İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİK YÜZEYLERİNDE ELEKTROTERMOKİMYASAL VE TERMOKİMYASAL DİFÜZYON TABAKASI OLUŞUMUNA VE DİFÜZYON TABAKALARININ ÖZELLİKLERİNE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Fikri Erdem ŞEŞEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİK YÜZEYLERİNDE ELEKTROTERMOKİMYASAL VE TERMOKİMYASAL DİFÜZYON TABAKASI OLUŞUMUNA VE DİFÜZYON TABAKALARININ ÖZELLİKLERİNE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Fikri Erdem ŞEŞEN
(506052104)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ömer Serdar ÖZGEN

ŞUBAT 2015

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506052104 numaralı Doktora Öğrencisi **Fikri Erdem ŞEŞEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÇELİK YÜZEYLERİNDE ELEKTROTERMOKİMYASAL DİFÜZYON TABAKASI OLUŞUMUNA VE DİFÜZYON TABAKALARININ ÖZELLİKLERİNE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ömer Serdar ÖZGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof.Dr. Filiz ŞAHİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Cemalettin YAMAN Yıldız Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Ahmet EKERİM Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **30 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **10 Şubat 2015**

ÖNSÖZ

Bu çalışma, yüksek lisans tezimde olduğu gibi, yerli kaynakların ve ürünlerin değerlendirilmesi üzerine yapılmıştır. Bu çalışmanın ülkemizdeki Türkçe yayın dağarcığına küçük de olsa bir katkı sunduğuna inanıyorum. Dileğim, bu çalışmayı geliştirerek akademik takvimlerin sınırlayıcı sürelerinin dışına çıkarmaktır. Tez ile ilgili eleştiri ve katkılar sesen@itu.edu.tr elektronik posta adresine yazılabilir.

Beni öğrencisi olarak kabul ederek sorumluluk alan Prof. Dr. Ömer Serdar Özgen' e sabır ve anlayışından dolayı teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca olduğu gibi, tezin her aşamasında da yardımını benden esirgemeyen babam Prof. Dr. Mustafa Kelami Şeşen' e, özellikle arayeratomsuz çelik ile ilgili bir çalışma yapma fikrini verdiğinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimde olduğu gibi doktora tezimde de bana sık sık yol gösteren, deney düzeneğinin kurulmasından metalografiye kadar pek çok alanda yardımcı olan, kendisinden çok şey öğrendiğim, zaman zaman sıkıntılarımı paylaştığım değerli hocam ve ağabeyim Yrd. Doç. Dr. Cevat Fahir Arısoy' a teşekkürü bir borç bilirim.

Dağılmış olan deney sonuçlarının toparlanmasında, x ışını kırınımı analizlerinin yorumlanmasında ve makale yazımında yaptığı büyük fedakarlıktan, belki daha önemlisi, dostluğundan dolayı değerli hocam ve ağabeyim Doç. Dr. Necip Ünlü' ye teşekkür eder ve yardımlarını unutmayacağımı bildiririm.

Bir Pazar günü bana saatlerini ayıran Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu' na ve tez ile ilgili pratik ama değerli katkılar sunan Prof. Dr. Cemalettin Yaman' a teşekkür ederim.

X ışını kırınımı analizlerindeki yardım ve fedakarlığını unutamayacağım MTA çalışanı Dr. Murat Alkan' a teşekkürü bir borç bilirim.

Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımı spektrometresi ile yapılan analizlerdeki yardımı ve zaman zaman deneyimlerine dayanarak bulguları yorumlaması sebebiyle Teknisyen Hasan Hüseyin Sezer' e ve eski teknisyenlerden Talat Alpak' a teşekkür eder, Talat Alpak' a yeni atıldığı ticaret yaşamında başarılar dilerim.

X ışını kırınımı analizlerinin bir bölümünün taramasını yapan Doç. Dr. Murat Baydoğan, Yük. Müh. Faiz Muhaffel, Yük. Müh. Onur Tazegül, Yük. Müh. Yakup Yürektürk, Yük. Müh. Doğukan Çetiner ve Yük. Müh. Gürol Aldıç' a teşekkür ederim.

X ışını kırınımı analizleri bünyesinde bir deneme taraması yaptığımız Yük. Müh. Berna Kaya ve Yük. Müh. Emre Tekoğlu' na teşekkür ederim.

Makalede yayımladığımız x ışını kırınımı çalışmasının yorumlanmasına yardımcı olan Dr. Hasan Gökçe' ye teşekkür ederim.

İlgili fazların x ışını kırınımı indekslerini sağlayan Yük. Müh. Önder Güney ve Dr. Burçak Ebin' e teşekkür ederim.

Aşındırılmış yüzeylerin fotoğrafının taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmesini sağlayan Kimya Mühendisi Sevgin Türkeli' ne teşekkür ederim.

Damıtılmış su edinmemizi sağlayan ve bize dağlama çözeltisi hazırlayan Kimya Mühendisi Zehra İnci Kol ve Kimya Mühendisi Seyhan Atik' e özellikle teşekkür ederim.
Matkapla delme işlemlerimizi yapan Teknisyen Resul Yuvakaya ve Teknisyen Erhan Sorhan' a teşekkür ederim.
Deneylerin yapılması ve tezin yazılması sırasında zaman zaman yardımlarını gördüğüm, aynı mekanlarda çalıştığım Yük. Müh. Alp Ersöz, Yük. Müh. Ersel Aydın, Yük. Müh. Mahmut Sami Ünal, Yük. Müh. Ozan Palabıyık, Yük. Müh. Reşat Aras, Yük. Müh. Umut Unan, Müh. Burak Yalçın ve Müh. İbrahim Özdemir' e teşekkür ederim.
Yayımladığımız makalenin bir bölümünün İngilizce'ye çevrilmesine yardımcı olan Prof. Dr. Yusuf Yağcı' ya teşekkür ederim.
Yüksek lisans eğitimimden başlayarak bana yol-yordam gösteren, bu çalışmaya ilişkin eleştiri ve önerilerde bulunan, arada bir verdiği çapkınlık dersleri(!) sayesinde keyifli zaman geçirmemi sağlayan Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak' a teşekkkür ederim.
Bu çalışmaya ilişkin eleştiri, öneri ve yorumlarda bulunan Arçelik A. Ş. Araştırma ve Geliştirme Merkezi Malzeme Teknolojileri Grubu Kıdemli Uzmanı Dr. Alper Yeşilçubuk ve Teknisyen Mızrap Canıbeyaz' a teşekkür ederim.
X'Pert High Score Plus programını bana ulaştıran Yük. Müh. Hulki Deha Ak' a teşekkür ederim.
Yukarıda sözü edilen karakterizasyon çalışmalarının yapılmasına onay verdikleri için Prof. Dr. Onuralp Yücel, Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Mustafa Lütfi Öveçoğlu ve Prof. Dr. Mustafa Kamil Ürgen' e teşekkür ederim.
Beni sürekli yapıcı bir biçimde eleştirerek yüreklenmemi sağlayan Prof. Dr. Sadriye Küçükbayrak-Oskay, Prof. Dr. Nuran Deveci-Aksoy ve Dr. Levent Sezer' e teşekkür ederim.
Arayeratomsuz çeliği temin ettiğimiz Erdemir A.Ş.' ne Çelik Üretimi ve Döküm Teknolojileri Araştırma-Geliştirme Müdürü Dr. Yılmaz Kaçar' ın şahsında teşekkür ederim.
Kesme-taşlama-delme işlemlerini yaptırdığımız Sanayii Mahallesi' ndeki Aslan Metal ve Taşer Makine firmalarına, ayrıca ham numunelerin kimyasal analizini yapan Silvan Sanayii A. Ş.' ne teşekkür ederim.
Özlem Gürkan başta olmak üzere Mustafa İnan Kütüphanesi' nin özverili çalışanlarına ve Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' nin değerli çalışanlarına teşekkür ederim.
Üyelerinin kim olduğu bir Elektron Bulutu gibi tam olarak belli olmayan ama benim de bir parçası olduğum, sayelerinde yalnız olmadığımı gördüğüm, bana dayanışmayı gerçek anlamda duyumsatan Asistan Dayanışması' na özellikle teşekkür ederim.
Hepinize teşekkürler…

Şubat 2015 Metalurji Yüksek Mühendisi Fikri Erdem Şeşen

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xxi**
ÖZET ..... **xxiii**
SUMMARY ..... **xxvii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. YÜZEY İŞLEMLERİNE İLİŞKİN GENEL BİLGİ VE BAZI FİZİKOKİMYASAL PRENSİPLER **5**
2.1 Yüzey İşlemleri 5
2.2 Yüzey İşlemlerinin Sınıflandırılması 5
2.3 Borlama 6
2.3.1 Bor 6
2.3.2 Borlama 7
2.4 Borlama Prosesleri 9
2.4.1 Kutu borlama 9
2.4.2 Pasta borlama 10
2.4.3 Tuz banyosunda (sıvı ortamda) borlama 10
2.4.4 Gaz borlama 11
2.4.5 Akışkan yatakta borlama 12
2.4.6 Diğer borlama yöntemleri 12
2.5 Borür Tabakasının Morfolojisi 12
2.6 Borlanan Malzemeler ve Borürlerin Özellikleri 13
2.7 Difüzyon 14
2.8 Difüzyon Tabakasının Oluşum Kinetiği 20
2.9 Titanyum ve Titanyum Difüzyonu 21
2.10 Elektrokimyasal Pil 22
2.11 Faz Denge Diyagramları 25
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR **33**
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **47**
4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 47
4.1.1 Difüzyon işlemleri uygulanan numuneler 47
4.1.2 Borlayıcı olarak kullanılan malzemeler 48
4.1.3 Titanyum difüzyonu işlemlerinde kullanılan malzemeler 49
4.1.4 Deneylerde kullanılan cihazlar 49
4.1.4.1 Kuyu tipi fırın 49
4.1.4.2 Doğru akım güç kaynağı 50
4.1.4.3 Dijital göstergeli multimetre 51
4.1.4.4 Borlama potası 51

4.1.4.5 Anod malzemesi 52
4.1.4.6 Elektrik dirençli ısıl işlem fırını 52
4.1.4.7 Sızdırmaz kapsül 53
4.1.4.8 Metalografik kesme diski cihazı 54
4.1.4.9 Bakalite alma cihazı 55
4.1.4.10 Zımparalama-parlatma cihazı 56
4.1.4.11 Işık mikroskobu 56
4.1.4.12 Mikrosertlik ölçüm cihazı 57
4.1.4.13 Aşınma ölçümü cihazı 58
4.1.4.14 XRD (X ışını kırınımı) cihazı 59
4.1.4.15 Taramalı elektron mikroskobu 60
4.1.4.16 Ni-NiCr termokupl 61
4.2 Deneylerin Yapılması 61
4.2.1 Borlama işlemlerinin yapılması 61
4.2.2 Titanyum difüzyonu işlemlerinin yapılması 63
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları 64
4.3.1 Metalografik incelemeler 64
4.3.2 Taramalı elektron mikroskobisi (SEM) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) çalışmaları 64
4.3.3 Tabaka kalınlığı ölçümleri 65
4.3.4 X ışınları kırınımı analizleri 65
4.3.5 Mikrosertlik ölçümleri 67
4.3.6 Aşınma dayanımı ölçümleri 68
4.3.7 Kırılma tokluğu ölçümleri 68
4.3.8 Termodinamik-kinetik hesaplamalar 72
4.3.8.1 Termodinamik hesaplamalar 72
4.3.8.2 Kinetik hesaplamalar 73
5. DENEY SONUÇLARI 75
5.1 Difüzyon Tabakalarının Metalografik İncelenmesi 75
5.1.1 Karakteristik difüzyon tabakalarının metalografik görünümü 75
5.1.2 Bor difüzyonunda (borlama) işlem parametrelerinin difüzyon tabakasının kalınlığına ve morfolojisine etkisi 77
5.1.2.1 Akım yoğunluğunun etkisi 77
5.1.2.2 Sürenin etkisi 79
5.1.2.3 Sıcaklığın etkisi 81
5.1.3 Bor difüzyonunda (borlama) difüzyon tabakasının kalınlığına ve morfolojisine çelik bileşiminin etkisi 83
5.1.4 Titanyum difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının metalografik olarak incelenmesi 85
5.1.5 İkili difüzyonlar ile oluşan difüzyon tabakalarının metalografik olarak incelenmesi 86
5.1.5.1 Titanyum difüzyonundan sonra yapılan bor difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının incelenmesi 87
5.1.5.2 Bor difüzyonundan sonra yapılan titanyum difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının incelenmesi 88
5.2 Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM) Çalışmaları Sonuçları 89
5.3 Difüzyon Tabakası Kalınlığı Ölçümü Sonuçları 109
5.3.1 Uygulanan akım yoğunluğunun difüzyon tabakası kalınlığına etkisi 109
5.3.2 Borlama süresinin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi 109

5.3.3 Borlama sıcaklığının difüzyon tabakası kalınlığına etkisi 110
5.4 X Işını Kırınımı Analizi Sonuçları 112
5.5 Mikrosertlik Ölçümlerinin Sonuçları 115
5.5.1 Uygulanan akım yoğunluğunun sertlik değerine etkisi 115
5.5.2 Borlama süresinin sertlik değerine etkisi 119
5.5.3 Borlama sıcaklığının sertlik değerine etkisi 121
5.5.4 Titanyum difüzyonunun sertlik değerine etkisi 123
5.6 Aşınma Dayanımı Ölçümü Sonuçları 124
5.7 Kırılma Tokluğu Ölçümü Sonuçları 128
5.8 Termodinamik-Kinetik Hesaplamaların Sonuçları 131
5.8.1 Termodinamik hesaplamaların sonuçları 131
5.8.2 Kinetik hesaplamaların sonuçları 132
6. GENEL SONUÇLAR 137
6.1 Borlama ile İlgili Sonuçlar 137
6.2 Çok Katmanlı Difüzyon Tabakaları ile İlgili Sonuçlar 138
6.3 Mekanik Özelliklere İlişkin Sonuçlar 139
6.4 Termodinamik ve Kinetik Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar 140

KAYNAKLAR 143
EKLER 151
ÖZGEÇMİŞ 161

KISALTMALAR

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS : Enerji Dağılımı Spektrometresi
XRD : X Işını Kırınımı
DIN : Deutsches Institut für Normung
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme
CTP : Kimyasal Isıl İşleme
AISI : American Iron and Steel Institute
HAZ : Isıdan Etkilenmiş Bölge
PMMA : Polimetilmetakrilat
SAE : Society of Automotive Engineers
IF : Arayeratomsuz
LABM : Patenti alınmış özel bir borlayıcı karışım

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 : Bazı alaşım elementlerinin atom çapları ve demir alaşımı (çelik) içerisindeki konumları……..21
Çizelge 2.2 : Çeşitli elektrotların asitli çözeltilerde oluşturduğu elektrokimyasal tepkimeler ve bu tepkimelerin 25 °C sıcaklıktaki standart elektrot potansiyelleri……...……..25
Çizelge 3.1 : Ferroalaşımla yapılmış difüzyon mekanizmalı tabaka oluşturma işlemlerinden bazı örnekler…….46
Çizelge 4.1 : Difüzyon işlemleri ile difüzyon tabakaları oluşturulan çeliklerin kimyasal bileşimi…….48
Çizelge 4.2 : Borlama işleminin uygulandığı koşullar……..…….....62
Çizelge 5.1 : Şekil 5.12' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……91
Çizelge 5.2 : Şekil 5.15' te verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……95
Çizelge 5.3 : Şekil 5.17' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……98
Çizelge 5.4 : Şekil 5. 18' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……99
Çizelge 5.5 : Şekil 5. 21' de verilen görüntü üzerindeki sayıların yerleştirildiği bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……...102
Çizelge 5.6 : Şekil 5.23' te verilen fotoğrafta sayılar ile gösterilen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……..104
Çizelge 5.7 : Şekil 5.25' te verilen görüntüde sayılar ile belirlenen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……..106
Çizelge 5.8 : Şekil 5.27' de verilen fotoğrafta sayılar ile belirlenen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri……...……...108
Çizelge 5.9 : Yukarıdaki şekilde verilen fotoğraflarda görülen izlerden yararlanarak okunan sertlik değerleri (yük: 0.5 N)……..…...118
Çizelge 5.10 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının daha önceki bir aşamada yapılmış sertlik ölçümü sonuçları (yük: 0.5 N)……...119
Çizelge 5.11 : Yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış ve borlanmış IF çeliği ve sade karbon çeliği numuneler üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonrası ağırlık kaybı değerleri (pürüzlülük: P60, birim yüzey alanı başına düşen yük: 0.24 N/mm^2, aşınma yolu: 2.5 m)……..125

Çizelge 5.12 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla oluşturulan çatlakların uzunluğu ve bu uzunluklardan yararlanılarak hesaplanan kırılma tokluğu değerleri……130

Çizelge 5.13 : IF çeliği parçalarının yüzeyine İndentasyon Tekniği uygulanmasıyla ölçülen sertlik değerleri……...131

Çizelge A.1 : $NH_4Cl=NH_{3(gaz)}+HCl_{(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri……...151

Çizelge A.2 : $Ti+NH_{3(gaz)}=TiN+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri……....152

Çizelge A.3 : $2NH_{3(gaz)}=N_{2(gaz)}+3H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri……...154

Çizelge A.4 : $2Ti+N_{2(gaz)}=2TiN$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri…….155

Çizelge A.5 : $2Fe+NH_{3(gaz)}=Fe_2N+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri……...156

Çizelge A.6 : $Fe_2N+2Ti=2FeTi+1/2N_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri…….158

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Bir atomun kendi konumunu bırakarak komşu bir boş konuma taşınmasının şematik olarak gösterimi……15
Şekil 2.2 : Bir arayer atomunun (a) kendi arayer konumundan (b) kararsız bir geçiş bölgesine ve (c) komşu bir arayer konumuna taşınması; bir yeralan atomunun (d) kendi latis konumundan (e) kararsız bir geçiş bölgesine ve (f) komşu bir boş latis konumuna taşınması……15
Şekil 2.3 : Bir elektrolitik pil örneği……...23
Şekil 2.4 : Bir tür galvanik pil olan Daniell pili…….24
Şekil 2.5 : Fe-B ikili faz denge diyagramı……..26
Şekil 2.6 : Fe-Ti ikili faz denge diyagramı…….27
Şekil 2.7 : Ti-B ikili faz denge diyagramı……..27
Şekil 2.8 : Fe-N ikili faz denge diyagramı…….28
Şekil 2.9 : Fe-Ni ikili faz denge diyagramı……28
Şekil 2.10 : Ti-N ikili faz denge diyagramının titanyumca zengin bölgesi……29
Şekil 2.11 : B-N ikili faz denge diyagramının borca zengin ve 2000 K sıcaklığın üzerindeki kısmı……29
Şekil 2.12 : Fe-C ikili faz denge diyagramı……30
Şekil 2.13 : Fe-B-Ti üçlü faz dengesinin 1000 °C ‘deki sıcaklık kesiti…….31
Şekil 3.1 : (a) İki fazlı 1045 çeliği ve (b) üç fazlı M2 çeliğinde bor derişiminin uzaklığa bağlı değişimi……..34
Şekil 3.2 : Borlanmış iki ayrı çelik malzemenin kırılma tokluğu değerlerinin borlama sıcaklık ve süresi ile değişimi……..36
Şekil 3.3 : Borlanmış Armco demirinin aşınma davranışının değişik yüzey işlemlerinden geçirilmiş M35 takım çeliğinin aşınma davranışı ile karşılaştırılması, (a) 5 N yükte ve (b) 25 N yükte……..38
Şekil 3.4 : Bor derişiminin 1253 K sıcaklıkta 2 ve 6 saatlik borlama süreleri ve 3 ve 4 mm ‘lik pasta kalınlığı için arayüzeyden uzaklığa göre değişimi…….41
Şekil 3.5 : Pasta kalınlığının 1223, 1253 ve 1273 K sıcaklıklarda (a) FeB ve (b) Fe_2B fazlarının difüzyon katsayısına etkisi……...41
Şekil 4.1 : Borlayıcı olarak kullanılan kalsine (susuz) boraks ($Na_2B_4O_7$)…….48
Şekil 4.2 : Elektrotermokimyasal borlama işlemlerinde kullanılan kuyu tipi elektrik dirençli fırın…….49
Şekil 4.3 : Borlama işlemlerinde kullanılan Goodwill marka PPE 3323 model doğru akım güç kaynağı…….50
Şekil 4.4 : Borlama işlemlerinde kullanılan Santech marka 33010 model doğru akım güç kaynağı……..50
Şekil 4.5 : Borlama işlemlerinde kullanılan Goodwill marka GDM 8246 model multimetre……...……...51
Şekil 4.6 : Borlama işlemlerinin yapılması için susuz boraksın ergitildiği şamot pota……...…….52
Şekil 4.7 : Titanyum difüzyonu işlemlerinde ve boraksın susuzlaştırılmasında kullanılan fırın…….53

Şekil 4.8 : Titanyum difüze ettirme deneylerinde kullanılan tek kullanımlık kapsülün (a ve c) üstten ve (b ve d) önden görünümü…….….54
Şekil 4.9 : Metalografik kesme diski cihazı……...55
Şekil 4.10 : Bakalite alma cihazı……55
Şekil 4.11 : Zımparalama-parlatma cihazı……..56
Şekil 4.12 : Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Olympus GX 71 marka ışık mikroskobu…….57
Şekil 4.13 : Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapılması amacıyla kullanılan Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik ölçüm cihazı……...58
Şekil 4.14 : Aşınma miktarı ölçümünde kullanılan düzenek……..59
Şekil 4.15 : X ışını kırınımı analizlerinin yapılması için kullanılan Philips Pan Analytical X'pert Professional marka x-ışınları kırınımı cihazı…….59
Şekil 4.16 : Mikroyapı incelemesinde kullanılan Jeol JSM-7000F Field Emission Scanning Electron Microscope……60
Şekil 4.17 : Aşındırılmış yüzeylerin topografyasının incelenmesinde kullanılan Jeol JSM-5410 Scanning Microscope……..61
Şekil 4.18 : Ni-NiCr termokupl……..61
Şekil 4.19 : Borlama düzeneğinin üstten görünüşünün basit şeması……..63
Şekil 4.20 : X ışını kırınımı analizlerinde kullanılan goniometrenin temsili görünümünü gösteren şema……..66
Şekil 4.21 : X ışını kırınımı analizinde bir bölümü yukarıda anlatılan ölçüm yöntemleri ve goniometrenin hareket türleri……..67
Şekil 4.22 : İndentasyon Tekniği' nin yüzeye uygulanmasıyla oluşması gereken çatlağın (a) şematik görüntüsü ve (b) fotoğrafı……...72
Şekil 5.1 : IF çeliği üzerinde yapılan dört farklı difüzyon işlemi ile oluşturulmuş karakteristik difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntülerinin fotoğrafları; (a) bor difüzyonu, (b) titanyum difüzyonu, (c) bor difüzyonundan sonra titanyum difüzyonu, (d) titanyum difüzyonundan sonra bor difüzyonu (Ölçek boyu: 20 µm)…76
Şekil 5.2 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle farklı akım yoğunlukları uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları; (a) 0.05 A/cm^2, (b) 0.10 A/cm^2, (c) 0.15 A/cm^2, (d) 0.20 A/cm^2, (e) 0.30 A/cm^2, (f) 0.40 A/cm^2 (Ölçek boyu: 10 µm)……78
Şekil 5.3 : Sade karbon çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle (a) 0.10 A/cm^2 ve (b) 0.20 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm)……..79
Şekil 5.4 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak (a) 15 dakika, (b) 30 dakika, (c) 45 dakika, (d) 60 dakika ve (e) 90 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm). ……..80
Şekil 5.5 : IF çeliğinin (a) 900 °C, (b) 930 °C, (c) 960 °C, (d) 990 °C ve (e) 1020 °C sıcaklıklarda 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm)……...82
Şekil 5.6 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış (a) IF çeliği, (b) sade karbonlu çelik ve (c) alaşımlı

çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: (a) ve (c) 20 µm, (b) 10 µm)…….84
Şekil 5.7 : 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle 900 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliği ve sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş borür tabakasının karşılaştırma resimleri; (a) 900 °C IF çeliği (b) 900 °C sade karbon çeliği (c) 1020 °C IF çeliği (d) 1020 °C sade karbon çeliği (Ölçek boyu: 10 µm)……..85
Şekil 5.8 : Titanyum, Al_2O_3 ve NH_4Cl içerikli kapsülde 1000 ºC sıcaklıkta 2 saat boyunca bekletilmiş (a) IF çeliği, (b) sade karbon çeliği ve (c) alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm)…...86
Şekil 5.9 (a), (b), (c) ve (d) : Alaşımlı çeliğin, titanyum esaslı difüzyon tabakası bulunan ve bulunmayan yüzeylerinde bor difüzyonu ile oluşmuş difüzyon tabakasının görüntüleri (Ölçek boyu: 20 µm)…….…….87
Şekil 5.10 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş (a) IF çeliği, (b) sade karbon çeliği ve (c) alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen karakteristik görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm)……...88
Şekil 5.11 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü……90
Şekil 5.12 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü…….91
Şekil 5.13 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü……...93
Şekil 5.14 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen yakın plan kompozisyon görüntüsü……....94
Şekil 5.15 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü……95
Şekil 5.16 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş

difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü…….97
Şekil 5.17 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü…….98
Şekil 5.18 : Önce 960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü…….....99
Şekil 5.19 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen yakın plan sekonder görüntüsü……...100
Şekil 5.20 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü…….101
Şekil 5.21 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen sekonder görüntüsü…….....102
Şekil 5.22 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu ile elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü……..103
Şekil 5.23 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu ile elde edilen yakın plan kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri belirlemek amacıyla konulmuştur……104
Şekil 5.24 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü……..105
Şekil 5.25 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü……..106
Şekil 5.26 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü…….107

Şekil 5.27 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü……..108
Şekil 5.28 : IF çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi……...109
Şekil 5.29 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanan IF çeliğinde borlama süresinin difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi...110
Şekil 5.30 : 45 dakika süreyle, 0.10, 0.20 ve 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının borlama sıcaklığına göre değişimi…….112
Şekil 5.31 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği……...113
Şekil 5.32 : Titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinin Omega yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği…….113
Şekil 5.33 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği……114
Şekil 5.34 : Önce titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş ve ardından 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği……...114
Şekil 5.35 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa ve uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi (yük: 0.5 N)…….116
Şekil 5.36 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertliğinin uygulanan akım yoğunluğuna ve yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N)……...117
Şekil 5.37 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakası üzerinde, sertlik ölçümü yapılması sonucu ortaya çıkan izlerin ışık mikroskobu kullanılarak elde edilmiş fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm)……..118
Şekil 5.38 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertliğinin borlama süresine göre ve yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N)…….120

Şekil 5.39 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 30, 60 ve 90 dakika sürelerle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa ve borlama süresine göre değişimi (yük: 0.5 N)……121
Şekil 5.40 : 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle 900, 960 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının sertlik değerinin karşılaştırılması (yük: 0.5 N)……..122
Şekil 5.41 : 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 15 dakika süreyle 960 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerlerinin yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N)……...123
Şekil 5.42 : Yüzey difüzyonu işlemine tabi tutulmamış ve değişik akım yoğunlukları (0.10 ve 0.40 A/cm^2) uygulanarak borlama işlemine tabi tutulmuş IF çeliği ve sade karbon çeliğinin aşınma miktarlarının birim temas alanı başına düşen ağırlık kaybı açısından karşılaştırılması……..125
Şekil 5.43 : Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış sade karbon çeliğinin yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiş görüntüsü.127
Şekil 5.44 : Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiş görüntüsü…….127
Şekil 5.45 : Yalnız 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine (a) 1 N' luk ve (b) 3 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm)…….…….128
Şekil 5.46 : Yalnız 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm)……..129
Şekil 5.47 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm)……..129
Şekil 5.48 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yükün uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm)…….……..130
Şekil 5.49 : (4.2)-(4.6) nolu kimyasal tepkimelerin 20-1000 °C sıcaklıklardaki standart serbest enerji (ΔG) değerleri……...132
Şekil 5.50 : Bor atomlarının IF çeliğinin bünyesindeki difüzyon katsayısının 45 dakika süre ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında sıcaklıkla (900, 960 ve 1020 °C için) değişiminin logaritmik olarak gösterimi.133
Şekil 5.51 : IF çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının karesinin borlama süresi ile değişimi……..134
Şekil 5.52 : IF çeliğinin 960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının karesinin borlama süresi ile değişimi……..135

SEMBOL LİSTESİ

J	Çözücünün flaksı
D	Difüzyon katsayısı (difüze edilebilirlik)
c	Çözücünün derişimi
x	Uzaklık
D_0	Frekans faktörü *veya* doğal difüzyon katsayısı
Q	Difüzyon aktivasyon enerjisi
R	Gaz sabiti
T	Kelvin biriminden sıcaklık
D_s	Kendi kendine difüzyonun sabiti
t	Süre
K	Difüzyon katsayısı
d	Uzaklık (tabaka kalınlığı)
E	Aktivasyon enerjisi
R	Üniversal gaz sabiti
ΔG	Bir kimyasal tepkimenin serbest enerji azalması miktarı
W	Bir kimyasal tepkimenin yaptığı iş miktarı
E^0	Standart elektrot potansiyeli
Ø	İç çap
D	Dış çap
H	Yükseklik
p_0	Temas basıncı
P	Uygulanan yük
E	Numunenin veya difüzyon tabakasının elastiklik modülü
E_s	Delici ucun elastiklik modülü
v	Numunenin poisson oranı
v_s	Delici ucun poisson oranı
a	Vicker ya da Knoop ucunun bıraktığı izin köşegeninin yarısı
r	Delici ucun teorik yarıçapı
π	Pi sayısı
k	Birimsiz katsayı
H	İndentasyon sertliği
$\propto_0$	Geometrik etmen
K	Kırılma tokluğu
c	İndentasyon Yöntemi ile oluşturulan çatlağın uzunluğu
X	Birimsiz bir sabit
ϕ	Delici ucun temas yarı açısı
ξ_0	Birimsiz bir sabit
$\Delta G°$	Standart serbest enerji
α	Ferrit (alfa) fazı
γ	Ostenit (gama) fazı
θ	X ışını kırınımı analizinde taranan teta açısı

HV	Vickers sertlik değeri

ÇELİK YÜZEYLERİNDE ELEKTROTERMOKİMYASAL VE TERMOKİMYASAL DİFÜZYON TABAKASI OLUŞUMUNA VE DİFÜZYON TABAKALARININ ÖZELLİKLERİNE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

ÖZET

Metalik malzemeler, aletler, donanımlar, bulundukları ortama ve çalışma koşullarına bağlı olarak çeşitli etkilere maruz kalır. Çeşitli mekanik etkilere ve korozyona maruz kalan metalik parçaların bu etkilere karşı direncinin arttırılması için parçalara çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Çeşitli tipteki kaplama işlemlerinin yanı sıra "Yüzey alaşımlama" ya da "Difüzyon tabakası oluşturma" olarak adlandırılabilecek yüzey işlemlerinin uygulanma sıklığı son yıllarda artmaktadır. Sementasyon, nitrüasyon, karbo-nitrüasyon, vb. işlemler difüzyon tabakası oluşturma işlemlerine örnek olarak verilebilir. Niyobyum, vanadyum, titanyum, vb. refrakter metallerin difüze ettirilmesi de özellikle akademik çalışmalar bünyesinde gittikçe yaygınlaşmaktadır.

Difüzyon tabakası oluşturma işlemlerinden biri olan borlama, düşük maliyeti, kısa sürede gerçekleştirilebilmesi, katı, sıvı, gaz hatta plazma ortamlarında yapılabilmesi, kimyasal kararlılığa sahip olması gibi çeşitli sebeplerden ötürü yaygın olarak uygulanmaktadır. Borlama özellikle çeliklerde kullanım alanı bulmaktadır. En genel ifadesiyle borlama, bor sağlayıcı bir kaynak aracılığıyla elde edilen elementel borun altlık malzeme üzerine nüfuz ettirilmesidir. Bor kaynağına sahip bir ortamda altlık malzemeye-parçaya yüzeyden bor yayınımı sağlanır. Borlama sırasında bor atomları altlık malzeme ile bileşik(ler) oluşturarak derişim farkı, atom çapları arasındaki fark ve elektronegativite farkının, bazı durumlarda da sıcaklık ve başka parametrelerin etkisi ile yüzeyden iç kısma doğru difüze ettirilir. Yayınan bor, derişimine bağlı olarak demir esaslı malzemelerde, öncelikle demir ile ve çelikte bulunan alaşım elementlerinin bir kısmı ile bileşikler oluşturur. Bu bileşiklerin en bilinenleri, Fe_2B, FeB (en dış tabaka), CrB, vb. dir. Homojen olmayan soğuma durumunda ve termodinamik olarak tam kararlılığın sağlanmadığı durumlarda Fe_3B bileşiği de oluşabilmektedir. Bu bileşikler içerisinde FeB' ün, çok yüksek sertliğinden dolayı, aşınmaya direnci de yüksektir. Ancak FeB' ün kırılgan olmasına karşın Fe_2B görece toktur.

Bu çalışmada, sade karbon çeliği, alaşımlı çelik ve arayeratomsuz (Interstial-Free) çelik olmak üzere üç ayrı standartta çelikten kesilmiş parçalar numune olarak kullanılmıştır. Bu parçalar; (a) yalnız borlanmış, (b) bunlara yalnız titanyum difüze ettirilmiş, (c) önce borlanmış sonra bunlara titanyum difüze ettirilmiş, (d) bunlara önce titanyum difüze ettirilmiş sonra bunlar borlanmıştır. Borlama işlemi çelik parçaların elektrokimyasal bir devrenin katodu durumuna getirilip sisteme elektrik akımı verilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Borlama işlemleri sırasında bor kaynağı olarak sıvı durumdaki $Na_2B_4O_7$ kullanılmıştır. Borlama işlemi 900-1020 °C

sıcaklıkta 0.05-0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak ve 15-90 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Titanyum difüzyonu işlemi çelik parçaların titanyum tozu, NH_4Cl ve Al_2O_3 ile birlikte tek kullanımlık kapalı bir kapsül içerisinde 1000 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca bekletilmesi suretiyle uygulanmıştır. Akım yoğunluğu, sıcaklık, süre ve numunenin kimyasal bileşiminin borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakalarının kalınlık, bileşim ve morfolojisine olan etkisinin ayrıntılı olarak belirlenmesine çalışılmıştır.

Yüzey difüzyonu işlemleri uygulanmış çelik numunelerin mikroyapı görüntüleri incelenerek nitel faz analizi yapılmış ve numunelere x ışını kırınımı analizi uygulanarak nicel faz analizi yapılmıştır. Ayrıca sertlik ölçümleri, aşınma dayanımı ölçümleri ile kırılma tokluğu ölçümü gibi mekanik testler ve Enerji Dağılımı Spektrometresi ile ilişkilendirilmiş Taramalı Elektron Mikroskobisi uygulanmıştır. Borür tabakasının kalınlığı ışık mikroskobu kullanılarak elde edilmiş fotoğraflardan yararlanılarak görsel olarak ölçülmüştür. Borür tabakasının kalınlığının süreye bağlı artışından yola çıkılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Titanyum difüzyonu sırasında meydana geldiği düşünülen kimyasal tepkimelerin oluşum standart serbest enerji değerleri bir veritabanı kullanılarak hesaplanmıştır.

Işık mikroskobu kullanılarak yapılan incelemelerde, elektrotermokimyasal borlama işlemleri ile Fe_2B, FeB ve Fe_3B fazlarından oluşan bir difüzyon tabakasının meydana geldiği ve akım yoğunluğunun, sıcaklığın ve sürenin artması ile difüzyon tabakasının kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Uygulanan akım yoğunluğu difüzyon tabakası kalınlığı üzerinde doğru orantılı, ancak ilk akım yoğunluğu değerinden başlayarak azalan bir etki yapmaktadır. Akım yoğunluğunun artması borür tabakasının sürekliliğini arttırmıştır, yani borür tabakasının uzantısı olan parmaksı yapıların arasındaki borlanmamış bölgelerin alanını azaltmıştır. Sürenin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi 45 dakikaya dek hemen hemen doğrusaldır. 45 dakikadan sonra sürenin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi azalmaktadır. Sıcaklığın difüzyon tabakası kalınlığının artışına etkisinin akım yoğunluğunun etkisinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Ne var ki, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama işlemlerinde, borürlerde görülen tipik parmaksı yapının ve difüzyon tabakası ile matriks arasındaki arayüzeyin büyük ölçüde bozulmuş olduğu görülmüştür. 1020 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle yapılan borlama işlemi ile 155 µm kalınlığında bir difüzyon tabakası elde edilmiştir.

Borlama işleminde genel olarak sıcaklık arttıkça difüzyon tabakası kalınlaşmaktadır. Ancak, arayeratomsuz çeliğin 930 °C sıcaklıkta borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı 900 °C sıcaklıkta borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığından azdır. 900 °C sıcaklıkta çeliğin kararlı olduğu faz ferrit (α) ile ostenitin (γ) karışımı iken 930 °C sıcaklıkta çelik tamamen yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahiptir ve ostenit (γ) fazındadır. Ostenit (γ) fazının kafes boşluklarının hacim merkezli kübik ferrit (α) fazının kafes boşluklarından daha az olması difüzyonu zorlaştırıcı bir etki yapmaktadır. Ayrıca, demir içerisindeki bor çözünürlüğünün genel olarak sıcaklık yükseldikçe artmasıyla birlikte 912 °C sıcaklıkta bir faz dönüşümünün meydana gelmesi sonucu çözünürlük aniden azalmaktadır. Difüzyon tabakasının kalınlığında meydana gelen bu azalmanın nedeni bu faz dönüşümü ile çözünürlüğün azalması ve çeliğin hacim merkezli kübik yapıdan yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmesi olmalıdır.

Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş çeliklerde borür tabakası ile birlikte titanyum esaslı difüzyon tabakası oluşmuştur. Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çeliklerde ise titanyum esaslı difüzyon tabakası borür tabakasının oluşumunu büyük ölçüde engellemiştir. Ne var ki, önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çeliklere uygulanan x ışını kırınımı analizlerinde borür fazlarının varlığı saptanmıştır. Titanyum difüze ettirildikten sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde titanyum esaslı difüzyon tabakası ile birlikte borür tabakası oluşmuştur; akım yoğunluğunun yüksek ve sürenin uzun tutulması durumunda bor atomlarının titanyum esaslı difüzyon tabakası engelini aşabileceği anlaşılmıştır.

Borlama işleminin ardından yapılan titanyum difüzyonu işlemi, borlama işlemi ile oluşmuş borür fazlarından FeB' ün borür tabakası içerisindeki payının çok azalmasına ve borür tabakasının kalınlığının artmasına sebep olmuştur. Borlanmış numunenin titanyum difüzyonu işlemi sırasında 1000 °C sıcaklıkta bekletilmesi borlama işlemi ile oluşan borür tabakasının homojenizasyonunu sağlamıştır. Çeliğin bünyesine borlama işlemi sırasında Fe_2B ve FeB stokiyometrik oranlarında yerleşmiş olan bor atomlarının derişim farkı 1000 °C sıcaklıkta yapılan titanyum difüzyonu işlemi sırasındaki difüzyon hareketleri ile azalmış, FeB fazının önemli bir kısmı Fe_2B fazına dönüşmüş ve Fe_2B fazının arayüzeyi matrikse doğru ilerlemiştir. 1020 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle 0.20 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işleminin ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle yapılan titanyum difüzyonu işlemi sonucu ortalama 200 µm' a yakın bir kalınlığa sahip bir difüzyon tabakası elde edilmiştir. Bu difüzyon tabakasının bünyesindeki borür tabakasının tamamına yakını tok olan Fe_2B fazından oluştuğu için borür tabakası üzerinde herhangi bir çatlak gözlemlenmemiştir.

Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde x ışınları kırınımı analizleri ile demir borür, titanyum borür, titanyum nitrür ve bor nitrür fazları saptanmıştır. Yalnız titanyum difüze ettirilmiş arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde titanyum nitrür, demir nitrür ve demir titan fazları saptanmıştır.

Enerji Dağılımı Spektrometresi kullanılarak yapılan yarı kantitatif elementel kimyasal analiz çalışmalarında, yalnız borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde oluşmuş borür tabakasında Fe_2B ve FeB fazlarına ait stokiyometrik ağırlıkça bor oranlarına ulaşılmıştır. Yalnız titanyum difüze ettirilmiş çeliklerin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasında elementel titanyum saptanmıştır. Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş çeliklerin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarında demir borür fazları ile birlikte elementel titanyum, titanyum borür ve demir titan fazlarına rastlanmıştır. Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış alaşımlı çeliğin yüzeyinde yalnızca titanyum esaslı bir difüzyon tabakasının varlığı saptanırken önce titanyum difüze ettirilmiş sonra 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde titanyum esaslı difüzyon tabakası ile birlikte titanyum borür fazının var olduğu anlaşılmıştır. Akım yoğunluğunun yüksek ve sürenin uzun tutulması durumunda titanyum difüzyonundan sonra borlamanın gerçekleşebileceği yarı kantitatif elementel kimyasal analiz yoluyla da kanıtlanmıştır.

Borür tabakasının sertliği uygulanan akım yoğunluğu ve borlama sıcaklığından etkilenmekte, ancak süreden doğrudan etkilenmemektedir. Borlama süresinin

arttırılması, difüzyon tabakasının kesitindeki en sert bölgenin sertliğini arttırmamaktadır. Borlama işlemi ile arayeratomsuz çeliğin yüzeyi ile matriksi arasındaki sertlik farkı 25 kata kadar çıkmaktadır.

Arayeratomsuz çeliğin borlanması ile oluşan Fe_2B ve FeB fazlarının sertlik düzeyleri arasındaki fark, düşük karbonlu çelik, manganezli çelik, dökme demir, vb. ile yapılan çalışmalardaki sonuçlarla karşılaştırıldığında azdır. Arayeratomsuz çeliğin özelliği ile ilgili olan bu durum, arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde oluşan 100 µm' den kalın borür tabakalarının Fe_2B-FeB arayüzeyinde çatlak oluşturmayacak derecede tok olmasını açıklamaktadır.

Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş çeliklerin yüzeyinde oluşmuş titanyum esaslı difüzyon tabakasının sertliği borür tabakasının sertliğinden daha yüksek olmuştur.

Borlama işlemi ile çeliklerin aşınma dayanımı 8 kata kadar artmaktadır. Borlanmış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımı borlanmış arayeratomsuz çelikten, borlanmamış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımı borlanmamış arayeratomsuz çelikten yüksek olmuştur. Borlama sırasında uygulanan akım yoğunluğunun aşınma dayanımına etkisi, özellikle sade karbon çeliğinde, belirgin derecede olmamıştır.

Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyine İndentasyon Tekniği uygulanarak yüzeyde çatlak oluşturulmuştur. Oluşan çatlakların uzunluğundan yola çıkılarak kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler 1.82 ile 4.10 MPa√m arasında değişmektedir.

Kinetik çalışmalarda borlama aktivasyon enerjisi ve 900, 960 ve 1020 °C sıcaklıklar için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 171.4 kjoule/mol olarak bulunmuştur. Titanyum difüzyonu konusunda öne sürülen altı kimyasal tepkimenin 1000 °C sıcaklıkta meydana gelebileceği termodinamik hesaplama yoluyla kanıtlanmıştır.

EFFECTS OF THE TREATMENT PARAMETERS ON THE FORMATION AND THE PROPERTIES OF DIFFUSION LAYERS FORMED BY ELECTROTHERMOCHEMICAL AND THERMOCHEMICAL BORONIZING ON STEEL SURFACES

SUMMARY

Metallic parts, tools and equipment are subject to several effects due to their running conditions. These effects can be classified as stress, impact, fluctuating stress resulting from dynamic loading, friction, corrosion and combinations of these phenomena. Metallic parts must be more resistant to these effects so that they may continue to be in service for a long time. Surface properties, besides with the properties of the matrix, have great importance in parts that are subject to friction, wear, corrosion and oxidation (in both low-temperature and high-temperature conditions). Thus, ways to improve surface properties of metallic parts have gained great attention recently. The term “Surface treatment” is used as the general name for the works carried out to improve surface properties of metallic parts.

During the surface treatment, a change in the chemical composition of the surface can be achieved by either adding a different material (metallic or not) in the form of an outer “skin” or diffusing a suitable element into the surface so that the element and the parent metal will combine by forming compounds on and just under the surface. The latter process that results in the formation of one or more layers is called “Diffusion coating”. Unlike the outer coatings, in a diffusion coating, the change in the chemical composition occurs within the parent metal, which is called “substrate”, and the change in dimensions is negligible. One-stage diffusion coating treatments are applied to a wide range of steel types in order to improve their surface properties. Several examples of them can be given such as carburisation, nitriding, carbo-nitriding, chromizing, etc.

Boronizing is one of these diffusion coating treatments that are carried out to improve several surface properties of steels and several other alloys. The term boronizing is used to define the diffusion of boron atoms into the surface of metal objects in a quantity exceeding the solubility limit, so that metal boride(s) is/are formed. In this process, boron is diffused onto the metallic part through the surface in a medium having a boron source. The diffused boron atoms, dependent on their concentration, form compounds principally with iron and also with some other elements which are abundant in steel. The absorbed boron atoms tend to take place at interstitial positions because of their atomic diameter which is considerably small compared to that of iron.

The superior results of surface hardening with boron, compared to other surface hardening methods that have been mentioned above, come from the very low friction coefficient of the formed borides and their high resistance to corrosion that results

from acids-bases, including high-temperature corrosion. Also, the application of boronizing to unalloyed steels causes reduction in costs.

During the boronizing process monophase and polyphase boride layers can be generated. Usually, a monophase layer (Fe_2B) is more desirable for practical applications than a polyphase one (FeB and Fe_2B). The phase Fe_2B, formed earlier than FeB although being thermodynamically less stable, has generally lower hardness than FeB. However, the phase FeB, found on the external material surface after boronizing, is more fragile, due to its orthorhombic crystalline structure and its boron content, which is approximately 16 wt. %. The inner phase, Fe_2B, has a boron content of 8.33 wt. % and its crystalline structure is tetrahedral. Furthermore, the difference in the thermal expansion coefficient of Fe_2B and that of FeB causes void formation during temperature changes which lead to brittleness as well as deterioration in other mechanical properties. The polyphase layer formation can be inhibited, but this is only possible depending on the process parameters, such as temperature, time, etc. This situation has only been achieved by very small number of studies, most of which are protected by a related patent.

If the formation of FeB cannot be prevented, elements that are capable of forming ductile-structured compounds with boron on the surface of the substrate shall be added or, either before or after the boronizing process which is carried out electrochemically, elements that are supposed to form compounds with boron shall be diffused in order to improve the surface properties of the overall diffusion layer.

In this work, multi-layered diffusion coatings that were formed on the surface of steel were studied. Methods of the study were composed of only boronizing (1), only titanium diffusion (2), first boronizing and then titanium diffusion (3) and first titanium diffusion and then boronizing (4). Three types of steel were used as substrate materials in the study: Interstitial-Free (IF) steel, plain-carbon steel having a carbon content of about 0.15% and low-alloyed steel (55CrMo4). Boronizing has been carried out by applying the “electrothermochemical diffusion” method. Liquid calcined borax ($Na_2B_4O_7$) was used as the boron source. The temperatures were selected as 900, 930, 960, 990 and 1020 °C while the applied current densities were between 0.05 and 0.40 A/cm^2. Boronizing durations were 15, 30, 45, 60 and 90 minutes. Boronizing was also tried to be accomplished in the absence of an electric current in order to investigate the effect of the electric current in more detail. Titanium was diffused in single-use closed chambers which were heated to 1000 °C in a conventional furnace. Each chamber, which was subject to 1000 °C temperature for 2 hours and was cooled down in the furnace, contained titanium micrograins, Al_2O_3 dust and NH_4Cl, besides the sample itself.

The microstructures of the steel samples which were diffusion-coated were investigated and qualitative phase analyses were done. Thicknesses of the boride layers were measured using the micrographs that were obtained by the optical microscope. X ray diffraction analyses were applied to the samples in order to carry out quantitative phase analyses. Mechanical tests of hardness, wear resistance and fracture toughness were performed. Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive Spectroscopy was utilized. Kinetic calculations were done on the basis of the increment of the thickness of the boride layer dependent on the boronizing duration. The standard formation free energy values of the proposed

chemical reactions concerning titanium diffusion were calculated by using a database.

Microstructural investigations revealed that a diffusion layer which is composed of the phases Fe_2B, FeB and Fe_3B has been formed by electrothermochemical boronizing. It was understood that the thickness of the boride layer increased with increasing applied current density, boronizing temperature and boronizing duration. It was observed that the applied current density affected the thickness of the boride layer proportionally but this effect subsided as the applied current density increased from 0.05 to 0.40 A/cm^2. The increased current density caused the generation of a more continuous layer, that is, a decrease in the area of unboronized regions between the "saw-like" structures, which were extensions of the boronized regions. The average thickness of the boride layer that was formed on the surface of the IF steel samples ranged between 30 and 88 µm depending on the applied current density. The boronizing duration, compared to the applied current density, presented a more linear effect on the thickness of the boride layer but this effect tended to slow down as the boronizing duration increased, as well. The boronizing temperature presented a more significant effect on the thickness of the boride layer, compared to the applied current density and the boronizing time. A boride layer having a thickness of 155 µm has been generated on the surface of the IF steel by the boronizing treatment which was carried out at 1020 °C by applying a current density of 0.40 A/cm^2 for 45 minutes. The average boride layer thickness of the plain carbon steel which was boronized by applying the same parameters was 100 µm. The boride layers that were formed on the surface of all IF steel samples which were boronized at 900 °C presented a typical saw-like morphology, independent from the applied current density. However, it was observed that boronizing temperatures which were higher than 900 °C caused deterioration in the saw-like structures which are typically observed in boride layers and a distortion in the interface between the boride layer and the substrate. The overall layer thickness changed little along the surface while boundaries between the diffusion layer and the substrate looked rougher in appearance. Additionally, it was observed that the boride layer which was formed by the boronizing treatment carried out at 1020 °C was divided in two parts by a deep crack which extended along the Fe_2B-FeB interface almost throughout the entire sample. The reason of the formation of this crack is considered to be the increase in the difference between the coefficients of thermal expansion of the steel substrate and the boride layers which are thicker (1), the difference between the coefficients of thermal expansion of the two boride phases, which are Fe_2B and FeB (2). Cracks like these inevitably decrease the overall toughness of the material.

It was determined that the diffusion layers on the borided surfaces which faced the nickel anode were thicker than that on other borided surfaces.

The thickness of the boride layer which was formed by boronizing at 930 °C was less than that of the boride layer which was formed by boronizing at 900 °C due to a decrease in the solubility of boron in iron at 912 °C and the transformation of iron lattice from body-centred cubic system to denser face-centred cubic system above 911 °C.

Titanium based diffusion layers have been generated by titanium diffusion process. It was understood from microstructural investigations that the titanium based diffusion layers were much thinner than the boride layers and that the interface between the

titanium based diffusion layer and the substrate propagated parallel to the surface presenting no saw-like structures, unlike the boride layers. The titanium based diffusion layers were composed of two phases.

X ray diffraction analyses and microstructural investigations revealed that both boride layers and titanium based diffusion layers have been formed on the surfaces of the steel samples which were first boronized and then titanium diffused. However, merely titanium based diffusion layers have been formed on the surfaces of the steel samples which were first titanium diffused and then boronized, except small discontinuous areas of boride segregations. However, a boride layer, as well as a titanium based diffusion layer, was observed on the surface of the IF steel which was first titanium diffused at 1000 °C for 2 hours and then boronized at 900 °C by applying a current density of 0.40 A/cm^2 for 120 minutes. It was understood that boron atoms were able to pass through the barrier of the titanium based diffusion layer if the applied current density and the boronizing duration drove a certain level.

