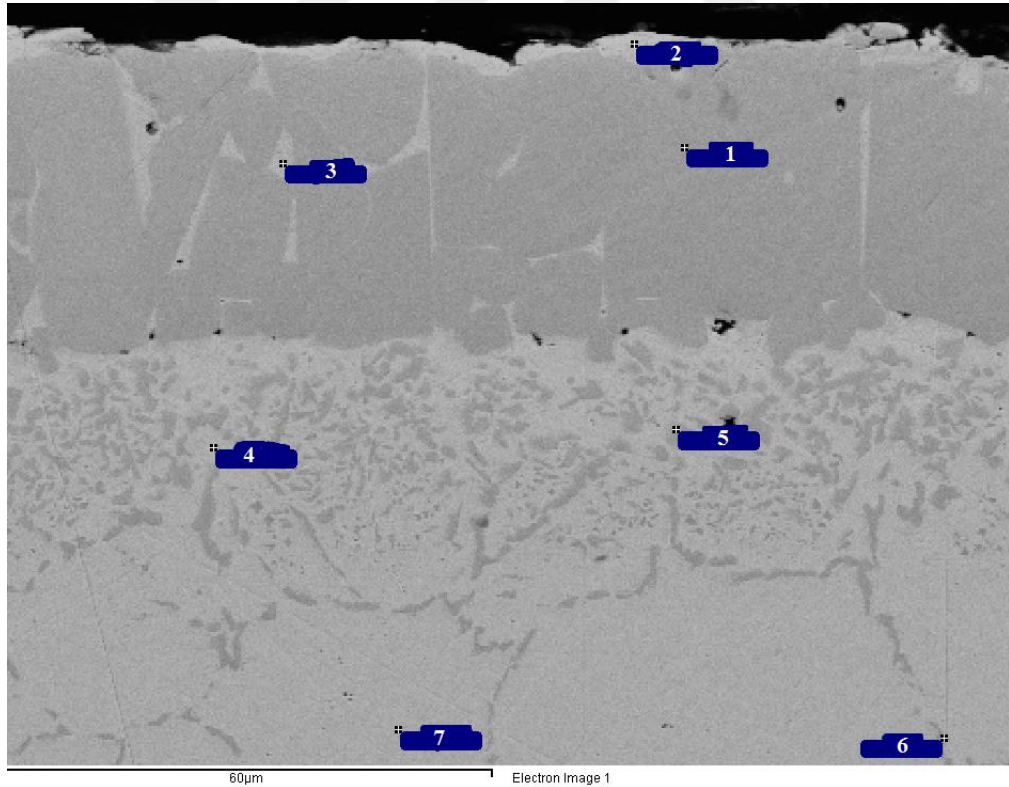
Şekil 5.18: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin değişimi [15 dk elektroliz + 55 dk elektroliz, 1000 °C].

Yapılan çizgisel analiz sonuçları ise elementlerin dağılımının homojen olduğunu göstermektedir. Krom ve nikeldeki şiddetli artış ve azalış oransal değişimden kaynaklıdır.

15 dakika elektrokimyasal borlama işlemine ilave 60 dakika faz homojenleştirme işlemi yapılan ve XRD sonuçlarında Fe piki veren numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.19'da ve noktasal analiz sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Çizgisel analiz sonuçları ise Şekil 5.20'de görülmektedir.

Çizelge 5.5: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM noktasal analiz sonuçları [15 dk elektroliz + 60 dk FH, 1000 °C].