As a result of the titanium diffusion treatment that was carried out after the boronizing treatment, an increase in the thickness of the boride layer was observed and the amount of FeB phase in the boride layer decreased significantly. The result of this phenomenon was thought to be the diffusing of boron atoms, which had been placed inside the steel by the boronizing treatment, deeper in the cross-section of the steel by the titanium diffusion treatment and, by this way, the decrease in the stoichiometrical ratio of boron in a degree that was sufficient for the transformation of FeB to Fe_2B. As an example, a diffusion layer having an average thickness of almost 200 µm has been achieved on the surface of the IF steel by first boronizing at 1020 °C by applying a current density of 0.20 A/cm^2 for 45 minutes and then titanium diffusion at 1000 °C for 2 hours. This diffusion layer contained no visible cracks since the amount of FeB in the boride layer was very small.

Phases of iron boride, titanium boride, titanium nitride and boron nitride were detected by x rays diffraction analyses on the surface of both IF steel which was first boronized and then titanium diffused and IF steel which was first titanium diffused and then boronized. Phases of titanium nitride, iron nitride and iron titan were detected on the surface of IF steel which was only titanium diffused.

In the semi-quantitative elemental weight per cent chemical analyses that were carried out by applying Energy Dispersive Spectroscopy, stoichiometrical weight ratios of boron that correspond to the phases of Fe_2B and FeB were reached in the boride layer that was formed on the surface of IF steel which was only boronized. Elemental titanium was detected in the diffusion layer that was formed on the surface of the steels which were only titanium diffused. In the diffusion layer that was formed on the surface of the steels which were first boronized and then titanium diffused, phases of elemental titanium, titanium boride and iron titan were detected as well as iron boride phases. While the presence of only a titanium based diffusion layer was determined on the surface of the alloyed steel which was first titanium diffused and then boronized, it was understood that, on the surface of the IF steel which was first titanium diffused and then boronized by applying a 0.40 A/cm^2 current density for 120 minutes, the phase of titanium boride was generated except the titanium based diffusion layer. It was concluded also by applying Energy Dispersive Spectroscopy that boronizing was able to be accomplished after titanium

diffusion if the applied current density was sufficiently high and the boronizing duration was sufficiently long.

Boronizing caused a significant increase in the hardness of the surface of the steels. It was visualised that boronizing increased the hardness of the surface of IF steel from 85-105 HV to over 2000 HV, whereas hardness values of the plain carbon steel samples were increased from about 200 HV to about 1700 HV. The surface of the steel samples presented higher hardness values when higher current densities were applied. This situation was more significant when the sample was an IF steel. Temperature, compared to applied current density, had a more significant effect on the hardness of the steel samples. Boronizing at higher temperatures caused detection of higher maximum hardness values near the surface and, more importantly, the detected hardness values did not tend to decrease within a phase (Fe_2B or FeB) starting from the surface approaching the substrate. Neverthless, no homogeneous hardness value within a phase on any steel part in any boronizing condition has been achieved. Boronizing duration did not affect the hardness directly; the hardness value of the hardest region in the cross-section did not change with boronizing duration.

The obtained hardness of the boride layers for Fe_2B and FeB phases in the IF steel samples exhibited lower values of those of the previous investigations including low carbon steel, Mn steel, ductile iron, etc. This fact which is about the superiority of IF steel explains why the boride layers, which were formed on the surface of IF steel, having a thickness of more than 100 µm possessed sufficient toughness so that no crack was formed along the Fe_2B-FeB interface.

Titanium diffusion increased the hardness of the steel less than boronizing. However, the hardness of the titanium based diffusion layer on the surface of the steel which was first boronized and then titanium diffused was higher than that of the boride layer. Hardness values differed greatly within the titanium based diffusion layer.

To determine the wear resistance, abrasion tests were applied to IF steel and plain carbon steel samples which were boronized as well as to the ones to which no surface treatment was applied. It was observed that the untreated IF steel presented lower wear resistance than the untreated plain carbon steel, having been subject to the mass loss higher than 100%, and correspondingly, the boronized IF steel presented lower wear resistance than the boronized plain carbon steel. Boronizing caused an increase in the wear resistance of the IF steel and the plain carbon steel up to 8 times. The applied current density did not present a significant effect on the wear resistance, especially concerning the plain carbon steel.

Fracture toughness of the IF steel samples was investigated by the help of indentation testing method, using related empirical formulas. Cracks were able to be formed only on the surface of the IF steel sample which was first titanium diffused and then boronized. The values of fracture toughness ranged between 1.82 and 4.10 MPa$\sqrt{m}$.

Activation energy for the boronizing of IF steel by applying 0.10 A/cm^2 current density and diffusion coefficient for the temperatures of 900, 960 and 1020 °C were calculated. Boronizing activation energy was calculated as 171.4 kjoule/mol. It was proved that the six chemical reactions which were proposed concerning the titanium diffusion process were able to occur at normal atmospheric pressure at 1000 °C.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metalik parçalar, aletler, donanımlar, bulundukları ortama, çalışma koşullarına bağlı olarak çeşitli etkilere maruz kalır. Bu etkiler, yük ve gerilme, darbe, çevrimsel yükler, sürtünme ve aşınma, korozyon ve benzerleri olabilir. Bu nedenlerle metalik parçalar, aletler ve donanımların uzun sürelerde hizmet verebilmeleri için maruz kaldıkları etkilere dirençli olması istenir. Konstrüksiyon amaçlı ve yük taşıma amaçlı olan parçalarda mekanik özellikler önemli iken, sürtünmeye, aşınmaya, korozyona, düşük veya yüksek sıcaklık koşullarında oksitlenmeye maruz kalan parçalarda da ana malzemenin özellikleri ile birlikte yüzey özellikleri büyük önem taşır. Bu yüzden, parçaların, araç-gereç ve donanımların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmış bir araştırma-geliştirme ve mühendislik uygulaması konusudur.

Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla PVD (fiziksel buhar biriktirme), CVD (kimyasal buhar biriktirme), sementasyon, nitrüasyon, fosfatlama, nikelaj, kromaj, galvanizleme, kalaylama, borlama işlemleri yapılagelmektedir. Bu sayılan yüzey işlemlerinin bir kısmı ana malzeme yüzeyinde ek olarak bileşimi ana malzemeden farklı olan ve kalınlıkları değişen bir film tabakası oluşturulması, yani geleneksel kaplama sürecidir. Diğer bir kısmında ise malzemenin yüzeyine çeşitli maddeler difüze ettirilerek malzemenin dış yüzeyinden belirli derinliklere kadarki kesitinde fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Bu uygulamalarda, difüze edilen maddeler arayer ya da yeralan konumunda bulunarak ana malzemede bulunan maddelerle bileşikler oluşturur ve ana malzemeye farklı özellikler kazandırır. Borlama işlemi temel olarak ikinci bahsedilen etkiyi yapan işlemdir.

Borlama işleminde bor kaynağına sahip bir ortamda malzemeye-parçaya yüzeyden bor yayınımı sağlanır. Yayınan bor, derişimine bağlı olarak demir esaslı malzemelerde, öncelikle demir ile ve çelikte bulunan alaşım elementlerinin bir kısmı ile bileşikler oluşturur. Bu bileşiklerin bilinenleri; Fe_2B, FeB (en dış tabaka), CrB, vb. dir. Üniform olmayan soğuma durumunda ve termodinamik olarak tam kararlılığın sağlanmadığı durumlarda Fe_3B bileşiği de oluşabilmektedir [1, 2]. Bu

bileşikler içerisinde FeB gevrek ve kırılgandır. Çok yüksek sertliğinden dolayı aşınmaya direncinin de yüksek olacağı ortadadır. Yapılan çalışmalarda sertliklerinin yükseklikleri ve buna bağlı olarak da aşınma direncinin yüksekliği, çeşitli bilimsel çalışmalarda gösterilmiştir. Ancak, bu fazın tok olmaması, kırılgan olması da çok sayıda bilimsel çalışmayla ortaya konmuştur [3, 4]. Bu faz ayrıca mikroçatlaklar içermektedir. Buna karşılık Fe_2B görece toktur. Bu bilgilerin ışığı altında en dış katmanda FeB oluşmadan arzu edilen kalınlıkta Fe_2B fazını oluşturmak, geleneksel borlama işlemleriyle pratik olarak çok zordur. Bu durum, ancak çok az sayıda ve özel patentli çalışmalarda gerçekleştirilmiştir [5-10]. Elektroliz uygulanmadan ergimiş tuz banyosunda gerçekleştirilmiş bir borlama işleminde de $Na_2B_4O_7$' ın yanında bir banyoda B_4C, başka bir banyoda Al, bir üçüncü banyoda da SiC –bunlar aynı zamanda indirgeyicidir- kullanılmıştır. SiC' ün kullanıldığı banyoda yalnızca Fe_2B fazı oluşmuş, FeB fazı gözlemlenmemiştir. Bunun sebebinin çelik altlık ile SiC anod arasındaki potansiyel farkının borca zengin bir borür fazı oluşturacak kadar fazla olmaması olabileceği düşünülmektedir [11].

Oluşmuş FeB bileşiklerinin Fe_2B bileşiklerine dönüşmesi ve böylece çatlamaya daha az yatkın bir tek fazlı tabakanın üretilmesi borlama işleminin ardından koruyucu bir gaz atmosferinde yaklaşık 850 °C' de yapılacak bir difüzyon tavlaması ile gerçekleştirilmiştir [12, 13].

Borlanmış araç-gereç yüzeylerindeki borlanmış katmanların en dışında bulunan ve kaçınılmaz olarak oluşan FeB fazının, araç-gereçlerin kullanımı sırasında etki eden yüklerle bozulması beklenir. Araç ve gereçler, kullanımı sırasında, sabit veya çevrimsel yüklerde deformasyon sergileyebilir. Yüzeylerine darbeli yükler gelebilir. Bu durumlarda borlanmış araç-gerecin yüzeyindeki kırılgan FeB fazı kırılıp dağılabilir. Bu nedenlerle, bilimsel çalışmaya konu olmuş ve birçok bakımdan yüzey özelliklerinin mükemmel olduğu açıklanmış olan borür tabakasına sahip araç-gereçlerin üretilmesi ve kullanılması yaygın değildir. Borlama işlemlerinin bitmiş parçaya son işlem olarak yapılmasının pratik olarak başarılamaması da uygulamanın yaygın olmamasının bir nedenidir. Yüksek performans gösteren bir uygulama olarak borlanmış cam kalıpları bir örnektir. Ancak, yüklere, aşınma etkilerine, darbelere ve yüksek sıcaklık etkilerine maruz kalan çeşitli dişlilerde, şekillendirme merdanelerinde, yaylarda, vb. borlama uygulamaları yoktur. Ne var ki, sözü edilen araç-gereçlerin kullanım ömürlerinin arttırılması için bu parçaların yüzeylerine

performansı yüksek bileşiklerden oluşmuş difüzyon tabakalarının oluşturulmasının gereği vardır. Bu amaçla, borlama işlemleri ile ulaşılması gereken tabaka özelliklerini sağlayacak şekilde kontrollü ve bilinçli çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekir. Başarıya ulaşmada öne çıkarılması gereken hedefler ve temel düşünceler şunlar olabilir: Borlanmış tabakanın yalnızca Fe_2B' den oluşmasını sağlayacak şekilde borlamanın koşullarını belirlemek (sıcaklık, süre, sisteme dışarıdan elektrik verilip verilmeyeceği ve elektrik verilecek ise akım yoğunluğu, ana malzeme özellikleri, banyo bileşimi), istenen kalınlıkta Fe_2B tabakasını oluşturmak amacıyla ana malzemenin yüzeyinde biriken bor derişimini (dolayısıyla termodinamik aktivitesini) azaltmaya yönelik olarak banyo bileşimini değiştirmek, ana malzeme yüzeyinde bor ile gevrek olmayan yapıda tabaka oluşturacak elementlerin sisteme katılmasını sağlamak, gerçekleştirilecek borlama işleminden önce ya da sonra ana malzeme yüzeyine bor ile bileşik oluşturacak ya da borür tabakasının özelliğini geliştirecek elementleri difüze ettirmek.

Bu hedefler doğrultusunda oluşturulacak borür tabakası yalnızca Fe_2B fazı içerecektir ve Fe_2B fazının yanında borür tabakasına üstün özellikler sağlayacak çeşitli metalborür fazları değişik oranlarda oluşacaktır. Bu hedefe ulaşmak için yapılacak çalışmalarda iki ya da daha çok bileşenli difüzyon tabakası oluşturulacaktır. Bu amaçla, çalışmalarda birinci yol olarak önce borlama işlemi ardından titanyum difüze ettirme işlemi yapılmış, ikinci yol olarak da önce titanyum difüze ettirme işlemi sonra borlama işlemi yapılmıştır. Her bir işlemden sonra difüzyon tabakaları çeşitli yöntemlerle incelenmiş, difüzyon tabakaları karakterize edilmiş, işlemlerin mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

Çeşitli amaçlar için üretilmiş parçalarda difüzyon tabakalarının oluşturulmasının işlevsel olabilmesi için, difüzyon işlemlerinin herhangi bir ek işlem gerektirmeyecek şekilde gerçekleştirilmesi çalışmanın hedefleri arasındadır.

Elektrokimyasal ve termokimyasal difüzyon işlemlerinden (tek veya ikili) sonra karakterizasyon anlamında tabakaların faz analizleri ve kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Mekanik karakterizasyon olarak da sertlik ölçümü, kırılma tokluğu ölçümü ve aşınma dayanımı ölçümü yapılmıştır.

2. YÜZEY İŞLEMLERİNE İLİŞKİN GENEL BİLGİ VE BAZI FİZİKOKİMYASAL PRENSİPLER

2.1 Yüzey İşlemleri

Metal parçaların yüzeyinin aşınma dayanımını, yumuşak ama tok olan iç kısma etki etmeden arttıran işlemlere "Yüzey işlemleri" adı verilir. Doğru yüzey işleminin uygulandığı metal parçalar aşınmaya karşı direnç kazandığı gibi tok olan iç kısmı sayesinde darbelere karşı dayanıklı olur. Çeliğin yalnızca yüzeyinin sertleştirilmesi, tümünün sertleştirilmesine göre, hem maliyet açısından avantajlıdır, hem de özellikle düşük ve orta karbonlu çeliklerde görülen çarpılma ve çatlama olaylarını en aza indirger [14].

2.2 Yüzey İşlemlerinin Sınıflandırılması

Yüzey işlemleri birbirinden farklı üç ana başlık altında sınıflandırılabilir.

Yüzey Kaplama ya da Yüzey Modifikasyonu: Altlık malzeme üzerinde tamamen farklı kimyasal ve fiziksel yapı ve özelliğe sahip sert tabakalar biriktirilir. Altlık malzemenin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Elektrolitik olarak krom, nikel ya da bakır kaplama, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, ısıl spreyleme, iyon implantasyonu, vb. işlemler bu başlığın kapsamı içerisindedir.

Enerji Verilmesi Yoluyla Yüzey Sertleştirme: Malzemenin tamamına ya da bir kısmına uygulanan konvansiyonel ısıl işlemlerdir. Malzemenin yüzeyi dahil hiç bir bölgesinde kimyasal özellikler değişmez. Alevle sertleştirme, indüksiyonla sertleştirme, lazerle sertleştirme, elektron demetiyle sertleştirme, vb. yöntemler bu başlık altında incelenebilir.

Difüzyon Tabakası Biriktirme: Altlık malzemenin yüzeyine başka bir elementin atomları difüzyon yoluyla nüfuz ettirilir. Nüfuz eden atomlar altlık malzemenin yüzeyinde altlık malzemenin atomlarıyla bileşikler oluşturur, yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olur. Malzemenin kalınlığında belirgin bir artış meydana gelmez. Prosesin yürümesi için bir miktar ısı gerektiği için yüzey

difüzyonu işlemleri termokimyasal özelliktedir. Bu işlemler, “Yüzey alaşımlama” olarak da tanımlanır [14, 15]. Sementasyon, nitrüasyon, karbonitrüasyon, borlama, vb. işlemler bu başlığın kapsamı içerisine girer.

Çalışmanın içeriği gereği aşağıdaki bölümlerde yalnızca difüzyon tabakası biriktirme konularına yer verilmiştir.

2.3 Borlama

2.3.1 Bor

Bor, adının kökeni Arapça’da “Buraq” ve Farsça’da “Burah” kelimelerinden gelen, simgesi B olan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 g/mol olan bir yarı metaldir. Periyodik tabloda 13. grupta 2. periyodda yer alır. Elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Ergime noktası 2076 °C, kaynama noktası ise 3927 °C’ dir. Rombohedral kristal yapısındadır. Atom yarıçapı kuramsal olarak 0.090 nm hesaplanmıştır [16, 17].

Bor minerallerinin varlığı 6 bin yıl öncesinden beri bilinmektedir. Eski çağlarda Babilliler, Mısırlılar, Çinliler, Tibetliler ve Araplar bu doğal kaynaktan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Örneğin Mısırlılar ve eski Mezopotamya uygarlıkları ölülerin mumyalanmasında ve bazı hastalıkların iyileştirilmesinde, Araplar ilaç yapımında, Çinliler seramik ve cam üretiminde, Babilliler altın işlemede bor bileşiklerini kullanmışlardır. Ancak elementel bor ilk kez 1808 yılında Gay-Lussac ve J. J. Thenard tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Saf bor ise ilk kez kimyager Ezekiel Weintraub tarafından 1909 yılında üretilmiştir [16, 17]. Ne var ki, empürite elementlerin bor kafesine kolaylıkla girebilmesi ve genellikle önemli yapısal değişimlere sebep olmasından dolayı, saf borun üretilmesi hala zordur [18].

Bor, meteroitlerdeki küçük miktar dışında, doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Her koşulda oksijene bağlı olarak bulunmaktadır. Doğada değişik oranlardaki bor oksit (B_2O_3) ile 150' den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen ekonomik anlamda bor mineralleri, kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), üleksit

($NaCaB_5O_9.8H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), propertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$), szaybelit ($MgBO_2.OH$) ve hidroborasittir ($CaMgBO_{11}.6H_2O$) [16, 17].

Varlığı kanıtlanmış en büyük bor yatakları, aynı zamanda en büyük bor minerali üreticisi olan Türkiye' dedir. Ülkenin batı bölgelerinde Balıkesir' de Sultançayırı, Bigadiç, Sındırgı ve Küçükler, Eskişehir' de Kırka, Kütahya' da Emet ve Bursa' da Kestelek önemli çıkarım alanlardır. Amerika Birleşik Devletleri' nin California eyaletinde, eski Sovyetler Birliği topraklarında, ayrıca Arjantin, Peru ve Çin' de de önemli miktarda bulunur. Yer kabuğunun yalnızca 3 ppm 'lik oranı bor elementinden oluşmuştur. Bor, doğada iki izotopu bulunan tek hafif elementtir; ^{10}B % 18.8, ^{11}B % 81.2 oranında bulunur [16, 17].

Bor elementinin kimyasal özelliği morfolojisine ve tanecik boyutuna bağlıdır. Genelde kristalin bor kimyasal tepkimelerde etkin özellik göstermezken, amorf borun tepkime afinitesi çok yüksektir ve bazı durumlarda kimyasal maddelerle şiddetli tepkimeye girer. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile tepkimeye girerek borik asit ve yan ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile tepkimesi, derişim ve sıcaklığa bağlı olarak, yavaş veya patlama derecesinde hızlı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Orbital sayısı (4) valans elektron sayısından (3) fazla olduğundan dolayı kovalent bağ oluşturabildiği gibi iyonik bağlarda katyon ya da anyon olabilir. Diğer önemli kimyasal özellikleri arasında oksijene yüksek afinitesi ve bu çalışmanın da konusunu oluşturan, çoğu metale refrakter alaşım benzeri metal borür oluşturacak şekilde bağlanma eğilimi sayılabilir [16, 17].

2.3.2 Borlama

"Borlama" terimi bor atomlarının metalik nesnelerin yüzeylerine, metal borürü oluşturacak şekilde, çözünürlük sınırının üzerinde bir miktarda yayınması işlemini ifade eder. Borlama, demir esaslı malzemelerin ısıl işlem standartında (DIN 17014) tanımlandığı gibi, bir ısıl difüzyon prosesidir: "Bir işparçasının yüzeyinin termokimyasal işlem yoluyla borla zenginleştirilmesidir." Bor atomları ısıl enerji yoluyla metal altlığa akışkan fazında ulaşır ve altlığın kafesinin atomlarıyla, borür oluşturacak şekilde, bütünleşir. Bu yolla oluşan metal borür, çok sert olan "mekanik dayanımı yüksek çok sert madde" grubuna girer [12].

Borlama, aynı zamanda termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir, bor elementinin atomlarının yüksek sıcaklıkta metal yüzeyine yayılması ile yüzeyde

borür tabakası elde etme işlemidir. Bor verici ortamda bulunan bor atomlarının yüksek sıcaklıklarda, genelde demir esaslı malzemelere belirli sürelerde etki ettirilerek yayındırılmasıyla gerçekleştirilen borlama işlemi sonunda malzeme yüzeyinde çok sert, aşınma ve korozyona direnci yüksek ve sürtünme katsayısı düşük bir difüzyon tabakasının elde edilmesi mümkün olmaktadır. Uygulandığı malzemeye kazandırdığı aşınma dayanımı ile öne çıkan, böylelikle de ekonomiye çok önemli miktarda tasarruf getiren borlama işlemi, diğer termo-kimyasal yüzey yayınım işlemlerine göre pek çok açıdan üstünlük de sağlamaktadır [19]. Termokimyasal borlama işlemi sonucu oluşan tetragonal Fe_2B ve ortorombik FeB fazları (002) düzleminde kuvvetlice yönlenme sergiler, bu da aşınma direncini arttırır [20].

Borlama işlemi, yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1100 ºC sıcaklık aralığında 1-10 saat sürelerde katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir. Son teknolojik gelişmelerle birlikte gaz ortamında termokimyasal borlama yöntemlerinin dışında, plazma borlama ve akışkan yatakta borlama gibi yeni olan teknikler de kullanılmaktadır. Ayrıca termokimyasal difüzyon kontrollü olmayan fiziksel buhar biriktirme(PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey kaplama ve iyon biriktirme yöntemleri de yüzeye bor kaplama amacıyla kullanılan yöntemlerdir [19, 21].

Daha dar çerçevedeki bir tanıma göre borlama; bor elementinin ortalama 950 °C sıcaklıkta sade karbonlu çeliklerin veya düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyine yayınarak demir borürleri oluşturduğu termokimyasal bir prosestir. Kısaca borlama bir termo-difüzyon prosesidir [22]. Yaklaşık 100 μm derinliğe kadar oluşan borür tabakasının sertliği 1800-2100 HV' dir. Bu proses ayrıca kobalt, nikel ve titanyum alaşımlarına da uygulanabilmektedir.

Borlama aynı zamanda metal ürünlerinin yüzey sağlamlığını, aşınma dayanımını ve korozyon kararlılığını arttırmayı amaçlayan bir kimyasal ısıl işleme (CTP) yöntemidir. Proses gaz fazında, sıvı ortamda, pasta ya da pudra karışımlarında pek çok bileşimde gerçekleştirilebilir. Boroksitin alüminyum ile indirgenmesinin ardından CTP sırasında etkin bor atomlarının ortaya çıkmasıyla pudra karışımlarında gerçekleştirilen borlama prosesi, örneklerden biridir [23].

Borlama işleminin diğer yüzey kaplama işlemlerine göre üstün olduğu özellikleri

- Yüksek yüzey sertliği

- Yüksek adhezif aşınma direnci

şeklinde sıralanabilir.

Borlama işleminin diğer yüzey kaplama işlemlerine göre zayıf olduğu özellikleri

- Proses uygulama sıcaklığının yüksekliği ve borür tabakaları ile borlanan malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayısının farklı olması nedeniyle oluşan çarpılma riski
- Kırılgan yüzey tabakası
- Düşük yorulma direnci

olarak sıralanabilir [24].

2.4 Borlama Prosesleri

Borlama işleminde kullanılan bor kaynağı katı durumda olabileceği gibi sıvı ya da gaz durumunda da olabilir. Borlama proseslerinin donanımı, temel özellikleri, uygulandıkları sıcaklık ve süreler ile verimli olarak uygulanabildikleri malzemelerin özellikleri değişkenlik göstermektedir. Bunlardan bir kaçı ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.4.1 Kutu borlama

Kutu borlama termokimyasal bir yöntemdir. Ticari olarak fiilen uygulanan iki yöntemden biridir. Borlanacak parçalar, aktivatörler (BaF_2, NH_4Cl veya KBF_4) ve tepkimelerde yeralmayan seyrelticilerle (SiC veya alümina) birlikte borkarbür tozunun içine konur. Düşük miktarda B_4C içeriği yüzeyde oluşan FeB tabakasının miktarını arttırır. Prosesin basit olması sayesinde çok geniş kullanım alanı vardır. Tabaka kalınlığı, sertlik ve morfoloji açısından en iyi sonuçlar bu yöntemle alınmaktadır [24].

Ne var ki gaz fazı borlaması ile karşılaştırıldığında; çok karmaşık, zaman alıcı ve pahalıdır, ayrıca proses kontrolü ve otomasyona yeterince elverişli değildir [24].

Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan bileşenler üç grupta toplanabilir:

1-Bor sağlayıcılar: B_4C, Fe-B (ferroalaşım), amorf elementel bor.

2-Akışkanlık sağlayan ve tepkimelerde yaralmayan seyreltici dolgu malzemeleri: SiC ve Al_2O_3. SiC bor miktarını kontrol eder ve borlama kimyasallarının kaybını önler.

3-Borlama aktivatörleri: $NaBF_4$, KBF_4, $(NH_4)_3(BF_4)$, NH_4Cl, Na_2CO_3, BaF_2, $Na_2B_4O_7$.

Bor sağlayıcı olarak bor karbür kullanılması durumunda, bor karbürle birlikte $CaCl_2$, $BaCl_2$ veya borik asit kullanıldığı zaman difüzyon tabakası elde edilmemekte, NaCl, HCl, $(NH_4)Cl$ ve özellikle susuz (kalsine) boraks kullanıldığı zaman difüzyon gerçekleştirilmektedir.

2.4.2 Pasta borlama

Pasta borlama termokimyasal bir yöntemdir. Bor içeren pasta şeklindeki maddeler altlık parça üzerine sürülür ve yüzeyde kurutulur. Birkaç kez yüzeye sürülerek tabakalar oluşturulur. Ortam sıcaklığı borür tabakasının oluşacağı işlem sıcaklığına yükseltilir. Bu yöntemde püskürtme sonrası altlığın ısıtılması sırasında argon, azot veya NH_3 gibi koruyucu atmosfer oluşturan bir gaz gereklidir [14].

2.4.3 Tuz banyosunda (sıvı ortamda) borlama

Bu yöntemde bor kaynağı olarak ergimiş tuz banyoları kullanılır. $Na_2B_4O_7$, B_3NH_3, Fe-Si, Na_2O ve B_2O_3 gibi oksitler, B_4C ve SiC gibi indirgeyici bileşikler ve Al ve Si gibi indirgeyici elementler banyo ana bileşenleridir. Proses termokimyasal ve/veya elektrotermokimyasal olabilir. Bor oksitten elementel borun elde edildiği iki örnek tepkime aşağıda verilmiştir:

$Na_2O+2B_2O_3+3SiC+O_2 = 4B+3SiO_2+2CO_2+Na_2O$

$Na_2O+2B_2O_3+4Si+O_2 = 4B+4SiO_2+2Na_2O$

Ergimiş tuz banyosundaki borlama prosesleri iki grupta toplanabilir:

A) Elektrolitik sıvı borlama

B) Elektrolizle sıvı borlama

Elektrolitik (akım uygulanmadan yapılan) sıvı borlama:

Katod olarak borlanacak demir esaslı malzeme, anod olarak grafit elektrot kullanılmaktadır. Elektrolit olarak boraks kullanılmaktadır. Boraks dışında $Na_2B_4O_7$ (susuz boraks) ile NaCl karışımı, $KF-LiF-KBF_4$ karışımı ve benzeri maddeler

elektrolit olarak kullanılabilmektedir. Bunlar çeşitli sıcaklıklarda ve duruma göre koruyucu argon atmosferinde kullanılabilmektedir. Ayrıca; HBO_2, $NaBF_4$, B_2O_3 bor sağlayıcı çeşitli maddelerdir.

Elektrolizle (akım uygulanarak yapılan) sıvı borlama:

Katod olarak borlanacak demir esaslı malzeme, anod olarak grafit ya da nikel elektrot kullanılmaktadır. Elektrolit olarak yukarıda sözü edilen maddeler kullanılır. Elektrolizle akım uygulanarak yapılan sıvı borlama işlemi sırasında elektrolit olarak susuz boraksın ($Na_2B_4O_7$) kullanılması durumunda susuz boraks sodyum ve tetraborat iyonlarına parçalanır.

$Na_2B_4O_7 = 2Na^+ + B_4O_7^{--}$

Sodyum iyonu katoda, tetraborat iyonu da anoda doğru hareket eder. Ergimiş durumdaki tetraborat, anod bölgesinde bor oksit ve serbest oksijene dönüşür.

$B_4O_7^{--} + 2e^- = 2B_2O_3 + O$

Serbest oksijen anod malzemesi ile tepkimeye girer. CO ya da NiO oluşur.

Sodyum iyonları katod bölgesinde indirgenerek yüksüz duruma geçer.

$Na^+ + e^- = Na$

Oluşan sodyum atomları anod bölgesinde oluşan bor oksit ile tepkimeye girer ve bor atomları oluşur.

$6\ Na + B_2O_3 = 3Na_2O + 2B$ veya

$6\ Na + 2B_2O_3 = 3Na_2O_2 + 4B$

Böylece katod bölgesinde yüksek borlama potansiyelinin oluşmasıyla bol miktarda bor birikimi sağlanmaktadır [24, 25].

2.4.4 Gaz borlama

Gaz borlama termokimyasal bir yöntemdir. BCl_3, H_2 ve N_2 gaz karışımı atmosferinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama prosesidir. Bor tabakasının gözenekliliğini ve bileşimini kontrol etmenin zorluğu en önemli sorunlardır [26, 27].

2.4.5 Akışkan yatakta borlama

Al_2O_3, vb. maddeler, çok sayıda küçük parçacığı biraraya geldiğinde ve bünyesinden taşıyıcı bir gaz geçirildiğinde, bir sıvı gibi davranır. Buna "Akışkan yatak" adı verilir. Alüminaj, kromaj, sementasyon, nitrüasyon, karbonitrüasyon vb. yüzey difüzyonu işlemlerinde uzun süredir kullanılan akışkan yataklı fırın-reaktör yöntemi son yıllarda borlamada da kullanılmaya başlamıştır [28, 29]. Akışkan yatak yönteminde ısı ve kütle kaybı çok azdır. Sıcaklık, kutu ve pasta borlama ile karşılaştırıldığında, fırın-reaktör içerisinde daha homojen olarak dağılmakta, ayrıca fırın-reaktörün atmosferi özel koşullar için ayarlanabilmektedir. Maliyetin düşük olması ve çevre dostu olması da bu yöntemin diğer avantajları olarak sıralanabilir [30, 31].

2.4.6 Diğer borlama yöntemleri

Borlama işlemi ayrıca; günümüzde kullanımı hızla yaygınlaşan plazma yönteminden yararlanılarak da gerçekleştirilebilmektedir. Plazma fazında borlamada bor kaynağı genellikle bir gaz ya da gaz karışımı olmaktadır [32].

Gaz borlamanın ve plazma fazında borlamanın endüstride uygulanmasını en çok sınırlandıran unsurlardan biri gazların sağlığa zararlı olmasıdır. Bu sebeple alternatif gazların bor kaynağı olarak kullanılmasına çalışılmaktadır [26].

Nitrüasyon, sementasyon, karbonitrüasyon gibi diğer yüzey difüzyonu işlemlerinde olduğu gibi borlamada da plazma destekli uygulamalar son yıllarda yaygınlık kazanmaktadır. Genellikle, herhangi bir kutu, pasta ya da gaz borlama işleminin ardından uygulanan lazer modifikasyonu, yalnızca Fe_2B fazının oluşması ve/veya fazlar arasında ve difüzyon tabakası ile matriks arasında meydana gelen ve kırılganlığı arttıran sertlik gradyanının azalması amacıyla yapılır. Ne var ki, pahalı lazer donanımı gerektirdiğinden dolayı işlemin maliyeti yüksektir [33-35].

2.5 Borür Tabakasının Morfolojisi

Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucunda difüzyon tabakasında dış kesitte ortorombik FeB fazı, iç kesitte hacim merkezli tetragonal Fe_2B fazı oluşur. Termodinamik olarak FeB kadar kararlı olmamasına karşın en önce oluşan demir borür fazı Fe_2B fazıdır.

Oluşan borür difüzyon tabakasında en dış yüzeyde FeB fazı, içe doğru Fe_2B fazı ve Fe_2B fazının iç kısmında da, $Fe_3(C, B)$ olarak tanımlanabilecek, geçiş bölgesi yer almaktadır [14]. Difüzyon tabakasının en dış yüzeyinde FeB_{1+x} fazı oluşabilir. Ancak, bor difüzyonu Fe_2B fazı ile matriks arasında ve FeB fazı ile Fe_2B fazı arasında tepkime arayüzeyinin ötelenmesiye gerçekleşmektedir. Bir borlama işleminden sonra difüzyon tabakasında yüzeyden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe_2B fazı ağırlık kazanır. Homojenlik sağlanmadan işlemin soğumayla sonlandırılması durumunda borun daha iç bölgeye nüfuz etmesinin zorlaşması nedeniyle Fe_2B fazının iç tarafında Fe_3B fazının yer aldığı da gözlenmiştir. Yüzeyden belli kalınlıklarda tabakalar kaldırılarak yapılan x ışınları kırınımı analizinde bu durum kanıtlanmaktadır. Ne var ki, Fe_3B fazı kararsızdır [1,2].

Difüzyon sonucu demir kafesinin içerisine giren bor atomları hem arayer, hem de yeralan konumunda bulunur. Bazı çalışmalarda atom çapının demirinkinden küçük olmasına karşın daha çok yeralan konumunda olduğu öne sürülmüş olsa da bu durum henüz kanıtlanmamıştır ve bu konuda araştırmalar sürmektedir [36, 37]. Çözünen atomun çapı ile çözen atomun çapı arasında % 15’ ten fazla fark olmasına karşın çözünen atomun yeralan konumunda olduğu sistemlerin varlığı bilinmektedir [38].

2.6 Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Özellikleri

Alaşımlı çelik malzemelerde alaşım elementleri borür oluşumunu engeller ve alaşım miktarı arttıkça toplam demir borür tabakasında oluşan FeB’ ün oranı artar. Paslanmaz çelikler borlama işlemlerine görece az elverişlidir.

Borlama işleminin ostenit fazında gerçekleşmesi sebebiyle havada soğuma ile sertleşen çelikler borlama sonrasında anında sertlik kazanırlar. Suda soğuma ile sertleşen parçalar borür tabakasının ısıl şoka maruz kalması sebebiyle su verilmesinin gerekli olduğu durumlarda borlanmazlar. Kurşunlu ve kükürtlü otomat çelikleri yüzeyde çatlak oluşturma olasılığına karşı, nitrürlenmiş çelikler ise çatlak hassasiyetleri sebebiyle borlama işlemine tabi tutulmamalıdır [19].

Demirdışı malzemeler arasında sinterlemiş karbürler, nikel, kobalt gibi refrakter metaller ve bunların alaşımları borlanabilir. Özellikle nikel alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları borlama işlemine elverişlidir [39-41].

Bakır, bor atomlarının difüzyonuna engel olması sebebiyle borlanamaz. Bor, bakırla ve bakır tabakasıyla herhangi bir tepkimeye giremez. Eğer herhangi bir metal bakırla kaplanmış ve kaplama yoğun çatlak ve gözenek içermiyorsa, bor atomları bakır tabakasını aşıp ana metale ulaşamaz [13].

Titanyum, niyobyum, tantalyum, molibden ve tungsten, amorf bor - %3 NH_4Cl karışımı ile borlandığı zaman, tek bir faz yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Bunlar sırasıyla TiB_2, NbB_2, TaB_2, Mo_2B ve W_2B şeklindedir.

Borürlerin manyetik özellikleri incelendiğinde, diamanyetik özellikten kuvvetli paramanyetik özelliğe doğru değiştiği, fakat bir çok borürün oda sıcaklığında zayıf paramanyetik özellik gösterdiği görülür.

Borürlerin kimyasal kararlılıkları bir çok seramiğe göre oldukça yüksektir. Bağlardaki kovalentlik derecesi arttığı zaman borürlerin ergime sıcaklığı, elastiklik modülü ve sertliği artmaktadır. Monoborür ve diborürlerde stokiyometrik olmama durumu, bor zincirleriyle veya kafes boşluklarıyla artmakta, ancak metal boşluklarından yani malzemenin kendi iç boşluklarından etkilenmemektedir. Benzer kristal yapıları ve kafes parametrelerinde olan borürler karışık kristal oluşturmaktadır.

Düşük bor derişimine sahip borürlerin kristal yapıları kafes parametreleriyle belirlenirken, yüksek bor derişimine sahip borürlerin kristal yapıları içerdikleri B-B bağ yapısındaki bor elementlerine bağlıdır.

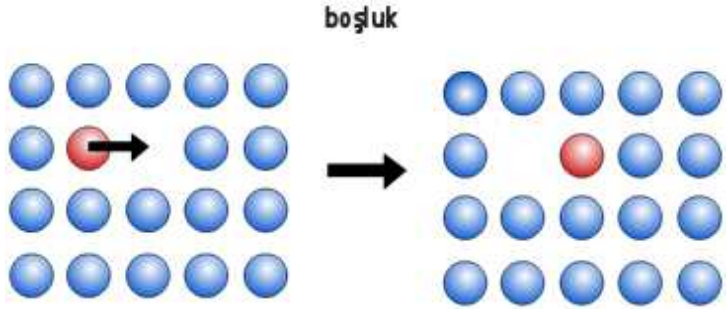
Borür tabakasının oluşumu konusunda genel olarak, işlemin difüzyon kontrollü olduğu savunulur. İşlem sıcaklığının yükselmesi ile difüzyon hızı kontrollü olarak artmaktadır (termodifüzyon).

Borlama sonucu çeliğin aşınma hızının yaklaşık onda biri oranına dek düşürülebileceği öne sürülmüştür [42].

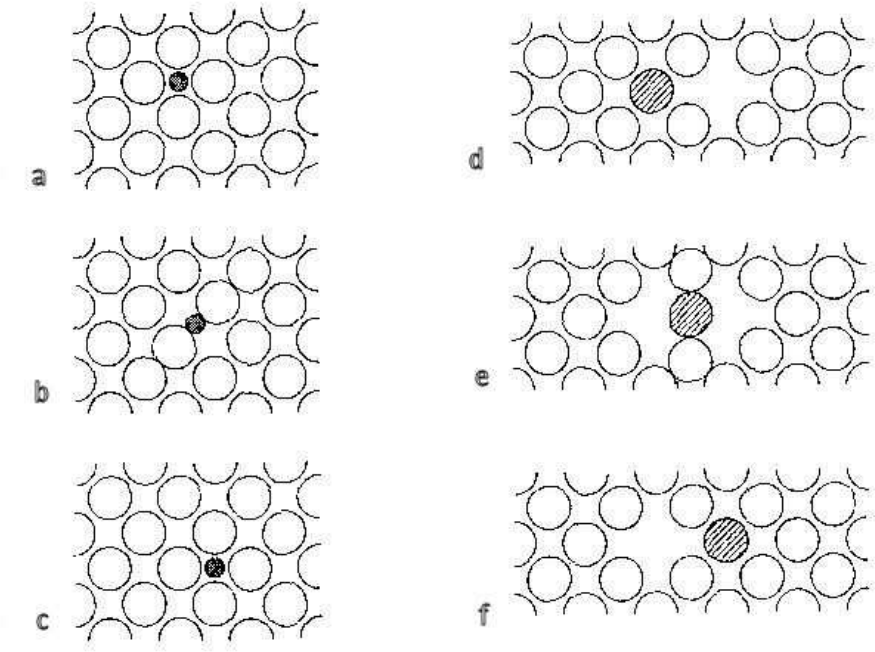
2.7 Difüzyon

Bir metal kristalinin atomları, paketlenme durumunun kararlılığına karşın, kafes içerisindeki konumlarına sıkı sıkıya bağlı değildir. Kafes içerisinde, konumlarının çevresinde titreşim hareketi yaparlar, hatta zaman zaman Şekil 2.1’ de şematik olarak gösterildiği gibi, komşu bir atomun konumuna atlarlar. Bu olay çoğunlukla bir yönde

sürüyor ve süreklilik gösteriyorsa, “Difüzyon” olarak adlandırılan makroskobik bir atom yer değiştirmesi meydana gelir. Bir atom, komşu bir konum işgal edilmemiş, yani bir boşluk olduğu sürece kendi konumunu kolayca terk edebilir. Atom yer değiştirmesi; tane sınırı, arayüzey ve dislokasyon gibi kafes hatalarının yoğun olduğu yerlerde daha kolay gerçekleşir. Tane sınırları ve dislokasyonlar, genellikle daha az düzenli ve daha az sıkı atom paketlenmelerinde görülen kafes hatalarıdır. Tane sınırı ve dislokasyonun yoğun olduğu durumlarda boşluk derişimi daha fazla ve eşik enerjisi daha düşüktür. Tane sınırları ve dislokasyonlar atomların yer değiştirmesini, difüzyonun kolaylaşmasıyla sonuçlanacak şekilde, hızlandırır [43].



Şekil 2.1 : Bir atomun kendi konumunu bırakarak komşu bir boş konuma taşınmasının şematik olarak gösterimi [44].



Şekil 2.2 : Bir arayer atomunun (a) kendi arayer konumundan (b) kararsız bir geçiş bölgesine ve (c) komşu bir arayer konumuna taşınması; bir yeralan atomunun (d) kendi kafes konumundan (e) kararsız bir geçiş bölgesine ve (f) komşu bir boş kafes konumuna taşınması [43].

En basit tanımıyla difüzyon, aynı ya da farklı elementlerin atomlarının sistem içerisindeki derişim farkı sonucu hareket etmesiyle malzeme içinde kütle taşınması, olarak açıklanabilir [45]. “Geçişme” ya da “yayınma” olarak da adlandırılabilir.

Difüzyon moleküllerin ısıl hareketleri ve bundan dolayı birbirleriyle çarpışmaları sonucu meydana gelir [46]. Difüze olan yani taşınan madde, katı, sıvı ya da gaz durumunda olabilir. Taşınan atomlar nüfuz ettikleri malzemenin kafes boşluklarına, Şekil 2.2’ de şematik olarak gösterildiği gibi, arayer ya da yeralan atomu olacak şekilde, yerleşir. Areyer konumundaki bir atom kendi arayer konumundan önce kararsız bir geçiş bölgesine ve ardından komşu bir arayer konumuna taşınabilir (Şekil 2.2.a, 2.2.b ve 2.2.c). Yeralan konumundaki bir atom da aynı şekilde kendi kafes konumundan önce kararsız bir geçiş bölgesine ve ardından komşu bir boş kafes konumuna taşınabilir (Şekil 2.2.d, 2.2.e ve 2.2.f).

Difüzyon iki ana türde gözlemlenir: (1) derişim gradyantından kaynaklanan “Taşınım difüzyonu” ve (2) dengedeki bir sistemde meydana gelen “Kendi dendine difüzyon” [46]. Bir fazda mevcut olan derişim farkı, atomların sözkonusu gradyantı bertaraf etmek üzere hareket etmesi için, ısının sıcaklık gradyantını bertaraf edecek şekilde akışına benzer bir eğilime sebep olur. Bu eğilim Fick’ in birinci yasası ile açıklanabilir:

$$J = -D\left(\frac{dc}{dx}\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Burada J çözücünün flaksı, D difüzyon katsayısı (difüze edilebilirlik), c çözücünün derişimi, x ise uzaklık olarak tanımlanır.

Flaks, J, hayali bir düzlemden birim süre boyunca birim alanda geçen çözücü miktarıdır. Flaksın birimi $\frac{atom}{m^2 s}$ iken derişimin birimi de $\frac{atom}{m^3}$, tür. Alternatif olarak, flaksın birimi $\frac{kg\ \text{çözücü}}{m^2 s}$ olarak alınabilir. Bu durumda çözücünün derişimi de $\frac{kg\ \text{çözücü}}{m^3}$ olarak alınacaktır. Difüzyon katsayısının birimi $\frac{m^2}{s}$, dir ve çözeltinin özellikleri, çözücünün özellikleri, derişim ve sıcaklığa bağlıdır.

Difüzyon katsayısının sıcaklıktan etkilenme derecesi atom hareketliliğinin sıcaklıktan etkilenme derecesine bağlıdır. Atom hareketliliğinin sıcaklıktan etkilenme derecesi de eşik enerjisinin (G_m) yüksekliği ile orantılıdır [43].

Sonuç olarak difüzyon katsayısı aşağıda verilen denklem kullanılarak ifade edilebilir:

$$D = D_0 exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \textbf{(2.2)}$$

Burada D difüzyon katsayısı, D_0 frekans faktörü veya doğal difüzyon katsayısı, Q difüzyon aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T de Kelvin biriminden sıcaklıktır.

Fick' in difüzyon yoluyla kütle iletimine ilişkin birinci yasası termodinamik ve elektrik iletimine ilişkin yasalarla bağlantılıdır.

Fick' in birinci yasasının doğrudan doğruya kullanılması "kararlı difüzyon hali" veya "yarı-kararlı difüzyon hali"nin sözkonusu olmasıyla sınırlıdır. Kararlı difüzyon halinde derişimin uzaklığa bağlı olan değişimi sabit alınır, yani $\frac{dc}{dx}$ değeri konsantrasyon açısından ihmal edilebilecek boyuttadır [47].

Kendi kendine difüzyonun derecesi genellikle bir tür sabit (D_s) kullanılarak belirlenir ve ifade edilir. Radyoaktif izotop gibi belirlenmiş bazı moleküllerin aynı kimyasal özelliklere sahip ama belirlenmemiş moleküllere üniform bir sistemde karıştığı "Tracer difüzyonu" spesifik örneğinde taşınım difüzyonu ile kendi kendine difüzyon aynıdır. Bu durumda belirgin bir derişim gradyantı yoktur. Her ne kadar taşınım difüzyonu ile kendi kendine difüzyon çoğunlukla aynı mikroskobik prensip yoluyla meydana gelir ise de taşınım difüzyonu katsayısı ile kendi kendine difüzyonun katsayısı eşit olmaz [46].

Difüzyon tabakasının birikmesi iki ayrı prosesin bir araya gelmesi sonucu gerçekleşir. Çözünen metal (ya da yarımetal) çözücü metalin yüzeyine temas ettirilir ve ardından çözünenin çözücünün kafesi içerisine absorbe olmasına sebep olan bir yayınma olayı gerçekleşir [24].

Katı fazlardaki yayınma olayı atomik veya iyonik düzeyde gerçekleşir ve gözenekli katıdakinden, sıvıdakinden ve gazdakinden çok daha yavaştır. Katı içindeki atom hareketlerinin çoğu kristal hataları aracılığıyla olur. Bir atomun komşu bir boş konuma geçmesi az miktarda enerji gerektirir. Arayer mekanizması atomları kristal yapısı içindeki komşu atomlar arasına kaydırır. Kristal hataları olmadan da atomlar halka hareketleri ile kristal içinde hareket edebilir [48]. Bu açıklamalara göre çeliklerdeki difüzyon, çeliklerin içeriğindeki alaşım elementlerinin cins ve miktarlarından etkilenir.

Fick' in birinci yasası, yukarıda sözedildiği gibi, derişim eğiminin kararlı olduğu durumlarda geçerlidir. Derişimin artış hızının süre ile değiştiği yani belirli bir

noktadaki derişimin süre ile değiştiği kararsız durumlarda ise $\frac{dc}{dt} = \frac{Dd^2c}{dx^2}$ şeklinde ifade edilen İkinci Difüzyon Yasası kullanılır. İfadenin fiziksel anlamına göre yayınma başlangıçta çok hızlıdır, zamanla derişim eğimi azaldığından hız düşer. Tam homojen yapının elde edilebilmesi için sonsuz süreye gereksinim vardır. Fick' in İkinci Difüzyon Yasasının çözümü maddenin yayındığı ortamın sınır koşullarına bağlıdır. Farklı sınır koşullarına göre ifadenin çözümü de farklı olacaktır [48].

Mühendislik malzemeleri, ne var ki, çok sayıda kristalin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır ve yapıca homojen değildir. Noktasal kusurlar, dislokasyonlar, istiflenme hataları, en önemlisi tane sınırları içerir. Atomların bu kusurların içerisinden geçmesiyle gerçekleşen difüzyon, kusursuz yapıda kabul edilen tek kristalli malzemelerdekinden milyonlarca kat hızlıdır. Çok kristalli malzemelerde tane içerisindeki difüzyon ve tane sınırlarındaki difüzyon genellikle birbiri ardından hiç durmadan gerçekleşir. Difüzyon prosesinin gerçekleşmesi için bu olayın gerçekleştiği tane sınırının, söz konusu malzemenin atom boyutu ile belirlenen bir "efektif kalınlığa" sahip olması gerekir. Kafes atomlarının tane sınırlarının içerisine "ziyaretinin" sıklığı, malzemenin toplam kinetik rejimini belirler [49].

Süreçlerin kinetik rejiminde difüzyon en önemli adımdır. Harrison, kinetik rejimleri difüzyonun mekanizmasına göre üçe ayırmıştır:

Hemen hemen tamamıyla kafes difüzyonunun egemen olduğu A tipi kinetik rejimde atomlar tane içerisinden ilerledikleri hıza yakın hızlarla tane sınırlarından ilerler. A tipi kinetik rejimde difüzyon katsayılarının temsil ettiği difüzyon tepkimeleri düşük aktivasyon enerjisi değerleri sergiler.

B tipi kinetik rejimde tane sınırlarının tanelerden yalıtılmış olduğu varsayılır ve x eksenindeki büyük uzaklıklarda flaks sıfıra yaklaşır. Kafes ve tane sınırları birbirinden bağımsız davranış sergiler. Tane sınırlarından kütle aktarımı yalnızca x ekseninde gerçekleşir ve taneiçi difüzyona tane sınırlarının katkısı ihmal edilebilir düzeydedir.

C tipi kinetik rejimde kafes difüzyonu ihmal edilebilir düzeyde azdır ve atom transferi neredeyse yalnızca tane sınırlarında gerçekleşir.

Tane sınırlarından difüzyonun matematik modeli, malzemenin kalınlığı, tane boyutu ve kafes difüzyonunun sıcaklığa bağlı olan katkısının etkisiyle değişmektedir [49].

Gözenekli malzemelerde difüzyon hızının doğru tahmin edilmesi, katı fazdaki kesit alanının azalması ve bu farkın yığın-durumu difüzyon katsayısıyla dengelenmesinin zorluğu sebebiyle, zordur. Bu durumun temel sebepleri şunlardır:

1-Gözenekli bölgelerin kaba, düzensiz ve devamsız şekli difüzyon yolunun uzunluğunu bilmeyi olanaksız kılar.

2-Bir katalizörün karakteristik özelliği, katıldığında tepkimeye giren maddeye yapışmasıdır (adsorbe olmak). Katalizörün adsorbe olması ya bir gözeneğe yerleşmesiyle ya da bu gözeneğin bu yüzey üzerinde bitişik bir alana yerleşmesiyle sağlanır. Bu yüzden toplam kütle aktarımını hesaplamak için gözeneklerin hacmi içindeki difüzyon yüzey difüzyonuna eklenmelidir.

3-Difüze olan molekül başka bir molekül yerine arayüzeye temas ettiği sürece gözeneklerin hacmi gözenek duvarlarından etkilenir. Ne var ki, bu durum daha çok gaz sistemlerinde geçerlidir [50].

Bir metalin yüzeyinin kimyasal bileşiminin difüzyon yoluyla değiştirilmesi mümkündür. Burada, uygun bir metalik, yarı metalik ya da ametalik element, korunması istenen söz konusu metale, bu metalle bir araya gelecek şekilde difüze ettirilir. Sonuçta oluşan tabakaya “Difüzyon tabakası” adı verilir. Ne var ki, değiştirilmiş yüzey tabakalarının ana metalin bir parçası olması ve bir boya tabakası veya elektrik akımıyla kaplanmış bir yüzey parçası gibi ana metalin yüzeyinden sökülüp atılamaması sebebiyle, oluşan tabakalara “Yüzey alaşımı”, söz konusu işleme de “Yüzey alaşımlama” adı da verilebilir. Difüzyon yoluyla biriktirmeyi diğerlerinden ayıran bir başka özellik de, işlem sonucunda meydana gelen boyut değişiminin yüzey alaşımının kalınlığından daha küçük, hatta ihmal edilebilir düzeyde olmasıdır. Difüzyon, tek bir faz tabakası içerisindeki atom derişiminin üniform kalma, yani konuma göre değişmeme eğiliminde olduğu bir süreçtir [15].

Difüzyon tabakaları; numunenin, toz durumundaki kaplayıcı malzeme ile temas ederek inert atmosferde ısıtılmasıyla (katı hal difüzyonu), kaplayıcı malzemenin uçucu bir bileşiğinin oluşturduğu bir atmosferik koşulda ısıtılmasıyla (temassız gaz fazı ile biriktirme ya da kimyasal buhar biriktirme) ya da ısıtılarak sıvı duruma getirilmiş olan kaplayıcı malzemenin içerisine daldırılmasıyla (ergimiş tuz elektrolizi) oluşturulur. Katı hal difüzyonu yöntemleri, uygulamada çok kullanılan

kapalı-kutu difüzyonu ve kaplayıcı malzemenin pudra-boya şeklinde uygulandığı çeşitli biriktirme yöntemlerini içerir [15].

2.8 Difüzyon Tabakasının Oluşum Kinetiği

Bir difüzyon tabakasının oluşum mekanizmasının incelenmesinde kinetik hesaplamalar çok önemli bir yer tutmaktadır. İşlem süresinin difüzyon tabakasının oluşumuna etkisi matematik olarak irdelenmelidir. Maliyet hesaplamalarında, böylelikle, en uygun işlem süresi/difüzyon tabakası kalınlığı değeri belirlenebilir.

Belirli bir difüzyon tabakası biriktirme işleminde difüzyon katsayısının bilinmemesi durumunda kinetik hesaplamanın yapılması için tabaka kalınlığının süreye göre değişiminden yola çıkılır. Bu bağlamda aşağıda verilen basit denklemden yararlanılır:

$$d^2 = Kt \qquad \textbf{(2.3)}$$

Burada K difüzyon katsayısı, d uzaklık (tabaka kalınlığı) ve t de süreyi ifade eder. Bu denklem difüzyon olayının gerçekleştiği her sıcaklık için ayrı ayrı uygulanarak sıcaklığın difüzyon hızına etkisi hesaplanır.

Eğer difüzyon katsayısı en az iki sıcaklık için biliniyorsa aşağıda verilen denklem kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

$$log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right) \qquad \textbf{(2.4)}$$

Aktivasyon enerjisine, dolayısıyla da difüzyon katsayısı ve difüzyon hızına etki eden etmenler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1-Difüzyona maruz bırakılan elementin kristal yapısı, özellikle Yüzey Merkezli Kübik ve Sıkı Paket Hekzagonal gibi sıkı paket yapılara sahip olup olmadığı.

2-Difüzyona maruz bırakılan elementin atom çapı ile difüzyon ettirilen elementin atom çapı arasındaki fark.

3-Difüzyona maruz bırakılan element ile difüzyon ettirilen element arasındaki elektronegativite farkı ve dolayısıyla iki elementin birbiriyle oluşturduğu/oluşturması düşünülen bileşiğin ya da bileşiklerin atomlararası bağ kuvveti.

4-Difüzyona maruz bırakılan element ile difüzyon ettirilen elementin birbiriyle çözünürlük oranları.

5-Difüzyona maruz bırakılan elementin saflık derecesi.

Bazı alaşım elementlerinin atom çapları ve çelik içerisindeki konumları Çizelge 2.1' de verilmiştir. Demirin atom çapı 0.248 nm' dir.

Çizelge 2.1 : Bazı alaşım elementlerinin atom çapları ve demir alaşımı (çelik) içerisindeki konumları [51].

Element	Atom çapı (nm)	Konumu	Element	Atom çapı (nm)	Konumu
Pb	0.350	-	Co	0.250	Yer alan
Sn	0.316	Yer alan	Ni	0.250	Yer alan
Ti	0.294	Yer alan	As	0.242	Yer alan
Nb	0.294	Yer alan	Si	0.234	Yer alan
Al	0.286	Yer alan	P	0.220	Yer alan
W	0.282	Yer alan	S	0.208	Yer alan
Mo	0.280	Yer alan	B	0.178	Ara yer/Yer alan
Mn	0.274	Yer alan	C	0.154	Ara yer
V	0.270	Yer alan	N	0.148	Ara yer
Cr	0.258	Yer alan	O	0.148	-
Cu	0.256	Yer alan	H	0.074	Ara yer

2.9 Titanyum ve Titanyum Difüzyonu

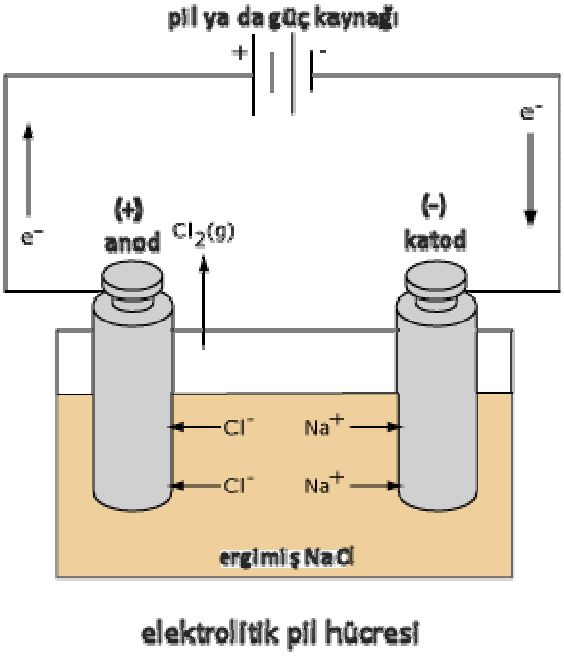
Titanyum, bir geçiş elementidir ve periyodik tabloda 4. grupta yer alır. Elektron konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^2\ 4s^2$ şeklinde olup iki 3d ve iki 4s valans elektronu vardır. Atom yarıçapı 0.145 nm' dir. Saf titanyum gümüş beyazı, yumuşak ve sünek bir metaldir. Oda sıcaklığında hekzagonal kristal yapısındadır. 882.5 °C sıcaklıkta hacim merkezli kübik yapıya geçiş yapar. Oda sıcaklığında özgül ağırlığı 4.5 g/cm^3' tür. Titanyum doğada bol miktarda ve yaygın olarak bulunur. Yer kabuğunun %0.6' sı titanyumdan oluşur. Miktar olarak oksijen, silisyum, alüminyum, demir, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve potasyumdan sonra dokuzuncu sıradadır. Miktarı bakırdan 60 kat, molibdenden 300 kat fazladır. İyon yarıçapı çoğu elementten küçük olduğu için pek çok mineral, kayaç ve toprakta küçük miktarlarda bulunur. Ne var ki, bilinen 87 titanyum minerali dünyada birkaç noktada bulunur. En önemli titanyum mineralleri ilmenit ($FeTiO_3$), perovskit ($CaTiO_3$), anataz (TiO_2), rutil (TiO_2) ve sfendir [$CaTi(SiO_4)O$]. Titanyumun ayrıştırılması ve titanyum bileşiklerinin üretimi açısından en önemli mineral rutildir. Titanyumun fiziksel ve mekanik özellikleri alaşım elementlerinin varlığından ciddi derecede etkilenir. Saflığı azaldıkça, genellikle, elektrik direnci, sertliği ve dayanımı artar. Bünyesindeki oksijen, azot ve hidrojen miktarı arttıkça dayanımı artar, ancak tokluğu azalır. Azot atmosferinde

metalik karakterli bir titanyum nitrür tabakası oluşur. Titanyum nitrür 700 °C ‘nin üzerinde oksijen ile tepkimeye girerek titanyum oksiti oluşturur [52].

Titanyum elementi çelik yüzeyine geleneksel kaplama ya da difüzyon yoluyla uygulanabilir [53-58]. Bir difüzyon tabakası biriktirme yöntemi olan titanyum difüzyonu, niyobyum difüzyonu ve vanadyum difüzyonuna benzer şekilde [59], genellikle diğer yüzey işlemlerinden önce ya da sonra uygulanır. Söz konusu diğer yüzey işlemi sonucu oluşmuş tabakanın altında, üzerinde ya da iki tabaka arasında titanyum esaslı bir tabaka oluşturulur. Titanyum difüzyonunun, özellikle termodinamik ve kinetik çalışmaları arasında, başka bir yüzey işlemi uygulanmaksızın tek başına uygulandığı çalışmalar da vardır [60].

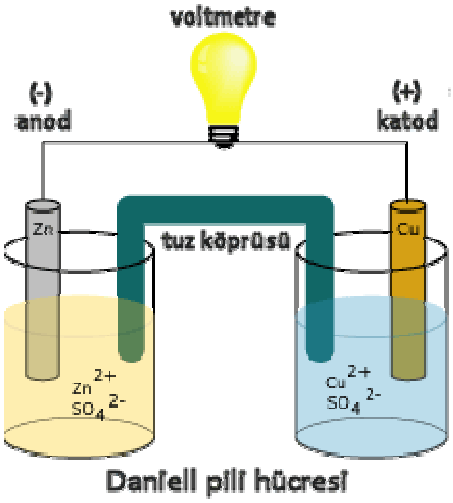
2.10. Elektrokimyasal Pil

Bir elektrik alanının etkisi altındaki bir sistemde elektrik yüklerinin hareket edebilme özelliğine “Elektrik iletkenlik”, bu özelliğe sahip olan her faza da “İletken” adı verilir. İletkenlerde harekette bulunanlar yani akım taşıyıcıları elektronlar ya da iyonlardır. Bir elektrik yüke sahip olan atom ya da atom gruplarına “İyon” adı verilir. Metaller, grafit, bazı oksitler ve sülfürler “Elektronik (metalik) iletken”dir. Bunlarda akım taşıyıcıları elektronlardır ve “Birinci sınıftan iletken” olarak nitelenirler. Birinci sınıftan iletkenlerde elektrik akımı sırasında kimyasal değişiklik meydana gelmez. “Elektrolitik (iyonik) iletken”lerde ise akım iyonlar tarafından taşınır. Bunlara “Elektrolit” adı verilir ve “İkinci sınıftan iletken” olarak nitelenirler. Bir elektrolit katı, sıvı ya da çözelti durumundaki, bünyesindeki akım iyonlar tarafından taşınan saf cisimlerdir. Elektrolitlerin elektriği iletmesi madde değişimi eşliğinde olur [61, 62].



Şekil 2.3 : Bir elektrolitik pil örneği [63].

Kimyasal tepkimeler bir düzenek içerisinde tersinir olarak yürütüldüğünde tepkimenin serbest enerji azalmasına ters işaretle eşit yani $-\Delta \boldsymbol{G} = \boldsymbol{W}$ şeklinde elektriksel iş alınabilir. Birinci sınıftan iki iletken ile bunların arasına yerleştirilmiş bir ya da birkaç iletkenin oluşturduğu, kimyasal tepkimelerin tersinir olarak yürümesini sağlayan ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren bu tür düzeneklere "Elektrokimyasal pil" adı verilir. Eğer, Şekil 2.3' te şematik olarak görüldüğü gibi, dıştan akım gönderilmesiyle pilde bir kimyasal tepkime meydana geliyorsa bu tür pillere "Elektrolitik pil" adı verilir. Eğer pilin iki kutbu birleştirildiği zaman kendiliğinden bir kimyasal tepkime olur ve bunun sonucunda bir elektrik akımı meydana gelirse bu tür pillere de "Galvanik pil" adı verilir. Şekil 2.4' te yaygın bir galvanik pil olan "Daniell pili" şematik olarak görülmektedir. Elektrolit içerisine batırılan birinci sınıf iletkenlere "Elektrot" adı verilir. Pilde akımın yönü pil içerisinde pozitif akımın yönü olup dış devrede elektron hareketinin ters yönüdür. Bir elektrodun bir çözelti ile temasta bulunan yüzü karşıt akımın giriş yüzü ise bu elektrot çözeltiye göre "Katod", çıkış yüzü ise "Anod"dur. Katodda her zaman bir indirgenme (elektron alma), anodda ise her zaman bir yükseltgenme (elektron verme) olur. Elektrolitik pillerde anod pozitif kutup, katod negatif kutup, galvanik pillerde ise anod negatif kutup, katod pozitif kutuptur [61, 62].



Şekil 2.4 : Bir tür galvanik pil olan Daniell pili [63].

Bu çalışmada kullanılan elektrolitik pil hücresinde elektrot çözeltiye güç kaynağından elektrotlar yardımıyla akım verildiğinde iki elektrot arasında bir elektrik alanı oluşur. Elektrik alanı etkisiyle katyonlar katoda, anyonlar ise anoda hareket eder. Katoda gelen pozitif yüklü katyonlar oradan elektron alarak indirgenir. Anoda gelen negatif yüklü anyonlar oraya elektron vererek yükseltgenir. Buna göre indirgenmenin olduğu elektrot katod, yükseltgenmenin olduğu elektrot da anod olarak tanımlanır. Elektrolit içerisinde kimyasal değişme olmaz, yalnızca iyonlar ters yönlerde göç ederler. Kimyasal değişmeler elektrolit çözelti ile elektrot arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Yükseltgenme sırasında anoda bırakılan elektronlar birinci sınıf iletkenler yardımıyla katoda iletilir. Bu elektronlar katodda olan indirgenme sırasında kullanılır [62]. Anodda, yükseltgenebilme özelliğine sahip tüm iyonlar yani anyonlar elektron vererek yükseltgenebilir. Çeşitli yükseltgenme aşamalarında bulunan katyonlar da, örneğin Fe^{2+} ve Cu^{+}, elektron vererek yükseltgenebilir. Sistemde nötr molekül özellikle organik molekül varsa anodda yükseltgenebilir. Ayrıca, anod olarak kullanılan malzemenin kendisi de yükseltgenebilir [64].

Potansiyel doğuran tepkimelerin yürüdüğü elektrotların bazılarının standart elektrot potansiyellerinin 25 °C sıcaklıktaki değeri Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Çeşitli elektrotların asitli çözeltilerde oluşturduğu elektrokimyasal tepkimeler ve bu tepkimelerin 25 °C sıcaklıktaki standart elektrot potansiyelleri [62].

Elektrot	Elektrot tepkimesi	E^0(V)
Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	-3.045
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	-2.925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	-2.923
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2.906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2.866
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2.717
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.363
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.7628
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.4402
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.4029
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0.036
$D^+/D_2/Pt$	$2D^+ + 2e^- = D_2$	-0.0034
$H^+/H_2/Pt$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Sn^{4+},Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+},Cu^+/Pt$	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0.153
$S_2O_3^{2-},S_4O_6^{2-}/Pt$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0.17
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
$I^-/I_2/Pt$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0.5355
$Fe(CN)_6^{4-},Fe(CN)_6^{3-}/Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.69
$Fe^{2+},Fe^{3+}/Pt$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.7991
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0.854
$Hg_2^{2+},Hg^{2+}/Pt$	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0.92
$Br^-/Br_2/Pt$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1.0652
$Mn^{2+},H^+/MnO_2/Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+}2H_2O$	+1.23
$Cr^{3+},Cr_2O_7^{2-},H^+/Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl^-/Cl_2/Pt$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1.3595
$Ce^{3+},Ce^{4+}/Pt$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1.61
$Co^{2+},Co^{3+}/Pt$	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1.808
$SO_4^{2-},S_2O_8^{2-}/Pt$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2.01

2.11 Faz Denge Diyagramları

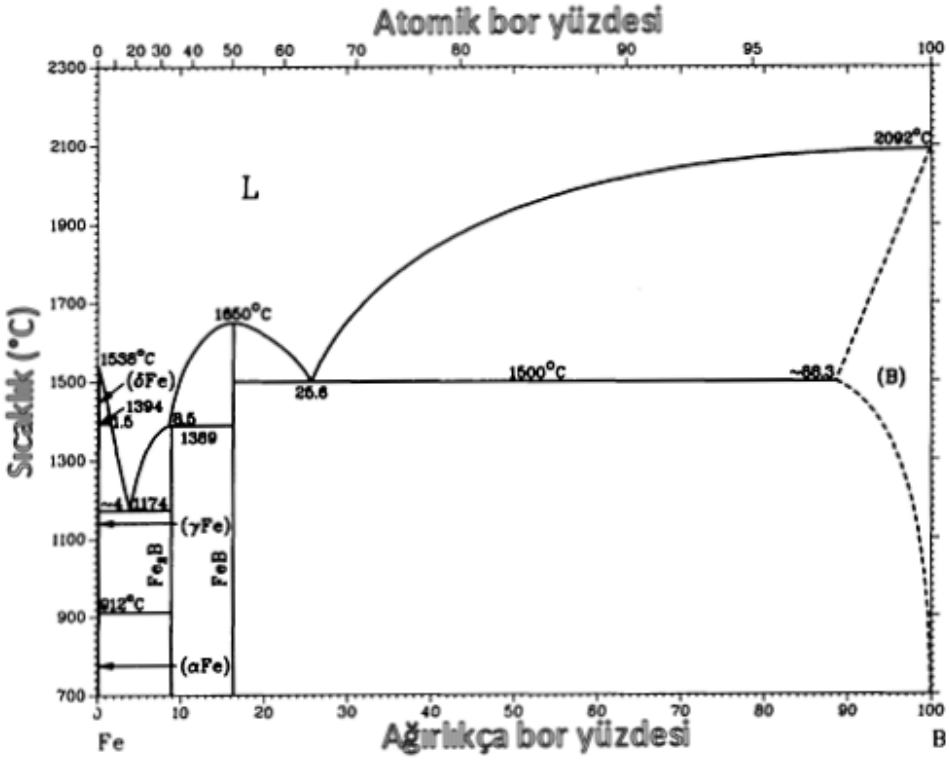
Çalışmada demir borür bileşiklerine ek olarak demirden farklı metallerin borürleri oluşturulduğu için demir, bor ve bu diğer metallerin birbiriyle oluşturdukları faz dengelerinin diyagramları bilinmeli ve ilgili bileşiklerin kararlı olduğu sıcaklık ve bileşimler göz önünde bulundurulmalıdır. Difüzyona maruz bırakılan madde ile yüzeye difüze ettirilen elementin birbiri içerisindeki çözünürlük oranları, aktivasyon

enerjisine etki ettiğinden dolayı, difüzyon katsayısını etkiler. Difüzyona maruz bırakılan maddenin ilgili sıcaklık ve bileşimde kararlı olduğu faz ve sahip olduğu kafes yapısı da difüzyon katsayısını etkiler.

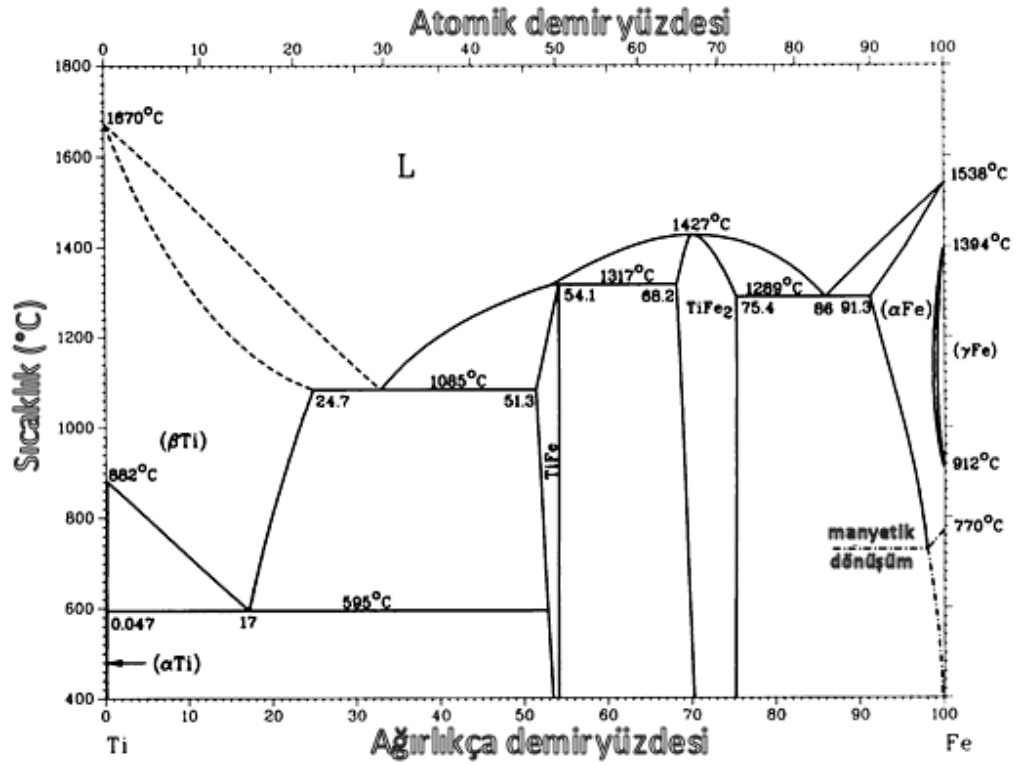
Difüzyon işleminde difüze eden elementin, ilgili faz denge diyagramlarından izlenebileceği gibi, belirli derişime ulaşması ile kararlı fazlar oluşur. Difüze eden element, çoğu sistemde, difüze olan madde (metal) içerisinde bu kararlı faz derişimine kadar çözünebilir.

Bu çalışma ile ilgili olan Fe-B, Fe-Ti, Ti-B, Fe-N, Fe-Ni ve Ti-N ikili faz denge diyagramları sırasıyla Şekil 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 ve 2.10' da verilmiştir. B-N ikili faz denge diyagramının B-BN faz denge diyagramı olarak tanımlanabilecek bir bölümü Şekil 2.11' de verilmiştir. Ayrıca çalışmada temel malzeme olarak kullanılan çelik ile ilgili faz denge diyagramı da (Fe-Fe_3C) Şekil 2.12' de verilmiştir.

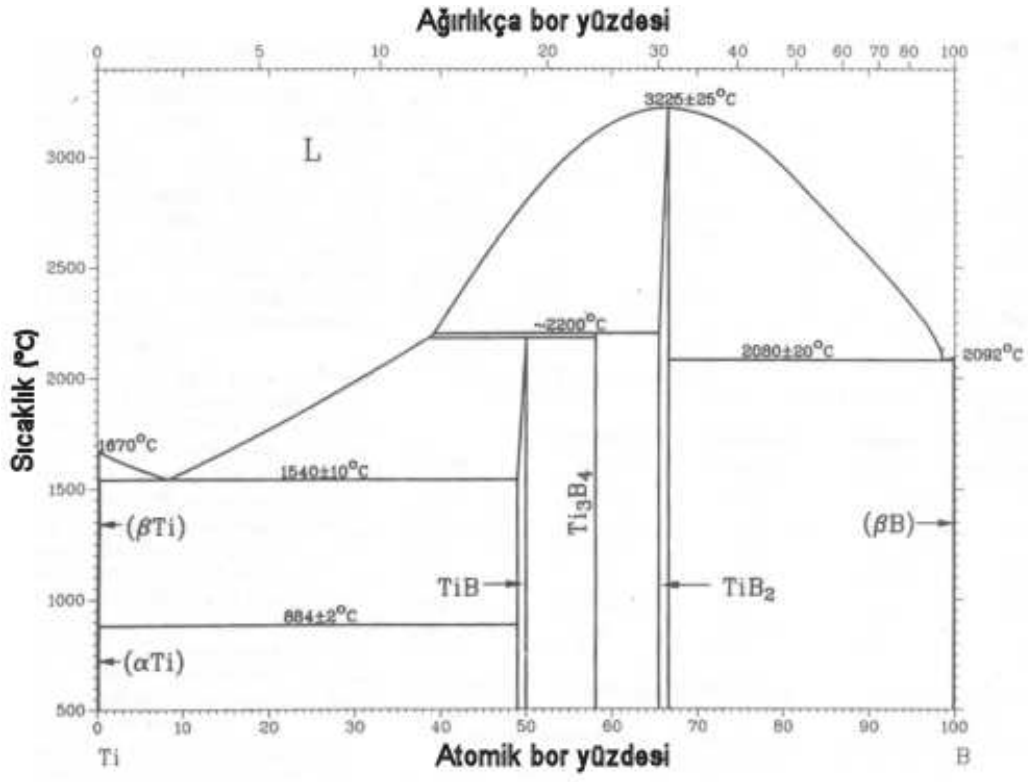
Fe-B-Ti üçlü faz dengesinin 1000 °C' deki sıcaklık kesiti Şekil 2.13' te verilmiştir.



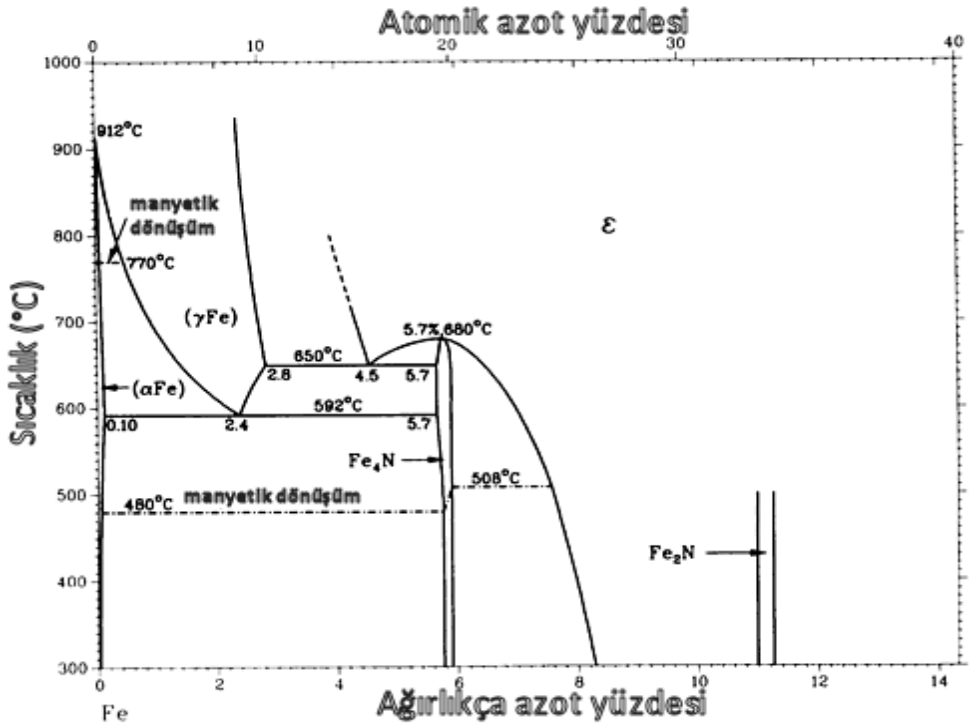
Şekil 2.5 : Fe-B ikili faz denge diyagramı [65].



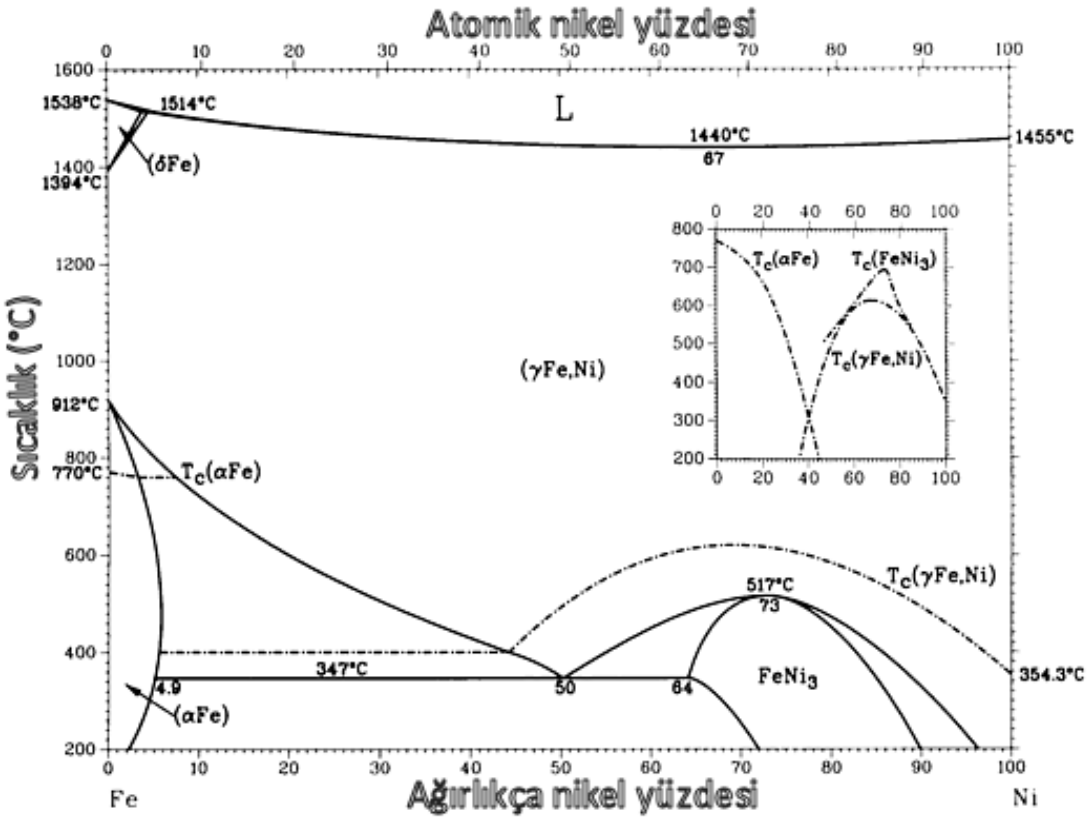
Şekil 2.6 : Fe-Ti ikili faz denge diyagramı [65].



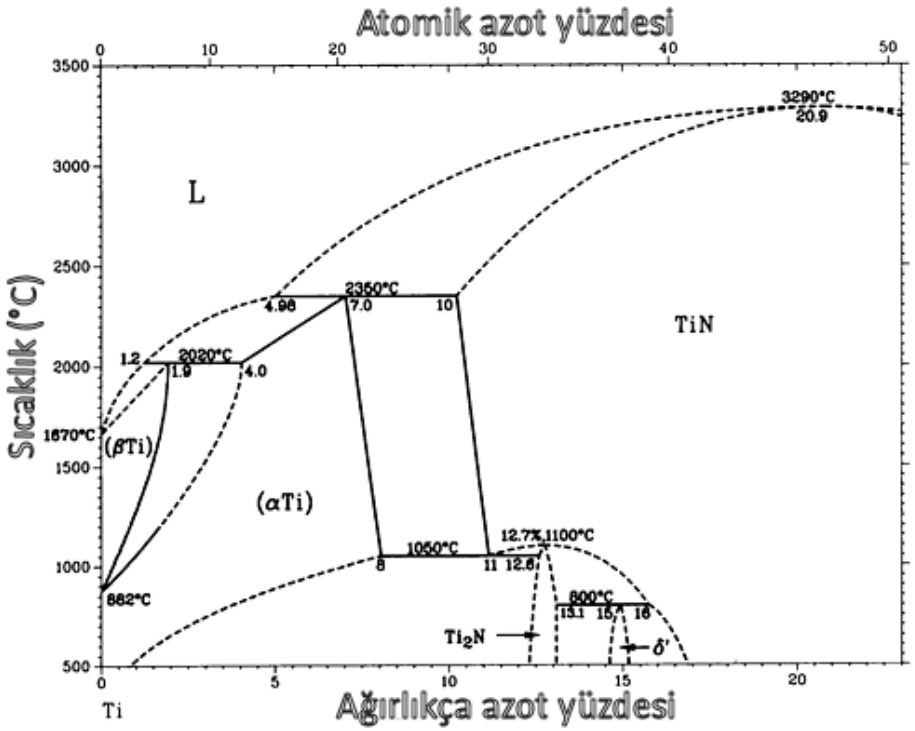
Şekil 2.7 : Ti-B ikili faz denge diyagramı [66].



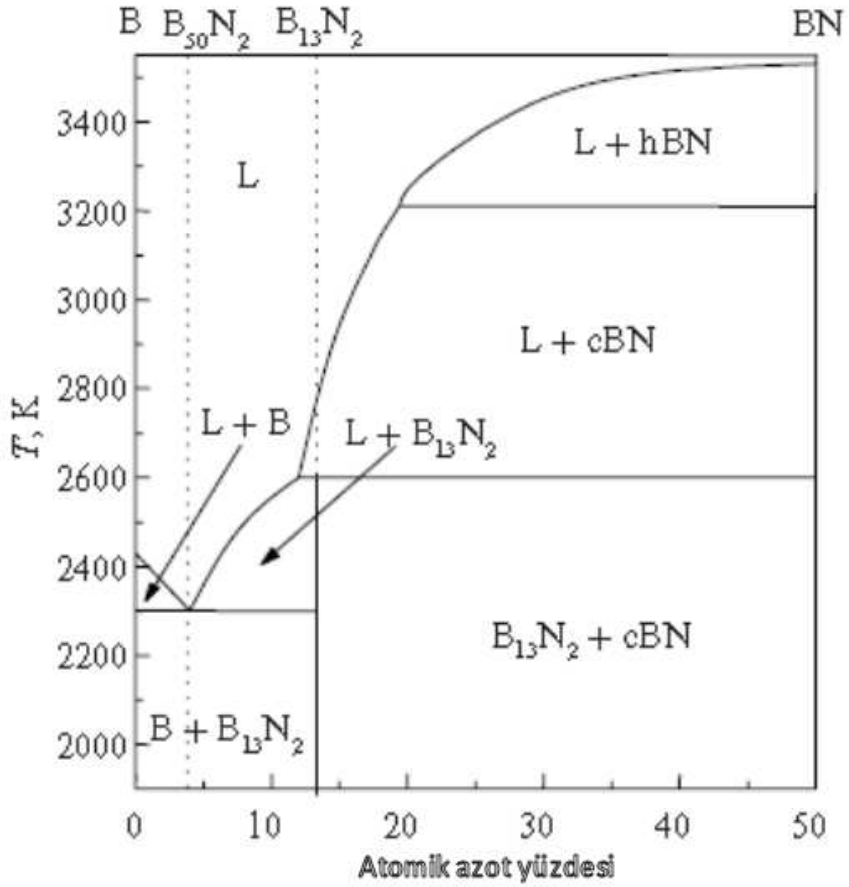
Şekil 2.8 : Fe-N ikili faz denge diyagramının demirce zengin bölgesi [65].



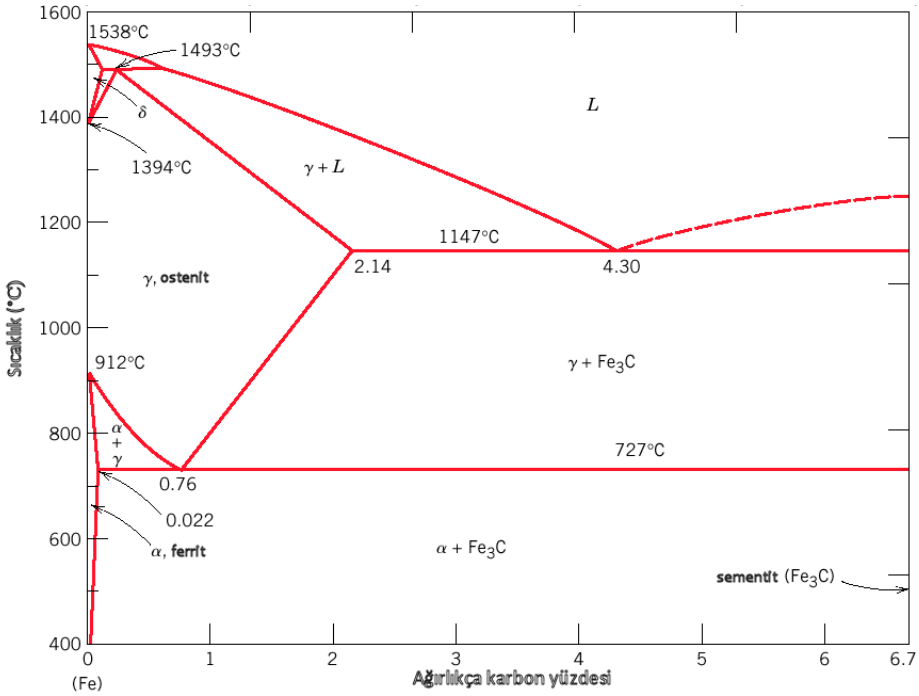
Şekil 2.9 : Fe-Ni ikili faz denge diyagramı [65].



Şekil 2.10 : Ti-N ikili faz denge diyagramının titanyumca zengin bölgesi [65].



Şekil 2.11 : B-N ikili faz denge diyagramının borca zengin ve 2000 K sıcaklığın üzerindeki bölgesi [18].



Şekil 2.12 : Fe-C ikili faz denge diyagramı [67].

IF çeliğinin karbon içeriği çok düşük olduğu için çalışma kapsamında faz dengeleri yorumlanırken IF çeliği saf demir olarak kabul edilecektir.

Demir ile bor elementlerinden oluşan kararlı fazlar, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, Fe_2B ve FeB' dür. Hızlı soğuma durumunda yarı kararlı Fe_3B fazı da bir geçiş bölgesi olarak oluşabilmektedir. Daha az rastlanmakla birlikte, $Fe_{3.5}B$, FeB_2, $Fe_{23}B_6$ vb. fazlar da görülebilmektedir.

Titanyum ile bor elementlerinden oluşan kararlı fazlar, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, TiB, Ti_3B_4 ve TiB_2' dür. Ne var ki, titanyum ve borun ilgili sistemdeki değişik stokiyometrik oranlarına bağlı olarak çokça yarı kararlı faz da vardır.

Demir ile titanyum elementlerinden oluşan kararlı fazlar, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, FeTi ve Fe_2Ti' dır.

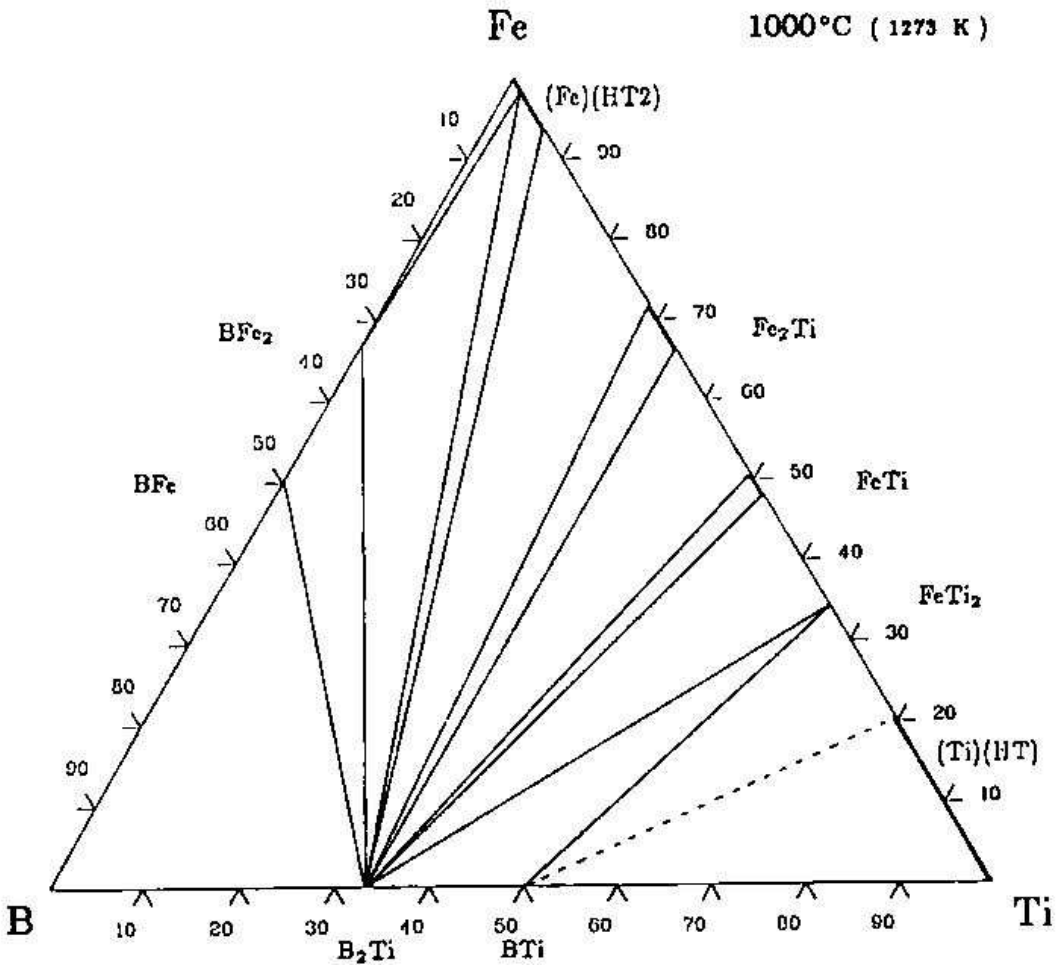
Demir ile azot elementlerinden oluşan kararlı fazlar, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, Fe_2N ve Fe_4N' dür.

Demir ile nikel elementlerinden oluşan tek kararlı faz, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, $FeNi_3$' dir.

Titanyum ile azot elementlerinden oluşan kararlı fazlar, ilgili faz denge diyagramından da görülebileceği gibi, TiN ve Ti_2N' dür. Ne var ki, titanyum ve

azotun ilgili sistemdeki değişik stokiyometrik oranlarına bağlı olarak çokça yarı kararlı faz da vardır.

Bor-azot sisteminin ikili faz dengesinin diyagramının tamamı henüz oluşturulamamıştır. Burada borca zengin bölgesinin (B ile BN arasındaki bölge) 2000 K' den yüksek sıcaklıklardaki kısmı verilmiştir. Bor-azot ikili sisteminde BN, $B_{25}N$, $B_{13}N_2$, B_3N ve BN_6 fazları kararlıdır [18].



Şekil 2.13 : Fe-B-Ti üçlü faz dengesinin 1000 °C' deki sıcaklık kesiti [68].

Şekil 2.13' te verilen diagramdan anlaşıldığı gibi, demir, bor ve titanyum herhangi bir üçlü bileşik oluşturmaz.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bir yüzey difüzyonu işlemi olan borlama, çeliklerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla onlarca yıldır uygulanan bir yüzey işlemidir. Yukarıda sözü edildiği gibi bor kaynağı katı, sıvı ya da gaz durumunda olabileceği gibi elektrik ya da plazma türü enerjilerden de yararlanılabilir. Bu yöntemlerin, süre, maliyet, donanım, vb. açısından birbirlerine göre üstün ve zayıf özellikleri vardır.

Borlanan malzeme olarak 40CrMo4' ün (AISI 4140) kullanıldığı bir çalışmada [19] elektrokimyasal borlama banyoları %100 kalsine borakstan ($Na_2B_4O_7$) ve bu miktarın %10' unun sırayla NaCl, Na_2CO_3, NaOH, KCl ve $CaCl_2$ ile değiştirilmesinden oluşturulmuştur:

Anod malzemesi olarak elektrolitik saflıkta nikel kullanılmıştır. Saf nikel plakadan 15×40×5 mm boyutunda anod parçaları hazırlanmıştır.

Bu çalışma sonucunda 4140 çelik malzeme için 900 °C sıcaklıkta geçerli yayınma katsayısı değerlerinin Fe_2B fazı için 2.69×10^{-8} cm^2/s, FeB fazı için ise 1.12×10^{-8} cm^2/s olarak bulunduğu açıklanmıştır.

Armco demiri için elementel borun Fe_2B fazında yayınma katsayısı değerlerinin [69]

950 °C sıcaklıkta 4.59×10^{-9} cm^2/s

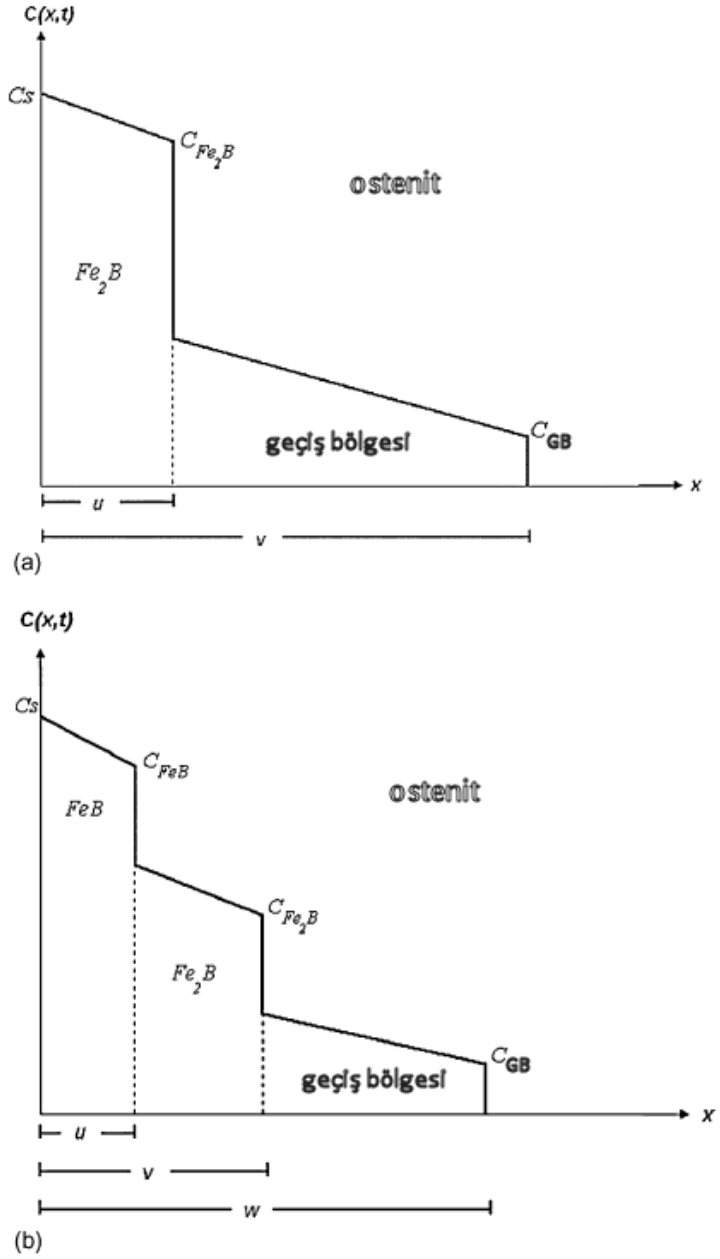
980 °C sıcaklıkta 6.60×10^{-9} cm^2/s

1000 °C sıcaklıkta $8.30\times10^{-9}cm^2/s$

1050 °C sıcaklıkta $1.428\times10^{-8}cm^2/s$

olarak bulunduğu rapor edilmiştir.

Pasta borlamanın çelik numuneye uygulandığı bir çalışmada bor içeriğinin pasta kalınlığının 3-5 mm' lik bir kesitinde kontrol edilmesi ve işlemin 1193-1273 K sıcaklığında ve 6 saati geçmeyen bir süre içerisinde tamamlanması sonucunda tek fazlı demir borür tabakasının, yalnızca Fe_2B, oluşumunun gerçekleştirildiği rapor edilmiştir [70].



Şekil 3.1 : (a) İki fazlı 1045 çeliği ve (b) üç fazlı M2 çeliğinde bor derişiminin uzaklığa bağlı değişimi [71].

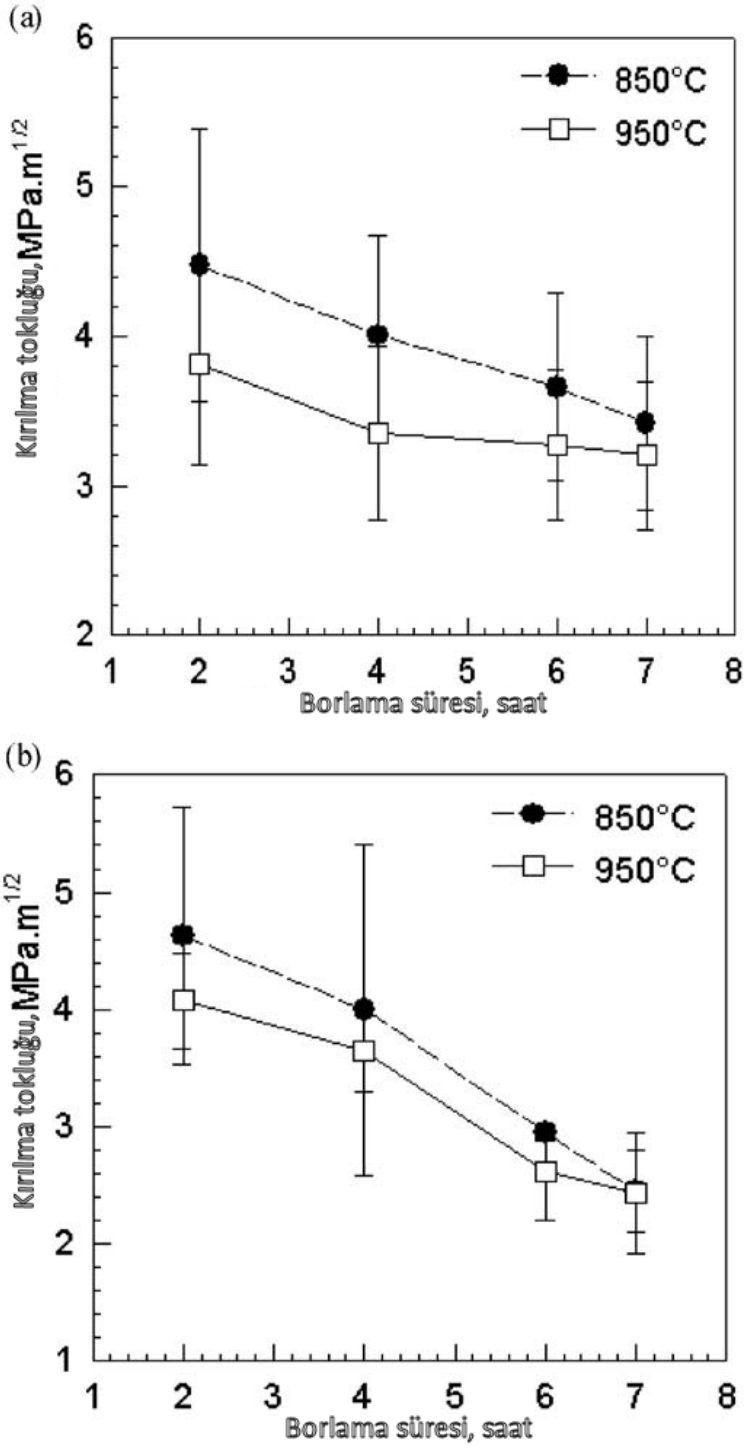
Matematiksel modelleme yöntemiyle derişimin arayüzeyden uzaklığa bağlı olarak, Şekil 3.1' de verilen grafiklerde görülen sonuçları verecek şekilde, hesaplandığı bir çalışmada da [71] AISI 1045 ve M2 çelikleri 923 K' de yeniden kristalleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra su/pasta oranının 0.2' de tutulduğu bir düzenekte 3, 4 ve 5 mm' lik kalınlıklar uygulanarak akrilik kalıplar içerisine alınmıştır. Numuneler etüvde kurutulduktan sonra 1045 çeliği 1193, 1223 ve 1273 K sıcaklıklarında, M2 çeliği ise 1223, 1253 ve 1273 K sıcaklıklarında borlama işlemine tabi tutulmuştur. 1045 çeliğinde Fe_2B' ün tek faz olarak oluşmasının sağlandığı rapor edilmiştir. M2

çeliğinde bulunan Cr, Mo, V, W alaşım elementlerinin FeB' ün oluşumunu teşvik ettiği, ancak difüzyona zamanla engel oluşturduğu için hem Fe_2B hem de FeB fazının büyümesini yavaşlattığı ortaya konmuştur. 1045 çeliği için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri M2 çeliği için geçerli olandan düşüktür. Aktivasyon enerjisinin her iki çelik türünde de geçiş bölgesine ve altlığa doğru yaklaştıkça azalmakta olduğu açıklanmıştır. Bor mobilitesinin M2 çeliğinde daha az olduğu rapor edilmiştir.