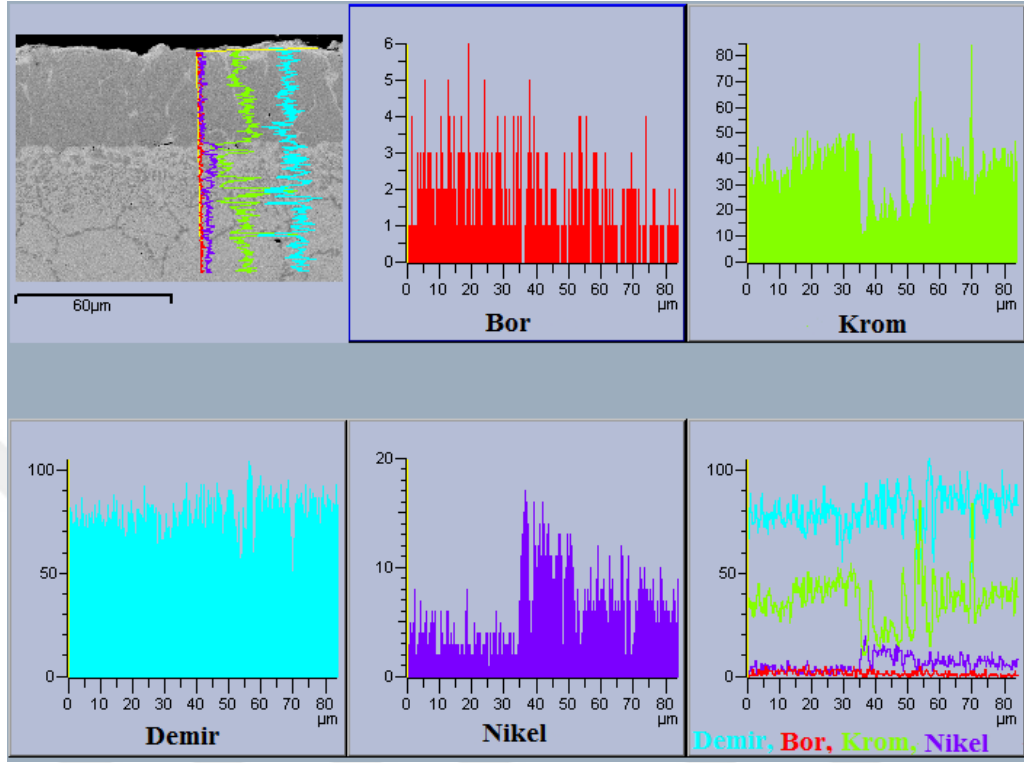
Nokta	B	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	39.71	0.04	12.01	1.17	44.03	3.03
2		0.45	4.16		77.81	17.58
3			7.57		76.24	16.19
4	22.35	2.23	7.70	1.10	55.04	11.57
5	44.54	0.12	18.72	0.85	34.24	1.53
6	37.51	0.25	21.26	0.95	36.21	3.81
7		1.08	20.21	1.90	68.47	8.32



Şekil 5.19: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakasının SEM görüntüsü [15 dk elektroliz + 60 dk FH, 1000 °C].

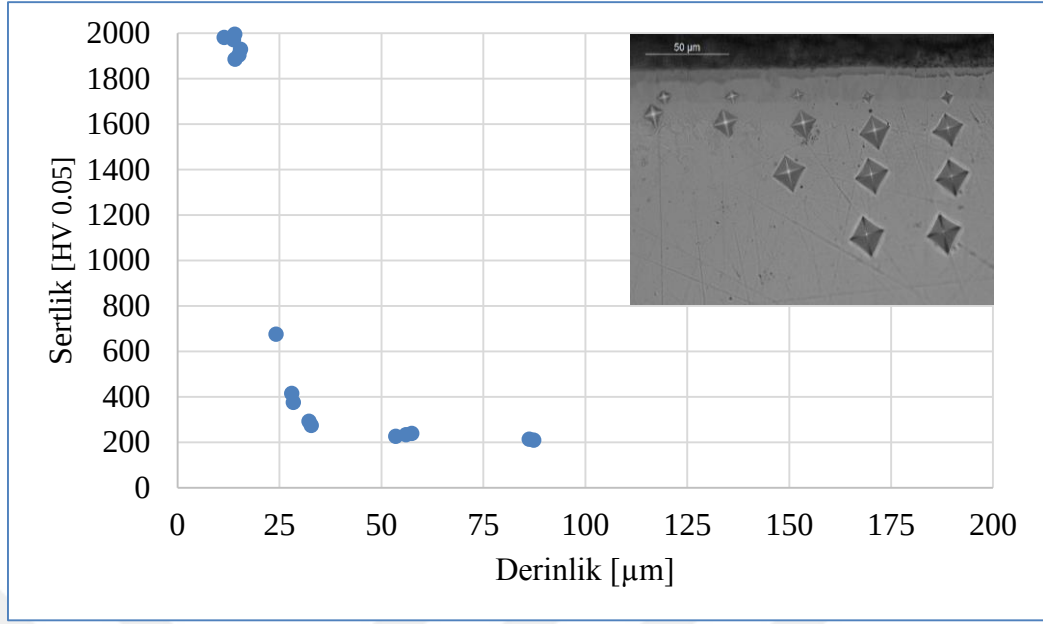
Noktasal analiz sonuçlarına bakıldığında borür tabakası içerisinde belirli noktalarda (2 ve 3), bor bulunmadığı görülmektedir. Uzun süreli (≥ 60 dk) faz homojenleştirme

işleminde deboriding gerçekleşmektedir. Kromun malzeme matrisine doğru sürüldüğü ve tane sınırı boyunca yoğunlaştığı daha net anlaşılmaktadır. Çizgisel analiz sonuçlarında da krom ve nikelin oransal değişimi daha net görülmektedir.