Patenti alınmış bir borlama karışımının (LABM), düşük karbon aktivitesi sayesinde, kutu borlama sonucu tek fazlı (Fe_2B) difüzyon tabakasının oluşumunu sağladığı ortaya konmuştur. Söz konusu karışımdaki borlayıcı maddenin düşük derişiminin bu karışımın daha ucuza malolmasını sağladığı rapor edilmiştir [72].

Üç tip manganez ve krom içerikli çelik ile bir tip takım çeliğinin borlanması işleminde borlayıcı olarak Al_2O_3, pudra halinde metalik alüminyum, boroksit ve $(NH_4)_2O.4BF_3$ karışımı kullanılmıştır [73].

%1.69 C, %12.20 Cr içeren yüksek karbon-yüksek krom içerikli takım çeliği ile %0.50 C, %8.85 Cr, %0.4 Ni, %0.92 Si, %0.64 Mo, %0.65 V içeren alaşımlı takım çeliğinin borlandığı bir çalışmada [22], borlama işleminde boraks, borik asit, ferrosilisyum ve alüminyum içerikli banyo kullanılmıştır. Borlama işlemi, 850 ve 950 °C sıcaklıklarında 2 ila 7 saat boyunca uygulanmıştır. Borlama işleminden hemen sonra numuneler fırından çıkarılıp suda soğutulmuştur. Alaşımlı çeliğin borür tabakasının sertliğinin yüksek karbonlu yüksek kromlu çeliğin borür tabakasının sertliğinden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu duruma molibden ve vanadyum içeriğinin sebep olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek sıcaklık ve daha uzun borlama süreleri sonucu FeB fazının kalınlaşmasına paralel olarak numunelerin kırılma tokluğunun, Şekil 3.2' de verilen grafiklerde görüldüğü gibi, azaldığı belirtilmiş ve kırılma tokluğunun 2.2 ile 5.8 MPa $m^{1/2}$ arasında değiştiği rapor edilmiştir [22].



Şekil 3.2 : Borlanmış iki ayrı çelik malzemenin kırılma tokluğu değerlerinin borlama sıcaklık ve süresi ile değişimi [22].

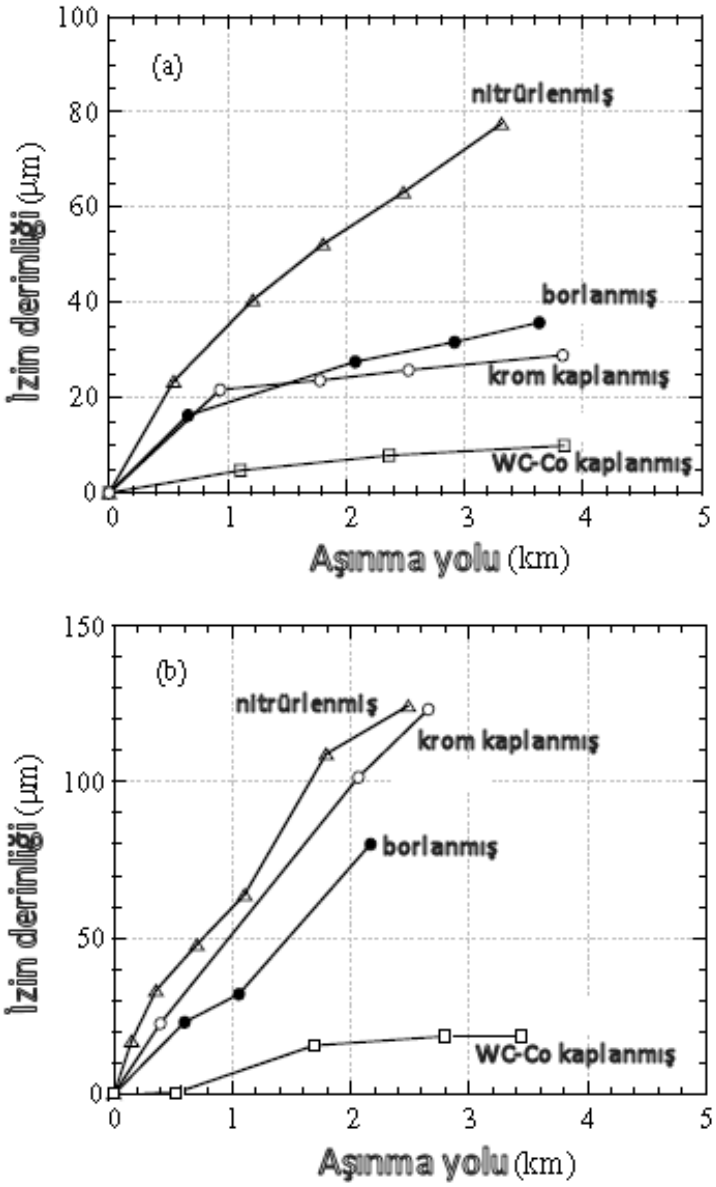
Numune olarak Armco demiri ve 38NiCrMo4' ün kullanıldığı bir çalışmada [20] %20 B_4C, %10 KBF_4 ve %70 SiC tozu karışımı ile kutu borlama yapılmıştır. Numuneler borlama işleminden önce 1000 °C sıcaklıkta tavlanmış ve yüzeyi hazırlanmıştır. 850 °C sıcaklıkta 15 saat boyunca kutu borlama yapılmıştır.

Aşınma özelliklerinin karşılaştırmalı olarak belirlenmesi için 38NiCrMo4 malzemesinden bir numune nitrürlenmiş, bir diğer numuneye de krom kaplanmıştır. Ayrıca, WC-Co kaplanmış bir M35 takım çeliği (%3.75 Cr, %5.0 Mo, %6.10 W, %2.05 V ve %5.00 Co içerikli) de referans olarak kullanılmıştır.

Difüzyon tabakasının kalınlığının, demirborür kafesine girmek suretiyle etkin bor yayınım katsayısını değiştiren, başta krom olmak üzere, alaşım elementlerinin içeriğinden etkilendiği ortaya konmuştur. Borür kolonları arasında borlanmamış bölgelerin var olduğu; bu durumun, numuneden dışa doğru giderken bir yandan FeB fazı dolayısıyla sertlik artarken, sertliği azaltıcı bir etki yapmakta olduğu rapor edilmiştir. Difüzyon tabakasının iç bölgelerinde sertliğin daha yüksek ölçüldüğü açıklanmıştır.

Borür tabakasının 3 saat boyunca 750 °C' lik atmosfere maruz bırakılması sonucu sürtünme katsayısının %80 oranında azaldığı ileri sürülmüş olup, buna sebep olarak önce havadaki oksijenle boroksidin oluşması, bunun ardından da havadaki nem aracılığıyla borikasidin oluşması, gösterilmektedir.

FeB-Fe_2B arayüzeyindeki aşınma hızının bu iki faz bölgesindekinden daha yüksek ölçüldüğü ifade edilmiştir. Aşınma hızının en düşük olduğu bölgenin çok düzgün meydana gelmiş Fe_2B kristallerinin olduğu bölge olduğu öne sürülmüştür. Fe_2B kolonlarının olduğu bölgede aşınma hızının biraz daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Tribolojik olarak en kötü bölgenin, gerilim yoğunlaşması yüzünden çatlak oluşumunun meydana gelme olasılığının yüksek olduğu FeB-Fe_2B arayüzeyi olduğu rapor edilmiştir [20]. Borlanmış Armco demirinin aşınma davranışının değişik yüzey işlemlerinden geçirilmiş M35 takım çeliğinin aşınma davranışı ile karşılaştırılması Şekil 3.3' teki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.3 : Borlanmış Armco demirinin aşınma davranışının değişik yüzey işlemlerinden geçirilmiş M35 takım çeliğinin aşınma davranışı ile karşılaştırılması, (a)5 N yükte ve (b)25 N yükte [20].

Orta karbonlu alaşımsız çelik (C45), az alaşımlı ıslah çeliği (42CrMo4), yüksek kromlu takım çeliği (X155CrVMo12-1) ve hız çeliğinin (HS6-5-2) borlandığı bir çalışmada [74] tüm numunelere 2, 4 ve 6 saatlik sürelerle kutu borlama uygulanmıştır. Borlayıcı olarak Ekabor®2 tozu kullanılmıştır. Yapılan sertlik ölçümlerinde sertlik değerinin çelikteki karbon oranının ve alaşım elementi oranının artması ile arttığı rapor edilmiştir. Ne var ki, difüzyon tabakası kalınlığının ölçümü sonucu, tabaka kalınlığının her üç sürede de çelikteki karbon oranının ve alaşım elementi oranının artmasıyla azaldığı ifade edilmiştir. Hız çeliğinin 6 saat boyunca

borlanması sonucu 2600 HV civarında bir değere ulaşıldığı belirtilmiştir. Çalışmaya göre, her dört çelik numunenin de sertlik değerine sürenin etkisi doğrusal olmayıp süre arttıkça sertliğin artış hızı azalmaktadır. Alaşımsız çeliğin 6 saat boyunca borlanması sonucu 129 µm kalınlığında bir difüzyon tabakasının elde edildiği belirtilmiştir. Sertlik ölçümlerine benzer şekilde, sürenin tabaka kalınlığına etkisinin süre arttıkça azalmakta olduğu, ancak bu azalma durumunun sertlik değerindeki kadar belirgin olmadığı rapor edilmiştir.

Borlama prosesi değişik yüzey işlemleri ile birlikte uygulanabilmektedir. Alaşımsız çelik, yüksek krom içerikli takım çeliği ve ostenitik paslanmaz çeliğin numune olarak kullanıldığı bir çalışmada [75] sırasıyla karbürizasyon, nitrasyon ve borlama uygulanmıştır.

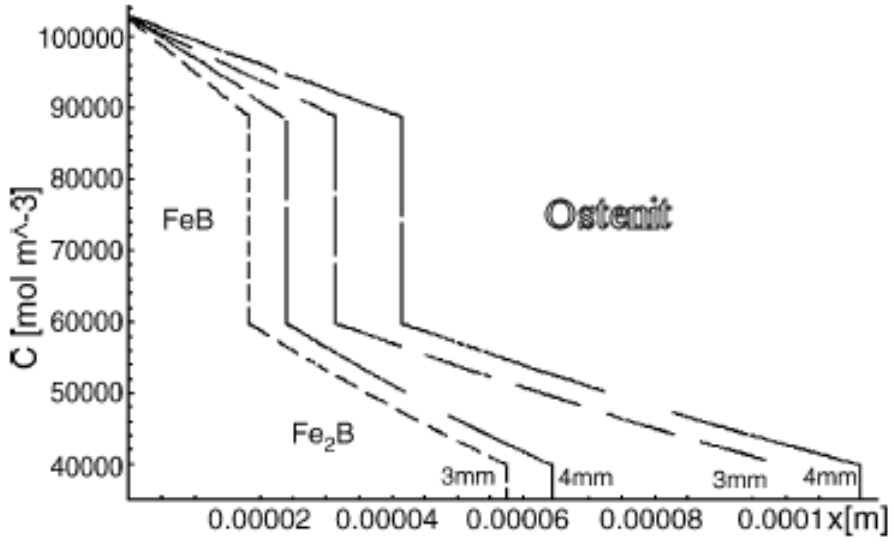
Borlayıcı olarak H_2 ve BCl_3 gaz karışımının kullanıldığı başka bir çalışmada da [76] gaz borlama yapılmıştır. Borlama işleminin ardından lazer ısıl işlemi uygulanmıştır. Bir kısım numuneye de karşılaştırma yapılması amacıyla konvansiyonel ısıl işlem uygulanmıştır.

Borlama sonrası 100 µm kalınlığa sahip bir demirborür ($FeB+Fe_2B$) tabakasının gözlendiği ifade edilmiştir. Lazer ısıl işleminin ardından ise üç mikroyapı bölgesinin gözlendiği öne sürülmüştür: 1-ergiyik bölge, 2-HAZ (ısıdan etkilenmiş bölge), 3-numunenin kendisi (ferrit ve perlit). Lazer ısıl işleminden önce FeB fazının sertliğinin yaklaşık 1900 HV, Fe_2B fazının sertliğinin de yaklaşık 1600 HV olarak ölçülmüş olduğu ifade edilmiştir. Borlama ve lazer ısıl işleminin ardından en yüksek sertliğin yüzeyde 750-1200 HV olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir. Lazer ısıl işleminin ardından sertlik değerlerinin HAZ' da 400-700 HV, numunenin kendisinde de 200-250 HV olarak ölçüldüğü açıklanmıştır. Konvansiyonel ısıl işlemin ardından numunenin merkezindeki sertlik değerinin yaklaşık 350 HV olduğu rapor edilmiştir. Borlamanın ardından lazer ısıl işlemi yapılmış numunelerin sertlik değerinin yalnızca borlama yapılmış numunelerin sertlik değerinden düşük çıkmakla birlikte, borlamanın ardından yapılan lazer ısıl işleminin borür tabakaları ile numune arasındaki sertlik gradyantını da azalttığı ifade edilmiştir [76].

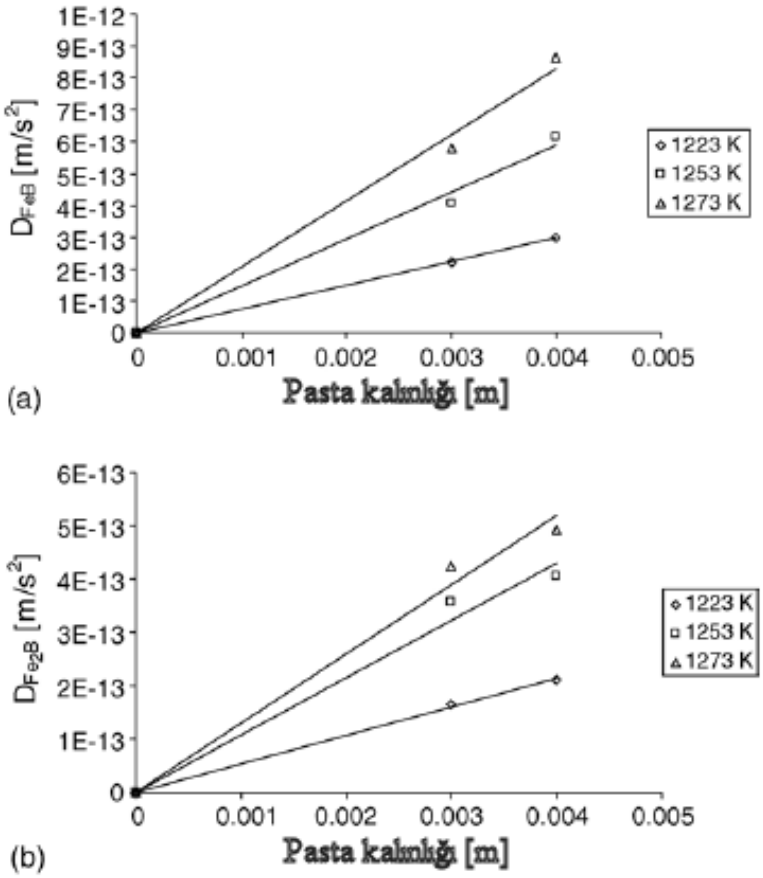
Pasta borlama yapılan bir çalışmada [77] numune olarak AISI M2 çeliği (%1 C, %6 W, %5 Mo, %4 Cr, %2 V içerikli) kullanılmıştır.

Borlama işleminden önce çeliğe soğuk işlem yapılmış ve hemen ardından 923 K sıcaklıkta yeniden kristalleştirme uygulanmıştır. Çeliği pasta bileşimine maruz bırakmak için akrilik (PMMA) kalıplar hazırlanmış ve pasta bunlara doldurulmuştur. Pasta, suyla seyreltilmiş krolitten oluşmaktadır. Su/pasta oranı 0.2' dir. Borlama işleminin kendisi 1223, 1253 ve 1273 K sıcaklıklarında, her sıcaklık için 2 ve 6 saatlik sürelerle uygulanmıştır. Korumayı saf argon atmosferi sağlamıştır.

Daha önce başka araştırıcılar tarafından yapılmış çalışmalarda 1045 çeliğinin borlanması sırasında Fe_2B fazının oluşumu kütle-denge denkleminin modifikasyonu aracılığıyla modellenmiştir. 1045 çeliğinde borlanmış fazın oluşumu ve büyümesi konusunda uygulanan deneysel yöntem arayışı bu çalışmada [77] AISI M2 çeliğine uygulanmış, pasta kalınlığının malzemenin yüzey derişimine olan etkisi ve yüzeyin yapısını değiştirmesi incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla borlama prosesinin ısıl olarak daha etkin olduğu, yani oluşmuş fazlarda borun hareketliliğinin arttığı bildirilmiştir. Süre, sıcaklık ve borun pasta kalınlığının artmasının metal yüzeyindeki borür tabakasının düz ve sürekli olmasına yol açtığı düşünülmektedir. ARMCO demiri ve bazı alaşımlı çeliklerde yapılan çalışmalarda numunenin en dış yüzeyinde oluşan FeB fazının, Fe_2B kristallerinin dönüşmesi (bazı durum ve koşullarda) ve yüzeydeki yüksek bor potansiyeli sonucu oluştuğu öne sürülmüştür. İşlem sıcaklık ve süreleri arttıkça FeB bölgeleri derinleşmiş ve Fe_2B fazının kompakt ve yönlenmiş kristallerinden büyümüştür. Büyümekte olan kristallerin daha çok (002) düzleminde olduğu ve bu durumun FeB/Fe_2B arayüzeyindeki mekanik gerilimi arttırdığı ifade edilmiştir. Yüksek alaşımlı çeliklerde de borür tabakasının büyümesinin, safa yakın demir ve düşük alaşımlı çeliklerdeki kolonlu yapının tersine, alaşım elementlerinin düz yassı arayüzey oluşmasına sebep olmasıyla birlikte (002) düzleminde olduğu yani aynı yönde olduğu ortaya konmuştur. Pasta kalınlığının sabit sıcaklıkta arayüzeyden uzaklığa göre bor derişimine etkisini gösteren grafik Şekil 3.4' te, her üç sıcaklık için Fe_2B ve FeB fazlarının difüzyon katsayısına etkisini gösteren grafik Şekil 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.4 : Bor derişiminin 1253 K sıcaklıkta 2 ve 6 saatlik borlama süreleri ve 3 ve 4 mm' lik pasta kalınlığı için arayüzeyden uzaklığa göre değişimi [77].



Şekil 3.5 : Pasta kalınlığının 1223, 1253 ve 1273 K sıcaklıklarda (a)FeB ve (b)Fe_2B fazlarının difüzyon katsayısına etkisi [77].

Sonuç olarak; bor potansiyeli arttıkça tabakaların daha kompakt şekilde ve sürekli büyüdüğü ifade edilmiştir. FeB fazının aynı bölgede yönlenmiş Fe_2B kristallerinden, yüksek bor potansiyelinin de etkisiyle, oluştuğu rapor edilmiştir. Yani, FeB fazının borür tabakası büyüme sabitlerinin Fe_2B fazının borür tabakası büyüme sabitlerinden kinetik olarak küçük çıktığı öne sürülmüştür. Hem FeB hem de Fe_2B fazının büyümesinin diğer çalışmalarla örtüşecek şekilde (002) düzleminde gerçekleştiği ortaya konmuştur. Her iki fazda da sabit işlem sıcaklığında tabaka kalınlığında görülen artışın sebebinin yüksek bor mobilitesi ve aktivasyon enerjisindeki düşüş olduğu düşünülmektedir. İşlem sırasında ayrıca, seçimli büyüme fazının Fe_2B olmasından dolayı FeB fazının oluşması için daha fazla aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu öne sürülmüştür.

1045 çeliği üzerinde kutu borlama yöntemiyle gerçekleştirilmiş bir çalışmada [78] her karışımın %70' i Al_2O_3' tir. Diğer bileşenler de, borlayıcı olarak Ekabor-3, kromlayıcı olarak ferrokrom ve ayrıca aktivatör olarak amonyumklorürdür. Deneyler 900, 950 ve 1000 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Kromlayıcının kullanılmadığı durumlarda ideal FeB/Fe_2B iki fazlı yapısının ortaya çıkmış olduğu rapor edilmiştir. Aktivatörün ve kromlayıcının uygun oranlarda katıldığı durumlarda yalnızca Fe_2B fazının oluşumunun gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Bu durumlarda krom atomlarının çeliğin yüzeyine yayındığı ve bor atomlarının çeliğin yüzeyine yayınmasını engelleyici bir difüzyon engeli durumuna geldiği bildirilmiştir. Bu engelin borür tabakasının büyüme hızını azalttığı yani borür tabakasının kalınlaşmasını yavaşlattığı ve sonunda da FeB oluşumunu engellediği öne sürülmüştür. 1045 çeliği ıslah edilebilir mekanik özelliğe sahiptir.

Borlamanın akım uygulanarak ve akım uygulanmadan gerçekleştirildiği ve borlamanın yanında silisitlemenin de gerçekleştirildiği bir çalışmada [79, 80] altlık olarak saf (%99.90' dan yüksek saflıkta) molibden kullanılmıştır. Ergimiş tuz banyosunda bileşen olarak alkali halojenürler ve ek olarak elementel bor kullanılmıştır. Ergimiş tuz banyosunda akım uygulanmadan yapılan borlama çalışmasında bor içerikli tozun iyonik ergiyiğe geçişi sırasında bor iyonlarının +3 değerlikli valans elektronlarının $B^0+2B^{+3}=3B^{+2}$ tepkimesi uyarınca +2 değerlikli duruma geldiği öne sürülmüştür.

Borlama işleminde her prosesin sonucunda en azından Mo_2B fazı oluşumunun, bazı proseslerin sonucunda bu fazın tabakasına ek olarak MoB ve bazı proseslerin

sonucunda da bu iki fazın tabakasına ek olarak Mo_2B_5 fazının oluşumunun gözlemlendiği bildirilmiştir. Sıcaklığın 850 °C' den 1050 °C' ye doğru yükselmesi sonucu oluşan fazların sayısının arttığı ifade edilmiştir. Ergimiş tuz banyosunda akım uygulanmasının da oluşan fazların sayısında ayrıca bir artışa sebep olduğu rapor edilmiştir. Oluşan her yeni fazın stokiyometrik bor oranının bir öncekinden daha yüksek olmasının sebebinin önceden oluşan borür tabakalarının daha sonra nüfuz etmekte olan bor iyonlarına karşı bir bariyer işlevi görmesi olduğu düşünülmektedir. Diğer iki fazın tersine, Mo_2B_5 fazından oluşan tabakanın altlık olan molibdeni oksitlenmeye karşı koruduğu düşünülmektedir. Yine molibden borür oluşturulan benzer bir çalışmada [81] beş ayrı molibden borür fazının "kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi" ile oluşturulduğu ifade edilmiştir. Bu borür fazları iki ayrı yöntemde üretilmiş olup, birinci yöntemde elementlerin tozları uygun stokiyometrik oranlarda kompaktlanarak sinterlenmiş, ikinci yöntemde ise MoO_3, elementel molibden ve elementel bor çeşitli katsayılarda katı yerdeğiştirme tepkimesine sokulmuş ve ürün olarak yan ürün olan B_2O_3' in yanında sırasıyla Mo_2B, MoB_2, Mo_2B_5 ve MoB_4 oluştuğu öne sürülmüştür. Bu çalışmada bor difüzyonu gerçekleştirilmemiştir.

AISI 316L tipi paslanmaz çeliğin termokimyasal yöntemle borlandığı bir çalışmada [82] 850, 950 ve 1050 °C sıcaklıklarında borlamanın gerçekleştirildiği rapor edilmiştir.

Kullanılan hammaddenin borlama sürecini aşağıda verilen tepkimeler yoluyla sağladığı öne sürülmüştür:

Kristal bağlı suyu uzaklaştırılmış sodyum boraks, yani $Na_2B_4O_7$ sıcaklığın etkisiyle

$2Na_2B_4O_7=2Na_2B_2O_4+2B_2O_3$ tepkimesi uyarınca $Na_2B_2O_4$' e dönüşür ve oluşan bu ürün de

$2Na_2B_2O_4=4Na+2B_2O_4$ şeklinde parçalanır.

İlk iki tepkime sonucu oluşan ürünler birbiriyle tepkimeye girer.

$6Na+2B_2O_3=3Na_2O_2+4B$ ve oluşan bu ürün de

$Na_2O_2=Na_2O+1/2O_2$ şeklinde parçalanır.

Bu tepkimeler sonucunda elementel bor oluşur. Ancak, toplam tepkime sonunda Na_2O ile birlikte metalik duruma gelmemiş boroksitler de kalır.

Toplam tepkime: $2Na_2B_4O_7=2/3B_2O_3+O_2+2Na_2O+2B_2O_4+8/3B$

Banyodaki metalik bor konsantrasyonunu arttırmak için kalan bu bor oksitlerin indirgenmesinin ve ortamın indirgeyici duruma getirilmesinin gerekli olduğu rapor edilmiştir.

İndirgeyici olarak sırasıyla ferrosilisyum, ferrotitanyum ve SiC' ün kullanıldığı durumda bor oksit ve sodyum oksitten elementel borun oluştuğu temel tepkimelerin aşağıdaki gibi olduğu öne sürülmüştür:

$Na_2O+2B_2O_3+3Si=4B+3SiO_2+Na_2O$

$Na_2O+2B_2O_3+3Ti=4B+3TiO_2+Na_2O$

$Na_2O+4B_2O_3+3SiC=8B+3SiO_2+3CO_{2(g)}+Na_2O$

Çalışmaya göre, termodinamik analizler banyodaki bileşenlere göre ancak oksijensiz ortamlarda oluşan tepkimeler sonucu demir borür tabakasının oluşabileceğini göstermektedir. Sistemde oksijen varsa elementel borun öncelikle B_2O_3 şeklinde oksitleneceği rapor edilmiştir. Diğer bir bor oksitin de B_2O_4 olduğu ifade edilmiştir.

Çalışmaya göre, sistemdeki oksijen sistemde bulunan sırayla titanyum, silisyum, sodyum ve demir ile tercihli olarak tepkime verir. Sistemde metalik titanyum ve silisyum varken elementel borun oksijenle B_2O_3 oluşturmasının termodinamik olarak zor olduğu ifade edilmiştir.

Tepkimeler incelendiğinde serbest borun oluşumunda Si, Ti ve SiC' ün etkili olduğunun anlaşılacağı ve bunların aynı zamanda indirgeyici özellikte olduğu rapor edilmiştir.

Sıvı ortamda gerçekleştirilen başka bir borlama çalışmasında [19] banyoya indirgeyici maddeler katılmamış, bor oksitlerin indirgenmesinin sisteme elektrik akımı verilerek sağlandığı ifade edilmiştir. Sıvı ortamda elektroliz yoluyla borlamanın sağlandığı rapor edilmiştir.

Çeliğe ferroalaşım kullanılarak vanadyum difüze ettirilen, ardından borlama işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada [59] vanadyum difüzyonu sırasında akışkanlaştırıcı olarak Al_2O_3, aktivatör olarak da NH_4Cl kullanılmıştır. Sistemin modellenmesi sonucu aşağıda yazılan tepkimelerin meydana geldiği düşünülmüştür:

450 ºC' nin üzerinde $NH_4Cl\leftrightarrow NH_{3(gaz)}+HCl_{(gaz)}$

Açığa çıkmış gaz durumundaki HCl, ferrovanadyumun bünyesindeki vanadyum tozları ile tepkimeye girer ve vanadyum klorürleri oluşturur.

$V+2HCl_{(gaz)}=VCl+H_{2(gaz)}$

$V+3HCl_{(gaz)}=VCl_3+3/2H_{2(gaz)}$

$2VCl_3=VCl_2+VCl_{4(gaz)}$

1200 ºC' nin üzerindeki daha yüksek sıcaklıklarda vanadyum klorürler çelik malzemenin yüzeyiyle tepkimeye girerek elementel vanadyumun oluşmasını sağlar.

$VCl_{4(gaz)}+2Fe=V+2FeCl_{2(gaz)}$

$VCl_{3(gaz)}+3/2Fe=V+3/2FeCl_{2(gaz)}$

Çeşitli ferroalaşımlarla yapılmış, difüzyon mekanizmalı tabaka oluşturma işlemlerinin gerçekleştirildiği bazı çalışmalar aşağıda bir çizelge şeklinde gösterilmiştir:

Çizelge 3.1 : Ferroalaşımla yapılmış difüzyon mekanizmalı tabaka oluşturma işlemlerinden bazı örnekler.

KONU	YÖNTEM	BİLEŞENLER	DİFÜZYON FAZLARI
AISI M1 çeliğine borlamanın ardından yapılan niobyum difüzyonu sonucu niobyum borür elde edilmesi	Tuz banyosunda borlama ve termoreaktif difüzyon-pudra yöntemiyle niobyum difüzyonu	Boraks, borik asit, Fe-Si ve Fe-Nb, NH_4Cl ve Al_2O_3	NbB, Nb_3B_2, FeB, Fe_2B.
Borlanmış paslanmaz çelik protezlerin karakterizasyonu	Tuz banyosunda borlama	Boraks, borik asit ve Fe-Si	Fe_2B, CrB, Ni_3B.
Çelik üzerinde vanadyum borür difüzyon tabakası oluşturma	Fe-V, Al_2O_3, NH_4Cl ile vanadyum difüzyonu ve B_4C, $Na_2B_4O_7$, NaCl, NH_4Cl ile borlama.	Fe-V, Al_2O_3, NH_4Cl ve B_4C, $Na_2B_4O_7$, NaCl, NH_4Cl	FeV, VC, V_8C_7, VB_2.
AISI 8620 çeliği üzerinde oluşmuş vanadyum borür difüzyon tabakasının karakterizasyonu	Kutu borlama	Boraks, borik asit, Fe-Si	FeB, VB, V_2B_3.
Farklı yöntemlerle yüzey işlemi uygulanmış kam millerinin aşınma davranışı	Tuz banyosunda borlama	Boraks, borik asit, Fe-Si.	
Termoreaktif difüzyon tabakası biriktirme tekniği uygulanmış AISI 1040 çeliğinin yüzeyindeki niobyum karbür tabakasının oluşma kinetiği	Kutu yöntemiyle NH_4Cl ile niobyumkarbür difüzyonu.	Fe-Nb, NH_4Cl, Al_2O_3	NbC, Nb_2C
Titanyum nitrür difüzyon tabakalarının termoreaktif difüzyon tabakası biriktirme tekniğiyle oluşumunun kinetiği	Termoreaktif difüzyonla borlama.	Fe-Ti, NH_4Cl ve Al_2O_3	TiN, Ti_2N.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada üç farklı kimyasal bileşime sahip çelik numunenin yüzeyinde elektrotermokimyasal borlama ve termokimyasal titanyum difüzyonu işlemleri uygulanarak iki veya daha fazla bileşenli difüzyon tabakaları oluşturulmuş ve karakterizasyon çalışmaları ile difüzyon mekanizmaları ve oluşturulan tabakaların özellikleri belirlenmiştir.

Çelik malzemelerin yüzeylerinde iki ya da daha fazla bileşenli difüzyon tabakaları, (a)önce borlama sonra titanyum difüze ettirme ve (b)önce titanyum difüze ettirme sonra borlama işlemleri uygulanarak, oluşturulmuştur.

Elektrotermokimyasal yöntemle oluşturulan borür tabakaları ve yüksek sıcaklıkta difüzyon yoluyla oluşturulan titanyum içerikli tabakalar ve bu işlemlerin ard arda yapılmasıyla oluşturulan difüzyon tabakaları, kalınlık, sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri açısından incelenmiş, faz analizleri yapılmış, difüzyon tabakalarının oluşumunun kinetiği ve mekanizması belirlenmiştir. Difüzyon tabakalarının endüstriyel kullanımdaki performansları aşınma dirençleri açısından karşılaştırmalı olarak ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır.

4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

4.1.1 Difüzyon işlemleri uygulanan numuneler

Deneysel çalışmalarda borlama ve titanyum difüzyonu işlemleri, kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1’ de verilen, %0.16 karbon içerikli alaşımsız çelik, krom ve molibden içerikli az alaşımlı çelik ve IF (Interstial-Free/Arayer atomsuz) çeliğinin yüzeylerinde gerçekleştirilmiştir. Ereğli Demir-Çelik Fabrikaları T. A. Ş.’ nden temin edilen IF çeliği, üretimin ara aşamasında sıcak haddelenmiş ürün olarak kullanılmıştır.

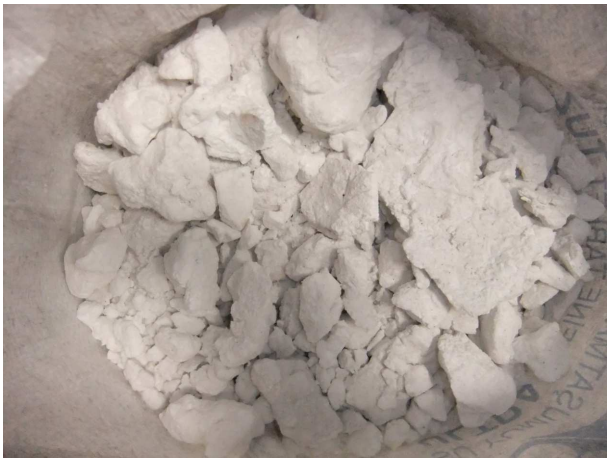
Çizelge 4.1 : Difüzyon işlemleri ile difüzyon tabakaları oluşturulan çeliklerin kimyasal bileşimi.

Element	%ağırlık		
	SAE 1015	IF Çeliği	55CrMo4
C	0.1580	0.0088	0.5400
Si	0.1470	0.0110	0.2870
Mn	1.5300	0.2130	0.8600
P	0.0150	0.0136	0.0130
S	0.0106	0.0089	0.0210
Cr	0.0210	0.0250	0.9600
Ni	0.2740	0.0470	0.1570
Mo	0.0010	0.0010	0.1580
Al	0.0400	0.0286	0.0250
Ti	0.0005	0.0597	0.0025
V	0.0566	0.0083	0.1060
B	0.0011	0.0004	0.0003

4.1.2 Borlayıcı olarak kullanılan malzemeler

Elektrotermokimyasal borlama banyosu olarak fotoğrafı Şekil 4.1’ de görülen %100 kalsine (susuz) boraks kullanılmıştır.

Etibank’ ın Bandırma Boraks Fabrikaları’ ndan temin edilen ticari saflıktaki sulu boraksa ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), 500 ºC sıcaklıkta 4 saat bekletilerek, kristal bağlı suyunu uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. Kristal bağlı suyu uzaklaştırılan boraks borlama işlemleri öncesi etüvde 100 ºC sıcaklıkta 12 saat bekletilerek kurutulmuştur.



Şekil 4.1 : Borlayıcı olarak kullanılan kalsine (susuz) boraks ($Na_2B_4O_7$).

4.1.3 Titanyum difüzyonu işlemlerinde kullanılan malzemeler

Titanyumun yüzeye difüze edilmesi amacıyla ağırlıkça %99 titanyum içeren 325 mesh altı boyutta titanyum tozu, akışkanlık sağlayıcı olarak Al_2O_3 ve katalizör olarak da NH_4Cl kullanılmıştır. Karışım, ağırlıkça %50 Ti, %40 Al_2O_3 ve %10 NH_4Cl oranlarında hazırlanmıştır., Yüzeyine titanyum difüze ettirilecek numuneler aşağıda sözü edilen ve fotoğrafları gösterilen sızdırmaz bir kapsül içerisinde bu karışıma gömülmüştür.

4.1.4 Deneylerde kullanılan cihazlar

4.1.4.1 Kuyu tipi fırın

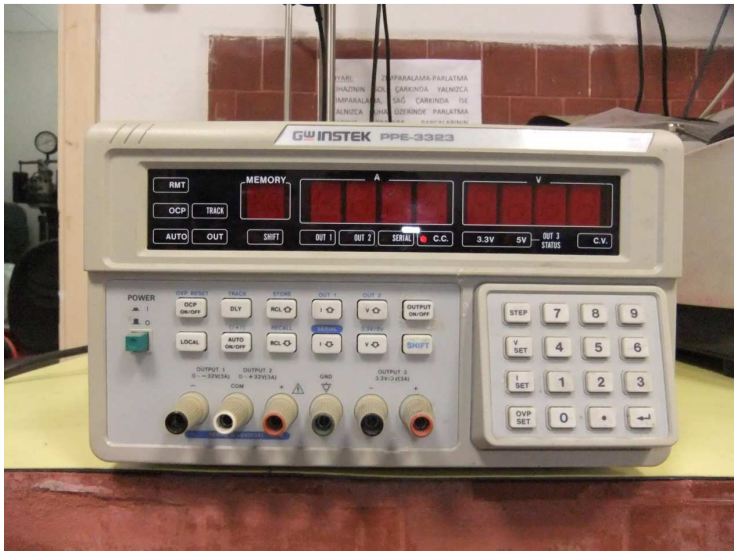
Elektrotermokimyasal borlama işlemlerinde fotoğrafı Şekil 4.2' de verilen Future-Tech marka kuyu tipi elektrik dirençli fırın kullanılmıştır. Fırının sıcaklık hassasiyeti ±5 ^oC 'dir. Borlayıcı olarak kullanılan sıvı boraksa daldırılmış anod ve katod parçalarına güç kaynağından akım verilmesi sırasında (borlama işlemi sırasında) anod ve katod parçalarının asılı durduğu paslanmaz çelik tellerin geçmesi amacıyla fırının tepesine konulmuş cam yünü refrakter kapak üzerinde açılan açıklıkların arasındaki uzaklık (anod ile katod arasındaki uzaklık) 45 mm' dir.



Şekil 4.2 : Elektrotermokimyasal borlama işlemlerinde kullanılan kuyu tipi elektrik dirençli fırın.

4.1.4.2 Doğru akım güç kaynağı

Elektrotermokimyasal borlama işlemleri sırasında doğru akım güç kaynağı olarak fotoğrafı Şekil 4.3' te verilen Goodwill marka PPE 3323 model cihaz ya da fotoğrafı Şekil 4.4' te verilen Santech marka 33010 model cihaz kullanılmıştır. Sözü edilen ilk cihazın sağladığı en yüksek akım değeri 3 A' dir. Hassasiyeti ±0.05 mV' tur. Sözü edilen ikinci cihazın sağladığı en yüksek akım değeri 10 A' dir. Hassasiyeti ±0.2 mV' tur. Bu cihaz daha yüksek akım yoğunluğu değerlerinin uygulandığı, yani sisteme daha fazla akım verilmesi gereken borlama işlemlerinde kullanılmıştır.



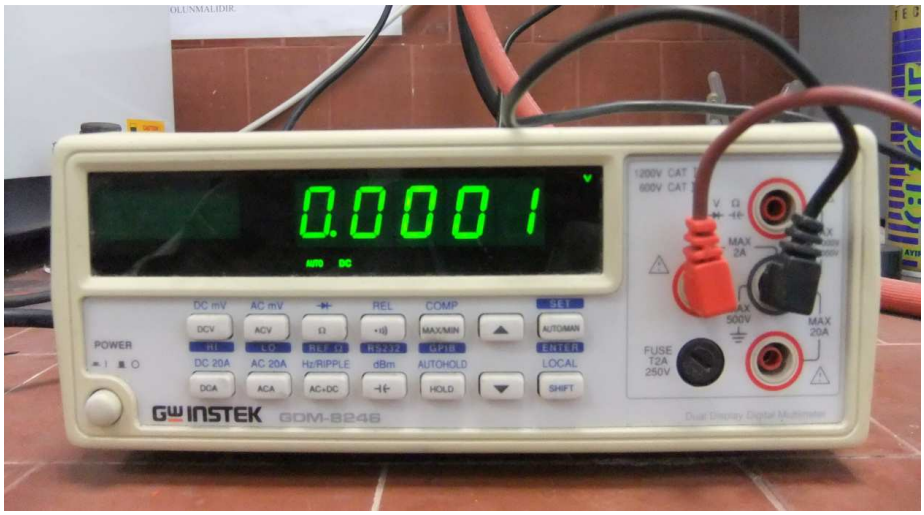
Şekil 4.3 : Borlama işlemlerinde kullanılan Goodwill marka PPE 3323 model doğru akım güç kaynağı.



Şekil 4.4 : Borlama işlemlerinde kullanılan Santech marka 33010 model doğru akım güç kaynağı.

4.1.4.3 Dijital göstergeli multimetre

Elektrotermokimyasal borlama işlemleri sırasında doğru akım verilip verilmediğinin kontrol edilmesi amacıyla fotoğrafı Şekil 4.5’ te verilen Goodwill marka GDM 8246 model dijital göstergeli multimetre kullanılmıştır. ±0.05 A hassasiyetindedir.



Şekil 4.5 : Borlama işlemlerinde kullanılan Goodwill marka GDM 8246 model multimetre.

4.1.4.4 Borlama potası

Elektrotermokimyasal borlama işlemi, susuz boraksın fotoğrafı Şekil 4.6’ da verilen şamot potada ergitilmesi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan şamot potanın iç çapı Ø96 mm, dış çapı D120 mm, yüksekliği ise H110 mm’ dir.



Şekil 4.6 : Borlama işlemlerinin yapılması için susuz boraksın ergitildiği şamot pota.

4.1.4.5 Anod malzemesi

Anod malzemesi olarak elektrolitik saflıkta nikel kullanılmıştır. Saf nikel plakadan 70mm×23mm×5mm boyutlarında anod numuneleri hazırlanmıştır.

4.1.4.6 Elektrik dirençli ısıl işlem fırını

1250 ºC sıcaklığa çıkabilen, 40cm×30cm×60cm boyutlarında haznesi olan, dıştan elektrik direncine sahip bir fırındır. Fotoğrafı Şekil 4.7’ de verilen fırın titanyum difüzyonu işlemlerinde ve boraksın susuzlaştırılmasında kullanılmıştır.



Şekil 4.7 : Titanyum difüzyonu işlemlerinde ve boraksın susuzlaştırılmasında kullanılan fırın.

4.1.4.7 Sızdırmaz kapsül

Titanyum difüzyonu yapmak amacıyla dış görünümleri Şekil 4.8 (a), (b), (c) ve (d)' de verilen tek kullanımlık sızdırmaz kapsüller yaptırılmıştır. Yüzeyine titanyum difüzyonu yapılacak numuneler, yukarıda sözü edilen karışımla birlikte bu kapsüle kapatılmış ve yukarıda sözü edilen fırında ısıl işlem yapılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.8 : Titanyum difüze ettirme deneylerinde kullanılan tek kullanımlık kapsülün (a ve c)üstten ve (b ve d)önden görünümü.

4.1.4.8 Metalografik kesme diski cihazı

Difüzyon çalışmalarında kullanılan örneklerin ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan örneklerin hazırlanması sürecinde fotoğrafı Şekil 4.9’ da verilen metalografik kesme diski cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.9 : Metalografik kesme diski cihazı.

4.1.4.9 Bakalite alma cihazı

Difüzyon işlemi uygulanan numuneler, ışık mikroskobunda ve taramalı elektron mikroskobunda incelenmek ve sertlik-kırılma tokluğu ölçümleri yapılmak üzere bakalite alınmıştır. Fotoğrafı Şekil 4.10' da verilen, ısı ve basınç etkisiyle çalışan cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.10 : Bakalite alma cihazı.

4.1.4.10 Zımparalama-parlatma cihazı

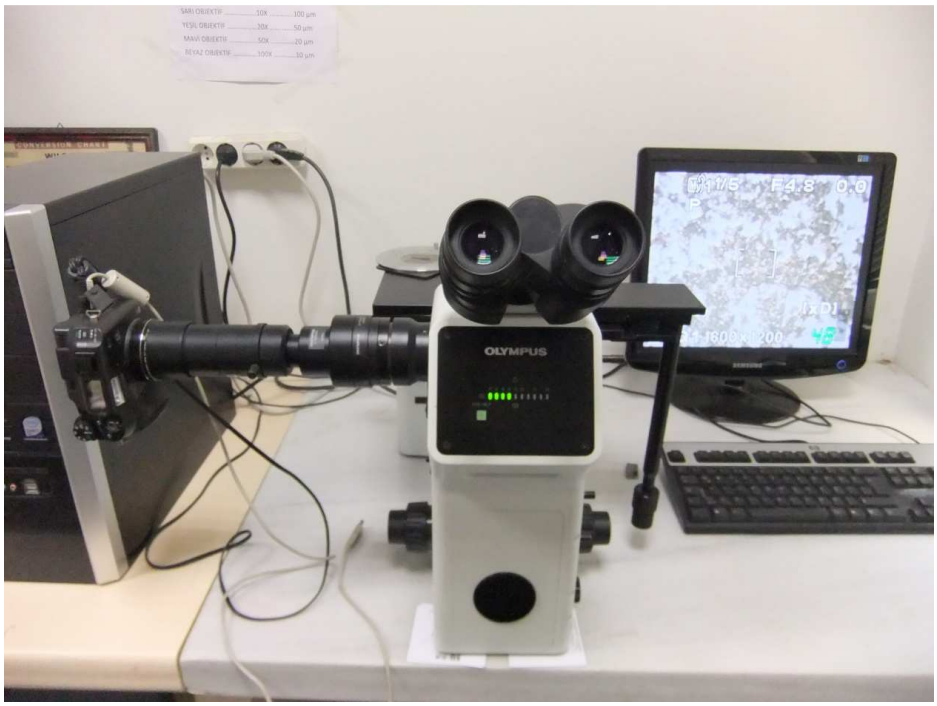
Difüzyon işlemi uygulanan numunelerin yüzeyi ışık mikroskobunda ve taramalı elektron mikroskobunda incelenmek üzere ve sertlik ölçümlerinin yapılması amacıyla düzleştirilmiş ve parlatılmıştır. Fotoğrafı Şekil 4.11’ de verilen zımparalama-parlatma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.11 : Zımparalama-parlatma cihazı.

4.1.4.11 Işık mikroskobu

Deneylerde metalografik olarak hazırlanan numuneler fotoğrafı Şekil 4.12’ de verilen Olympus GX 71 marka ışık mikroskobu ile incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. Tabaka kalınlığı ölçümlerinde bu cihazla çekilen fotoğraflardan yararlanılmıştır.



Şekil 4.12 : Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Olympus GX 71 marka ışık mikroskobu.

4.1.4.12 Mikrosertlik ölçüm cihazı

Deneylerde elde edilen difüzyon tabakalarının sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapılması amacıyla fotoğrafı Şekil 4.13’ te verilen Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.13 : Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapılması amacıyla kullanılan Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik ölçüm cihazı.

4.1.4.13 Aşınma ölçümü cihazı

Borlanmış ve yüzeyine herhangi bir difüzyon işlemi uygulanmamış numunelerin abrasif aşınma miktarı ölçümleri kendi ekseni çevresinde yatay doğrultuda dönmekte olan, üzeri aşındırıcı madde ile örtülmüş bir tambur kullanılarak yapılmıştır. Fotoğrafı Şekil 4.14' te verilen tamburun uzunluğu 50 cm, çevresi ise yaklaşık 48 cm' dir. Tamburun üzerinde numunelerin sabitlenmesini ve dönmekte olan aşındırıcı maddeye temas etmesini sağlayan ve sabit yatay bir eksen üzerinde hareket eden bir kol bulunmaktadır.



Şekil 4.14 : Aşınma miktarı ölçümünde kullanılan düzenek.

4.1.4.14 XRD (X ışını kırınımı) cihazı

Yarı kantitatif faz analizinin yapılması amacıyla fotoğrafı Şekil 4.15’ te verilen bakır anoda sahip Philips Pan Analytical X’pert Professional marka x-ışınları kırınımı cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.15 : X ışını kırınımı analizlerinin yapılması için kullanılan Philips Pan Analytical X’pert Professional marka x-ışınları kırınımı cihazı.

4.1.4.15 Taramalı elektron mikroskobu

Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çelik parçaların yüzey kesitlerinin mikroyapısının daha ayrıntılı olarak incelenmesi, fazların ayırdedilmesi ve aşındırılmış yüzeylerin topografyasının incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Mikroyapı incelemesinin yapılması için fotoğrafı Şekil 4.16' da verilen, Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) ile ilişkilendirilmiş Jeol JSM-7000F Field Emission Scanning Electron Microscope, aşındırılmış yüzeylerin topografyasının incelenmesi için de fotoğrafı Şekil 4.17' de verilen Jeol JSM-5410 Scanning Microscope kullanılmıştır.



Şekil 4.16 : Mikroyapı incelemesinde kullanılan Jeol JSM-7000F Field Emission Scanning Electron Microscope.



Şekil 4.17 : Aşındırılmış yüzeylerin topografyasının incelenmesinde kullanılan Jeol JSM-5410 Scanning Microscope.

4.1.4.16 Ni-NiCr termokupl

Hassas sıcaklık aralığında çalışmanın sağlanması amacıyla ilk borlama denemeleri sırasında fotoğrafı Şekil 4.18’ de verilen Ni-NiCr termokupl ile ölçümler yapılmıştır.



Şekil 4.18 : Ni-NiCr termokupl.

4.2 Deneylerin Yapılması

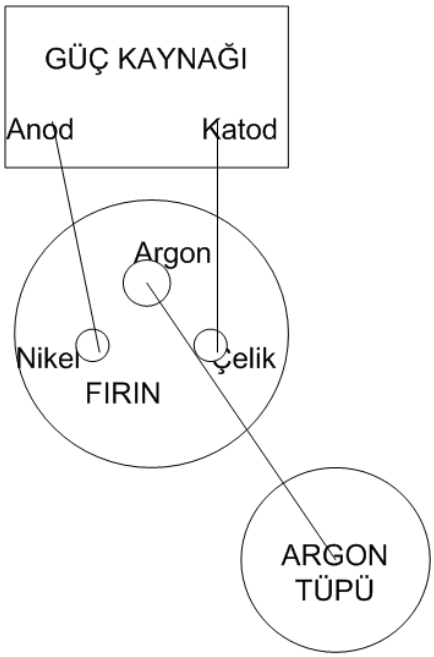
4.2.1 Borlama işlemlerinin yapılması

Borlama işlemi kuyu tipi fırında şamot potada ticari saflıkta nikel anod kullanılarak kalsine sodyum boraks banyosunda 900, 930, 960, 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda, 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 0.20, 0.30 ve 0.40 A/cm^2 yoğunluklarında elektrik akımı uygulanarak, 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika sürelerle gerçekleştirilmiştir. Borlama işleminin koşulları Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Borlama işleminin uygulandığı koşullar.

Borlanan malzeme	Borlama banyosu bileşimi	Sıcaklık, °C	Süre, dakika	Akım yoğunluğu, A/cm^2
IF çeliği	%100 $Na_2B_4O_7$	900, 930, 960, 990 ve 1020	15, 30, 45, 60 ve 90	0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40
Düşük karbonlu çelik	%100 $Na_2B_4O_7$	900, 960 ve 1020	45	0.10, 0.20 ve 0.40
55CrMo4 çeliği	%100 $Na_2B_4O_7$	900	45	0.10 ve 0.20

Borlama işlemi uygulanan çelik malzemeler yaklaşık 25mm×40mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Ereğli Demir-Çelik Fabrikaları ’ndan temin edilen IF çeliği 4 mm olan orijinal kalınlığı ile kullanılmıştır. Diğer iki çeliğin kalınlığı yaklaşık 4 mm’ dir. Numunelerin yüzeyleri, borlama işlemi öncesi tanımlı yüzey pürüzlülüğü elde etmek amacıyla, taşlattırılarak metalografik olarak düzleştirilmiştir. Numune yüzeyleri borlama işlemi öncesi alkolle temizlenmiştir. Kuyu tipi fırına yerleştirilen, içerisinde susuzlaştırılmış boraks bulunan şamot pota argon gazı atmosferi altında işlem sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Deneyler sırasında mümkün olan en hassas sıcaklık aralığında çalışabilmek için elektrolit sıcaklığı Ni-NiCr termokupl kullanılarak ek düzenekle ölçülmüştür. Fırının refrakter kapağında açılmış kanallara yerleştirilmiş 316L kalite paslanmaz çelik telin ucuna anod ve katod bağlanmış, fırın kapağı yerine oturtulmuş, anod ve katodun bağlı olduğu teller krokodillerle tutturulmuş ve hesaplanan akım doğru akım güç kaynağı ile verilerek deney başlatılmıştır. Uygulanan akım, numunenin banyoya dalan kısmının yüzey alanı belirlenerek hesaplanmıştır. Katod numunenin banyoya dalma seviyesi, sabit olan anodun daha önceki işlemlerdeki dalma seviyesi ile hizalandırılarak belirlenmiştir. Deney düzeneğinde anod ve katod arasındaki uzaklık 45 mm’ dir. Fırının cam yünü refrakter malzemeden kesilerek oluşturulan kapağında anod ve katod giriş kanallarının yanında gaz giriş kanalı açılmıştır. Deney sırasında ortamın inert olması için sisteme deney süresince kuvars boru ile 4 ila 8 litre/dakika debide argon gazı üflenmiştir. Elektrotermokimyasal difüzyon işlemi sonunda elektrolit çözeltisinden çıkarılan katod malzeme oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuştur. Elektrotermokimyasal difüzyon işlemi sonrasında numune yüzeyinde kalan boraks kalıntıları sıcak suda bekletilerek, gerektiğinde manyetik karıştırıcı kullanılarak, çıkarılmıştır. Numuneler daha sonra alkol ile temizlenmiştir. Borlama düzeneğinin üstten görünüşü şematik olarak Şekil 4.19’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.19 : Borlama düzeneğinin üstten görünüşünün basit şeması.

Çelik katodun ergimiş boraksa dalan yüzeyinin alanı ölçülmüş, akım yoğunluğunun (i) 0.10 A/cm^2 alındığı durumlarda alan değeri 0.10 A/cm^2 ile çarpılarak, akım yoğunluğunun 0.20 A/cm^2 alındığı durumlarda ise alan değeri 0.20 A/cm^2 ile çarpılarak, uygulanması gereken akımın (I) değeri Amper (A) cinsinden hesaplanmıştır. Güç kaynağı bu hesaplamalar sonucunda belirlenmiş olan akım değerine sabitlenmiştir. Potansiyeldeki değişim akımın verildiği zamandan başlayarak deney süresince izlenmiştir.

4 mm kalınlığa sahip IF çeliği numunelerine borlama işlemi uygulanmıştır. Borlama işlemi, bir kısım numuneye 0.05 A/cm^2 akım yoğunluğunda, bir kısım numuneye 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğunda, bir kısım numuneye 0.15 A/cm^2 akım yoğunluğunda, bir kısım numuneye 0.20 A/cm^2 akım yoğunluğunda, bir kısım numuneye 0.30 A/cm^2 akım yoğunluğunda ve bir diğer kısım numeneye de 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğunda uygulanmıştır.

4.2.2 Titanyum difüzyonu işlemlerinin yapılması

Borlama işleminden bağımsız olarak yapılan veya borlama işleminden önce ya da sonra yapılan titanyum difüzyonu işlemi ise titanyum kaynağı olarak ağırlıkça %99 titanyum içeren 325 mesh altı toz boyutunda titanyum kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Titanyum difüzyonu işlemleri, bazıları borlanmış, bazılarına da herhangi bir difüzyon işlemi uygulanmamış çelik parçaların 1000 ºC sıcaklıkta 2 saat boyunca, difüzyon işlemlerinin yapılmasına yönelik hazırlanmış ve içerisinde titanyum tozu, Al_2O_3 tozu ve katı NH_4Cl bulunan, sızdırmaz bir kapsül içerisinde bekletilmesi sonucu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsüllere ağırlıkça %50 oranında titanyum tozu, %40 oranında Al_2O_3 tozu ve %10 oranında NH_4Cl konulmuştur. Kapsüller oda sıcaklığında elektrik dirençli fırına yerleştirilmiş ve fırınla birlikte ısıtılmıştır. Fırının sıcaklığı 3 saat içinde 1000 °C' ye ulaşmıştır. Numuneler 2 saat boyunca 1000 °C sıcaklıkta bekletildikten sonra fırından çıkarılarak normal koşullar altında soğutulmuştur. Soğuyan kapsüller kesilerek numuneler alınmış ve gerekli diğer deneyler ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 Metalografik incelemeler

Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış numunelerin, metalografik inceleme yapılması için, farklı kesitlerinden parçalar kesilerek dikdörtgen kesitleri görünecek şekilde bakalite alınmıştır. Bakalite alınmış numunelerin yüzeyi 2500 gridlik zımpara kullanımına değin düzleştirildikten sonra Al_2O_3 çuha üzerinde parlatıcı olarak 1 µm' lik ortalama parçacık boyutuna sahip elmas pasta–su karışımı kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Metalografik olarak parlatılmış yüzeyler, Nital 3 (metil alkol-%3 HNO_3) çözeltisiyle dağlandıktan sonra, ışık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

4.3.2 Taramalı elektron mikroskobisi (SEM) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) çalışmaları

Yalnız borlanmış, yalnız titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş, önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çelik parçaların difüzyon tabakalarının mikroyapısının daha ayrıntılı olarak incelenmesi, difüzyon tabakalarının elementel kimyasal analizinin nicel olarak gerçekleştirilmesi ve bünyesindeki fazların saptanması amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM) uygulanmış ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile ilişkilendirilmiş Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. İnceleme öncesinde cihaz bünyesinde

numunenin yerleştirileceği yerde vakum oluşturulmuştur. Cihaz tarafından gönderilecek elektron demetinin saçılımını en aza indirgemek amacıyla numunenin yüzeyine platin içerikli çözelti kaplanmış ve iletkenliği arttırmak amacıyla karbon boya ya da $AgCl_2$ çözeltisi sürülmüştür. Numunelerin kompozisyon görüntüleri ve sekonder görüntüleri alınmıştır.

4.3.3 Tabaka kalınlığı ölçümleri

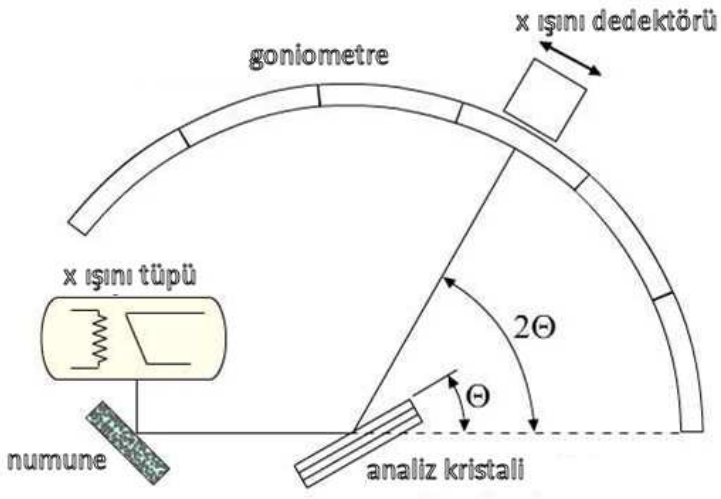
Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çeliklerin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakalarının kalınlığı, ışık mikroskobu kullanılarak elde edilmiş olan mikroyapı fotoğraflarından yararlanılarak ölçülmüştür. Ölçeğin gerçek uzunluğunun fotoğraf üzerindeki uzunluğuna oranından yararlanılmış ve yeterli sayıda ölçüm yapılıp ortalama değerleri hesaplanmıştır.

4.3.4 X ışınları kırınımı analizleri

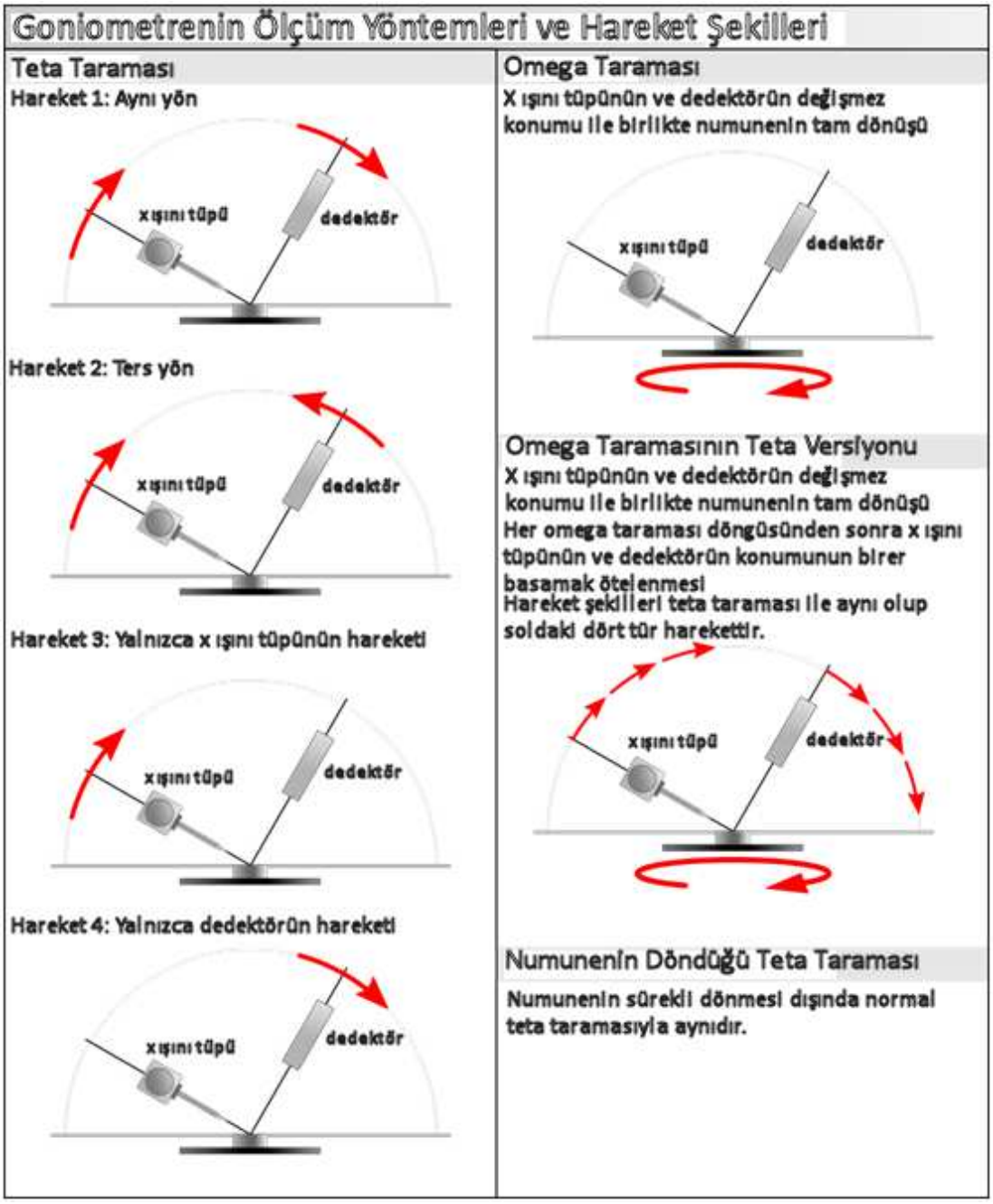
Yarı kantitatif faz analizinin yapılması amacıyla 20º ile 90º arasında alınan 2θ açılarında yapılan taramada bakır anodlu tüp kullanılmıştır. Analizler, CuKα dalgaboyunda, genel analiz için gonio yöntemiyle ve yüzey ağırlıklı analiz için omega yöntemiyle, yapılmıştır. Uygulanan potansiyel farkı -35 kV, elektrik akımı ise 28.5 mA' dir. Numunenin genel kesitinin analizini sağlayan gonio yönteminde analiz sırasında x ışınının gönderildiği tüpün bulunduğu kol ile dedektörün (algılayıcı) bulunduğu kol eş zamanlı hareket etmekte ve her iki kolun hızı analiz süresince eşit olmaktadır. Gonio yönteminde numune sabit konumdadır, ancak ışının kaynağı olan tüpün yatayla yaptığı açı değişmektedir. Numunenin yüzey ağırlıklı analizini sağlayan omega yönteminde ise x ışını tüpünün bulunduğu kol yatayla önceden belirlenen ve analiz boyunca değişmeyen bir açı sergiler, ancak dedektörün bulunduğu kol hareket ederek kırınım açısını belirlemektedir. Her iki yöntemde de 2θ, yansıtıcı-kırıcının hareketi sırasında numuneyle yaptığı açıdır. X ışını kırınımı analizi düzeneğinin görünümü Şekil 4.20' de, goniometrenin ölçüm yöntemleri ve hareket şekilleri Şekil 4.21' de şematik olarak gösterilmiştir.

Bu çalışmada omega yöntemi uygulanarak yapılan analizlerde x ışını tüpünün yatayla yapacağı açı, X' Pert High Score Plus programı bünyesinde olan, kaplama ya da tabakanın tahmini kalınlığının ve kaplama malzemesinin ya da tabakayı oluşturan bileşiklerin özgül ağırlığının göz önünde bulundurulduğu MAC-Calculator fonsiyonu

kullanılarak belirlenmiştir. Tüpün yatayla yaptığı açı sıfıra ne denli yakınsa numuneden dedektöre gerçekleşen yansımaların çıkış noktası numunenin yüzeyine o denli yakındır. Yansıtıcı-kırıcının hareketi sırasında numuneyle yaptığı açı 2θ açısını sağlar.



Şekil 4. 20 : X ışını kırınımı analizlerinde kullanılan goniometrenin temsili görünümünü gösteren şema [83].



Şekil 4.21 : X ışını kırınımı analizinde bir bölümü yukarıda anlatılan ölçüm yöntemleri ve goniometrenin hareket türleri [84].

4.3.5 Mikrosertlik ölçümleri

Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çeliklerin sertlik ölçümü, kesitlerinden bakalite alınmış ve yüzeyi ucun batmasını kolaylaştıracak düzeyde parlatılmış numunelere uygulanmıştır. Bölüm 4.1.4.12’ de açıklanmış olan mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. 0.5 N’ luk yükün uygulanmasıyla oluşan iz

üzerinden okunan Vickers sertlik değerinin numunenin yüzeyinden matrikse doğru değişimi incelenmiştir.

4.3.6 Aşınma dayanımı ölçümleri

Borlanmış ve borlanmamış IF çeliği ve sade karbon çeliğinin yüzeyi aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Bu deneyde numuneler, Bölüm 4.1.4.13' te açıklanmış olan, üzeri aşındırıcı malzeme ile örtülmüş olarak yatay konumda kendi ekseni çevresinde dönmekte olan bir tamburun üzerine temas ettirilmiş, tamburun sabit hızdaki dönüş sayısı ve dönüş süresi kaydedilmiştir. Aşındırıcı madde olarak 20 cm genişliğinde şeritler halinde kesilmiş P60 Grid yüzey pürüzlülüğüne sahip Al_2O_3 zımpara kullanılmıştır. Deneyin sonunda deney öncesi tartılmış olan her bir numunenin kat ettiği birim yol uzunluğu başına düşen ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Yanılma payını en aza indirmek amacıyla difüzyon uygulanmış ve uygulanmamış olan yüzeylerin aynı çelik parça üzerinde olması amaçlanmış ve numunelere bu amaçla yüzey difüzyonu (borlama) işlemleri öncesi uygun tasarımda talaşlı imalat yaptırılmıştır. İlgili yüzey difüzyonu işlemlerinin yapılmasından sonra parçaların difüzyon uygulanmış olan yüzeyleri difüzyon uygulanmamış olan yüzeyleriyle karşılaştırılmıştır. Herhangi bir difüzyon işlemi uygulanmamış olan çelik parçalar aşınma deneyine diğerlerinden önce tabi tutulmuş, bu numunelerden her birinin her aşınma deneyindeki ağırlık kaybının aynı sürede uygulanan tekrarlı aşınma deneylerindeki ağırlık kaybı ile hemen hemen aynı olmasına dikkat edilmiştir. Numuneler her bir deneyde 2.5 m boyunca aşındırılmıştır ve numunelerin aşındırıcı maddeye temas eden yüzeyine mm^2 alan başına 0.24 N' luk yük uygulanmıştır.

4.3.7 Kırılma tokluğu ölçümleri

Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliği parçaların tek fazlı difüzyon tabakalarında, Vickers mikrosertlik ölçme yöntemi ile kırılma tokluğu ölçümü yapılmaya çalışılmıştır. Kırılma tokluğu ani kırılmaya sebep olan gerilmenin ve çatlak boyunun kritik bir bileşkesi olup bir tür malzeme sabitidir. İndentasyon Tekniği ile kırılma tokluğu ölçümünün prensibi, belirli yükler altında oluşturulan izle bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen çatlakların uzunluklarının belirlenmesi esasına dayanır [85]. Yukarıda söz edilen yöntemlerle oluşturulan difüzyon tabakalarının tek fazlı bölgelerinde kırılma tokluğu ölçümü, İndentasyon

Tekniği ‘nin numunenin kesiti yerine yüzeyine uygulanmasıyla, yapılmaya çalışılmıştır.

Kırılma tokluğu değerleri, seramik ve gevrek malzemelerde kırılma tokluğu ölçümünde kullanılan İndentasyon Tekniği uygulanarak belirlenebilmektedir. İndentasyon Tekniği uygulanarak malzemenin kırılmaya ilişkin mekanik özelliklerinin belirlenmesinin tarihi 1880 yıllarına dek inmektedir. Kolay kontrol edilebilmesi, basitliği ve yalnızca rutin sertlik ölçüm düzeneğine gereksinim duyması, İndentasyon Tekniği esasına dayanan yöntemlerin uygulanmasını yaygınlaştırmıştır. Bu yöntemlerin uygulanması sonucu bulunan değerler, delici ucun şekli gibi geometrik etmenlerden ve numunenin elastiklik modülü, sertlik ve tokluk gibi özelliklerinden etkilenir [86].

İndentasyon Tekniği esasına dayanan yöntemler, delici ucun yassı ve sivri olmasına göre ikiye ayrılabilir. Delici ucun yassı olduğu yöntemlerde numunedeki şekil değiştirme geçici iken delici ucun sivri olduğu yöntemlerde şekil değiştirme kalıcıdır. Sivri uçlara örnek olarak Vickers ve Knoop piramitleri verilebilir [86].

Delici ucun yassı olması durumunda temas basıncı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$p_0 = \frac{P}{\pi a^2} = \frac{3Ea}{4\pi kr} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Burada k birimsiz bir katsayı olup

$$k = \frac{9}{16}\left[(1 - v^2) + \frac{(1 - {v_s}^2)E}{E_s}\right] \qquad \textbf{(4.2)}$$

eşitliği ile ifade edilebilir. E ve E_s sırasıyla numunenin ve delici ucun elastiklik modülü, v ve v_s ise sırasıyla numunenin ve delici ucun poisson oranını vermektedir. $v = \frac{1}{3}$ için $k = 1$ ‘dir. p_0 ‘ın kırılma öncesinde belli bir kritik değeri aşması durumunda temas inelastik duruma gelir. (4.1) nolu denklemden anlaşılacağı gibi, delici uç sivrildikçe yani ucun yarıçapı küçüldükçe temas basıncı artar [86].

Delici ucun sivri (sabit, katı) olması durumunda temas basıncı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$p_0 = \frac{P}{\propto_0 a^2} = H \qquad \textbf{(4.3)}$$

Burada H indentasyon sertliği, $\propto_0$ ise geometrik etmendir.

Numuneye önceden bir çentik açıldıktan sonra kırılma gerçekleşinceye dek kuvvet uygulanması yoluyla ölçülen "Tabakaiçi kırılma tokluğu" [87] konunun dışındadır ve İndentasyon Tekniği ile ilgili değildir.

İndentasyon Tekniği esasına dayanan yöntemlerin çoğunda kırılma tokluğu hesabı iki ana prensipten birine dayanır. Bunlardan birincisi bu çalışmada yapılan "Doğrudan ölçüm", diğeri de "İndentasyon dayanımı ölçümü"dür. Doğrudan ölçümde indentasyon yükünün kaldırılmasından hemen sonraki çatlak uzunluğu, uygulanan yükün bir fonksiyonu olarak inert ortamda ölçülür. Numunenin elastiklik modülü ve sertliği, geometrik etmen ve şekil değiştirmenin mekanizması da bulunan sonucu etkiler. İndentasyon dayanımı ölçümünde ise numunenin dayanımı indentasyon yükünün bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bulunan sonuç, yine numunenin elastiklik modülü ve sertliği, geometrik etmen ve şekil değiştirmenin mekanizmasına da bağlıdır. Doğrudan ölçümün avantajları, son derece basit ve ekonomik olması, özel numune hazırlama işlemlerini gerektirmemesi ve bir yüzeyden pek çok ölçüm alınabilmesi olarak sıralanabilir. Doğrudan ölçümün olumsuz yanları da çatlak uzunluğunun sıklıkla parlatılmış yüzeylerde bile zor okunabilmesi, bir elastiklik modülü değerinin belirlenmesinin gerekli olması ve, daha da önemlisi, çok değişken olan ve şekil değiştirmenin mekanizmasından etkilenen geometrik etmenin bilinmesi zorunluluğudur.

İndentasyon dayanımı ölçümünde ise çatlak uzunluğunun belirlenmesine gerek yoktur, sonuç elastiklik modülü, sertlik ve geometrik etmenlerden daha az etkilenir. Ne var ki, bu prensibe dayanan ölçümlerde de özel numune hazırlama zorunluluğu vardır ve numune başına yalnızca bir ölçüm yapılabilir. Anlatılan bu iki prensip dışında hem çatlak uzunluğunun hem de uygulanan gerilmenin hesaba katıldığı ancak geometrik etmenin kullanılmadığı bir prensip ve indentasyon yükü kaldırıldıktan sonra numunenin tavlanıp tekrar parlatıldığı ve çatlak uzunluğunun bundan sonra ölçüldüğü başka bir prensip de sözetmeye değerdir [86]. Son yıllarda, çatlak uzunluğuna ek olarak delici ucun batması sonucu oluşan izin de boyutlarının hesaba katıldığı "Palmqwist çatlak modeli" yaygınlık kazanmıştır [88].

Doğrudan ölçüm prensibi kullanılarak kırılma tokluğu hesaplanmasına ilişkin 30' dan fazla matematiksel model bulunmaktadır [4, 89-93]. Bunlar arasında

$$K = \frac{XP}{\sqrt{c^3}} \tag{4.4}$$

eşitliğine uyan modeller ağırlık kazanmıştır. Burada K kırılma tokluğu, P uygulanan yük, c çatlağın uzunluğu, X de birimsiz bir sabittir. (4.4) eşitliğine uyan modelleri ortaya koyan bilim insanları arasında da X değerinin ne olduğu konusunda tartışmalar ve araştırmalar vardır. X değerinin en güvenilir ifadesi

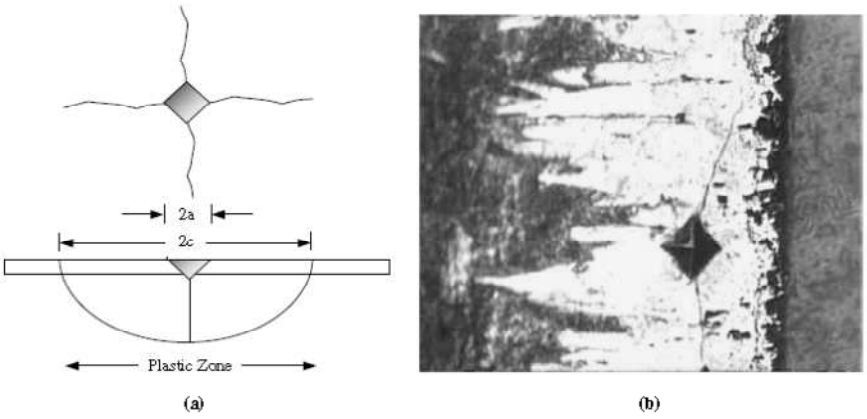
$$X = \xi_0 \sqrt[3]{(cot\phi)^2} \sqrt{\frac{E}{H}} \tag{4.5}$$

şeklindedir. Burada ϕ delici ucun temas yarı açısı, E ve H numunenin elastiklik modülü ve sertliği, ξ_0 birimsiz sabiti de şekil değişiminin mekanizmasından etkilenen bir sayıdır [88]. $\xi_0 \sqrt[3]{(cot\phi)^2}$ ifadesi numunenin özelliklerinden deney koşullarına değin pek çok etmenden etkilenir. Bu ifade pek çok bilim insanı tarafından farklı şekilde hesaplanmıştır [85, 89-91, 93-95]. Bu çalışmada G. R. Anstis'in ortaya koyduğu 0.016 değeri kullanılmıştır.

Sonuç olarak, kırılma tokluğu değerleri bu çalışmada aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$K_{IC} = 0.016 \sqrt{\frac{E}{H}} \left(\frac{P}{\sqrt{c^3}}\right) \tag{4.6}$$

Burada; E difüzyon tabakasının elastiklik modülü (GPa), H difüzyon tabakasının sertliği (GPa), P uygulanan yük (N) ve c de ilgili çatlağın uzunluğunu (m) ifade etmektedir. Elastiklik modülü 308 GPa alınmıştır [96].



Şekil 4.22 : İndentasyon Tekniği 'nin yüzeye uygulanmasıyla oluşması gereken çatlağın (a)şematik görüntüsü ve (b)fotoğrafı [97].

Kırılma tokluğunun ölçülebilmesi için oluşması gereken çatlağın şematik görüntüsü ve fotoğrafı Şekil 4.22' de verilmiştir. Malzemenin kırılma tokluğu ölçüsü, yapısal bileşenlerin üretiminde kullanılan seramik malzemeler açısından kritik bir önem taşır. Camlar ve seramikler gibi kırılgan malzemelerin kırılma tokluğunun Vickers İndentasyon Tekniği kullanılarak ölçülmesi yaygınlık kazanmıştır [22].

4.3.8. Termodinamik-kinetik hesaplamalar

4.3.8.1 Termodinamik hesaplamalar

Tek başına, borlamadan önce ya da borlamadan sonra yapılan titanyum difüzyonu işleminde aşağıdaki tepkimelerin meydana geldiği varsayılmaktadır:

Kapsüle konulan NH_4Cl 380 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanır.

$$NH_4Cl=NH_{3(gaz)}+HCl_{(gaz)} \quad \textbf{(4.1)}$$

Açığa çıkan NH_3 gazı kapsüldeki titanyum tozu ile tepkimeye girerek TiN' ü oluşturur.

$$Ti+NH_{3(gaz)}=TiN+3/2H_{2(gaz)} \quad \textbf{(4.2)}$$

NH_4Cl' ün parçalanması sonucu oluşan NH_3 gazı aynı zamanda 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda N_2 ve H_2 gazlarına ayrışır.

$$2NH_{3(gaz)}=N_{2(gaz)}+3H_{2(gaz)} \quad \textbf{(4.3)}$$

Açığa çıkan N_2 gazı kapsüldeki titanyum tozu ile tepkimeye girerek TiN' ü oluşturur.

$$2Ti+N_{2(gaz)}=2TiN \quad \textbf{(4.4)}$$

NH_3 gazı aynı zamanda tek başına ve borlamadan önce yapılan titanyum difüzyonu işlemleri sırasında 480 ℃' nin üzerindeki sıcaklıklarda çelik numunenin yüzeyinde demir ile tepkimeye girerek Fe_2N' ü oluşturur.

$$2Fe+NH_{3(gaz)}=Fe_2N+3/2H_{2(gaz)} \quad \textbf{(4.5)}$$

Oluşan Fe_2N kapsüldeki titanyum tozu ile tepkimeye girerek FeTi' ı oluşturur.

$$Fe_2N+2Ti=2FeTi+1/2N_{2(gaz)} \quad \textbf{(4.6)}$$

4.1-4.6 nolu tepkimelerin 20 ℃ ile 1000 ℃ arasındaki sıcaklıklardaki standart serbest enerji (ΔG°) değerleri A. Roine HSC Chemistry Outokumpu Outotec Research Oy, Pori, Finland tarafından 2007 yılında geliştirilen HSC Chemistry Software v 6.12 veritabanı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge durumunda Ek' te verilmiştir.

4.3.8.2 Kinetik hesaplamalar

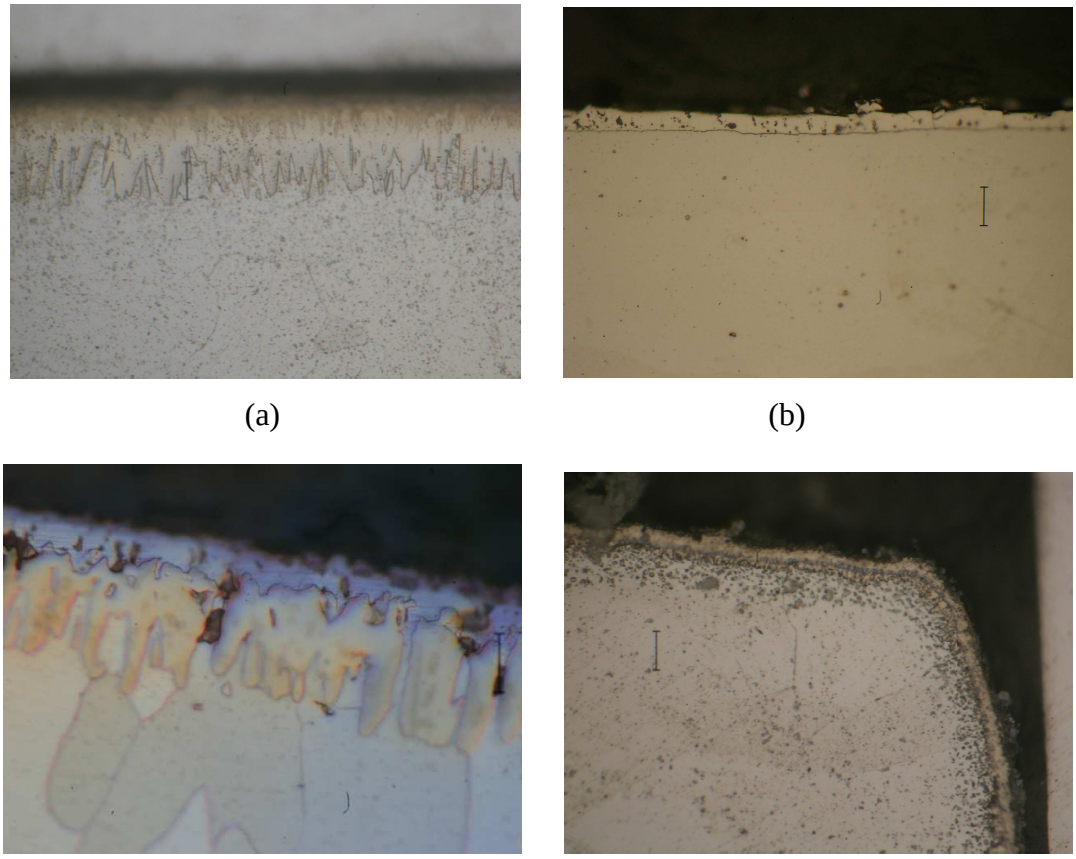
Borlama ile oluşturulan difüzyon tabakasının kalınlığının borlama süresi ve borlama sıcaklığına göre değişiminden yola çıkılarak aktivasyon enerjisi ve 900, 960 ve 1020°C sıcaklıklar için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI

5.1 Difüzyon Tabakalarının Metalografik İncelenmesi

5.1.1 Karakteristik difüzyon tabakalarının metalografik görünümü

Metalografik çalışmalarda; (a)borlanmış, (b)titanyum difüze ettirilmiş, (c)önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve (d)önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış çelik parçaların yüzeyinde oluşan difüzyon tabakalarını görüntülemek ve karakterize etmek için difüzyon tabakalarının kesiti ışık mikroskobu kullanılarak metalografik olarak incelenmiştir. IF çeliği üzerinde yapılan bu dört farklı difüzyon işlemi ile oluşturulmuş karakteristik difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntülerinin fotoğrafları Şekil 5.1’ de verilmiştir. Görüntüler, numunelerin yüzeylerindeki difüzyon tabakalarının kesitinin metalografik olarak hazırlanması ve dağlanması sonrasında elde edilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.1 : IF çeliği üzerinde yapılan dört farklı difüzyon işlemi ile oluşturulmuş karakteristik difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntülerinin fotoğrafları; (a)bor difüzyonu, (b)titanyum difüzyonu, (c)bor difüzyonundan sonra titanyum difüzyonu, (d)titanyum difüzyonundan sonra bor difüzyonu (Ölçek boyu: 20 µm).

Şekil 5.1' den görüleceği gibi elektrotermokimyasal olarak yapılan bor difüzyonu (borlama) sırasında bor atomları çelikte, yüzeye paralel bir cephe şeklinde değil, dallanarak ilerlemektedir. Dolayısıyla çelik yüzeyinde borlama sonucu oluşan difüzyon tabakası çeliğin içlerine doğru parmaksı uzantılar sergiler. Kapsül içerisinde uygulanan titanyum difüzyonu işlemi sonucu çelik yüzeyinde oluşan difüzyon tabakası değişen kalınlıkta ancak dallantılı olmayan bir tabaka şeklindedir ve kalınlığı borür tabakasına göre oldukça azdır. Borlanmış çelik yüzeyine kapsül içerisinde uygulanan titanyum difüzyonu işleminde de difüzyon tabakası, borlanmış yüzeyin morfolojisine uyumlu olarak borür tabakasının yüzeyinde yine dallantılı olmayan bir tabaka şeklinde oluşmuştur. Yüzeyine titanyum difüze ettirilmiş çeliğin yüzeyine, elektrotermokimyasal borlama ile bor difüzyonu, etkili şekilde sağlanamamaktadır. Şekil 5.1 (d)' de verilen fotoğraftan da izlenebileceği gibi bu

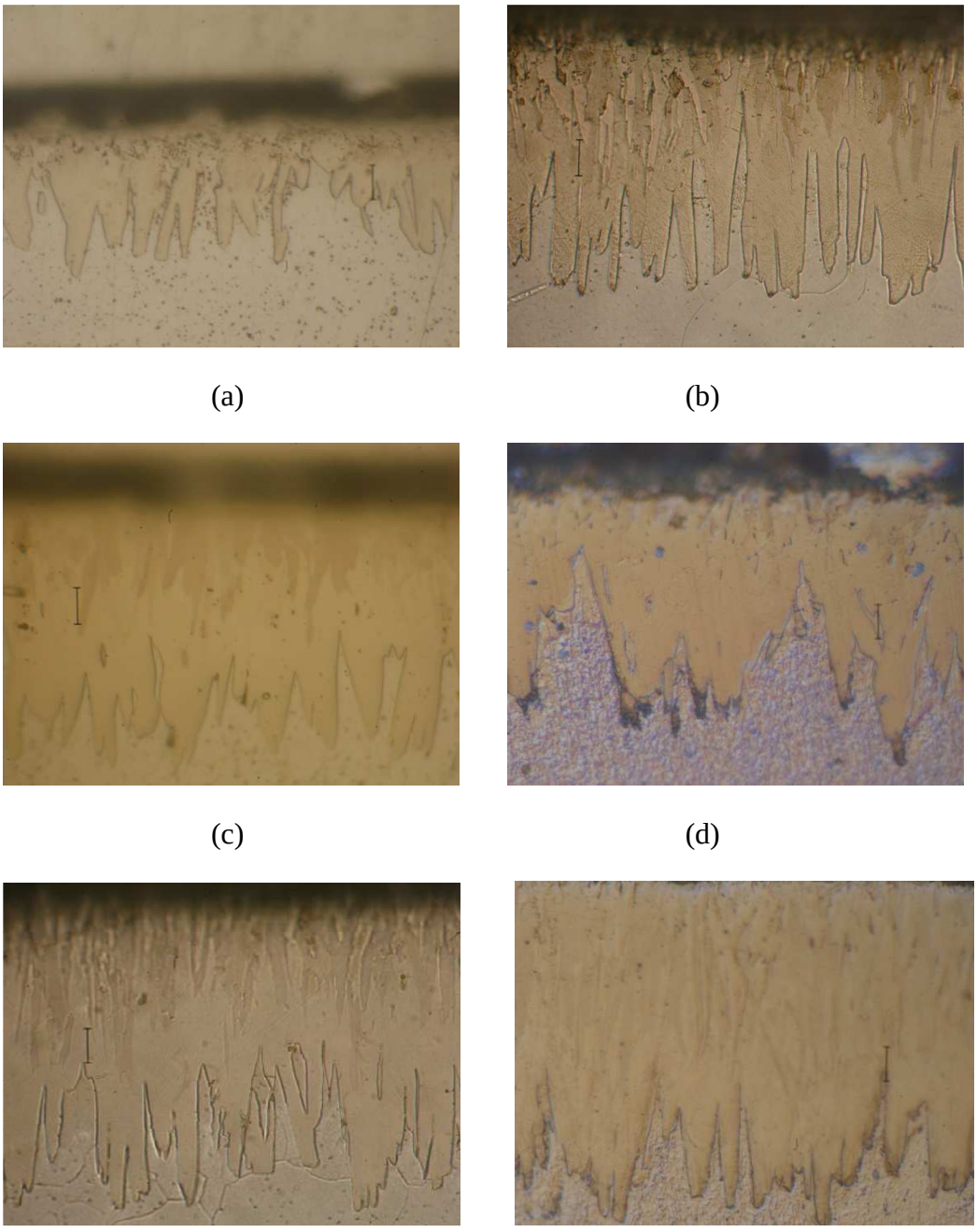
sonuç, çeliğin yüzeyindeki titanyum içerikli tabakanın bor difüzyonunu engellediğini göstermektedir.

5.1.2 Bor difüzyonunda (borlama) işlem parametrelerinin difüzyon tabakasının kalınlığına ve morfolojisine etkisi

5.1.2.1 Akım yoğunluğunun etkisi

IF çeliğinde 900 °C sıcaklıkta farklı akım yoğunluklarında 45 dakika süreyle yapılmış elektrotermokimyasal bor difüzyonu (borlama) işlemi ile elde edilmiş difüzyon tabakalarının metalografik görüntü fotoğrafları Şekil 5.2 (a-f)' de verilmiştir. Fotoğraflardan görüleceği gibi, uygulanan akım yoğunluğu 0.05 A/cm^{2}' den 0.40 A/cm^{2}' ye arttıkça difüzyon tabakasının kalınlığı da artmaktadır. Akım yoğunluğunun artması, $6Na+B_2O_3=3Na_2O+2B$ tepkimesini hızlandırarak, bor iyonlarının oluşum hızını arttırmakta ve birim zamanda daha çok sayıda bor iyonu oluşmasını sağlamaktadır. Elektrolitik borlama prosesinde uygulanan akım yoğunluğunun artmasının bor potansiyelini arttırdığı önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir [99]. Ancak uygulanan akım yoğunluğu daha da arttırıldıkça akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi azalmaktadır. Örneğin, akım yoğunluğunun 0.10 A/cm^{2}' den 0.15 A/cm^{2}' ye arttırılması, difüzyon tabakası kalınlığını, akım yoğunluğunun 0.05 A/cm^{2}' den 0.10 A/cm^{2}' ye arttırılmasından daha düşük oranda arttırmıştır. Difüzyon kontrollü proseslerde difüze olan maddenin artışı yani difüzyon tabakası kalınlığının artması (arayüzeyin ilerlemesi) doğrusal değil, paraboliktir. Bu prensip doğrultusunda akım yoğunluğunun belli bir değerin üzerinde, sıcaklık değişmedikçe, difüzyon tabakası kalınlığının artışına etkisi azalmıştır. Genel anlamda difüzyon tabakasının kalınlığının artmasının veya arayüzeyin ilerlemesinin sıcaklıkla ilişkisi üsteldir. Difüzyon kontrollü proseslerde bütün koşulların eşit olması durumunda sıcaklığın arttırılmasının difüzyon hızının, dolayısıyla difüzyon tabakasının kalınlığının artmasında veya arayüzeyin ilerlemesinde daha etkili olacağı açıktır [48].

Tabaka kalınlıkları yaklaşık olarak, 0.05 A/cm^{2} akım yoğunluğunda 30 µm iken, 0.10 A/cm^{2} akım yoğunluğunda 56 µm ve 0.40 A/cm^{2} akım yoğunluğunda 86 µm' dur. Değişim paraboliktir.



(a) (b)

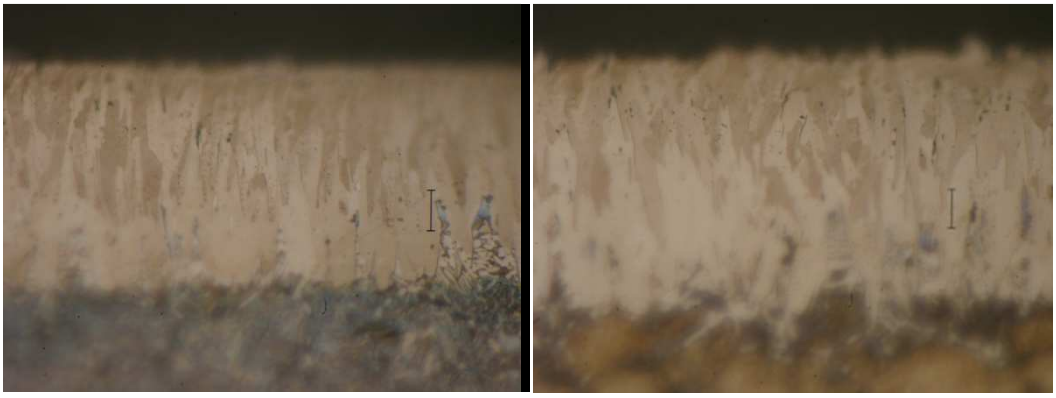
(c) (d)

(e) (f)

Şekil 5. 2 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle farklı akım yoğunlukları uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları; (a)0.05 A/cm^2, (b)0.10 A/cm^2, (c)0.15 A/cm^2, (d)0.20 A/cm^2, (e)0.30 A/cm^2, (f)0.40 A/cm^2 (Ölçek boyu: 10 µm).

Şekil 5.2’ de verilen fotoğraflarda, ayrıca, uygulanan akım yoğunluğunun artması ile kalınlığı artan difüzyon tabakasında, parmaksı yapılı kısmın oranının azaldığı ve sürekli tabakanın kalınlığının ve toplam tabaka içerisindeki oranının arttığı görülmektedir.

900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle iki ayrı akım yoğunluğu değeri (0.10 ve 0.20 A/cm^2) uygulanarak borlanmış sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları Şekil 5.3' te verilmiştir. Sade karbon çeliğinin borür tabakasını gösteren bu fotoğraflardan görüldüğü gibi, akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi IF çeliğinde olduğu kadar fazla değildir. Ayrıca, borür tabakasının parmaksı yapısı da IF çeliğinde olduğu kadar belirgin değildir. Demir içerisindeki bor çözünürlüğü çok düşüktür ve kristal kusurlarına ve altlık malzemenin saflık derecesine ciddi derecede bağlıdır [28, 99, 100]. Sade karbon çeliğinin IF çeliğine göre yüksek olan karbon içeriği difüzyonu yavaşlatıcı bir etki yapar ve borür tabakasına özgü parmaksı yapının belirginliğinin azalmasına sebep olur [13, 14].

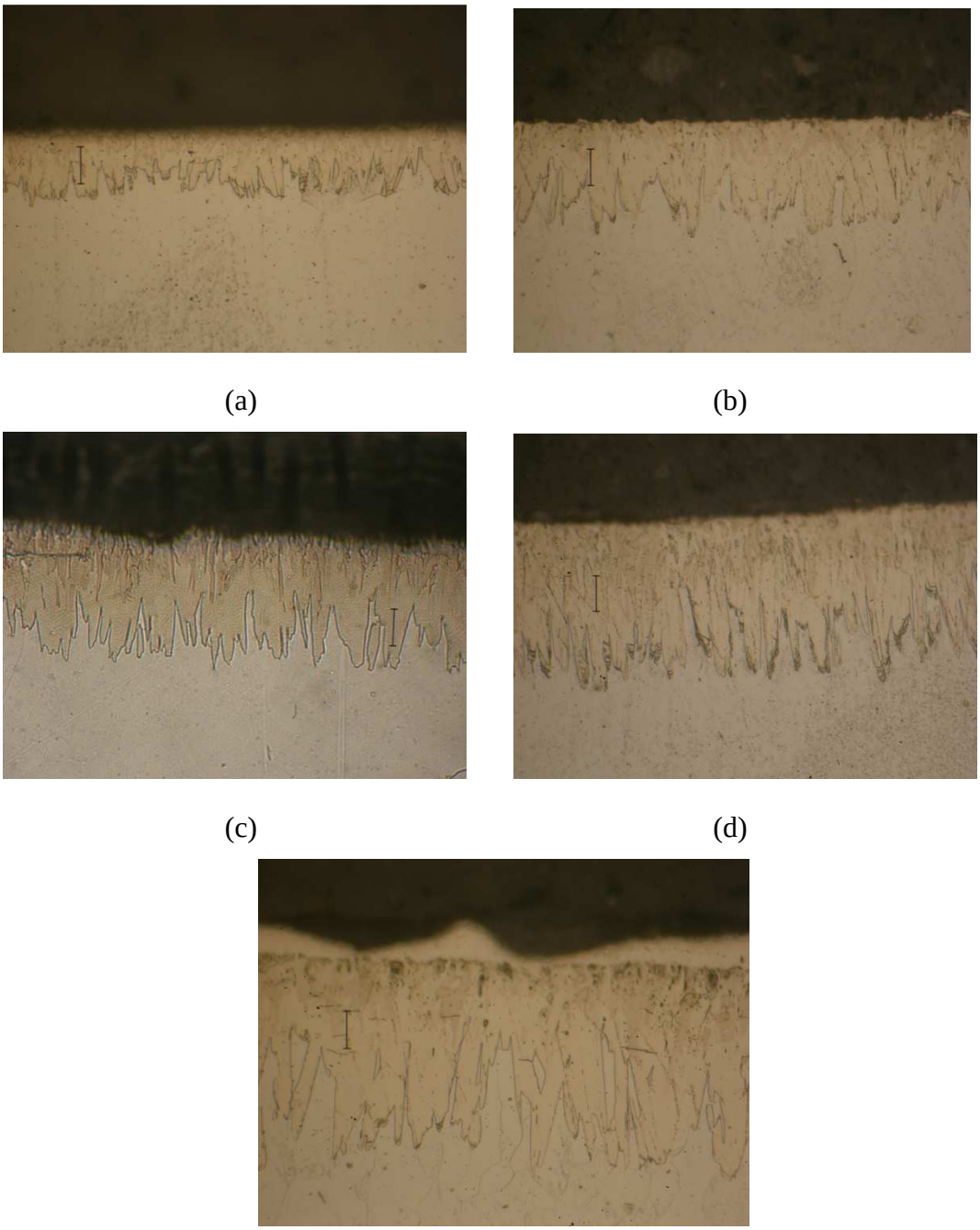


(a) (b)

Şekil 5.3 : Sade karbon çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle (a)0.10 A/cm^2 ve (b)0.20 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm).

5.1.2.2 Sürenin etkisi

IF çeliğinin 900 °C sıcaklıkta sabit 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika sürelerle borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları Şekil 5.4 (a-e)' te verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

(e)

Şekil 5.4 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak (a)15 dakika, (b)30 dakika, (c)45 dakika, (d)60 dakika ve (e)90 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm).

Fotoğraflar incelendiğinde, borlama süresinin artmasıyla, oluşan demir borür bileşiklerinden Fe_2B' den sonra oluşan FeB' ün kesitteki oranının arttığı görülmektedir. Fe_2B, termodinamik olarak daha az kararlı olmasına karşın, FeB' den önce çekirdeklenmeye başlar. Oluşan Fe_2B fazı borlama işleminin sürmesiyle

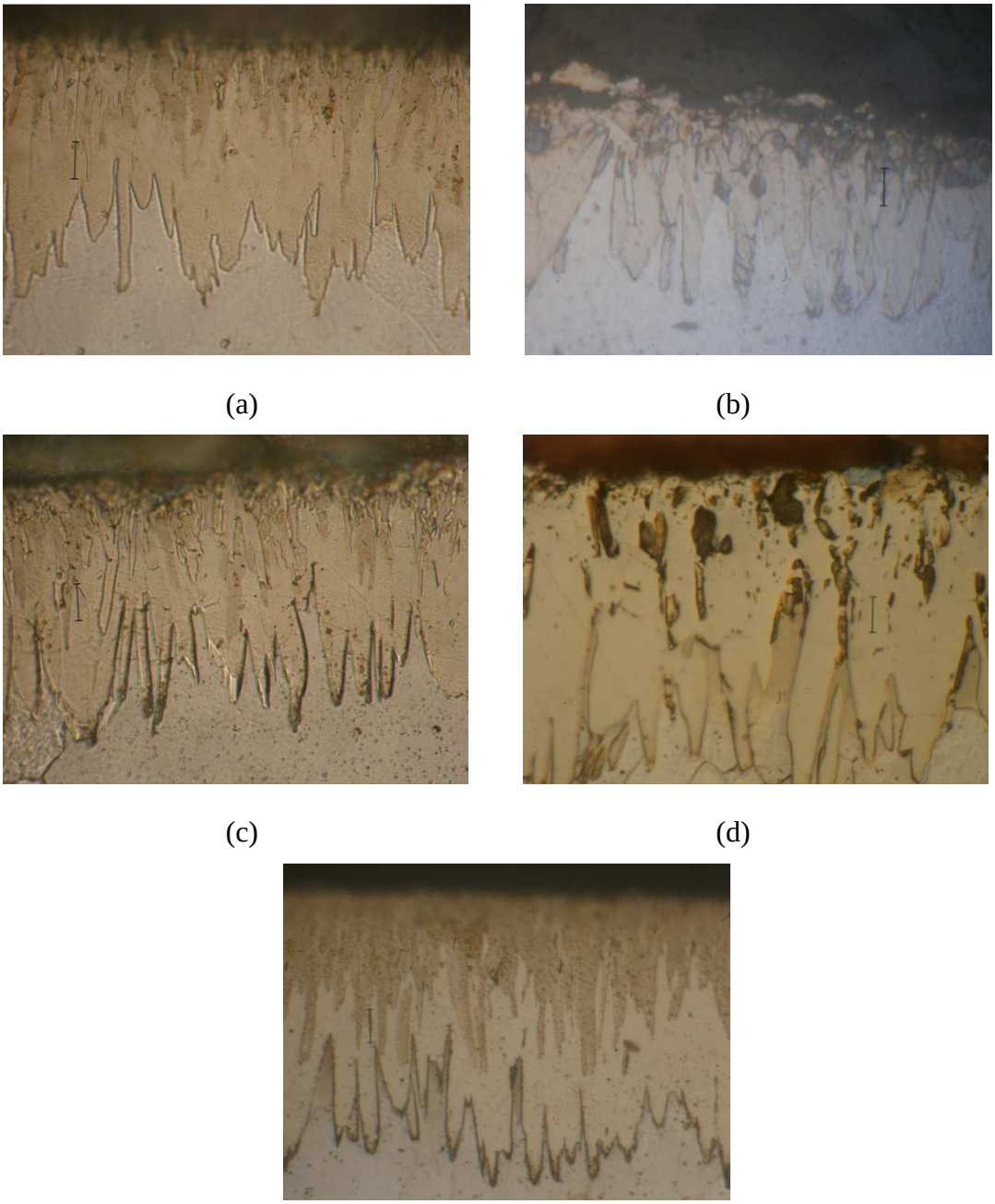
sisteme giren yeni bor iyonlarına karşı bir difüzyon engeli oluşturarak yüzeyde bor derişiminin atmasına sebep olur. Bor derişimi belli bir değeri aştıktan sonra FeB fazı oluşmaya başlar. FeB fazı ayrıca sisteme giren yeni bor iyonlarının Fe_2B fazı ile tepkimeye girmesi sonucu oluşur [100]. Borlama işleminin sürmesiyle sonradan oluşan FeB fazının kalınlığının toplam borür tabakasının kalınlığına oranı artar [82]. Şekil 5.4' te verilen fotoğraflardan, ayrıca, sürenin artışının, 60 dakikaya dek, difüzyon tabakasının kalınlığını hemen hemen doğru orantılı olarak arttırdığı, ancak 60 dakikadan uzun sürelerde, sürenin difüzyon tabakasının kalınlığının artışına etkisinin azaldığı görülmektedir. Borlama süresinin artması ile difüzyon tabakasının kalınlığının artmasının doğrusal değil parabolik olması, çelik yüzeyine absorbe olmuş bor atomlarının ilerlemesi için gereken boşlukların sürmekte olan difüzyon sonucu azalmasından kaynaklanıyor olmalıdır. Borlama süresinin artması difüzyon tabakası kalınlığının en az olduğu yer ile en fazla olduğu yer arasındaki farkı azaltmakta, difüzyon tabakasının kalınlığını daha homojen kılmaktadır.