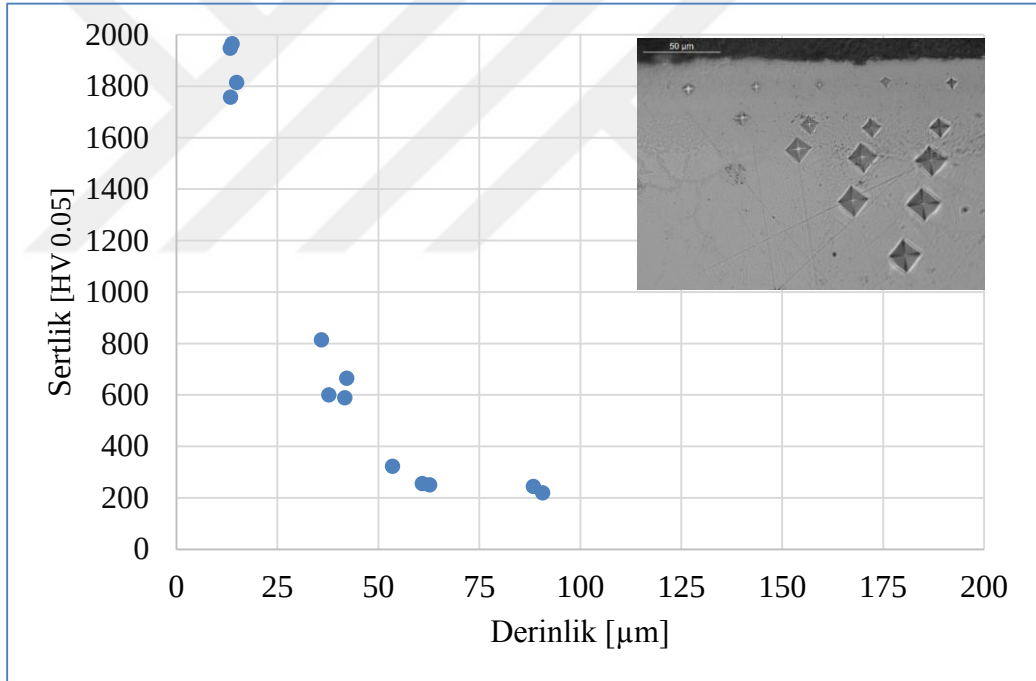


Şekil 5.20: AISI 304L çelik üzerinde büyütülen borür tabakası boyunca elementlerin değişimi [15 dk elektroliz + 60 dk elektroliz, 1000 °C].

Numunelerin sertlik dağılımını incelemek amacıyla 1000°C ve 15 dk elektroliz işlemi uygulanan numune ve 15 dk borlamaya ilave 55 dk faz homojenleştirme yapılan numunenin borür tabakasına kesit alan sertlik incelemesi yapılmıştır (Şekil 5.21). 15 dakika borlanan numunede borür tabakasının yaklaşık 20 µm kalınlıkta olan üst yüzeye yakın kısmında yüksek sertlik değerleri (1950 ± 50 HV) elde edilmiş olup, 25 µm kalınlıktan sonra çelik malzemenin sertliğine (200 ± 20 HV) düşmüştür. 15 dakika borlamaya ilave 55 dakika faz hmojenleştirme yapılarak daha kalın ve daha homejen elde edilen borür tabakasının sertliği 1900 ± 100 HV değerleri arasında değişmektedir ve 25 µm'dan 50 µm'a kadar 600-800 HV sertlik değerleri aralığında bir geçiş bölgesinden sonra çelik taban malzemenin sertliğine düşmüştür. Bu tez kapsamında paslanmaz çelik malzeme üzerinde büyütülen borür tabakası sertliği, diğer çalışmalarda [31, 34, 39] farklı proseslerle borlanan paslanmaz çelik üzerinde elde edilen sertlik değerleri ile uyushmaktadır.



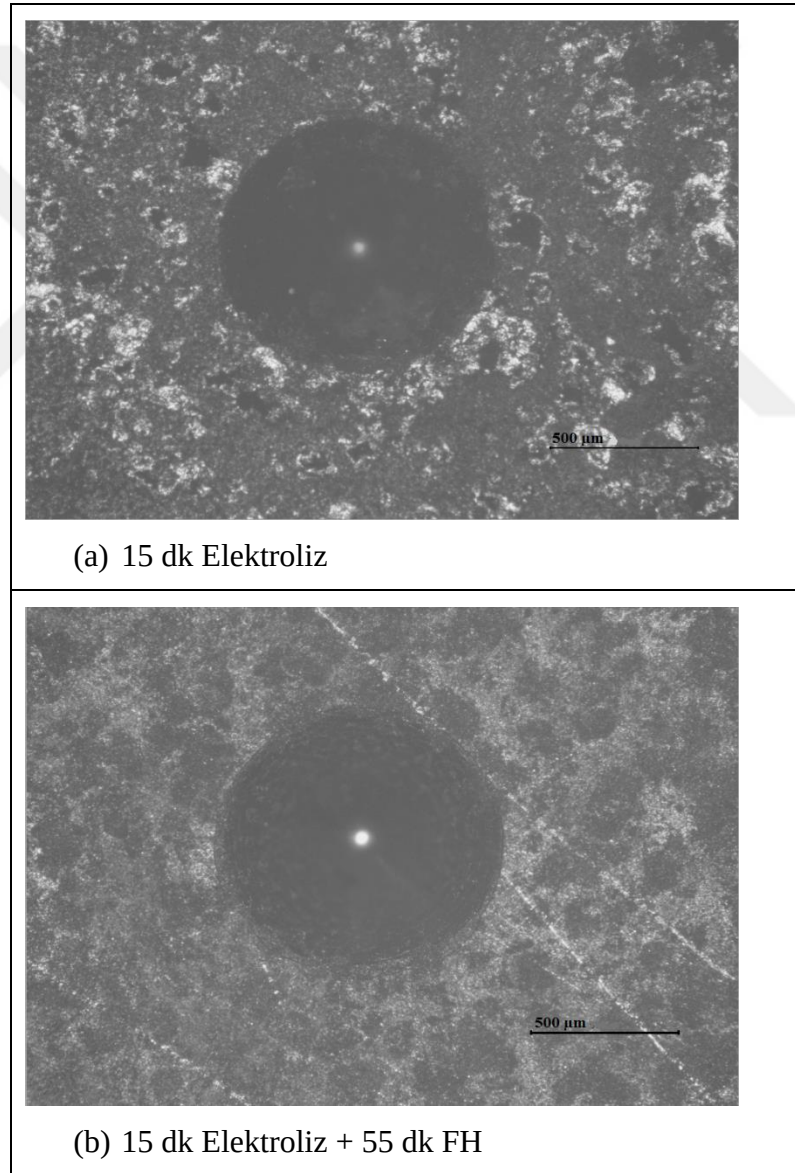
(a) 15 dk borlama



(b) 15 dk borlama + 55 dk FH

Şekil 5.21: AISI 304L çelik taban malzeme üzerinde büyütülen borür tabakası kesit alan sertlik dağılımları (a) 15 dk borlama (b) 15 dk borlama+55 dk FH

KRTD-Bor yöntemi ile paslanmaz çelik taban malzeme yüzeyinde büyütülen büyütülen borür tabakalarının çelik taban malzemeye olan yapışmalarını incelemek için The Daimler-Benz Rockwell C testi uygulanmıştır. İndentasyon izlerinin değerlendirilmesinde Ek A'da verilen Mercedes Benz yapışma tablosu kullanılmıştır. HF1- HF6 arasında değişen sınıflandırmada HF1 (en iyi yapışma)'dan HF6 (en kötü yapışma)'ya değişen aralığı göstermektedir. Şekil 5.22'de uygulanan The Daimler Benz Rockwell C testine ait indetasyon izleri verilmiştir. İnditasyon izleri incelendiğinde FeB tabakası varlığına bağlı olarak yapışma kalitesinin düştüğü görülmektedir. 15 dakika elektroliz ve ilave 55 dakika faz homojenizasyon işlemi sonucunda malzeme en iyi kalite (HF1) yapışma özelliği göstermiştir.