5.1.2.3 Sıcaklığın etkisi

IF çeliğinin 0.10 A/cm^2 sabit akım yoğunluğu uygulanarak ve sabit 45 dakika süreyle 900, 930, 960, 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı görüntü fotoğrafları Şekil 5.5 (a-e)' te görülmektedir.

Borlama sıcaklığının IF çeliğinin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlık ve morfolojisine etkisi incelendiğinde sıcaklığın 900 °C' den 1020 °C' ye yükselmesi ile difüzyon tabakasının kalınlığında yaklaşık %70 oranında bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Tabaka kalınlığı ortalama yaklaşık 56 µm' dan yaklaşık 95 µm' a çıkmıştır. 990 °C sıcaklıkta yapılan borlama işlemi ile elde edilen tabaka kalınlığı da 900 °C sıcaklıkta yapılan borlama işlemi ile elde edilen tabaka kalınlığına göre yaklaşık %40 fazladır. Sıcaklığın 900 °C' den 1020 °C' ye yükseltilmesiyle yapılan sistematik borlama işlemlerinde borür tabakalarında difüzyon prosesinden kaynaklandığı düşünülen bazı değişiklikler gözlenmiştir. Örneğin 1020 °C sıcaklıkta yapılan borlama işleminde elde edilen borür tabakasında parmaksı uzantıların boyları kısalmış, kalınlıkları artmıştır. Bu sonuç 1020 °C sıcaklıkta bor iyonu oluşumu hızının görece artmış olduğunu, artan sıcaklıkla mikroyapıda kusurların arttığını, difüzyon hızının arttığını ve böylece difüzyon tabakasının arayüzeyinin bir cephe

halinde ilerlediğini göstermektedir. Diğer sıcaklıklardaki işlemlerle elde edilen borür tabakasının morfolojisinde de bazı farklılıklar vardır.



(a) (b)

(c) (d)

(e)

Şekil 5. 5 : IF çeliğinin (a)900 °C, (b)930 °C, (c)960 °C, (d)990 °C ve (e)1020 °C sıcaklıklarda 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm).

Borlama sıcaklığının 900 °C' den 930 °C' ye ve 960 °C' ye yükseltilmesiyle difüzyon tabakasındaki parmaksı yapının düzeninde bozulmalar gözlenmiştir. Sıcaklığın 990 °C' ye yükseltilmesiyle difüzyon tabakasının görünümünün daha fazla

değiştiği, difüzyon tabakası ile matriks arasındaki arayüzeyin belirginliğinin azaldığı, matriksin difüzyon tabakasının ilerisindeki kesitinde çeliğin tane sınırlarının belirginliğinin arttığı gözlenmiştir.

900 °C sıcaklıkta çeliğin kararlı olduğu faz, ferrit (α) ile ostenitin (γ) karışımı iken 930, 960 ve 990 °C sıcaklıkta çelik tamamen yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahiptir ve ostenit (γ) fazındadır [67]. Ostenit (γ) fazının kafes boşluklarının hacim merkezli kübik ferrit (α) fazının kafes boşluklarından daha az olması difüzyonu zorlaştırıcı bir etki yapmaktadır. Ayrıca, demir içerisindeki bor çözünürlüğünün genel olarak sıcaklık yükseldikçe artmasıyla birlikte 912 °C sıcaklıkta bir faz dönüşümünün meydana gelmesi sonucu çözünürlük aniden azalmaktadır [101, 102]. Difüzyon tabakasının morfolojisinde meydana gelen bu değişikliklerin nedeni bu faz dönüşümü ile çözünürlüğün azalması ve çeliğin hacim merkezli kübik yapıdan yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmesi olmalıdır.

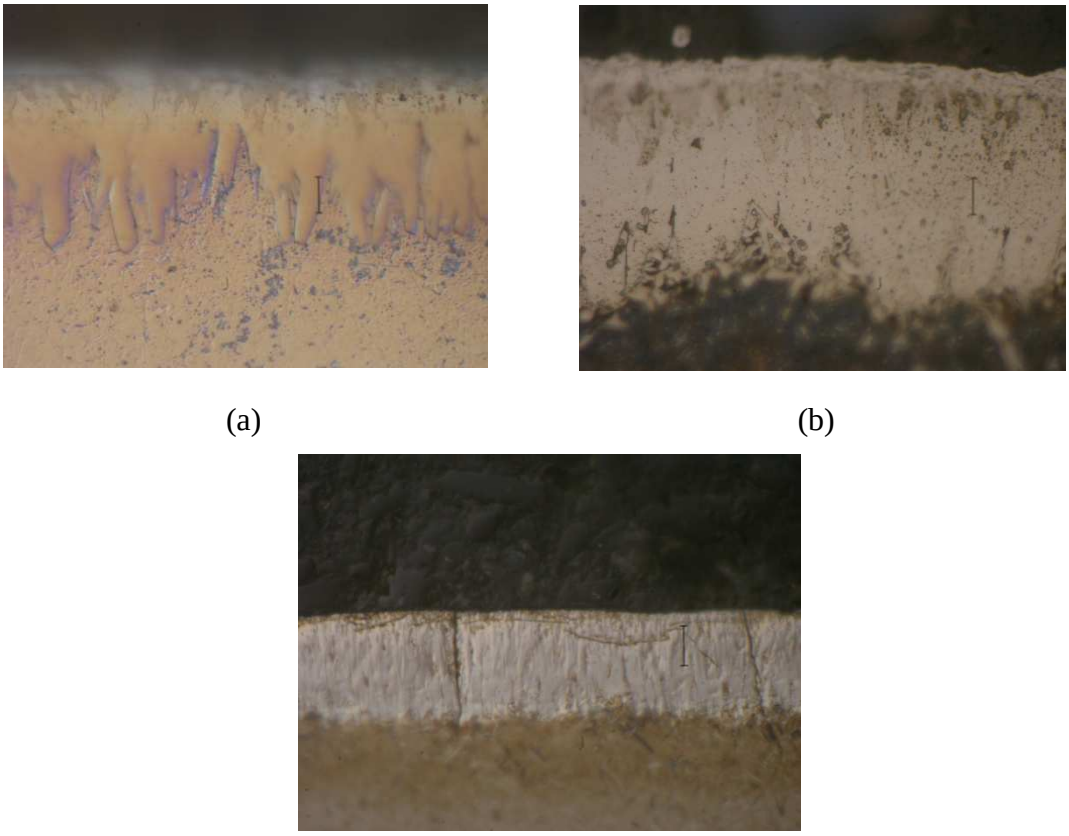
900 °C sıcaklıkta çözünürlük yüksek iken sağlanan difüzyon tabakasının kalınlığına ve düzgün morfolojisine 930 °C sıcaklıkta ulaşılamamıştır. 900 °C sıcaklıkta yapılan borlamada difüzyon tabakası kalınlığı yaklaşık 56 µm iken 930 °C sıcaklıkta yapılan borlama işleminde ulaşılan difüzyon tabakası kalınlığı yaklaşık 50 µm' da kalmıştır. Sıcaklığın 1020 °C' ye yükseltilmesi ile, çözünürlüğün sıcaklıkla artması genel prensibi ile, difüzyon tabakasının kalınlığı artmış ve morfolojisi düzelmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla difüzyon tabakasının kalınlığının arttığı ve sıcaklığın difüzyon tabakasının kalınlığına etkisinin hem IF çeliğinde hem de sade karbon çeliğinde 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda çok belirgin olduğu gözlenmiştir. Uygulanan akım yoğunluğunun aynı olduğu durumda, sıcaklığın yükselmesi ile bor iyonlarının oluşum hızı artışına görece difüzyon hızının daha fazla artması nedeniyle, bor iyonları daha derine difüze olmakta, difüzyon tabakasının kalınlığı artmaktadır.

5.1.3 Bor difüzyonunda (borlama) difüzyon tabakasının kalınlığına ve morfolojisine çelik bileşiminin etkisi

Deneylerde borlanan malzeme olarak üç ayrı kimyasal bileşime sahip çelik kullanılmıştır. Bu üç farklı çelikte borlama sonucu oluşan difüzyon tabakalarının kalınlık ve morfolojileri farklılık göstermiştir. IF çeliği, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğin aynı koşullarda (900 °C sıcaklık, 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu, 45

dakika süre) borlanması ile oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntülerinin fotoğrafları Şekil 5.6 (a), (b) ve (c)' de verilmiştir. Çelikteki alaşım elementlerinin safsızlığı arttırma işlevi görerek difüzyon katsayısını azaltan yani difüzyonu yavaşlatan etkisinden dolayı [13, 14], sade karbon çeliğinin yüzeyinde ve alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakalarının kalınlığı IF çeliğinin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakalarının kalınlığına göre belirgin derecede azdır. Ek olarak, borlama ile oluşan borür tabakalarının her bir kimyasal bileşimdeki numunenin matriks (tane) yapısına uyumlu olarak kalınlaşmakta olduğu görülmektedir.



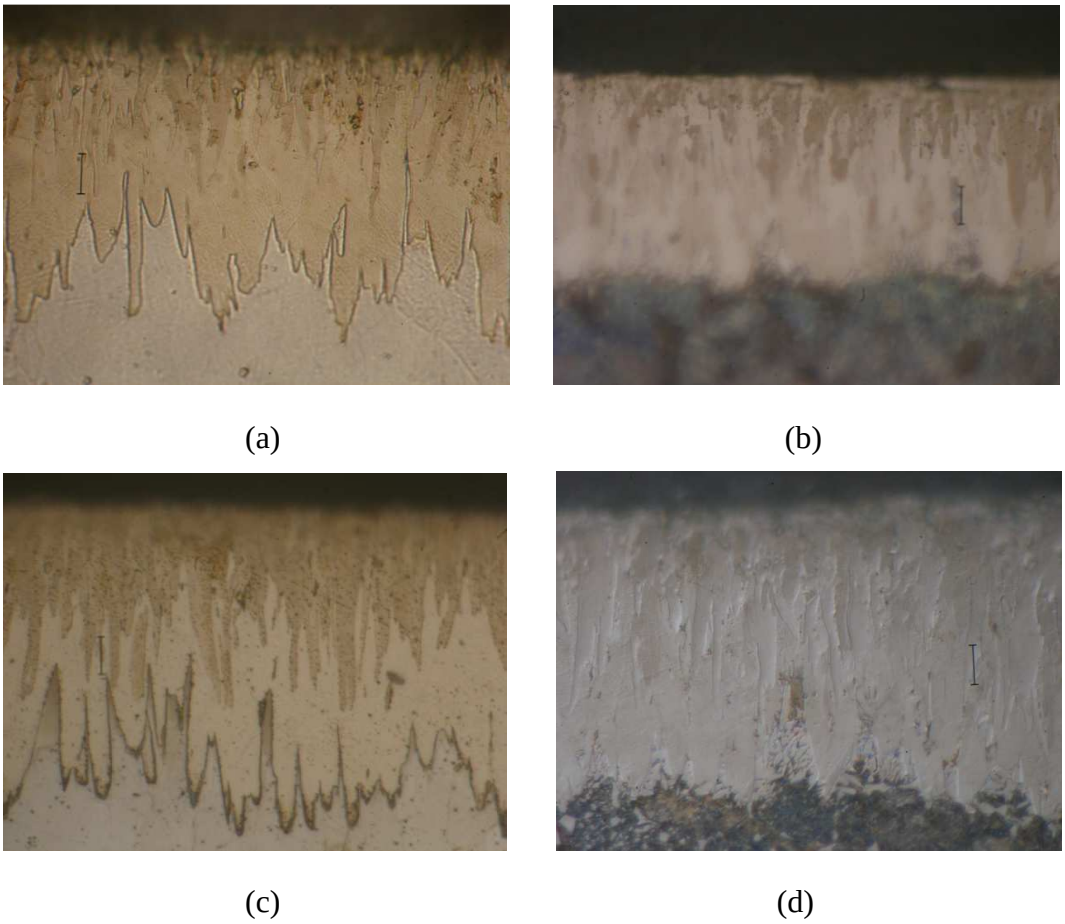
(a) (b)

(c)

Şekil 5.6 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış (a)IF çeliği, (b)sade karbonlu çelik ve (c)alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: (a) ve (c) 20 µm, (b) 10 µm).

IF çeliği ve sade karbon çeliğinin 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle 900 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanması ile elde edilmiş difüzyon tabakalarının mikroyapı görüntü fotoğrafları Şekil 5.7 (a-d)' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde, borlama sıcaklığının yükseltilmesinin her iki

çelik türünde de borür tabakasının kalınlığını arttırdığı, sade karbon çeliğinin borür tabakasının parmaksı olmayan düz morfolojisini değiştirmediği görülmektedir.



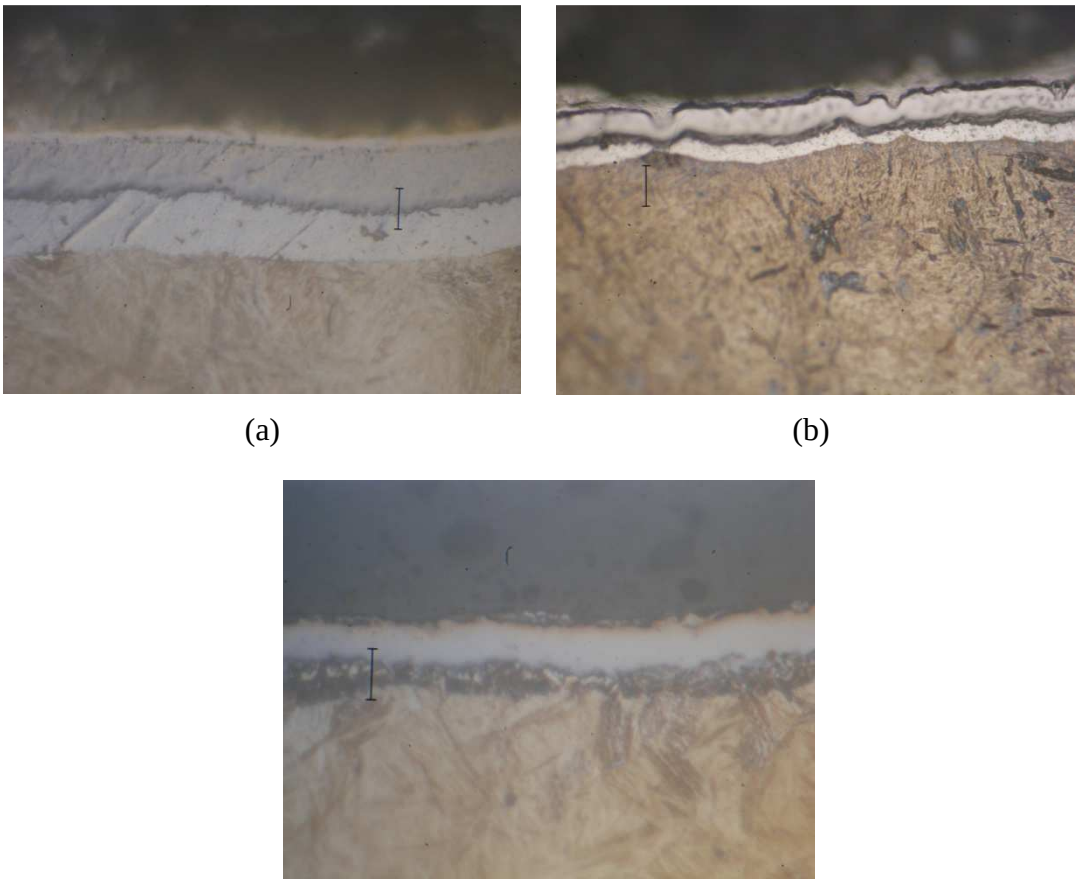
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.7 : 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle 900 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliği ve sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş borür tabakasının karşılaştırma resimleri; (a)900 °C IF çeliği (b)900 °C sade karbon çeliği (c)1020 °C IF çeliği (d)1020 °C sade karbon çeliği (Ölçek boyu: 10 µm).

5.1.4 Titanyum difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının metalografik olarak incelenmesi

Titanyum, Al_2O_3 ve NH_4Cl içerikli kapsülde 1000 ºC sıcaklıkta 2 saat boyunca bekletilmiş IF çeliği, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları sırasıyla Şekil 5.8 (a), (b) ve (c)' de verilmiştir. Fotoğraflardan görüleceği gibi, çeliklere uygulanan titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan titanyum esaslı difüzyon tabakasının kalınlığı, IF çeliğinde yaklaşık 20 µm, sade karbon çeliğinde ve alaşımlı çelikte de yaklaşık 10 µm' dur. Titanyum esaslı difüzyon tabakalarının kalınlığı, borlama ile oluşan borür tabakalarının kalınlığından azdır.



(a) (b)

(c)

Şekil 5. 8 : Titanyum, Al_2O_3 ve NH_4Cl içerikli kapsülde 1000 ºC sıcaklıkta 2 saat boyunca bekletilmiş (a)IF çeliği, (b)sade karbon çeliği ve (c)alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 10 µm).

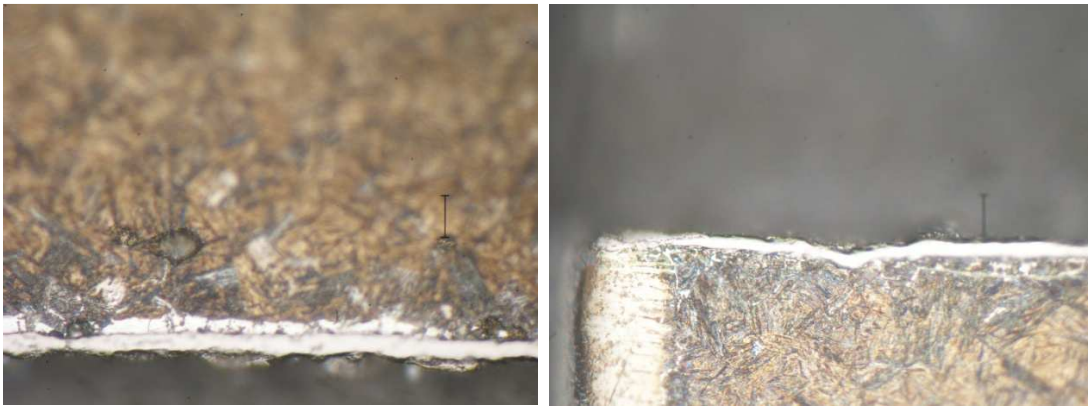
Şekil 5.8' de verilen fotoğraflar incelendiğinde aynı koşullarda titanyum difüze ettirilmiş üç tür çelik arasında en kalın difüzyon tabakasına sahip olan çeliğin IF çeliği olduğu görülmektedir. Bu durum, bu üç tür çeliğin aynı koşullarda borlanması ile oluşan borür tabakaları arasında en kalın olanının IF çeliğinin yüzeyinde oluşan borür tabakası olduğuna yönelik elde olan bilgi ile örtüşmektedir. Titanyum esaslı difüzyon tabakasının homojen olmayıp kendi içerisinde en az iki faz içerdiği fotoğraflardan anlaşılmaktadır.

5.1.5 İkili difüzyonlar ile oluşan difüzyon tabakalarının metalografik olarak incelenmesi

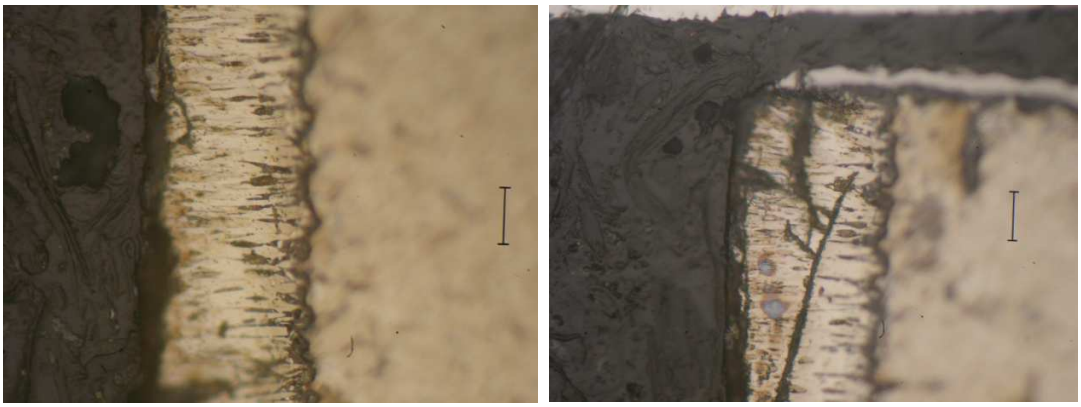
Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliği, sade karbon çeliği ve alaşımlı çelik numuneler ışık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

5.1.5.1 Titanyum difüzyonundan sonra yapılan bor difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının incelenmesi

Yukarıda belirtilen koşullarda yapılan titanyum difüze ettirme işleminin ardından 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle yapılan borlama işleminden sonra, borun çelik yüzeyine difüze olduğuna ilişkin herhangi bir görüntü, ışık mikroskobu kullanılarak, elde edilememiştir. Bu durum, Şekil 5.9 (a), (b), (c) ve (d)' de verilen görüntü fotoğraflarından izlenebilir. Önceden yapılmış titanyum difüzyonu işlemi ile oluşmuş difüzyon tabakasının arayer boşluklarını doldurarak ve dolayısıyla bor atomlarına karşı bir engel işlevi görerek bor atomlarının çelik numuneye ulaşmasını ve demir ile bileşikler oluşturmasını büyük ölçüde engellediği düşünülmektedir.



(a) (b)



(c) (d)

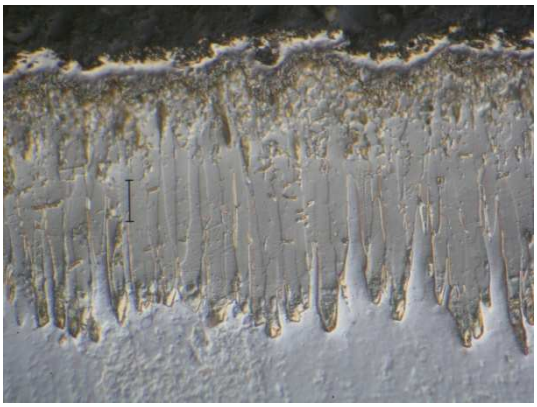
Şekil 5. 9 (a), (b), (c) ve (d) : Alaşımlı çeliğin, titanyum esaslı difüzyon tabakası bulunan ve bulunmayan yüzeylerinde bor difüzyonu ile oluşmuş difüzyon tabakasının görüntüleri (Ölçek boyu: 20 μm).

5.1.5.2 Bor difüzyonundan sonra yapılan titanyum difüzyonu ile oluşan difüzyon tabakasının incelenmesi

Borlamanın ardından yapılan titanyum difüze ettirme işleminden sonra ışık mikroskobu kullanılarak yapılan incelemelerde, hem borür tabakaları hem de titanyum esaslı fazlardan oluşmuş çeşitli difüzyon tabakaları gözlenmiştir. Titanyum esaslı difüzyon tabakası borür tabakasının yüzeyinde oluşmuştur. Bu durum, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliği, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen karakteristik görüntü fotoğraflarından izlenebilir. Fotoğraflar sırasıyla Şekil 5.10 (a), (b) ve (c)' de verilmiştir.



(a) (b)



(c)

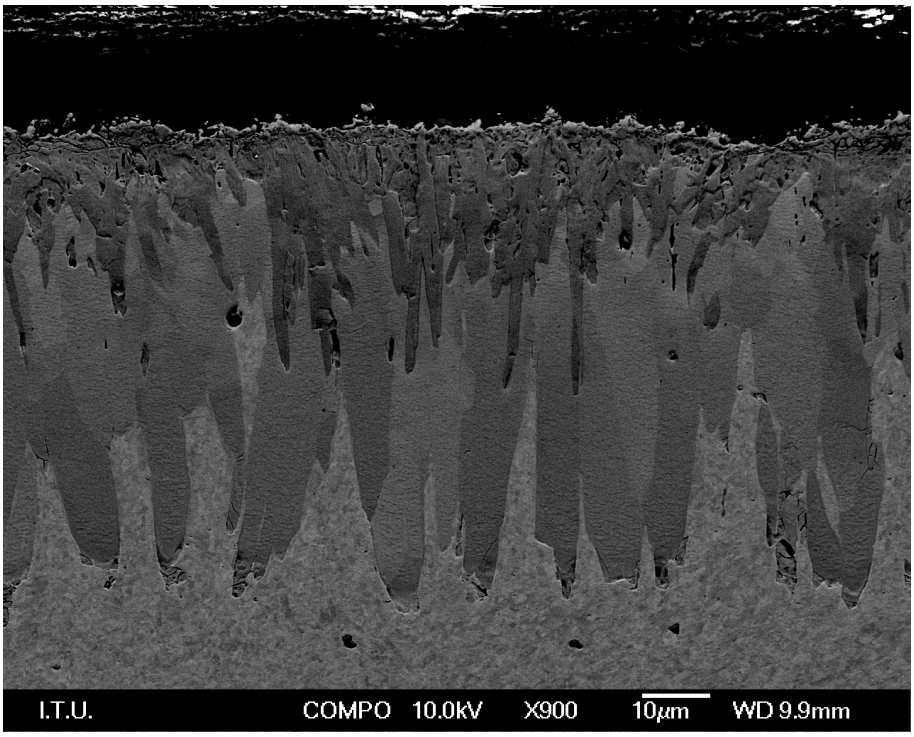
Şekil 5. 10 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş (a)IF çeliği, (b)sade karbon çeliği ve (c)alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının ışık mikroskobu kullanılarak elde edilen karakteristik görüntü fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm).

Şekil 5.10’ da verilen fotoğraflar incelendiğinde, titanyum difüzyonu işlemi sonucu borlama işlemi ile oluşan borür fazlarından FeB’ ün toplam borür tabakası içerisindeki payının çok azalmış olduğu, ayrıca borür tabakasının kalınlığının titanyum difüzyonu işlemi öncesine göre artmış olduğu anlaşılmaktadır. Borlanmış numunenin titanyum difüzyonu işlemi sırasında 1000 ºC sıcaklıkta bekletilmesi borlama işlemi ile oluşan borür tabakasının homojenizasyonunu sağlamıştır. Çeliğin bünyesine borlama işlemi sırasında Fe_2B ve FeB stokiyometrik oranlarında yerleşmiş olan bor atomlarının 1000 ºC sıcaklıkta yapılan titanyum difüzyonu işlemi sırasındaki difüzyon hareketleri ile derişim farkı azalmış, FeB fazının önemli bir kısmı Fe_2B fazına dönüşmüş ve Fe_2B fazının arayüzeyi matriks içlerine ilerlemiştir. Bu işlem, borür tabakasında faz homojenizasyonu işlemidir.

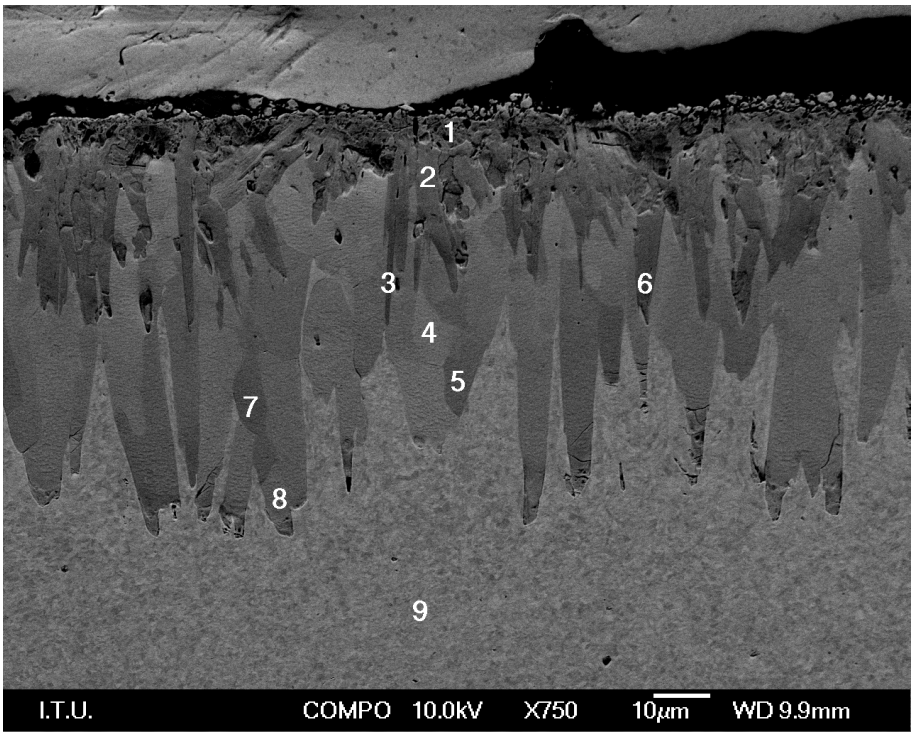
5.2 Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM) Çalışmaları Sonuçları

Difüzyon tabakalarının SEM incelemeleri sonucu ışık mikroskobu incelemeleri ile belirlenen yapılar daha ayrıntılı olarak gözlemlenmiştir. Çeliklere uygulanan yalnız borlama, yalnız titanyum difüze ettirme, önce borlama sonra titanyum difüze ettirme ve önce titanyum difüze ettirme sonra borlama işlemleri ile oluşturulan difüzyon tabakalarının SEM kullanılarak elde edilen görüntü fotoğrafları Şekil 5.11-5.27’ de verilmiştir.

Yalnız borlanan IF çeliğinde oluşan borür tabakasının iki fazlı dişli yapısı Şekil 5.11 ve 5.12’ de verilen SEM görüntü fotoğraflarında belirgin şekilde görülmektedir. Fe_2B-FeB arayüzeyi düz ve kesin bir çizgi oluşturmamakla birlikte bir düzen sergilemektedir. Şekil 5.12’ de verilen fotoğraf üzerindeki sayılar Taramalı Elektron Mikroskobu ile ilişkilendirilmiş Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) kullanılarak elementel kimyasal analiz yapılan bölgeleri göstermektedir. Söz konusu bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, oluşması beklenen demir borür fazlarına ait stokiyometrik değerlere ulaşıldığı, ne var ki, Fe_2B ve FeB fazlarının stokiyometrik bor oranı açısından homojen bir yapıda olmadığı anlaşılmaktadır. Söz konusu fotoğraflarda görülen değişik renk tonlarına sahip bölgeler de bu duruma işaret etmektedir. Elementel bor oranı yüksek olan koyu renkli bölgelerin iç kısımlara doğru dallantılar şeklinde uzandığı görülmektedir.



Şekil 5.11 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü.



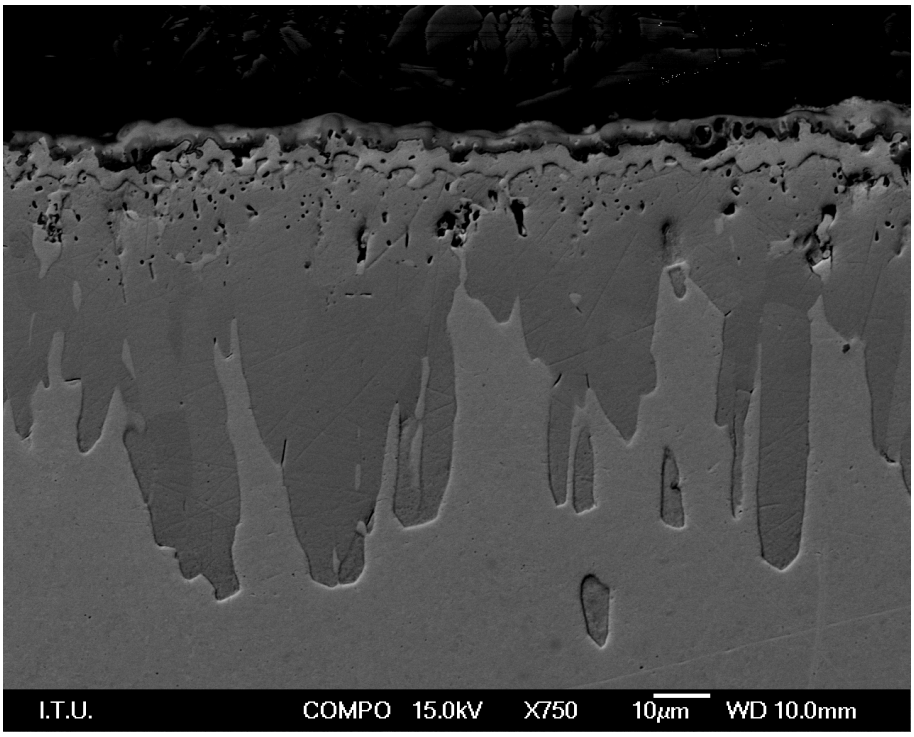
Şekil 5.12 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri göstermektedir.

Çizelge 5.1 : Şekil 5.12' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık		
	B	C	Fe
1	17.50	-	82.50
2	18.22	-	81.78
3	18.94	-	81.06
4	11.69	-	88.31
5	9.97	-	90.03
6	18.48	-	81.52
7	10.70	-	89.30
8	9.73	-	90.27
9	-	1.05	98.95

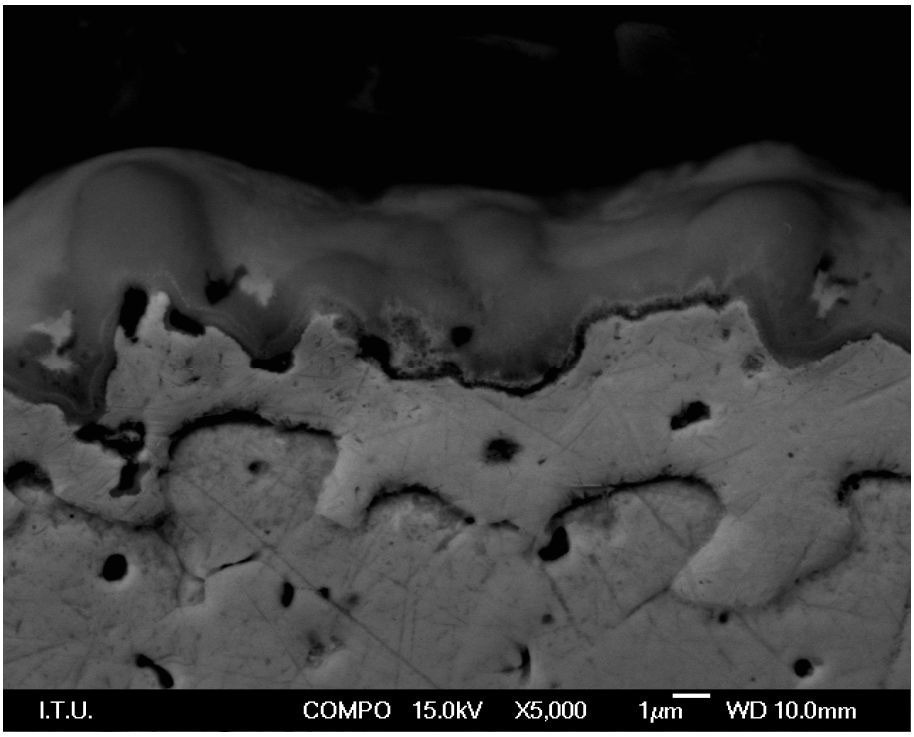
Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının, bir örneği Şekil 5.13' te verilen SEM görüntü fotoğraflarında difüzyon tabakası bünyesinde borür tabakasının dış tarafında titanyum difüzyonu işlemi ile ilgili olan iki faz gözlenmiştir. Yani önce borlama sonra titanyum difüze ettirme işlemi sonucunda borür tabakasının ve titanyum esaslı difüzyon tabakasının mevcut olduğu çoklu bir difüzyon tabakasının oluştuğu net olarak anlaşılmıştır.

Titanyum esaslı difüzyon tabakasının dişli bir yapı sergilemediği ve genel olarak borür tabakasına göre çok ince olduğu görülmektedir. Ayrıca, 900 °C sıcaklıkta borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 1000 °C sıcaklıkta yapılan titanyum difüzyonu işlemi sonucu borlama işlemi sırasında Fe_2B ve FeB fazlarından oluşmuş difüzyon tabakasının büyük ölçüde tek fazlı difüzyon tabakasına dönüşmüş olduğu görülmektedir. Borlanmış numunenin titanyum difüzyonu işlemi sırasında 1000 ºC sıcaklıkta bekletilmesi borlama işlemi ile oluşan borür tabakasının homojenizasyonunu sağlamıştır. Çeliğin bünyesine borlama işlemi sırasında Fe_2B ve FeB stokiyometrik oranlarında yerleşmiş olan bor atomlarının 1000 ºC sıcaklıkta yapılan titanyum difüzyonu işlemi sırasındaki difüzyon hareketleri ile derişim farkı azalmış, FeB fazının önemli bir kısmı Fe_2B fazına dönüşmüş ve Fe_2B fazının arayüzeyi matriks içlerine ilerlemiştir. Bu işlem, borür tabakasında faz homojenizasyonu işlemidir. Şekil 5.13' te, önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü verilmiştir.



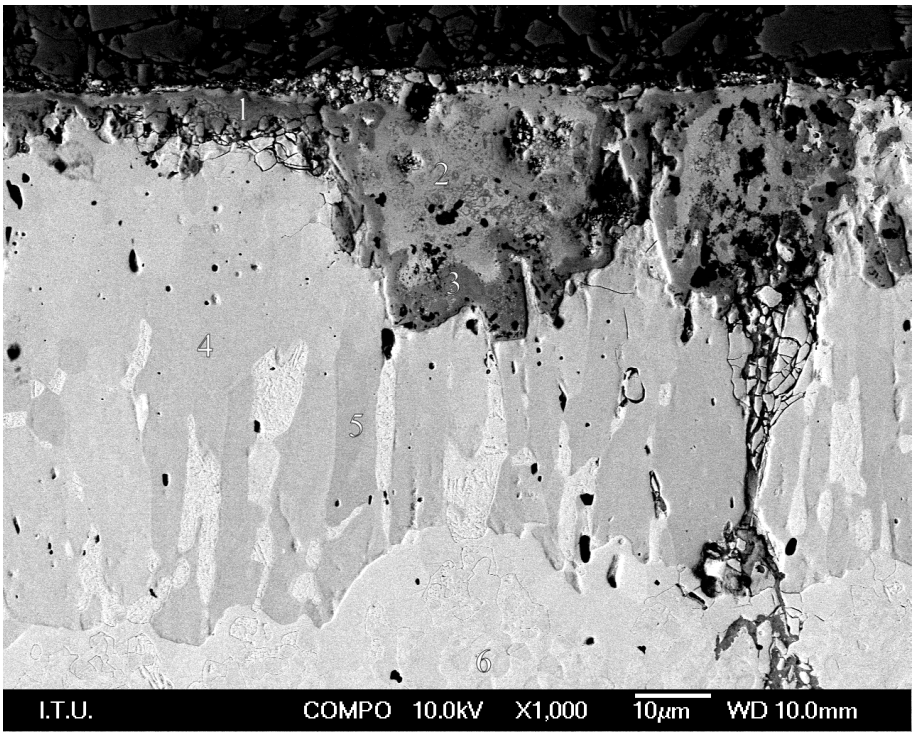
Şekil 5.13 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü.

Şekil 5.13' te verilen fotoğrafta görülen difüzyon tabakalarının dış kesitindeki fazlar Şekil 5.14' te verilen fotoğrafta yakın plandan görülmektedir. Fotoğrafta borür tabakası ile yüzey arasında iki faz olduğu net olarak anlaşılmaktadır.



Şekil 5.14 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen yakın plan kompozisyon görüntüsü.

Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş başka bir IF çeliği parçasının yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü Şekil 5.15' te verilmiştir. Fotoğraf üzerindeki sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri göstermektedir. EDS analizi sonucu elde edilen ağırlıkça yüzdelik oranlar Çizelge 5. 2' de verilmiştir.



Şekil 5.15 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri göstermektedir.

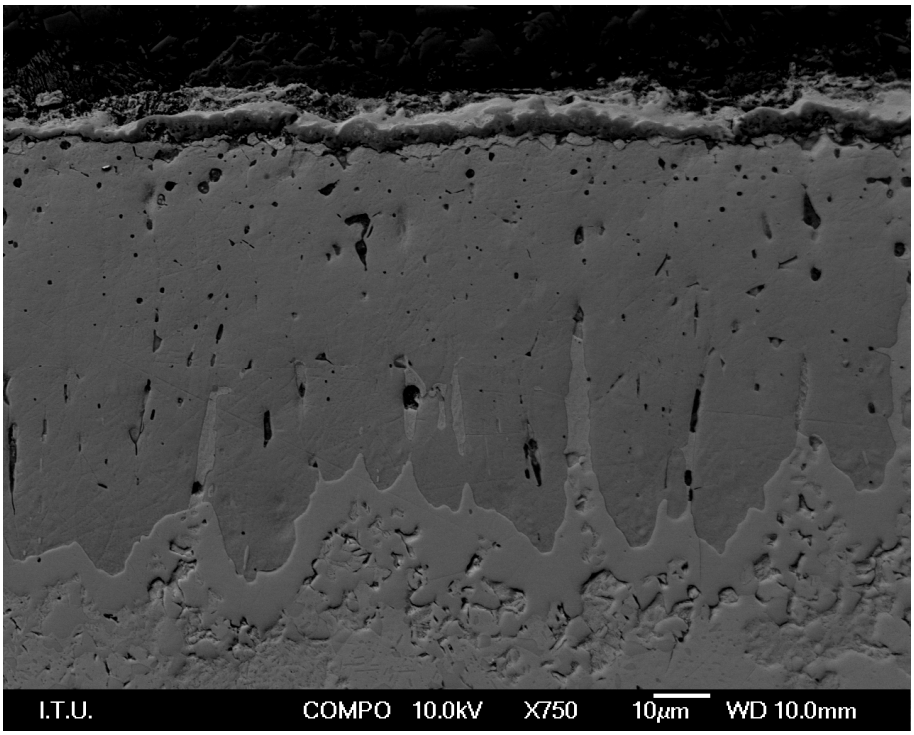
Çizelge 5.2 : Şekil 5.15' te verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

	Element, %ağırlık					
Bölge	B	O	Al	Si	Ti	Fe
1	32.25	-	0.66	-	52.28	14.81
2	-	10.95	9.76	-	65.70	13.59
3	8.64	-	-	-	82.14	9.23
4	10.55	-	-	-	-	89.45
5	10.33	-	-	-	-	89.67
6	-	-	-	0.67	-	99.33

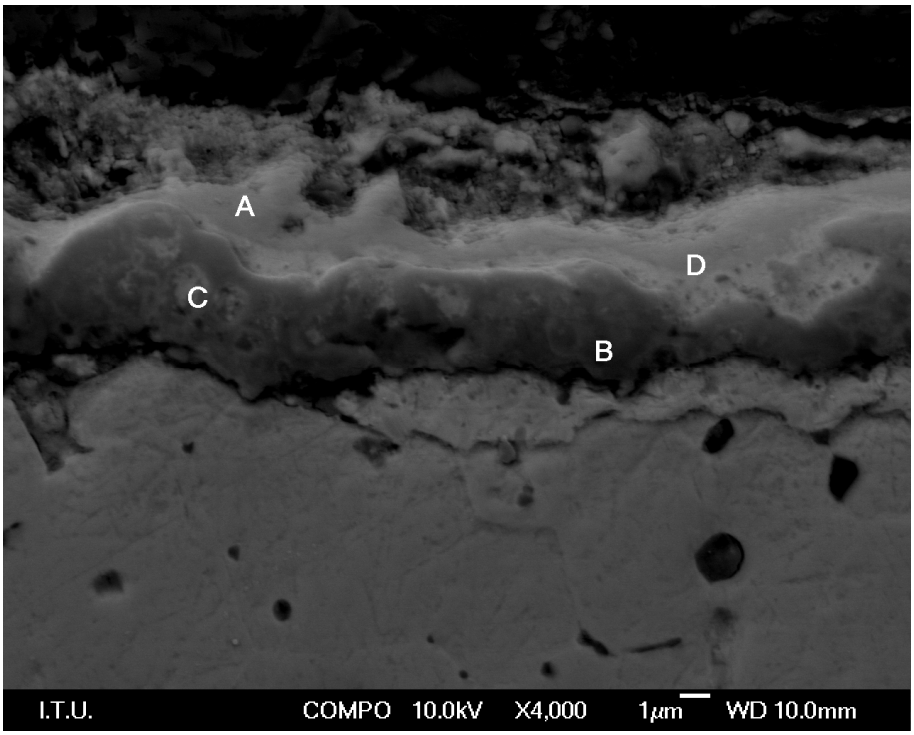
Şekil 5.15' te verilen fotoğrafta, Şekil 5.13' te verilen fotoğrafta olduğu gibi, borür tabakasının dış tarafında titanyum difüzyonu işlemi ile ilgili olan fazlar gözlenmiştir. Fotoğrafın sol bölümünde (1, 4, 5 bölgeleri) dış tarafta titanyum borür, içlere doğru Fe_2B stokiyometrik oranında demir borür fazları yar almaktadır. Fotoğrafın sağ tarafındaki 2 bölgesinde daha çok alüminyum titanat ve elementel titanyum ağırlıklı olduğu düşünülen bir faz yer almaktadır. Bu faz titanyum difüzyonu işleminde kullanılan Al_2O_3' in neden olduğu bir yüzey kirliliği olarak değerlendirilmektedir. Bu

fazın önündeki 3 bölgesi de Ti-B esaslı bir fazdır. IF çeliğinde gözlemlenen başka bir durum da, titanyum esaslı difüzyon tabakasının kalınlığının yer yer çok yüksek düzeyde değişkenlik göstermesidir. Titanyum esaslı difüzyon tabakası bazı kesitlerde matrikse ulaşmaktadır. Bu durumun kapalı kapsül içerisinde yapılan titanyum difüzyonu sırasında meydana gelen tepkimelerin, sıcaklık, basınç ve madde derişimi açısından homojenize edilememesinden kaynaklandığı varsayılmaktadır.

Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının, bir örneği Şekil 5.16' da verilen, SEM görüntülerinde difüzyon tabakası bünyesinde, IF çeliğinde olduğu gibi, borür tabakasının dış tarafında titanyum difüzyonu işlemi ile ilgili olan iki faz gözlemlenmiştir. Burada görülen difüzyon tabakasının dış kesitindeki bu fazların Şekil 5.17' de verilen fotoğraftaki yakın plan görüntüsüne ve bu fazlara ait Çizelge 5.3' te verilen EDS analizi sonuçlarına göre, bunlardan en dıştakinin (A ve D bölgeleri) alüminyum titanat ve elementel titanyum esaslı olduğu, daha içtekinin (B ve C bölgeleri) ise daha çok titanyum borür ve demir titan ağırlıklı olduğu görülmektedir. Titanyum difüzyonu işleminde dolgu malzemesi olarak kapsül içerisine katılan alüminyum oksit, IF çeliğinde olduğu gibi, difüzyon tabakasına nüfuz etmiştir. Titanyum difüzyonu ile oluşturulan tabakanın kalınlığı, IF çeliğinde olduğu gibi, yer yer büyük değişkenlik göstermekte, söz konusu tabaka borür tabakasının içerisine sarkabilmektedir.



Şekil 5.16 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü.



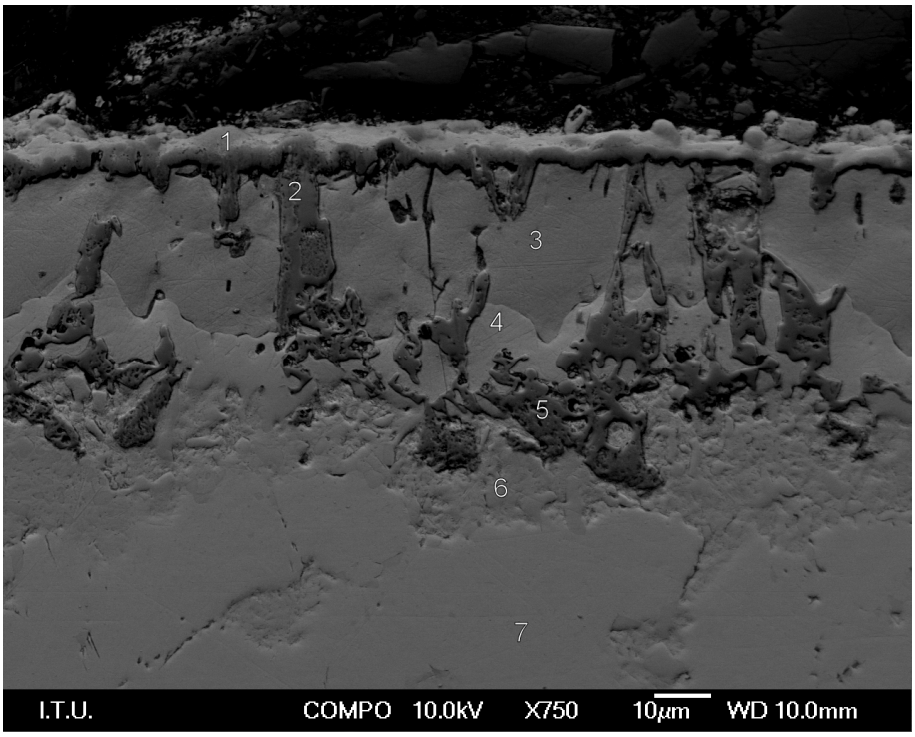
Şekil 5.17 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü. Harfler EDS analizi yapılan bölgeleri göstermek amacıyla konulmuştur.