Şekil 5.22: AISI 304L çeliğinin Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi sonrası indetasyon izleri, (a) 15 dk EB, (b) 15 dk EB ve 55 dk FH [1000 °C, 200 mA/cm²]

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında katodik redüksiyon termal difüzyon (KRTD-Bor) yöntemi ile AISI 304L paslanmaz çeliği borlanmıştır. Deneylerde sabit akım yoğunluğu ve sabit elektrolit bileşiminde elektroliz sıcaklık ve süresi ile faz homojenleştirme süresinin büyütülen borür tabakası kalınlığı, sertliği ve morfolojisine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen ana sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Deneysel çalışmanın gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında (950-1050 °C) sorunsuz olarak borür tabakası büyütülmüştür.
2. 950 °C sıcaklıkta, 200 mA/cm² akım yoğunluğunda uygulanan elektroliz süresinde (15 dk- 60dk) borür tabakası zamana bağlı olarak artan kalınlıkta büyütülmüş ve borür tabakasının çelik taban malzemeyi homojen olarak kapladığı tespit edilmiştir.
3. Elektroliz işlemi sonrası yapıda bulunan tüm metallerin de borlandığı ve bileşimde FeB, Fe₂B, Cr₅B₃, Ni₂B ve Cr₂Ni₃B₆ fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.
4. 950 °C’de, 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 15 dk elektroliz işleminden sonra ortalama toplam tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 12 µm olarak belirlenmiştir. Süre arttıkça borür tabakasının kalınlığının artmakta olduğu ve 60 dakika elektroliz işlemi sonucunda toplam borür tabakası kalınlığının yaklaşık 45 µm’ ye kadar arttığı belirlenmiştir.
5. Elektroliz sürenin artmasına bağlı olarak borür tabakası içerisindeki FeB tabakası daha kalın ve belirgin hale gelmiştir.
6. Oluşturulan borür tabakasının temel olarak 4 zondan (FeB, Fe₂B, kromca zengin bölge ve taneler arası difüzyon zonu) oluştuğu tespit edilmiştir.
7. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabaka kalınlığının karesinin süreye bağlı değişiminden elde edilen grafiğin eğiminden hız sabitleri 1223K için 0.6×10^{-12} , 1273K için 1×10^{-12} ve 1323K için 2×10^{-12} olarak hesaplanmıştır.

8. KRTD-Bor yöntemi ile borlanan numunelerin $1223K \leq T \leq 1323K$ sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi (Q) 161.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
9. Bu tez kapsamında uygulanan KRTD-Bor yöntemi ile hesaplanan Q değeri, kutu borlama yöntemi ile borlanan AISI 304L paslanmaz çelik için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinden (Q = 61.68 kJ/mol) daha düşüktür.
10. Elektroliz sıcaklığının artışına bağlı olarak borür tabakası kalınlığı artmış ve 950 °C’de (t =15 dak) 12 µm olan tabaka kalınlığı 1050°C’de yaklaşık 40 µm’ye ulaşmıştır.
11. 1000 °C ve 15 dakika elektroliz işlemi ardından büyütülen yaklaşık 15 µm kalınlığındaki borür tabakasında 1950 ± 50 HV sertlik değerine ulaşılmıştır. Tabaka yapılı bölgede bor difüzyonuna bağlı olarak dıştan içe doğru sertlik değişimi çıkarılmıştır. 25-50 µm kalınlık aralığında 700-400HV arası sertlik değerine ulaşmıştır. 50 µm kalınlığından itibaren paslanmaz çelik taban malzeme sertliği olan yaklaşık 200HV değeri ölçülmüştür.
12. Borür tabakası içerisindeki FeB fazını Fe₂B fazına dönüştürmek amacı ile faz homojenleştirme işlemi uygulanmış ve FH işlemi ile homojen, çatlaksız bir tabaka elde edilmiştir. Faz homojenizasyon uygulaması ile toplam borür tabakasında artış ve homojen bir yapı sağlanmıştır.
13. 1000 °C ve 15 dakika elektroliz süresine ilave 55 dakika faz homojenleştirme işlemi yapılan çelik taban malzeme üzerinde FeB fazının Fe₂B fazına dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Borür tabakası kalınlığı (40 µm) yaklaşık 55 µm’ye ulaşmıştır.
14. Faz homojenizasyonu uygulaması ile yüzeyde 3 farklı özellikli (Fe₂B, kromca zengin bölge ve taneler arası difüzyon zonu) bir yapı oluşmuştur.
15. 1000 °C ve 15 dakika elektroliz süresine ilave yapılan faz homojenleştirme işlemi süresinin 60 dakika yapıldığı durumda en dış katmanda deboriding gerçekleşmiştir.
16. 1000 °C ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda 15 dakika elektroliz işlemini ve 55 dakika faz homojenizasyon işlemi ile yüzeyden çelik matris içerisine doğru 25 µm’ye kadar 1900 ± 100 HV ve 25 µm’den 50 µm’ye kadar 700 ± 100 HV sertlik değeri ölçülmüştür.