Çizelge 5.3 : Şekil 5.17' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık								
	B	O	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Ni
A	-	10.90	5.79	0.95	-	1.94	69.69	6.83	3.89
B	22.39	4.38	2.85	-	-	-	57.39	13.00	-
C	-	-	-	-	22.44	-	33.52	36.44	7.44
D	-	5.59	4.13	1.05	-	0.99	65.91	10.52	11.81

Önce 960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü Şekil 5. 18' de verilmiştir.

Şekil 5. 18' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerden elde edilen elementel yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerleri Çizelge 5. 4' te verilmiştir.



Şekil 5.18 : Önce 960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri göstermektedir.

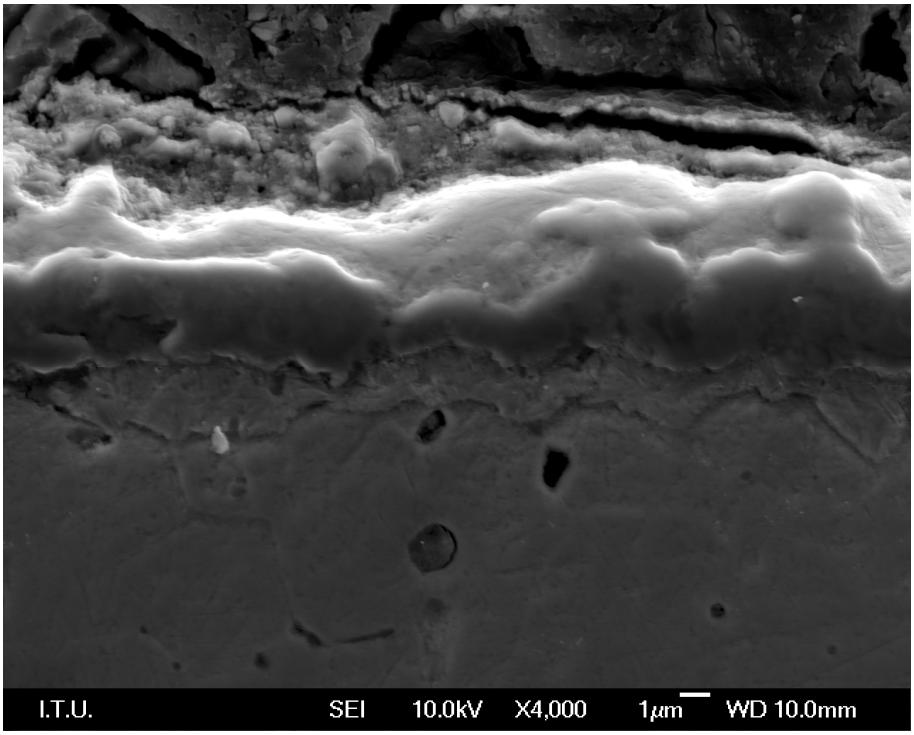
Çizelge 5. 4 : Şekil 5. 18' de verilen fotoğraf üzerinde belirlenmiş bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık								
	B	O	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Mn	Fe
1	-	5.74	2.08	0.59	0.36	0.48	78.64	-	12.12
2	-	2.61	1.28	-	-	0.33	88.70	-	7.07
3	4.77	-	-	-	-	-	0.55	1.87	92.81
4	-	-	-	-	-	-	0.89	1.89	97.22
5	-	-	0.48	0.65	0.73	-	59.18	-	38.95
6	-	-	-	0.66	-	-	0.40	1.76	97.18
7	-	-	-	0.37	-	-	-	2.07	97.56

Şekil 5.18 'de verilen fotoğraf ve Çizelge 5.4 incelendiğinde en dış yüzeyde (1 nolu bölge) titanyum esaslı, ancak titanyum difüzyonu işleminde kullanılan Al_2O_3' i bulunduran bir fazın yer aldığı, bu fazın önünde demir borür fazının yer aldığı anlaşılmaktadır. Fotoğraf, yapılan titanyum difüzyonu işlemi ile titanyum esaslı difüzyon tabakasının oluşmasının yanında, titanyumun borür tabakasının olasılıkla

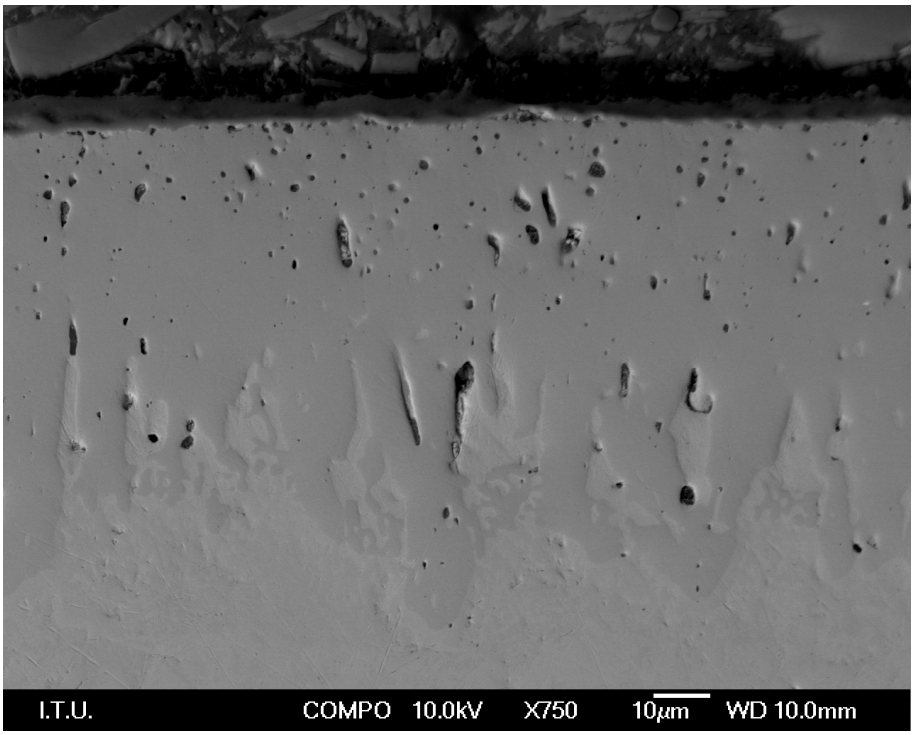
çatlaklı bölgelerinden geçerek matrikse kadar ilerlemesi suretiyle, iç bölgelerde de yer yer titanyum esaslı fazların oluştuğunu göstermektedir (2 ve 5 nolu bölgeler).

Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen yakın plan sekonder görüntüsü Şekil 5.19' da verilmiştir. Derinlik algısını daha net yansıtan bu tür görüntü yüzeyin engebeli yapısına ilişkin bilgi vermektedir. Şekilde verilen fotoğrafta numunenin en dış kesitinde iki ayrı difüzyon tabakası olduğu net olarak görülmektedir.

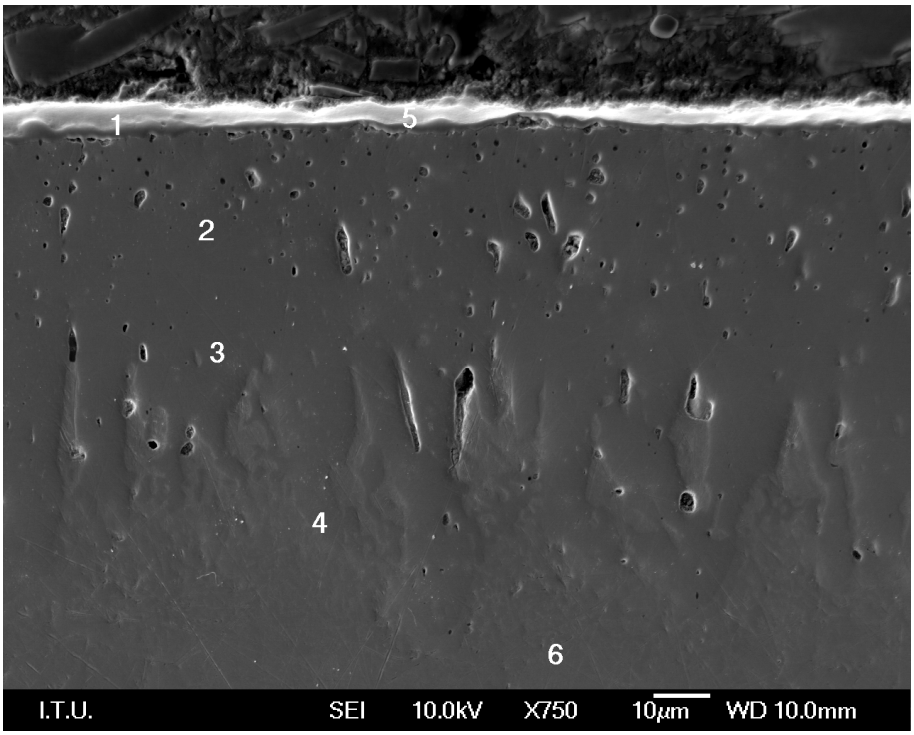


Şekil 5. 19 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının en dış kesitindeki fazların Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen yakın plan sekonder görüntüsü.

Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü Şekil 5. 20' de ve aynı bölgenin sekonder görüntüsü Şekil 5. 21' de verilmiştir.



Şekil 5. 20 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü.



Şekil 5. 21 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen sekonder görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgelerin belirlenmesi amacıyla yerleştirilmiştir.

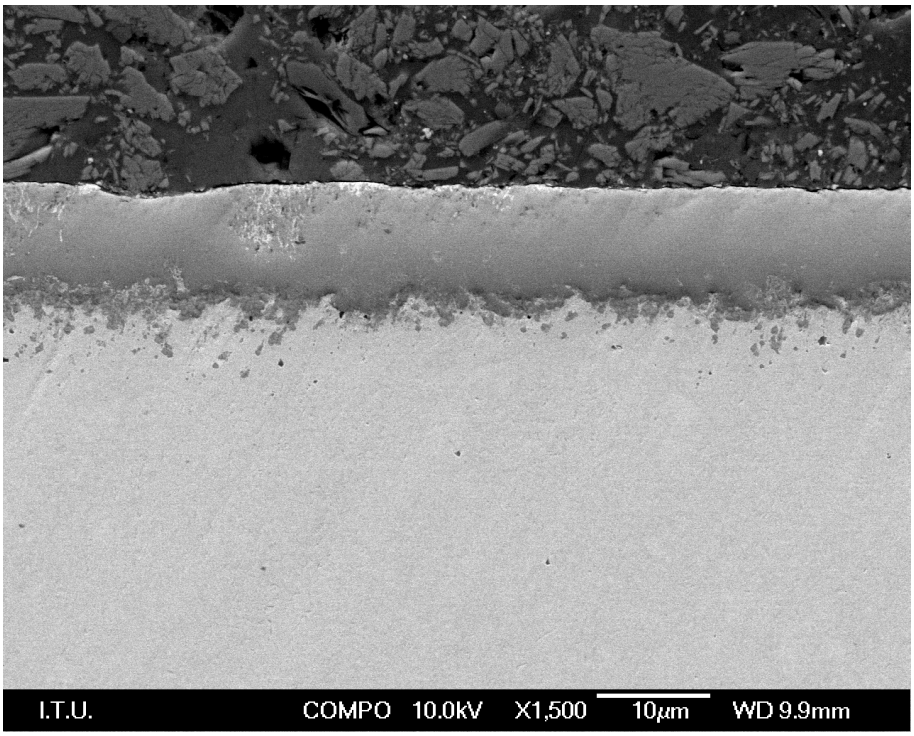
Şekil 5. 21' de verilen görüntü üzerindeki sayıların yerleştirildiği bölgelerde saptanan EDS analizi değerleri Çizelge 5. 5' te verilmiştir. En dışta (1 ve 5 nolu bölgeler), temel olarak alüminyum, titanyum ve demir esaslı bir difüzyon tabakasının bulunduğu, ancak bir borür tabakasının bulunmadığı görülmektedir. Bu dış tabakanın altında borlama işlemi ile oluşmuş borür tabakası bulunmaktadır.

Çizelge 5. 5 : Şekil 5. 21 'de verilen görüntü üzerindeki sayıların yerleştirildiği bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık											
	B	C	O	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
1	-	-	19.33	8.55	1.38	0.30	1.26	54.39	-	-	13.78	1.00
2	7.88	-	-	-	-	-	-	-	0.93	0.99	90.20	-
3	6.23	-	-	-	-	-	-	-	1.57	0.76	91.43	-
4	6.62	-	-	-	-	-	-	-	1.43	0.71	91.23	-
5	-	4.43	20.40	7.89	1.85	0.27	1.70	50.85	-	-	11.18	1.45
6	-	-	-	-	0.29	-	-	-	0.97	1.06	97.68	-

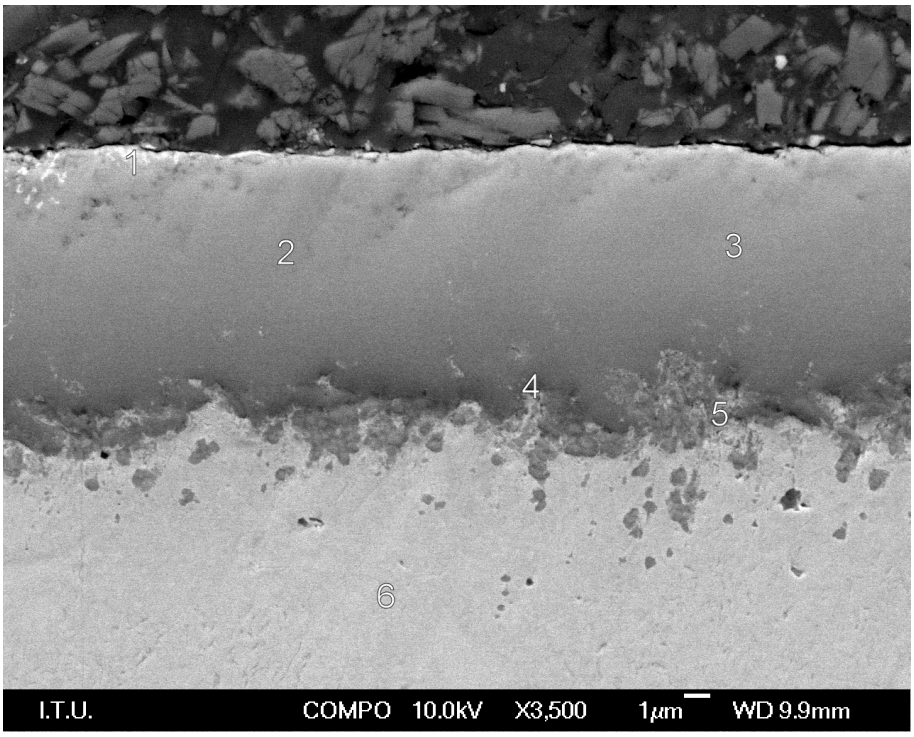
Yalnız 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının SEM ile elde edilen mikroyapı

kompozisyon görüntüsü Şekil 5.22’ de verilmiştir. Titanyum esaslı difüzyon tabakasının yaklaşık olarak düz bir çizgi izlediği, kabaca 10 µm kalınlığında olduğu, ancak tamamen homojen yapıda olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.22 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu ile elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü.

Aynı difüzyon tabakasının üzerinde EDS analizi yapılmış yakın plan kompozisyon görüntüsü Şekil 5.23’ te verilmiştir. İlgili bölgelerde saptanan yarı kantitatif yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerleri Çizelge 5.6 ’da verilmiştir.



Şekil 5.23 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sade karbon çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu ile elde edilen yakın plan kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri belirlemek amacıyla konulmuştur.

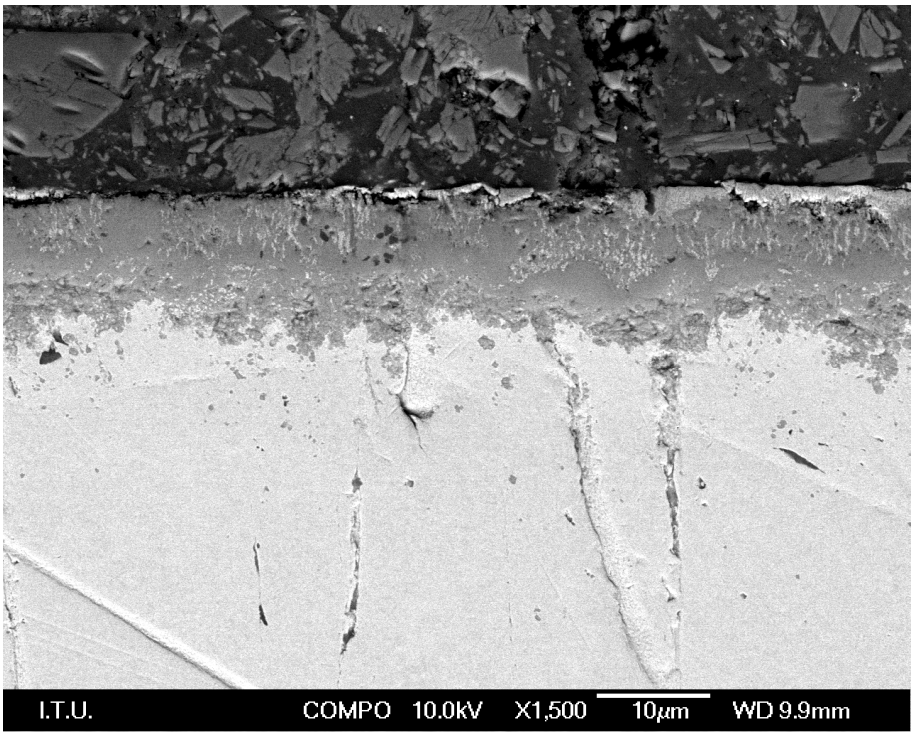
Çizelge 5.6 : Şekil 5.23' te verilen fotoğrafta sayılar ile gösterilen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık		
	Al	Ti	Fe
1	7.08	46.88	46.05
2	1.30	98.70	-
3	-	100.00	-
4	2.85	72.03	25.12
5	2.32	71.53	26.15
6	-	-	100.00

Saptanan yarı kantitatif sayısal değerler Şekil 5.23' te verilen fotoğraf ile değerlendirildiğinde en dışta alüminyum titanat, elementel titanyum ve demir titan fazlarının, difüzyon tabakasının genelinde ise elementel titanyum fazının bulunduğu görülmektedir. Bu difüzyon tabakasında da, difüzyon işleminde kullanılan Al_2O_3' in oluşturduğu kirlilikler vardır. Borlanmamış yüzeyde titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan difüzyon tabakasının önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş yüzeyde oluşan titanyum esaslı difüzyon tabakasına göre kalın olduğu gözlemlenmiştir. Bu

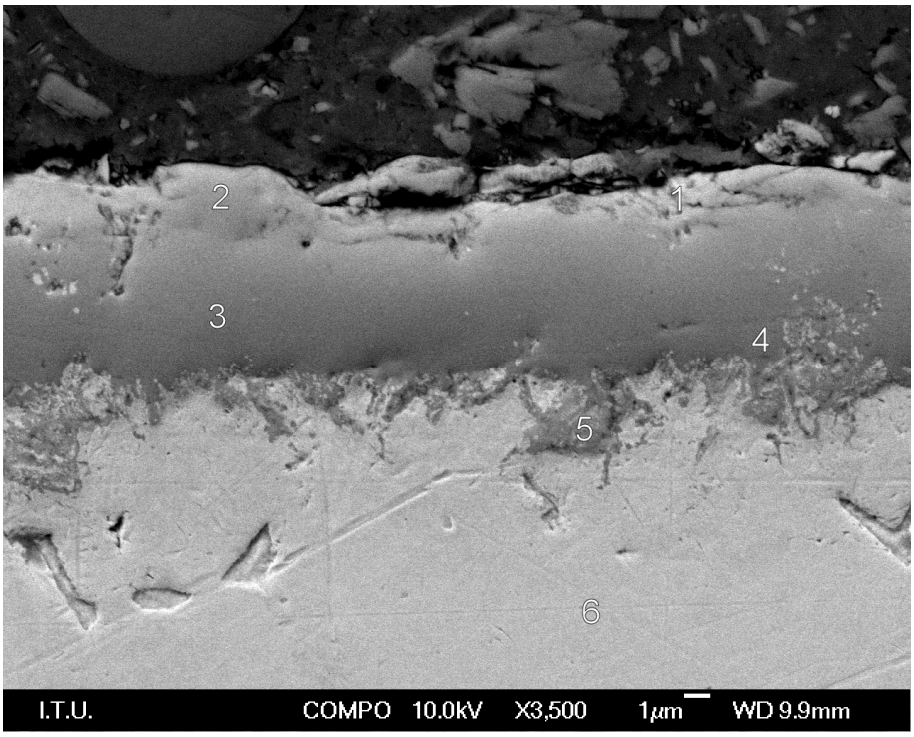
durumun, halihazırda oluşmuş borür tabakasının başka bir maddenin difüze olmasını bir ölçüde engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yalnız 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının SEM kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü Şekil 5.24' te verilmiştir. Difüzyon tabakasının kalınlığının değişken olduğu ve tabakanın homojen bir yapıda olmadığı görüntüden anlaşılmaktadır. Difüzyon tabakasının genel görünüm olarak sade karbon çeliğine titanyum difüze ettirilmesi ile oluşmuş difüzyon tabakasından farklı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.24 : 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen kompozisyon görüntüsü.

Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının SEM kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü Şekil 5.25 'te verilmiştir. İlgili bölgelerde saptanan yarı kantitatif yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerleri Çizelge 5.7 'de verilmiştir.



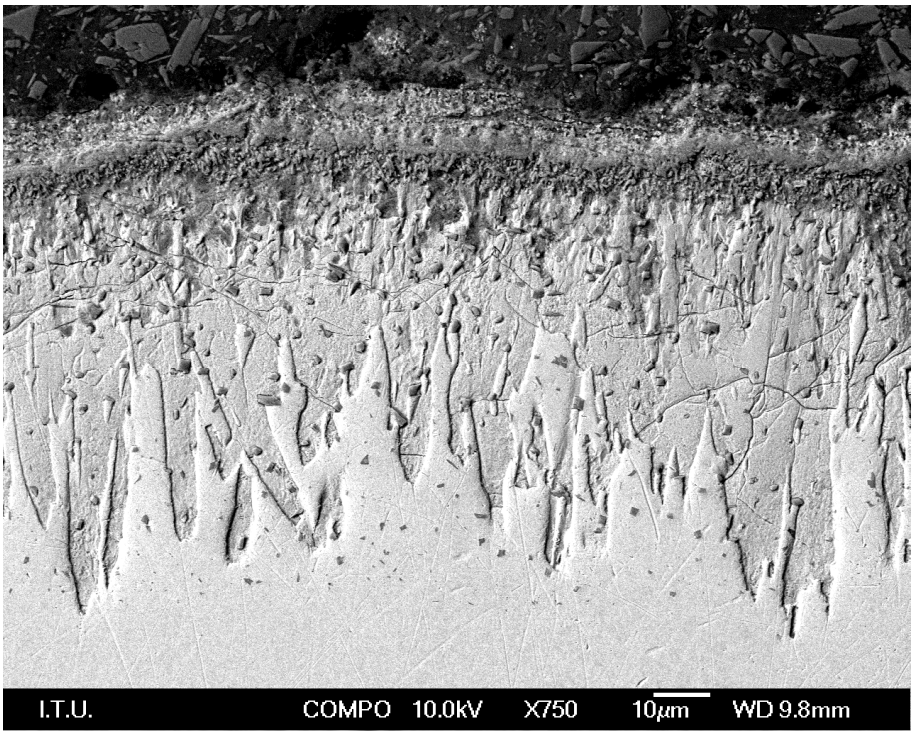
Şekil 5.25 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri belirlemek amacıyla konulmuştur.

Çizelge 5.7 : Şekil 5.25 'te verilen görüntüde sayılar ile belirlenen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık		
	Al	Ti	Fe
1	0.59	96.15	3.26
2	0.72	96.32	2.96
3	2.28	93.61	4.11
4	1.58	94.75	3.67
5	2.28	65.72	32.00
6	-	-	100.00

Şekil 5.25' te verilen fotoğrafta görülen difüzyon tabakasının büyük oranda elementel titanyum fazından oluştuğu, matrikse yakın bölgelerde demir titan fazının da olduğu, ilgili bölgelerde saptanan yarı kantitatif yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerlerinden anlaşılmaktadır. Analizin yapıldığı hiçbir bölgede bor elementinin saptanmamış olması ve söz konusu fotoğrafta borlamaya özgü herhangi bir yapının görülememesi, önceden yapılmış titanyum difüzyonunun bor difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir.

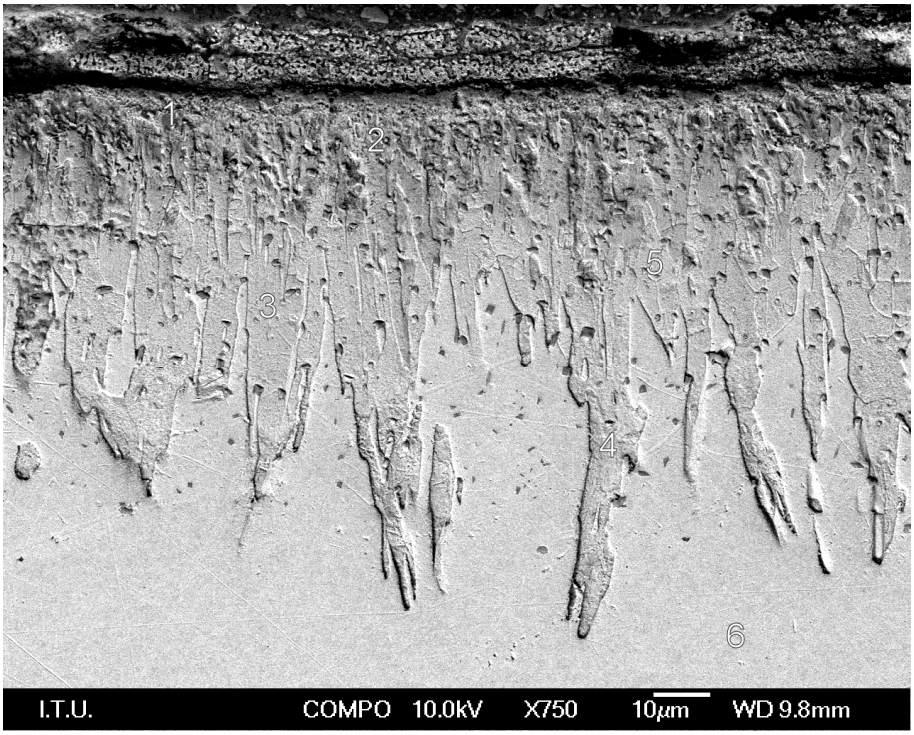
Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının SEM ile elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü Şekil 5.26' da verilmiştir. Şekilde verilen fotoğraf incelendiğinde titanyum esaslı difüzyon tabakası ile birlikte borür tabakasının da oluşmuş olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum titanyum difüzyonunun ardından yapılan borlama işleminde sürenin uzun ve uygulanan akım yoğunluğunun yüksek tutulması halinde bor atomlarının titanyum esaslı difüzyon tabakası engelini aşabileceğini göstermektedir. Önceden oluşmuş titanyum esaslı difüzyon tabakası bor atomlarının difüzyonunu büyük ölçüde engellemektedir, fakat sisteme sunulan bor atomu sayısının belirli bir termodinamik eşiği aşması durumunda titanyum difüzyonunun ardından borlama da yapılabilmektedir.



Şekil 5.26 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü.

Fotoğrafı Şekil 5.26' da verilen difüzyon tabakalarının SEM kullanılarak elde edilen ve üzerinde EDS analizi yapılan başka bir kompozisyon görüntüsü Şekil 5.27' de

verilmiştir. İlgili bölgelerde saptanan yarı kantitatif yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerleri Çizelge 5.8’ de verilmiştir.



Şekil 5.27 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilen mikroyapı kompozisyon görüntüsü. Sayılar EDS analizi yapılan bölgeleri göstermektedir.

Çizelge 5.8 : Şekil 5.27’ de verilen fotoğrafta sayılar ile belirlenen bölgelerde saptanan yarı kantitatif enerji dağılımı spektrometresi analizi değerleri.

Bölge	Element, %ağırlık			
	B	Al	Ti	Fe
1	31.22	0.51	48.13	20.15
2	2.11	-	0.34	97.55
3	-	-	0.20	99.80
4	-	0.29	0.56	99.16
5	-	0.38	0.37	99.25
6	-	-	-	100.00

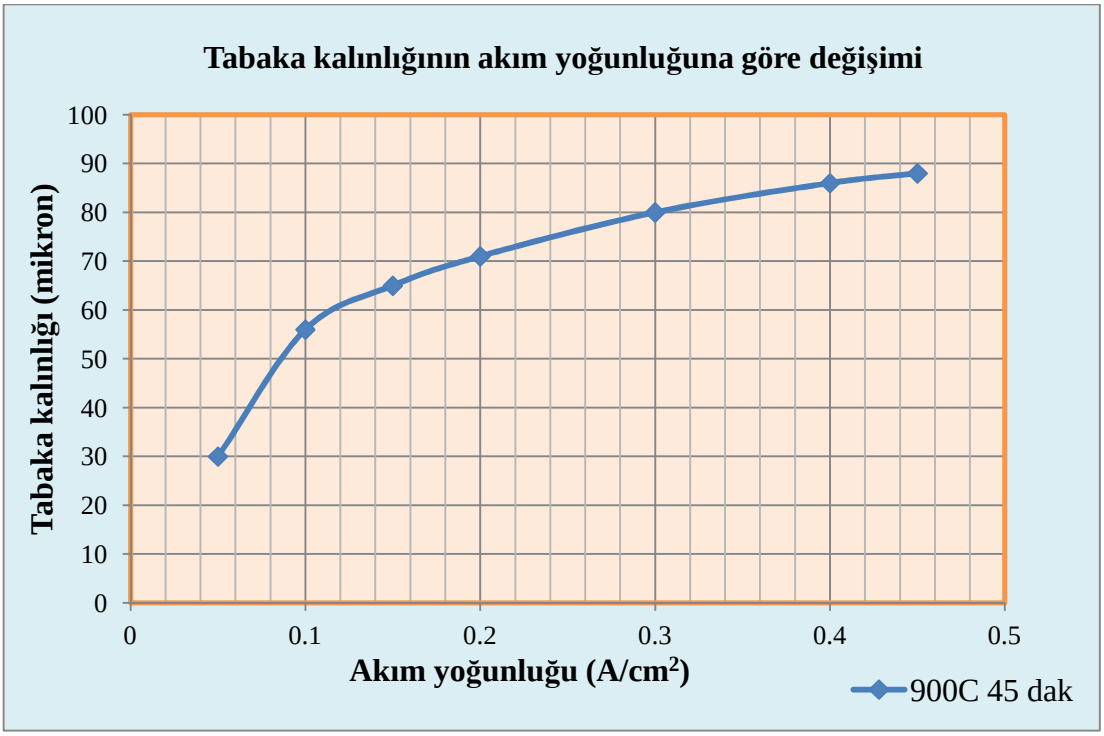
Yarı kantitatif yüzde ağırlıkça kimyasal analiz değerleri incelendiğinde, difüzyon tabakasının en dışında titanyum borür ağırlıklı bir fazın olduğu, daha içte ise düşük miktarlarda demir titan fazının olduğu yorumu yapılabilir. Her ne kadar fotoğrafta

borür fazlarına özgü parmaksı uzantılar net olarak görülse de bor elementinin miktarı kimyasal analizde saptanacak derecede yüksek değildir.

5.3 Difüzyon Tabakası Kalınlığı Ölçümü Sonuçları

5.3.1. Uygulanan akım yoğunluğunun difüzyon tabakası kalınlığına etkisi

IF çeliğinin sabit sıcaklıkta ve sabit süreyle borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi Şekil 5.28' de verilen grafikte gösterilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi, akım yoğunluğu arttıkça difüzyon tabakasının kalınlığı artmaktadır, ancak akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi paraboliktir ve akım yoğunluğu arttıkça azalmaktadır.

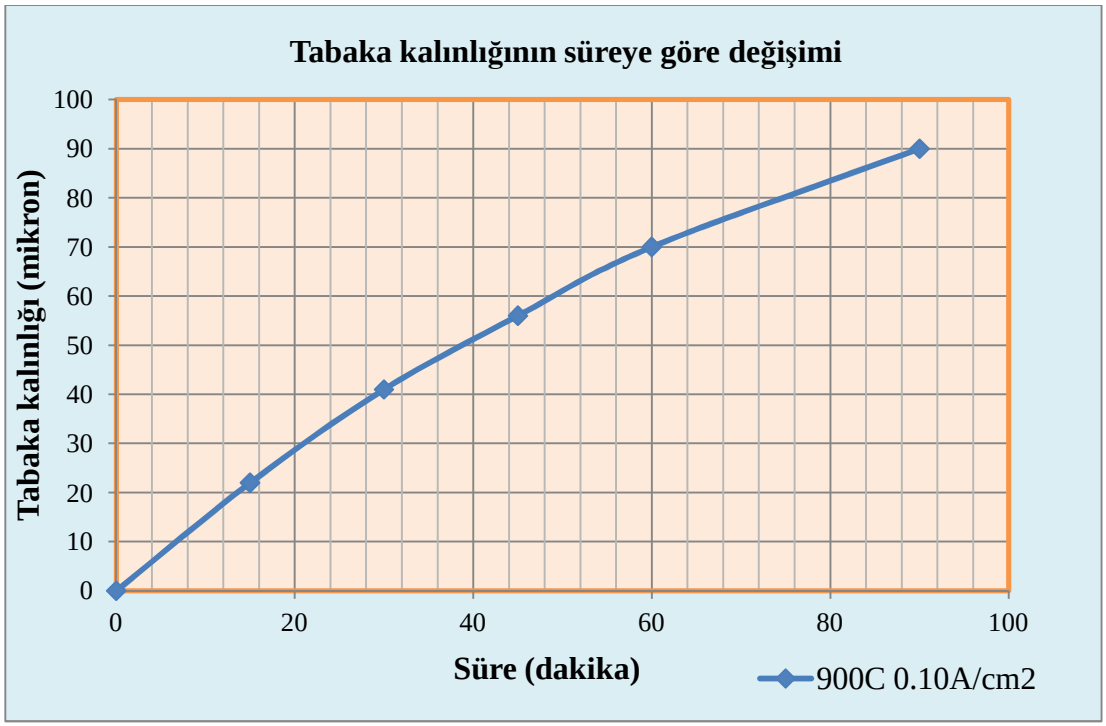


Şekil 5.28 : IF çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi.

5.3.2. Borlama süresinin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi

IF çeliğinin sabit sıcaklıkta ve sabit akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının borlama süresine göre değişimi Şekil 5. 29' da verilen grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, borlama süresinin difüzyon tabakasının kalınlığına etkisinin ilk 20 dakika içerisinde yaklaşık olarak doğrusal olduğu, bu noktadan sonra sürenin etkisinin azalmaya başladığı gözlenmektedir.

Ancak sürenin etkisinin 90 dakikaya kadar çok belirgin derecede azalmadığı ve doğrusallıktan çok belirgin derecede sapmadığı anlaşılmaktadır. Borlama süresinin difüzyon tabakası kalınlığına etkisinin genel anlamda parabolik olduğu ifade edilebilir.



Şekil 5.29 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanan IF çeliğinde borlama süresinin difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi.

Kafes bünyesindeki boşlukların çoğunun ilk aşamadan başlayarak bor atomları tarafından doldurulduğu, yerleşecek boşluk bulamayan bor atomlarının süre arttıkça çeliğin yüzeyinden iç kısma doğru ilerlemeyi sürdürdüğü, difüzyon tabakasının kalınlığının süre ile bu yüzden hemen hemen doğrusal olarak arttığı düşünülmektedir. Sürenin artmasının difüzyon tabakasının en sert bölgesindeki sertlik değerini değiştirmemesi de bu kanıyı desteklemektedir.

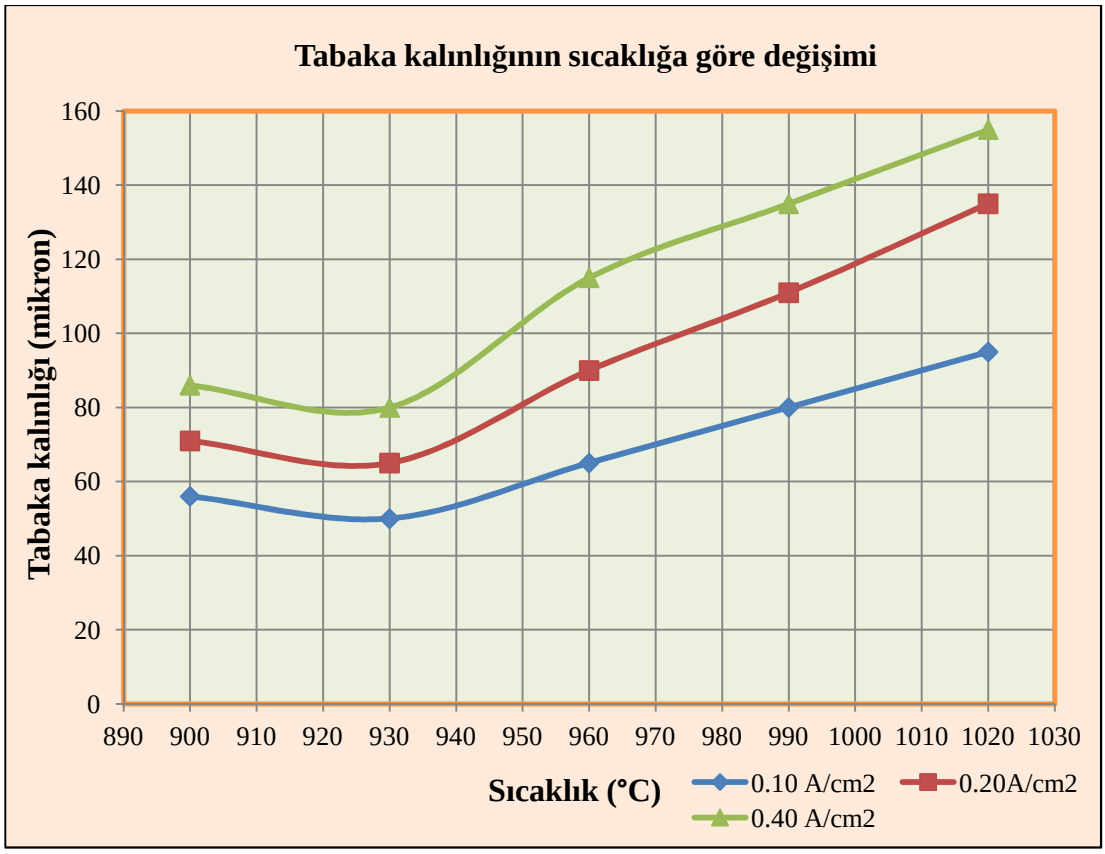
5.3.3. Borlama sıcaklığının difüzyon tabakası kalınlığına etkisi

45 dakika süreyle, 0.10, 0.20 ve 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının borlama sıcaklığına göre değişimi Şekil 5.30' da verilen grafikte gösterilmiştir. Borlama işleminin uygulandığı sıcaklığın 900 °C' den 1020 °C' ye yükseltilmesi sonucu borlama yoluyla elde edilen tabaka kalınlığında çok belirgin bir artış meydana gelmektedir. Ancak, borür tabakasının morfolojisinin 900 °C sıcaklıkta yapılan borlama

sonucunda tipik parmaksı yapıyı sergilediği gözlenirken 930, 960, 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda yapılan borlama sonucunda ortaya çıkan morfolojinin bu tipik parmaksı yapıdan büyük ölçüde farklı olduğu ve belirginliğinin azaldığı, ayrıca borür tabakası bünyesindeki faz sınırlarının da matriksteki tane sınırları ile süreklilik sergilediği gözlemlenmiştir. Kimyasal bileşim olarak elementel demire çok yakın olan IF çeliğinin mikroyapısının 900 °C sıcaklıkta hacim merkezli kübik α-ferrit ile yüzey merkezli kübik γ-ostenit fazlarının karışımı şeklinde iken 930 °C ve üzeri sıcaklıklarda yalnızca γ-ostenit fazında olmasının, bu değişimin en büyük nedeni olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, difüzyon katsayısının, dolayısıyla difüzyon tabakası kalınlığının sıcaklıkla artması gerekirken 930 °C sıcaklıkta yapılan borlama ile oluşan difüzyon tabakası 900 °C sıcaklıkta yapılan borlama ile oluşan difüzyon tabakasından biraz daha incedir. Bu durum, demir içerisindeki bor çözünürlüğünün 912 °C sıcaklıkta aniden azalmasıyla açıklanabilir. Difüzyon tabakasının ve matriksin morfolojisindeki bu değişimlere ek olarak, 960, 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda yapılan borlama sonucunda oluşan difüzyon tabakasının, daha yüksek sıcaklıklarda daha kalın ve sürekli olmak üzere, çatlaklarla bölünmüş olduğu gözlenmektedir. Deneylerin tekrarlanmasıyla bu çatlakların difüzyon işlemi sırasında meydana geldiği kesinlik kazanmıştır.

Sıcaklığın difüzyon tabakasının kalınlığına etkisi özellikle 990 ve 1020 °C sıcaklıklarda çok belirgindir. Sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının kalınlığına etkisinin de artmakta olduğu ilgili grafikten anlaşılmaktadır.

Şimdiye dek yapılmış çalışmalarda en kısa sürede en kalın borür tabakasına katı borlayıcı ortamda 1100 °C sıcaklıkta 3 saat sürede ulaşılmış olduğu ve borür tabakasının kalınlığının ortalama 310 µm olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir [103, 104].

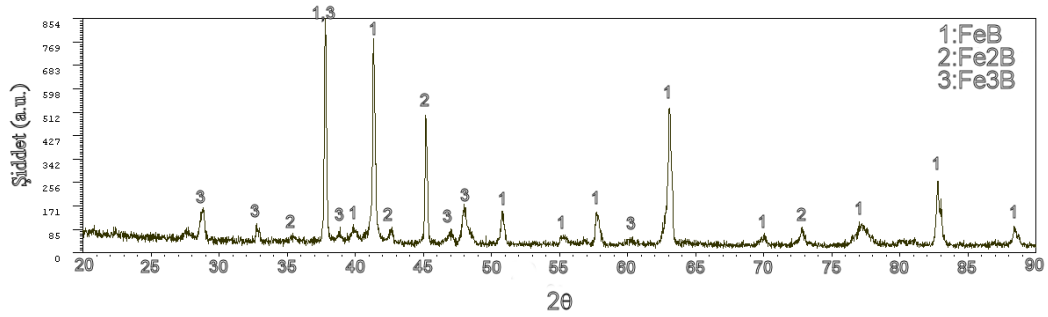


Şekil 5.30 : 45 dakika süreyle, 0.10, 0.20 ve 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının borlama sıcaklığına göre değişimi.

5.4 X Işını Kırınımı Analizi Sonuçları

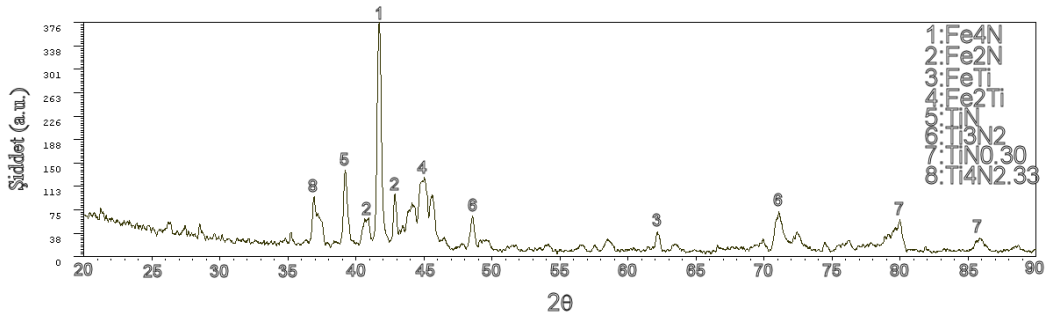
Borlanmış, titanyum difüze ettirilmiş, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliğinin difüzyon tabakası yüzeyine uygulanan x ışını kırınımı analizlerinin grafiği sırasıyla Şekil 5.31, Şekil 5.32, Şekil 5.33 ve Şekil 5.34' te verilmiştir.

900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği Şekil 5.31' de verilmiştir. Difüzyon tabakasında FeB, Fe_2B ve Fe_3B fazları saptanmıştır.



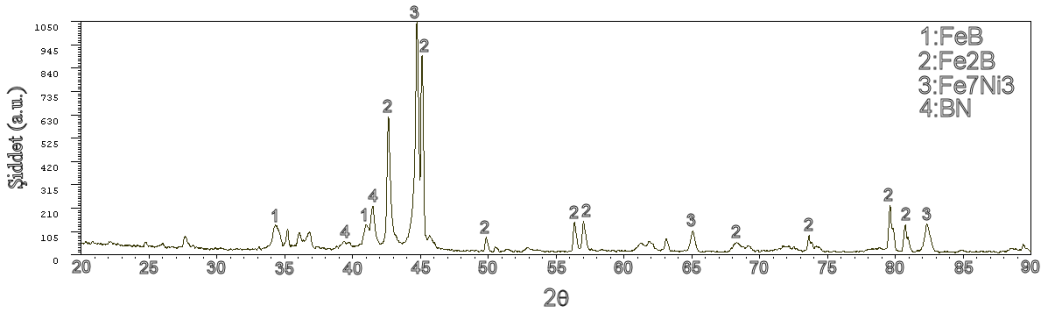
Şekil 5.31 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği.

Titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının x ışınları kırınımı analizi grafiği Şekil 5.32' de verilmiştir. Difüzyon tabakasında değişik stokiyometrik oranlarda demir nitrür, demir titan ve titanyum nitrür fazları saptanmıştır.



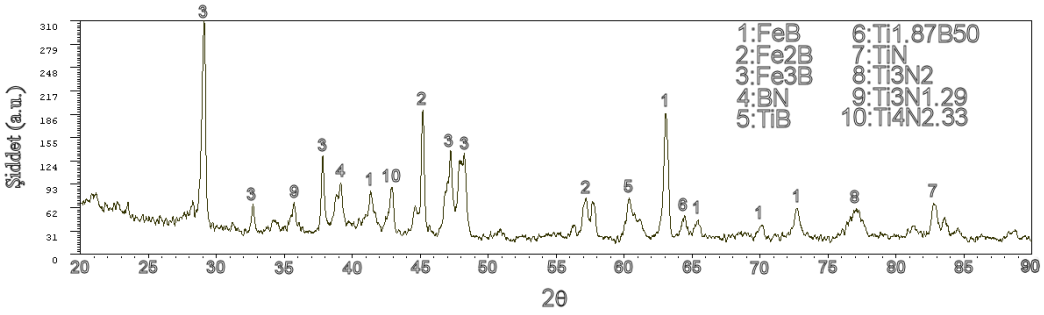
Şekil 5.32 : Titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinin Omega yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği.

Önce 900 °C sıcaklıkta 0.45 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının x ışınları kırınımı analizi grafiği Şekil 5.33' te verilmiştir. Difüzyon tabakasında demir borür, demir nikel ve bor nitrür fazları saptanmıştır.



Şekil 5.33 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği.

Önce titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş ve ardından 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının x ışınları kırınımı analizi grafiği Şekil 5.34' te verilmiştir. Difüzyon tabakasında değişik stokiyometrik oranlarda demir borür, titanyum borür ve titanyum nitrür fazları ile BN fazı saptanmıştır.



Şekil 5. 34 : Önce titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş ve ardından 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Gonio yöntemi uygulanarak 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında 1°/dakika hızda taranmasıyla elde edilen x ışınları kırınımı analizi grafiği.

X ışını kırınımı analizi sonuçları incelendiğinde, önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinde ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliğinde hem bor difüzyonu hem de titanyum difüzyonunun sağlandığı anlaşılmaktadır. Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliğinde titanyum içerikli difüzyon tabakasının bor difüzyonunu büyük ölçüde engellediği

metalografik incelemelerde görülmesine karşın x ışını kırınımı analizlerinde titanyum borür, demir borür ve bor nitrür fazları saptanmış ve titanyum difüzyonunun ardından bor difüzyonunun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Yalnız borlanmış IF çeliği ve yalnız titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin x ışını kırınımı analizi sonuçları, metalografik incelemelerdeki bulgular ile uyumludur. Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyinde saptanan demir borür fazlarının çoğu Fe_2B' dür. Bu durum borlamadan sonra yapılan titanyum difüzyonunun bir tür ısıl işlem görevi görerek borür tabakasını homojenleştirerek büyük ölçüde tek fazdan oluşmasını sağladığını kanıtlamaktadır.

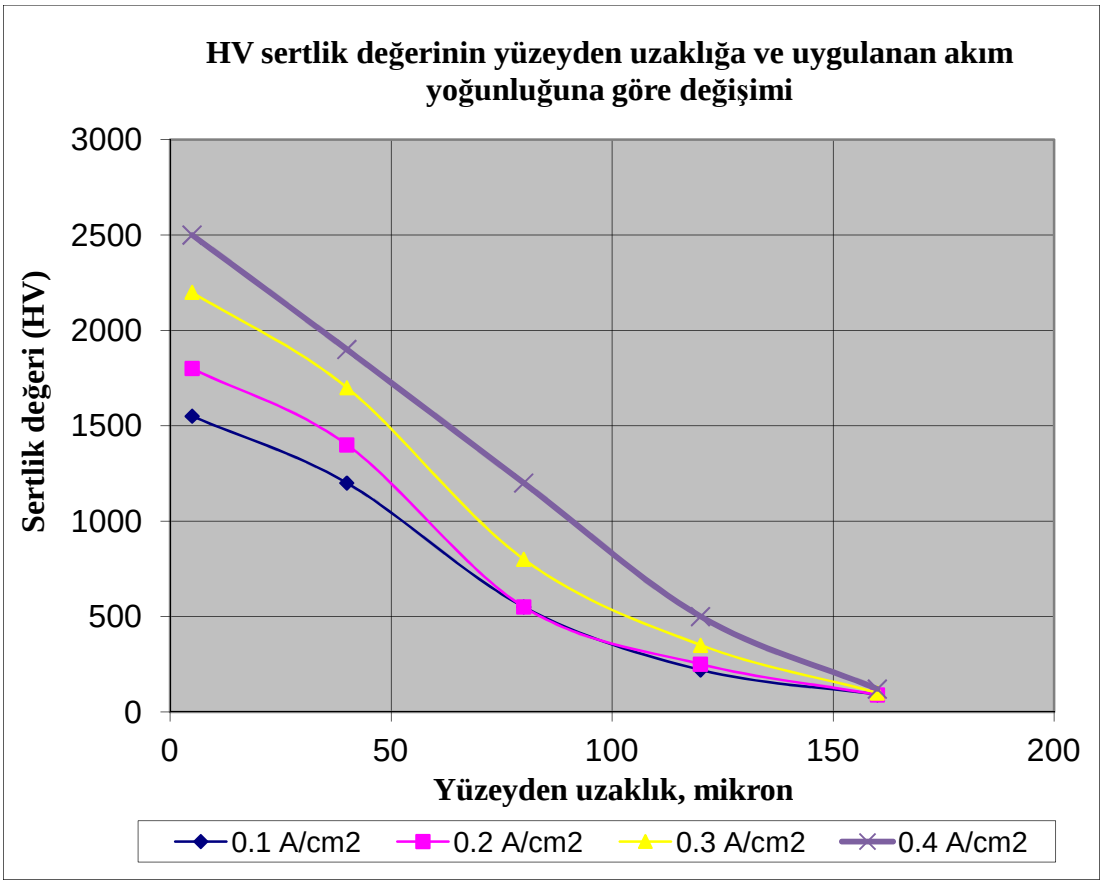
Yalnız titanyum difüze ettirilmiş, önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış ve önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliği üzerinde Taramalı Elektron Mikroskobu ile ilişkilendirilmiş Enerji Dağılımı Spektrometresi kullanılarak yapılan yarı kantitatif yüzde ağırlıkça elementel kimyasal analiz çalışmalarında saptanan alüminyum, x ışını kırınımı analizlerinde sorgulanmamıştır. Zira alüminyum içerikli fazlar bu çalışmada kirlilik olarak tanımlanmaktadır.

5.5 Mikrosertlik Ölçümlerinin Sonuçları

Borlama işleminde uygulanan akım yoğunluğunun, borlama süresinin ve borlama sıcaklığının sertlik değerine etkisi aşağıda irdelenmiştir. Tek parametrede yapılan titanyum difüzyonunun sertlik değerine etkisi de ayrı bir başlık altında verilmiştir.

5.5.1 Uygulanan akım yoğunluğunun sertlik değerine etkisi

Borlama sırasında uygulanan akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının sertlik değerine etkisi Şekil 5.35' te verilen grafikte gösterilmiştir. Numune olarak 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliği kullanılmıştır. Grafikte söz konusu numunede ilgili konumda ölçülen en yüksek değer verilmiştir.

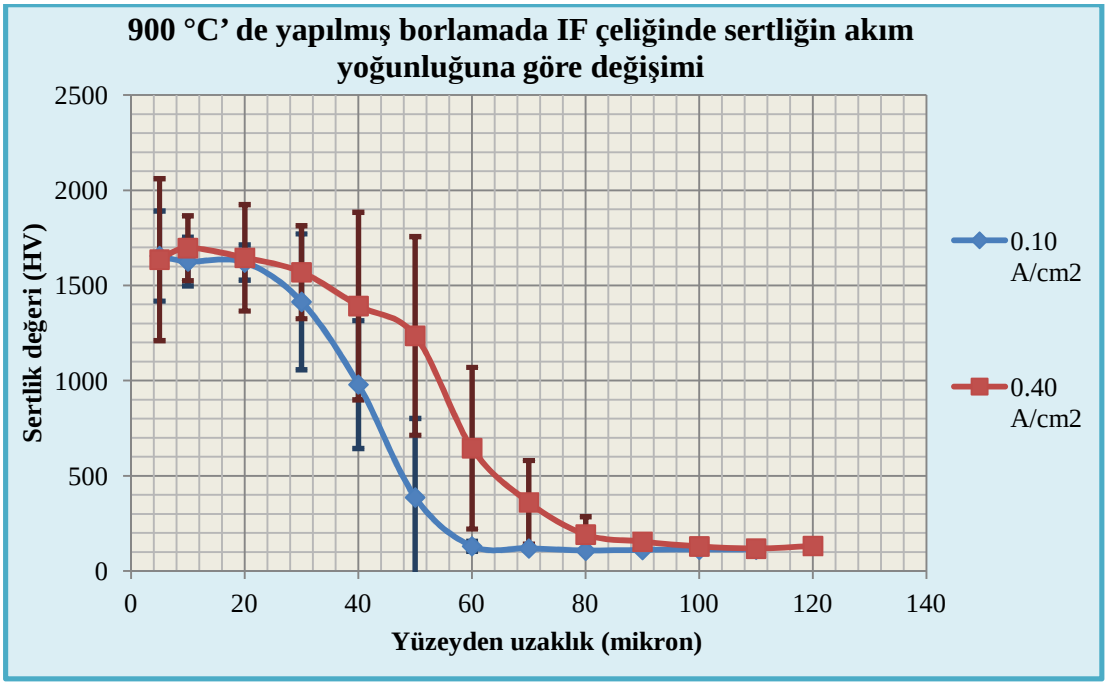


Şekil 5.35 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa ve uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi (yük: 0.5 N).

Grafikten anlaşılacağı üzere borlanmış IF çeliği numunelerinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değeri borlama sırasında uygulanan akım yoğunluğundan etkilenmekte, uygulanan akım yoğunluğu arttıkça sertlik değeri de yükselmektedir. Bu artış akım yoğunluğunun difüzyon tabakasının kalınlığına olan etkisine de oransal olarak benzerlik göstermektedir. Akım yoğunluğunun artması difüzyon hızının artmasına sebep olmamakta, ancak bor iyonlarının oluşumunu hızlandırmakta, yani çelik parçaların yüzeyine daha çok sayıda bor iyonunun absorbe ve difüze olmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla stokiyometrik bor oranı artmakta ve böylece sertlik de artmaktadır. 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakası üzerinde ölçülen sertlik değerleri, aynı sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakası üzerinde ölçülen sertlik değerlerinde olduğu gibi, yer yer farklılık göstermektedir. Bu durumun, difüzyon tabakasının homojen olmamasından yani çeliğin yüzeyine difüze ettirilmiş bor atomlarının

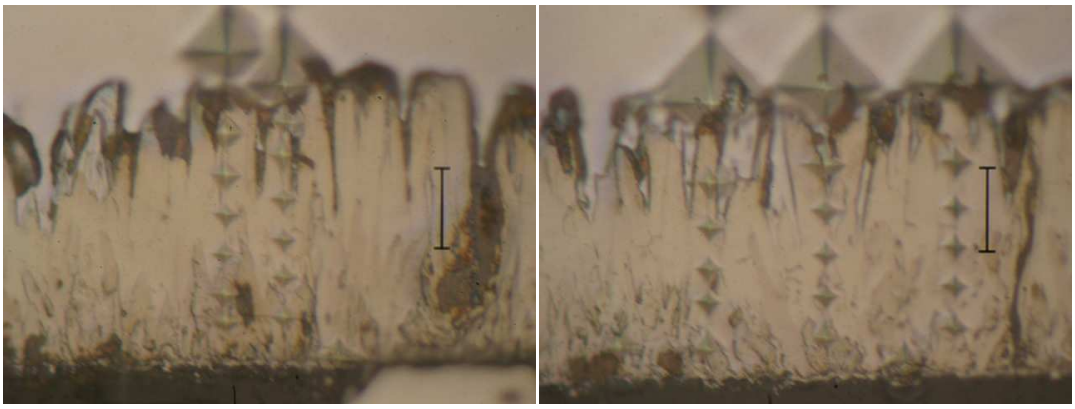
difüzyon tabakası boyunca her yerde aynı derişimde olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumu SEM-EDS analizleri de göstermiştir. Ayrıca difüzyon tabakasının iç bünyesinde olası küçük çatlaklar da sertlik değerini yer yer düşürmektedir.

900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliği ile aynı sıcaklık ve süreyle ancak 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasından elde edilen sertlik değerleri, daha ayrıntılı olarak, Şekil 5.36' da verilen grafikte gösterilmiştir. Grafik, uygulanan akım yoğunluğunun sertliğe etkisini ortalama ve standart sapma değerleri vererek göstermektedir. Ortalama değerler dikkate alındığında akım yoğunluğunun sertliğe büyük bir etkisi gözükmemektedir.



Şekil 5.36 : 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertliğinin uygulanan akım yoğunluğuna ve yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N).

900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik ölçümünden sonra elde edilen mikroyapı görüntü fotoğrafları Şekil 5. 37' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sertlik değerinin numune yüzeyine eşit uzaklıkta olan birbirine çok yakın noktalarda bile değişkenlik gösterebildiği görülmektedir. İzlerden yararlanılarak okunan sertlik değerleri Çizelge 5. 9' da verilmiştir.



(a) sırayla 1 ve 2 nolu hatlar (b)sırayla 7, 8 ve 9 nolu hatlar

Şekil 5.37 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakası üzerinde, sertlik ölçümü yapılması sonucu ortaya çıkan izlerin ışık mikroskobu kullanılarak elde edilmiş fotoğrafları (Ölçek boyu: 20 µm).

Çizelge 5. 9 : Yukarıdaki şekilde verilen fotoğraflarda görülen izlerden yararlanarak okunan sertlik değerleri (yük: 0.5 N).

1 nolu hat		2 nolu hat		7 nolu hat		8 nolu hat		9 nolu hat	
Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)
0	1970	0	1527	0	1601	0	1550	0	1858
10	1564	10	1862	10	1603	10	1425	10	1655
20	1629	20	1625	20	1560	20	1508	20	1611
30	1540	30	1664	30	1437	30	1469	30	1653
40	1369	40	1240	40	703	40	1040	40	785
50		50	1124	50		50		50	
60	133	60		60	110	60	97	60	118
70		70	126	70		70		70	
80		80		80		80		80	
90	115	90		90	106	90	117	90	115
100		100		100		100		100	
110		110	110	110		110		110	

Aynı bakalite yerleştirilmiş aynı numunenin daha önceden, yani bir parlatma işleminden geçirilmesinden önce yapılmış ve değerleri Çizelge 5. 10’ da verilen sertlik ölçümlerinde de zaten bu durum söz konusu olup sertliğin homojen olarak dağılmadığını kanıtlar niteliktedir:

Çizelge 5. 10 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının daha önceki bir aşamada yapılmış sertlik ölçümü sonuçları (yük: 0.5 N).

1 nolu hat		2 nolu hat		3 nolu hat		4 nolu hat		5 nolu hat	
Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)	Uzaklık (µm)	Sertlik (HV)
0	1693	0	1920	0	1793	0	1757	0	814
10	1813	10	1898	10	1884	10	1979	10	1637
20	1823	20	1776	20	1249	20	1819	20	1681
30	1250	30	1666	30		30	1054	30	1821
40		40	1774	40	430	40		40	1725
50	255	50	1238	50		50	225	50	1362
60		60	135	60		60		60	145
70	131	70		70		70	123	70	
80		80		80		80		80	112

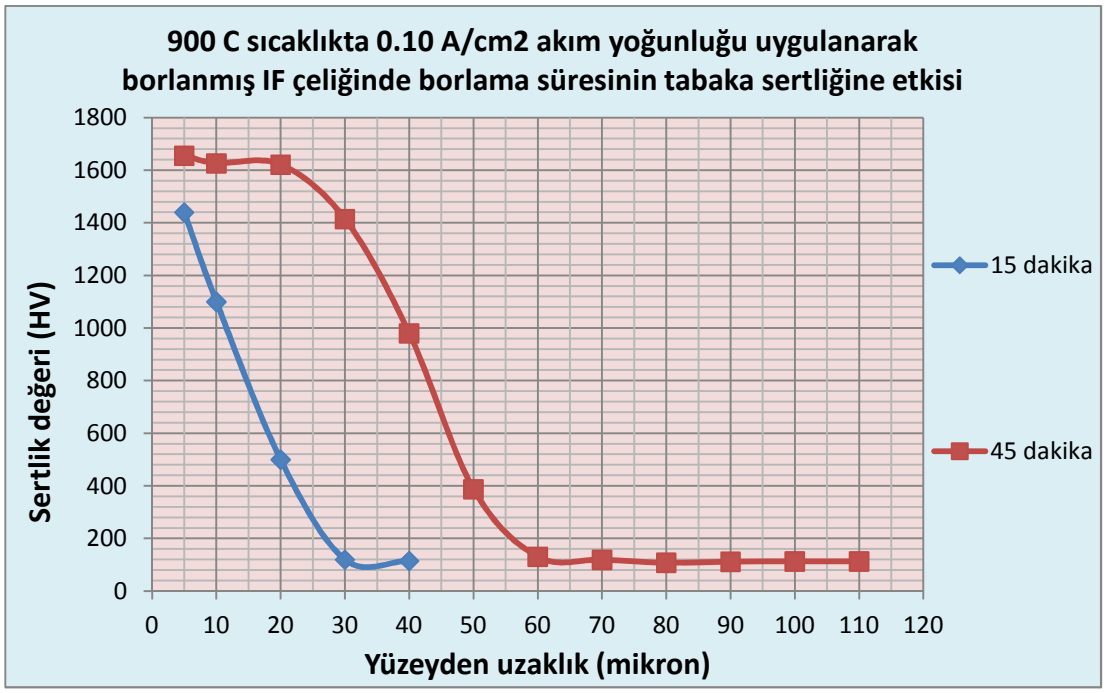
Sertlik değeri herhangi bir akım yoğunluğu değeri uygulanarak yapılan borlama işleminden sonra homojen olarak dağılmamakla birlikte, yüksek akım yoğunluğu uygulanması durumunda bir faz içerisindeki farklı noktalarda ölçülen sertlik değerleri arasındaki farkın daha az olduğu, yani sertliğin, düşük akım yoğunluğu uygulanarak gerçekleştirilen borlama işleminin sonucuyla karşılaştırıldığında, daha homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. Bu durumun difüze olan bor atomları tarafından doldurulabilecek boşlukların daha yüksek bir oranının dolmasından yani demir kafesinin bor atomlarına hemen hemen doymuş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sertliğin homojen olarak dağılmaması ve sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa göre çok değişmemesi, farklı stokiyometrik oranlara sahip demir borür fazlarının sertliği arasındaki farkın görece az olduğu anlamına gelir. Bu durum, 1020 °C sıcaklıkta 0.20 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde çatlaksız bir şekilde oluşan 135 µm kalınlığındaki borür tabakasının kırılgan olmamasını açıklamaktadır.

5.5.2 Borlama süresinin sertlik değerine etkisi

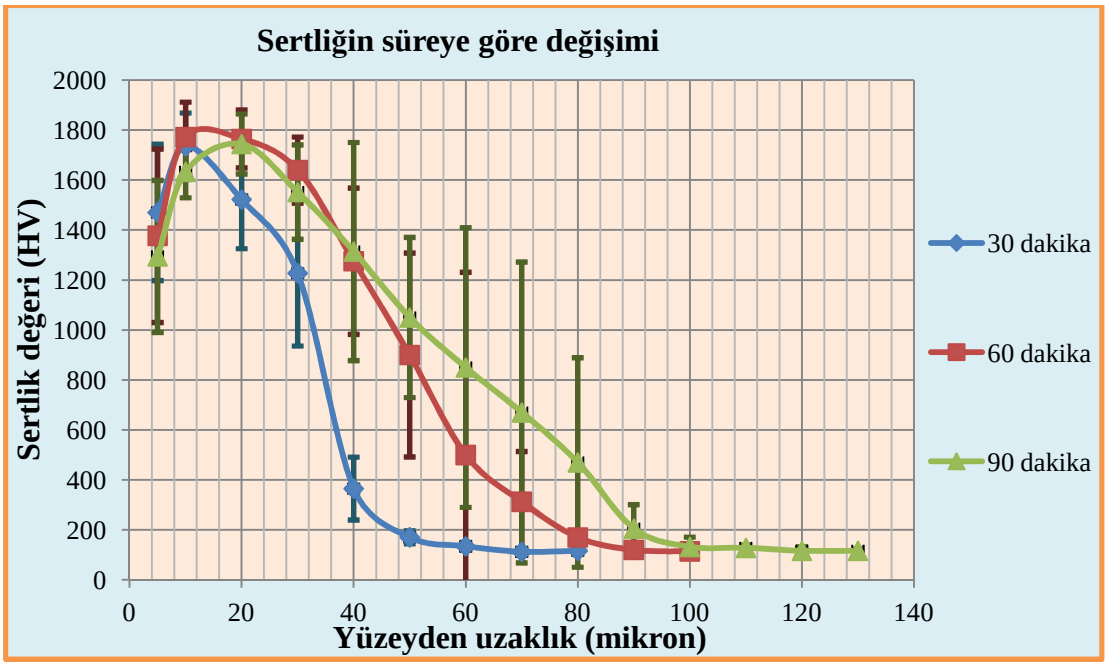
900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 15 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakası ile aynı sıcaklıkta aynı miktarda akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.38' de verilen grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde borlama süresinin 45

dakikaya yükseltilmesinin sertliği arttırdığı görülmektedir. 15 dakikalık borlama süresinin bor atomlarının demir kafesinin içerisindeki boşlukları doldurmasına yetmediği düşünülmektedir.



Şekil 5.38 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertliğinin borlama süresine göre ve yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N).

900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 30, 60 ve 90 dakika sürelerle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa ve borlama süresine göre değişimi Şekil 5. 39' da verilen grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde borlama süresinin 30 dakikadan 90 dakikaya çıkmasının difüzyon tabakası üzerindeki en sert bölgenin sertlik değerine etki etmediği anlaşılmaktadır.



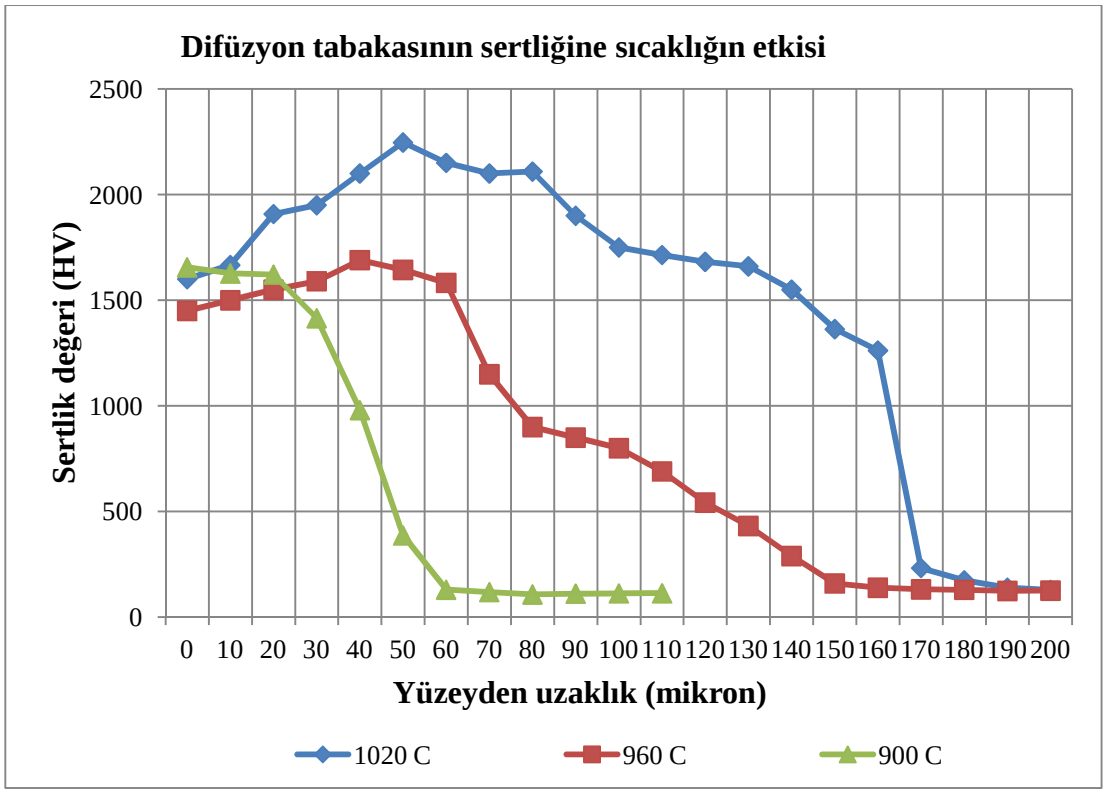
Şekil 5.39 : 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 30, 60 ve 90 dakika sürelerle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa ve borlama süresine göre değişimi (yük: 0.5 N).

30 dakikalık borlama süresinin kafesteki boşlukların bor iyonları ile dolmasına yetmesinden dolayı, sürenin artmasının sertliği belirgin derecede değiştirmediği düşünülmektedir.

5.5.3 Borlama sıcaklığının sertlik değerine etkisi

Borlama işleminin gerçekleştirildiği sıcaklığın sertlik değerine etkisi 900, 960 ve 1020 °C sıcaklıklarda 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliği üzerinde Şekil 5.40' ta verilen grafikte gösterilmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere, 960 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakasında yüzeye çok yakın noktalardaki sertlik değeri ile aynı borür fazı içerisinde yer alan ancak yüzeyden daha uzak olan noktalardaki sertlik değeri arasında az da olsa fark vardır. 1020 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakasında ise sertlik değeri her bir fazın kendi içerisindeki farklı noktalarda hemen hemen aynı ölçülmüş, yani yüzeyden uzaklaşılması sertlik değerine etki etmemiştir. Demir kafesinin bor atomlarına hemen hemen doymuş olmasının bu durumun nedeni olduğu düşünülmektedir. 1020 °C sıcaklıkta oluşan difüzyon tabakasının 960 °C sıcaklıkta oluşandan çok daha kalın olması da bu kanıyı

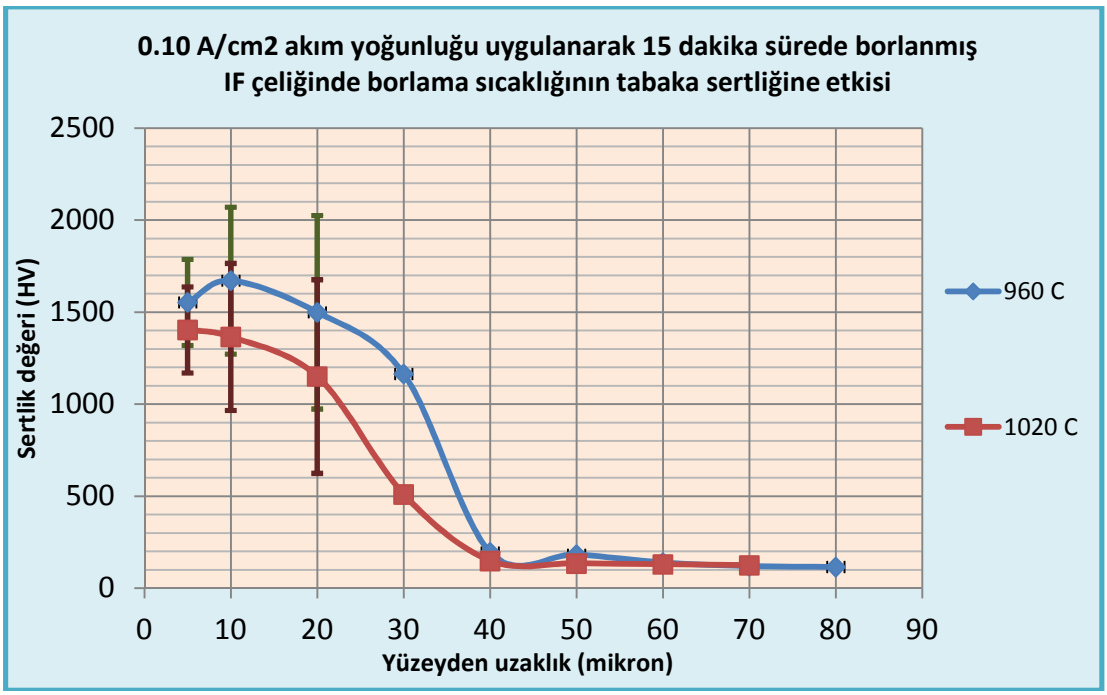
desteklemektedir. Ancak, 1020 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen borlama işlemlerinde, borlama sırasında oluşmakta olan difüzyon tabakasının önemli bir bölümünün numunenin yüzeyine paralel doğrultuda uzanan ve Fe_2B-FeB arayüzeyini izleyen kalın bir çatlak yüzünden iki parçaya bölündüğü gözlenmiştir. Bu çatlağın oluşması sonucu, difüzyon tabakasının çatlak ile iki parçaya bölündüğü yerlerde sertlik değerlerinin tabaka içerisindeki değişimi daha da artmış ve ortalama sertlik değeri azalmıştır.



Şekil 5.40 : 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle 900, 960 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarının sertlik değerinin karşılaştırılması (yük: 0.5 N).

960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 15 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakası ile 1020 °C sıcaklıkta aynı miktarda akım yoğunluğu uygulanarak aynı süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerleri Şekil 5.41' de verilen grafikte gösterilmiştir. Borlama süresi 45 dakikadan 15 dakikaya düşürüldüğünde difüzyon tabakasının ortalama sertlik değeri azalmakla birlikte 45 dakika süreyle yapılan borlama işlemi ile elde edilen en yüksek sertlik değerlerine yaklaşan değerler de ölçülmüştür. Bu değerlerin stokiyometrik bor oranının yüksek olduğu noktalarda ölçülmüş olduğu düşünülmektedir. Ne var ki 15 dakika süren borlama işlemi

sonucunda da elde edilen sertlik değeri, difüzyon tabakasındaki aynı faz üzerinde ölçülse bile, daha uzun sürelerle yapılan borlamada olduğu gibi, geniş bir dağılım göstermektedir. Hatta bu dağılımın 45 dakika süreyle yapılan borlamaya göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu durumun, 15 dakikalık sürenin bor atomlarının demir kafesindeki arayer boşluklarının çoğunu dolduracak derecede yerleşmesine yetmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sürenin 15 dakikaya düşürülmesi sonucu sıcaklığın sertlik üzerindeki etkisi de hemen hemen kalmamıştır.



Şekil 5. 41 : 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 15 dakika süreyle 960 ve 1020 °C sıcaklıklarda borlanmış IF çeliğinin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakasının sertlik değerlerinin yüzeyden uzaklığa göre değişimi (yük: 0.5 N).

5.5.4 Titanyum difüzyonunun sertlik değerine etkisi

IF çeliğinin önce borlanması sonra titanyum difüze ettirilmesiyle oluşan difüzyon tabakasında en dıştaki fazın sertlik değeri 1000±600 HV, daha içteki fazın sertlik değeri ise 2600±1000 HV olarak ölçülmüştür. Yalnız titanyum difüze ettirilerek oluşmuş difüzyon tabakasında da dıştaki fazın sertlik değeri 290±130 HV, içteki fazın sertlik değeri ise 1300±1000 HV olarak ölçülmüştür. Sertlik değerlerinin dağılımının bu derece geniş olmasının sebebi, titanyum difüzyonu ile oluşan titanyum esaslı difüzyon tabakasının, Şekil 5.15 ve Şekil 5.18' de verilen fotoğraflarda da görülebileceği gibi, düzensiz bir şekilde yer almasıdır.

Tek başına ve borlama işleminden sonra yapılan titanyum difüzyonu işleminin çeliklerin yüzey sertliğini arttırdığı anlaşılmıştır. Titanyum esaslı difüzyon tabakasının yeterli kalınlıkta olmaması ve kendi içerisinde homojen olmaması nedeniyle sertlik değerinin yüzeyden uzaklığa göre değişimi ortaya çıkarılamamıştır. Özellikle borlama işleminden sonra yapılan titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan difüzyon tabakasının bünyesindeki sertlik değerlerinde yer yer büyük farklar vardır. Borlama işleminden sonra yapılan titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan difüzyon tabakası ve tek başına yapılan titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan difüzyon tabakası, ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinden anlaşıldığı üzere, en az iki fazdan oluşmuştur. Bu durum sertlik ölçümleri ile de doğrulanmış, iki ayrı faz üzerinde belirgin derecede farklı değerler ölçülmüştür.

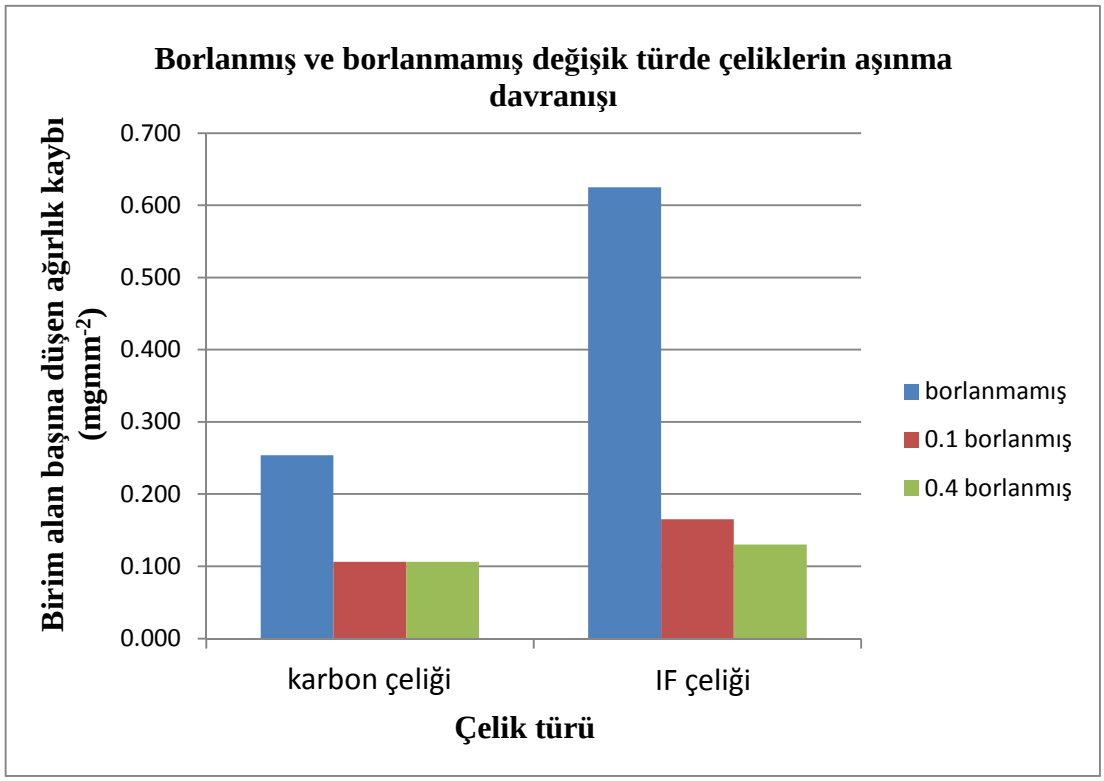
5.6 Aşınma Dayanımı Ölçümü Sonuçları

Bölüm 4.1.4.13’ te açıklanmış olan donanım ve Bölüm 4.3.6’ da açıklanmış olan yöntem kullanılarak IF çeliği ve sade karbon çeliği numunelere uygulanan abrasif aşınma deneyi sonucu, yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış ve yalnız borlanmış numunelerden elde edilen ağırlık kaybı değerleri Çizelge 5.11’ de verilmiştir.

Yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış IF çeliği ve sade karbon çeliğinin, ayrıca 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle 0.10 ve 0.40 A/cm^2 akım yoğunlukları uygulanarak borlanmış IF çeliği ve sade karbon çeliğinin aşınma deneyi sonucu meydana gelen ağırlık kayıplarının aşındırıcı maddeye temas eden numune yüzeyinin alanına bölünmesiyle elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.42’ de verilen grafikte gösterilmiştir.

Çizelge 5.11 : Yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış ve borlanmış IF çeliği ve sade karbon çeliği numuneler üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonrası ağırlık kaybı değerleri (pürüzlülük: P60, birim yüzey alanı başına düşen yük: 0.24 N/mm^2, aşınma yolu: 2.5 m).

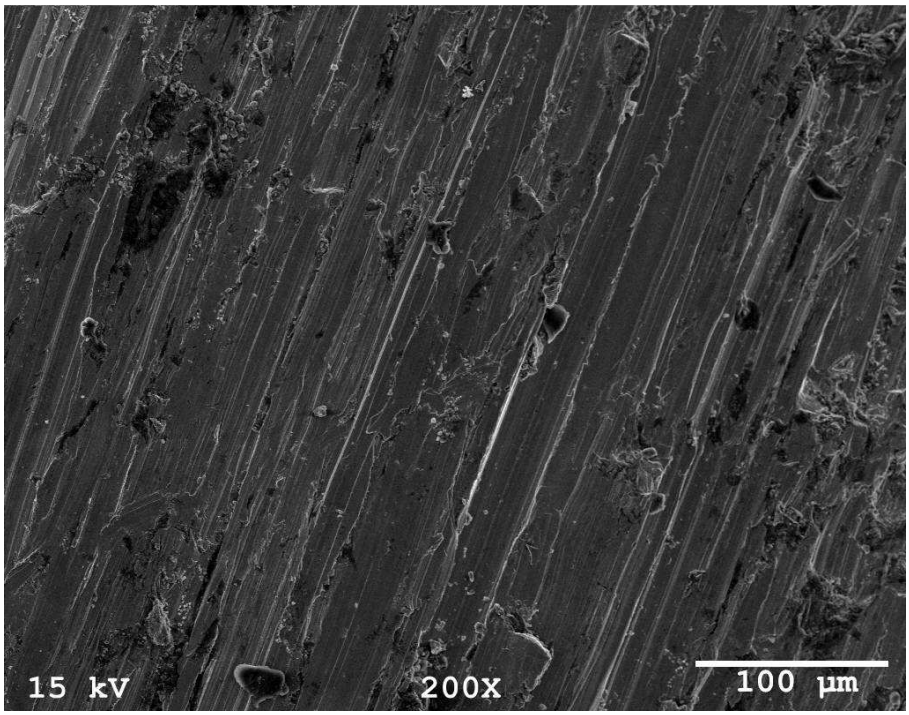
ÇELİK TÜRÜ	IF ÇELİĞİ		SADE KARBON ÇELİĞİ	
İŞLEM	Deney sonrası ağırlık kaybı (g)	Birim alan başına düşen ağırlık kaybı (mg/mm^2)	Deney sonrası ağırlık kaybı (g)	Birim alan başına düşen ağırlık kaybı (mg/mm^2)
İşlem yok	0.0061	0.517	0.0033	0.253
	0.0076	0.644	0.0033	0.253
Borlama, 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu	0.0031	0.209	0.0017	0.115
	0.0020	0.135	0.0012	0.081
			0.0014	0.095
			0.0018	0.122
			0.0017	0.115
Borlama, 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu	0.0017	0.102	0.0017	0.115
	0.0034	0.199	0.0014	0.095
	0.0016	0.096	0.0017	0.115
			0.0013	0.088
			0.0017	0.115



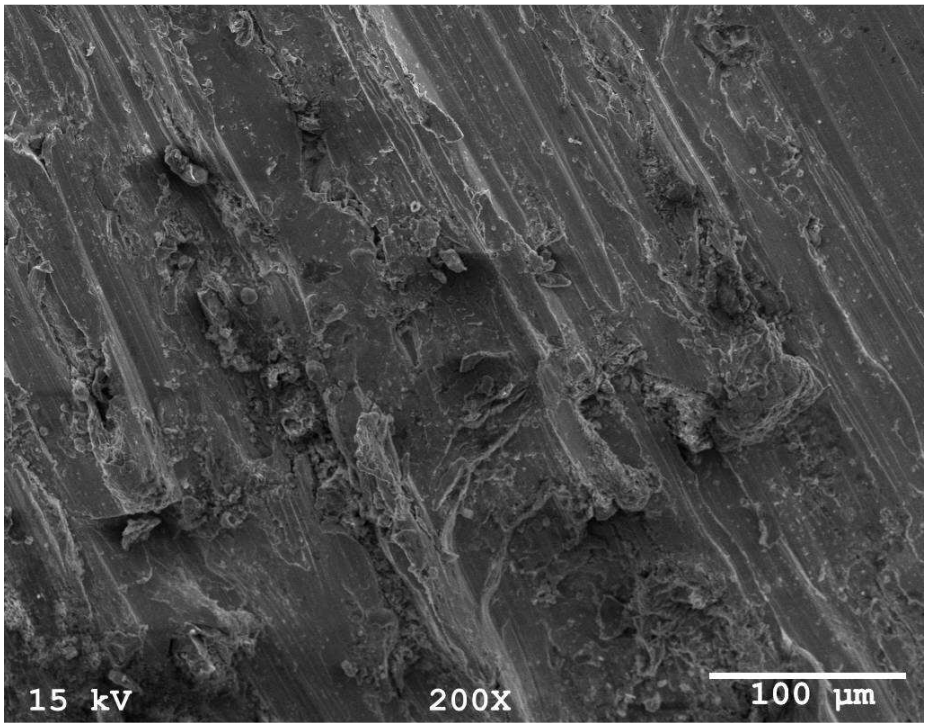
Şekil 5.42 : Yüzey difüzyonu işlemine tabi tutulmamış ve değişik akım yoğunlukları (0.10 ve 0.40 A/cm^2) uygulanarak borlama işlemine tabi tutulmuş IF çeliği ve sade karbon çeliğinin aşınma miktarlarının birim temas alanı başına düşen ağırlık kaybı açısından karşılaştırılması.

Yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış IF çeliğinin aşınma dayanımının yüzey difüzyonu işlemi uygulanmamış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımının yarısından az olduğu Şekil 5.42’ de verilen grafikte görülmektedir. Borlama işlemi sonucu her iki çelik türünde de aşınma dayanımının belirgin derecede artmış olduğu, ayrıca borlama işlemi sırasında uygulanmış olan akım yoğunluğu arttıkça aşınma dayanımının da IF çeliğinde belli bir derece artmış olduğu ilgili grafikten anlaşılmaktadır. Borlanmış IF çeliğinin aşınma dayanımının borlanmış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımından %40 civarında az olduğu, bu açıdan herhangi bir yüzey difüzyonu uygulanmamış durum ile bir uyum sergilediği görülmektedir.

Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış sade karbon çeliği ve aşınma deneyi uygulanmış borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış sade karbon çeliğinin yüzeyinin SEM kullanılarak elde edilmiş görüntüsü Şekil 5.43’ te verilen fotoğrafta, aşınma deneyi uygulanmış borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin SEM kullanılarak elde edilmiş görüntüsü Şekil 5.44’ te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde her iki çelik türünde de abrasif aşınmanın meydana geldiği anlaşılmaktadır. IF çeliğinde aşınma çizgileri daha az belirgin ve çizgiler arasındaki açıklık daha fazladır, ancak aşındırıcının sıyırdığı kütleler daha büyük ve belirgindir. Bu durum, sade karbon çeliğinden daha yumuşak olan IF çeliğinin yüzeyindeki temas noktalarının aşındırıcı maddeye, sade karbon çeliği ile karşılaştırıldığında, daha az direnç göstermesi ile açıklanabilir.



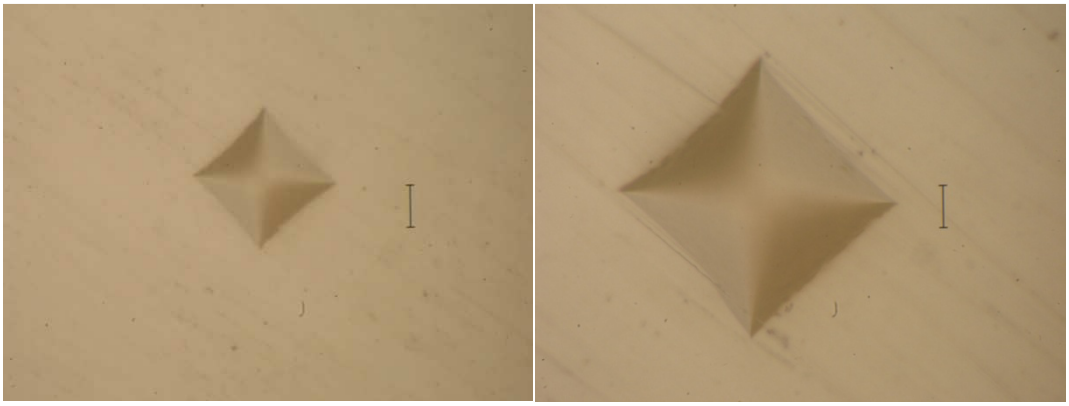
Şekil 5. 43 : Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış sade karbon çeliğinin yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiş görüntüsü.



Şekil 5. 44 : Aşınma deneyi uygulanmış borlanmış IF çeliğinin yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiş görüntüsü.

5.7 Kırılma Tokluğu Ölçümü Sonuçları

İndentasyon tekniği ile yapılan kırılma tokluğu ölçümü çalışmalarında yalnız borlanmış, yalnız titanyum difüze ettirilmiş ve önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliği parçaların yüzeyinde çatlak oluşturulamamıştır. Ucun batmasıyla elde edilen izden yararlanılarak bu numunelerin dış yüzeyinin sertlik değerleri ölçülmüştür. Ancak önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliği parçaların yüzeyine 5 N' luk yük uygulanması sonucu bir örneği Şekil 5.48' de verilen fotoğrafta görülen çatlaklar oluşmuştur.



(a) (b)

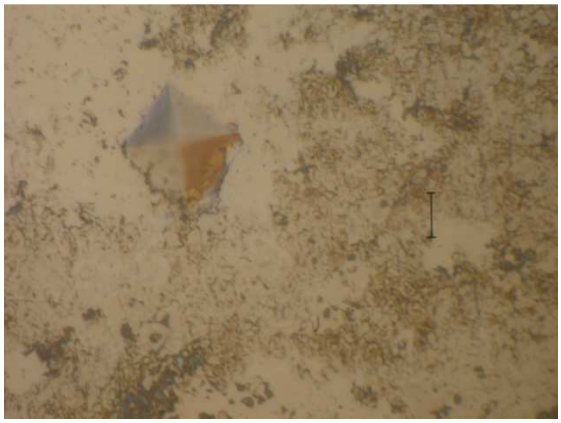
Şekil 5.45 : Yalnız 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine (a)1 N' luk ve (b)3 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm).

Yalnız titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine 1 ve 3 N' luk yük uygulanması sonucu meydana gelen izin fotoğrafı Şekil 5.45' te verilmiştir. Yalnız borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanması sonucu meydana gelen izin fotoğrafı Şekil 5.46' da verilmiştir.



Şekil 5.46 : Yalnız 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm).

Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanması sonucu meydana gelen izin fotoğrafı Şekil 5.47' de verilmiştir.



Şekil 5.47 : Önce 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 45 dakika süreyle borlanmış sonra 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm).

Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliği parçasının üzerinde oluşmuş çatlakların uzunluğundan yararlanılarak kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır. Köşelerinde çatlağın oluştuğu izlerde çatlak uzunluğu 18 ile 31 µm arasında değişmiştir.



Şekil 5.48 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yükün uygulanmasıyla meydana gelen izin görünümü (Ölçek boyu: 10 µm).

Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış IF çeliği parçasının yüzeyine yük uygulanmasıyla oluşturulan çatlakların uzunluğundan yararlanılarak ve (4.6) nolu denklem kullanılarak hesaplanan kırılma tokluğu değerleri Çizelge 5.12' de verilmiştir. Hesaplanan değerlerin geniş bir dağılım sergilediği, en küçük değer ile en büyük değer arasında %125' lik bir farkın olduğu görülmektedir. Bu konuda yapılmış diğer çalışmalar arasında tek koşulda yapılmış borlama işleminden sonra hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinin bu çalışmadaki gibi geniş bir dağılım sergilediği örnekler vardır [105].

Çizelge 5.12 : Önce 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle titanyum difüze ettirilmiş sonra 900 °C sıcaklıkta 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış IF çeliğinin yüzeyine 5 N' luk yük uygulanmasıyla oluşturulan çatlakların uzunluğu ve bu uzunluklardan yararlanılarak hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.

Çatlak uzunluğu (µm)	Kırılma tokluğu (MPa$\sqrt{m}$)
18	4.10
24	2.67
27	2.23
28	2.12
30	1.91
31	1.82

Şekil 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48' de verilen fotoğraflarda görülen izlerden yararlanılarak ölçülen sertlik değerleri Çizelge 5.13' te verilmiştir.

Çizelge 5.13 : IF çeliği parçalarının yüzeyine İndentasyon Tekniği uygulanmasıyla ölçülen sertlik değerleri.

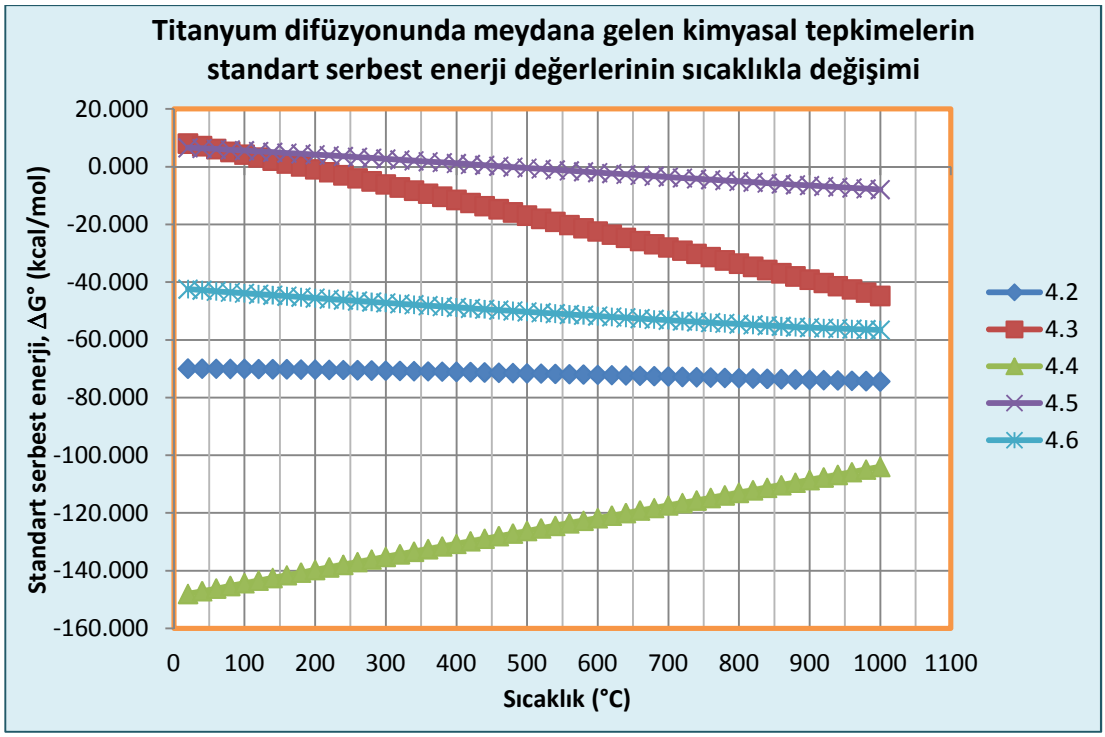
Uygulanan yüzey işlemi	Uygulanan yük (N)	Sertlik değeri (HV)
Yalnız borlama	5	1200-2000
Yalnız titanyum difüzyonu	5	250-400
Önce borlama sonra titanyum difüzyonu	5	500-900
Önce titanyum difüzyonu sonra borlama	5	1900-3400

Numunelerin yüzeylerinden ölçülen bu sertlik değerleri, aynı numunelerin kesitlerinden ölçülen sertlik değerleri arasında matrikse en uzak bölgelerin sertliğine ilişkin elde olan bilgi ile örtüşmektedir.

5.8 Termodinamik-Kinetik Hesaplamaların Sonuçları

5.8.1 Termodinamik hesaplamaların sonuçları

Titanyum difüzyonu sırasında meydana geldiği düşünülen (4.1)-(4.6) nolu tepkimelerin 20-1000 °C sıcaklıklardaki standart serbest enerji ($\Delta G°$) değerleri Ek 'te verilmiştir. (4.2)-(4.6) nolu tepkimelerin ilgili sıcaklıklar için hesaplanan standart serbest enerji değerlerinden oluşturulan bir grafik Şekil 5.49' da verilmiştir. Bu tepkimelerin 1000 °C sıcaklıkta meydana gelebileceği anlaşılmıştır. Tepkimelerde ortaya çıkan ürünler, gaz durumunda olanlar dışında, x ışını kırınımı analizlerinde faz olarak tespit edilmiştir. Termodinamik hesaplar x ışını kırınımı analizi sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 5.49 : (4.2)-(4.6) nolu kimyasal tepkimelerin 20-1000 °C sıcaklıklardaki standart serbest enerji (ΔG°) değerleri.

5.8.2 Kinetik hesaplamaların sonuçları

$d^2 = K\mathrm{t}$ denkleminden yararlanılarak difüzyon tabakası kalınlığının süreye bağlı olan değişiminden hareketle bor atomlarının IF çeliğinin bünyesindeki difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

900 °C sıcaklık ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu için;

$$t = 15\ dak = 900\ s\ K = \frac{(0.000022\ m)^2}{900\ s} = 0.53 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

$$t = 30\ dak = 1800\ s\ K = \frac{(0.000040\ m)^2}{1800\ s} = 0.9 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

$$t = 45\ dak = 2700\ s\ K = \frac{(0.000055\ m)^2}{2700\ s} = 1.12 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

$$t = 60\ dak = 3600\ s\ K = \frac{(0.000070\ m)^2}{3600\ s} = 1.36 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

$$t = 90\ dak = 5400\ s\ K = \frac{(0.000090\ m)^2}{5400\ s} = 1.5 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

960 °C sıcaklık ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu için;

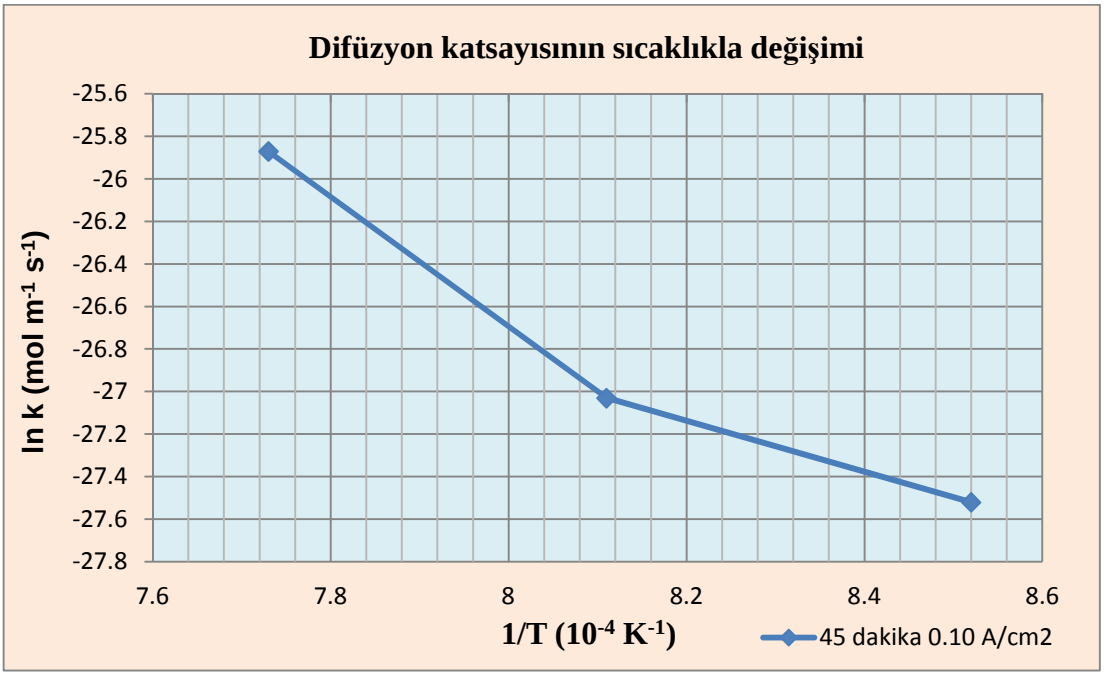
$$t = 15\ dak = 900\ s\ K = \frac{(0.000029\ m)^2}{900\ s} = 0.93 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

$$t = 45\ dak = 2700\ s\ K = \frac{(0.000070\ m)^2}{2700\ s} = 1.81 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

1020 °C sıcaklık ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu için;

$$t = 45\ dak = 2700\ s\ K = \frac{(0.000125\ m)^2}{2700\ s} = 5.78 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}$$

Difüzyon katsayısının 45 dakika süre ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında sıcaklıkla değişimi logaritmik olarak Şekil 5.50' de verilen grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.50 : Bor atomlarının IF çeliğinin bünyesindeki difüzyon katsayısının 45 dakika süre ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu koşullarında sıcaklıkla (900, 960 ve 1020 °C için) değişiminin logaritmik olarak gösterimi.

Grafik incelendiğinde sıcaklığın difüzyon katsayısına olan etkisinin yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Yukarıda sözü edilen, 912 °C civarında meydana gelen ve difüzyon tabakası kalınlığını azaltan faz dönüşümleri de 900 °C sıcaklıktaki difüzyon katsayısı ile 960 °C sıcaklıktaki difüzyon katsayısı arasındaki farkın görece az olmasına sebep olmuştur.

Difüzyon katsayısı en az iki sıcaklık için bilindiğinden dolayı