17. 1000 °C ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda 15 dakika elektroliz ve ilave 55 dakika FH işlemi neticesinde çelik malzemeyi saran, oldukça homojen ve hiçbir çatlak ve kopma içermeyen taban malzemeye en iyi kalite (HF1) yapışma özelliği gösteren borür tabakası büyütülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Kartal, G.** (2012). *Katodik redüksiyon termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (KRTD-Bor)*. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- [2] **Matkovich, V.I.** (1977). *Boron and Refractory Borides*. New York.
- [3] **Kartal, G., Timur, S., Eryilmaz, O. L., & Erdemir, A.** (2010). Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1578-1583.
- [4] **Suwattananont, N.** (2010). *Multi-component boron coatings on low carbon steel AISI1018*. (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations and Theses database (UMI No. 3489309).
- [5] **Matuschka, A.G.** (1980). *Boronizing*.
- [6] **Kartal, G.** (2004). *Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- [7] **Dearnley, P. A., Bell, T.** (1985). Engineering the surface with boron based materials. *Surface Engineering*, 1(3), 203-217.
- [8] **Tikekar, N.M.** (2007). *Novel double-layer titanium boride (TiB₂ + TiB) coating on Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy: kinetics of boron diffusion and coating morphologies*. (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations and Theses database, (UMI No.3286671).
- [9] **Aypar, A.** (2010). *Elektrokimyasal yöntemle titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Sarma, B.** (2011). *Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion*. (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations and Theses database (UMI No. 3444215).
- [11] **Ok, C.A.** (2018). *Vites dişli çeliğinin KRTD-Bor yöntemi ile borlanması*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.

- [12] **Timur, S., Kartal, G., Eryilmaz, O. L., & Erdemir, A.** (2009). *USA Patent No.US8951402B2*.
- [13] **Kartal, G., Timur, S., Eryilmaz, O. L., & Erdemir, A.** (2011). The growth of single Fe₂B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB). *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 2005-2011.
- [14] **Chatterjee-Fischer, R.** (1989). Boriding and Diffusion Metallizing. *Surface Modification Technologies*, 567-609.
- [15] **Sinha, A.K.** (1990). Boriding (Boronizing) of Steels. *ASM Handbook vol 4 Heat Treating* (pp.437-447). USA: ASM International.
- [16] **Zlateva, R.S., Zakhariev, Z.T.** (1993). Structure of boronizing layers on steels.*Bulgarian Chemical Communication*, 26(1), 82-89.
- [17] **Palabıyık, O.** (2013). *Soğuk deformasyonun AISI 304 ve AISI 204Cu kalite paslanmaz çeliklerin mikro yapılarına, mekanik özelliklerine ve korozyon davranışlarına etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- [18] **Palombarini, G., Carbucicchio, M.** (1984). On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces. *Journal of Materials Science Letters*, vol 3(9), 791-794.
- [19] **Palombarini, G., Carbucicchio, M.** (1987). Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letters*, 6, 415-416.
- [20] **Goeuriot,P. ,Fillit,R., Thevenot,T., Driver,J.H., Bruyas,H.** (1982). The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels. *Materials Science and Engineering*, 55, 9 – 19.
- [21] **Matiasovsky, K.,Chrenkovapaucirova, M.,Fellner, P.,Makyta. M.** (1988). Electrochemical and Thermochemical Boriding in molten-salts. *Surface Coating Technology*, 35(1-2), 133-149.
- [22] **Hunger, H. J., Trute, G.** (1994). Boronizing to Produce Wear-resistant Surface Layers. *Heat Treatment of Metals*, 2, 31-39.
- [23] **Cunat, P.J.** (2004). Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys. *International Chromium Development Association*, 45(6), 122-131.
- [24] **Lippold, J. C., Kotecki, D. J.** (2005). *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*.Wiley.
- [25] **Ballinger, J.** (2015). *Interlayer utilization (including metal borides) for subsequent deposition of nsd films via microwave plasma cvd on 316 and 440C stainless steels*. (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations and Theses database, (UMI No. 3719141).

- [26] **Davis, J.R.** (2000). *Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels*. ASM International.
- [27] **McGuire, M.F.** (2008). *Stainless Steels for Design Engineers*. ASM International.
- [28] **Liu, J.** (2013). *Deformation induced martensitic transformation in 304 stainless steels*. (Master's thesis). Available from ProQuest Dissertations and Theses database (UMI No. 10165126)..
- [29] **ASM Handbook Desk Edition.**(2001) Vol.1,; *Jindal Steel-Euroinox Technical Data Sheet*.
- [30] **Lampman, S.** (1991). ASM Handbook, *Heat Treating: Surface Hardening of Steels*, Vol. 4, ASM International, USA., 259-267.
- [31] **Balusamy,T.,SankaraNarayanan,T.S.N.,Ravichandran,K.,Park,S.,Lee, M.H.**(2013). Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) on Pack Boronizing of AISI 304 Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, 232, 60-67. doi:10.1016.2013.04.053.
- [32] **Mejía-Caballero, I.,Palomar-Pardavé,M., Martínez Trinidad,..J.,Romero-Romo.** (2015). Corrosion Behavior of AISI 316L Borided and Non-Borided Steels Immersed in a Simulated Body Fluid Solution. *Surface and Coatings Technology* , 280, 384-95., doi:10.10162015.08.053.
- [33] **Rodríguez-Castro, G.A.,,, Campos-Silva,I.** (2016). Multi-Pass Scratch Test Behavior of AISI 316L Borided Steel. *Surface and Coatings Technology*, 307, 491-99. doi:10.10162016.09.017.
- [34] **Taktak, S.**(2007). Some Mechanical Properties of Borided AISI H13 and 304 Steels. *Materials & Design*, 28(6) ,1836-1843.
- [35] **Günen,A.,Karakaş,M.S.,Kurt, B., Calık, A.** (2014). Corrosion behavior of borided AISI 304 austenitic stainless steel. *Anti-Corrosion Meth & Material*, 61(2), 112-119.
- [36] **Alias,S., Khadijah, Bulan,A., Mahesh, T.,,,, Azianti,I.** (2017). Effect of Pack Boronizing on Microstructure and Microhardness of 304 Stainless Steel. *Key Engineering Materials*, 740, 54-59. doi :10.4028740.54.
- [37] **Allaoui,O., Lakhdar, T.** (2016). Fatigue and Cyclic Behavior of 304L Stainless Steel in the Presence of Boriding Surface Treatment. *Key Engineering Materials*, 703,106-111. doi:10.4028.703.106.
- [38] **Siti,K., Bulan, A., Syazuan, A.,,,, Salmiah, K.** (2013). Boron Dispersion Layer of Paste Boronized 304 Stainless Steel before and after Shot Blasting Process. *Applied Mechanics and Materials*, 393, 217-221. doi:10.4028.393.217.
- [39] **Topuz, P., Çiçek,B.,Akar,O.** (2016). Kinetic Investigation of AISI 304 Stainless Steel Boronized in Indirect Heated Fluidized Bed

Furnace. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 52(1), 63-68.

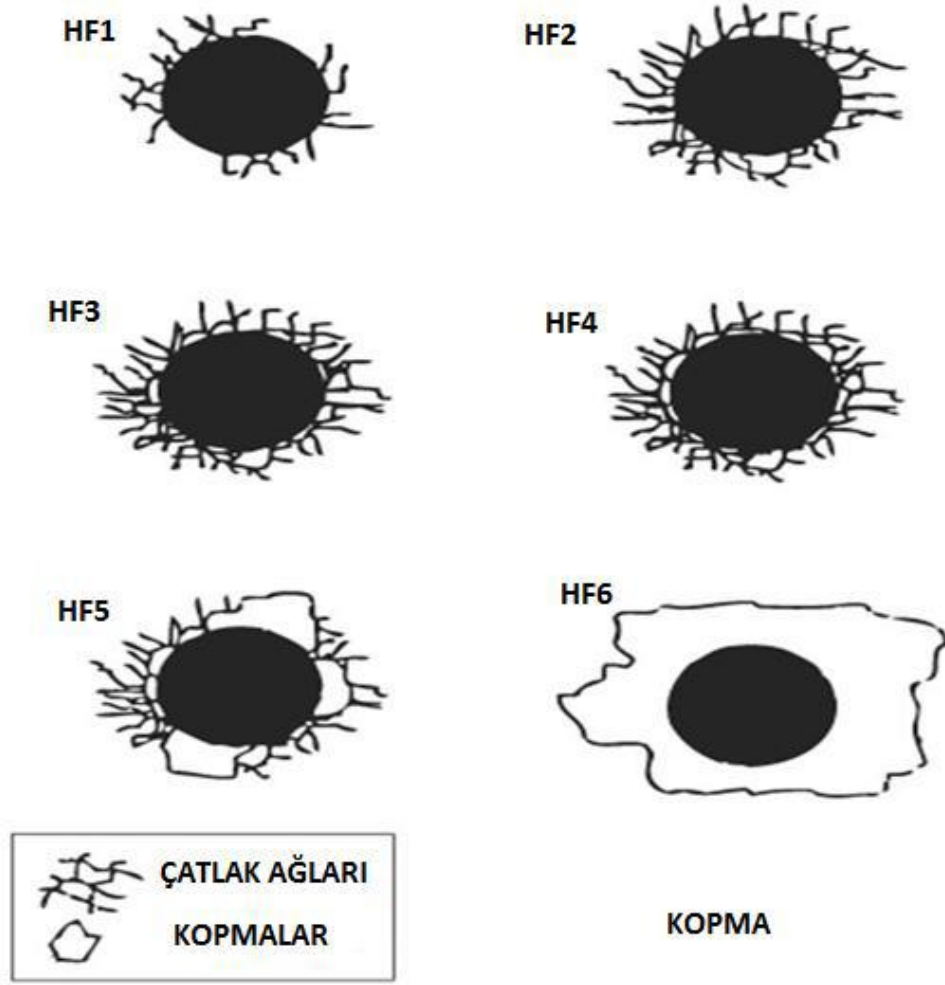
- [40] **Kartal, G., Eryilmaz, O. L., Krumdick, G., Erdemir, A., & Timur, S.** (2011). Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel. *Applied Surface Science*, 257(15), 6928-6934.
- [41] **Kulka, M., Pertek, A.** (2003). Characterization of Complex (B + C + N) Diffusion Layers Formed on Chromium and Nickel-Based Low-Carbon Steel. *Applied Surface Science* 218(1-4), 114-123.
- [42] **Kayali, Y., Büyüksagis, A., Güneş, I., Yalçın, Y.** (2013). Investigation of Corrosion Behaviors at Different Solutions of Boronized AISI 316L Stainless Steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49(3), 348-58.
- [43] **Taktak, S.** (2006). A Study on the Diffusion Kinetics of Borides on Boronized Cr-based Steels. *Journal of Material Science* 41(22), 7590-7596.
- [44] **Kayali, Y.** (2013). Investigation of the Diffusion Kinetics of Borided Stainless Steels. *The Physics of Metals and Metallography*, 114(12), 1061-1068.
- [45] **Yoon, Y.H., Jee, Y.K., Lee, S.Y.** (1999). Plasma Paste Boronizing Treatment of the Stainless Steel AISI 304. *Surface and Coating Technology* 112(1-3), 71-75.
- [46] **Yu, L., Chen, X., Khor, K., Sundararajan, G.** (2005). FeB/FeB Phase Transformation during SPS Pack-Boriding: Boride Layer Growth Kinetics. *Acta Materialia*, 53(8), 2361-2368.
- [47] **Martini, C., Palombarini, G., Carbucchio, M.** (2004). Mechanism of Thermochemical Growth of Iron Borides on Iron. *Journal of Materials Science*, 39(3), 933-937.

EKLER

EK A: Yapışma özelliği değerlendirme tablosu



EK-A



Şekil A. 1: Daimler Benz Rockwell C testi değerlendirmesi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Merve SERT
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.02.1994 ANKARA
E-posta : mervesert94@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı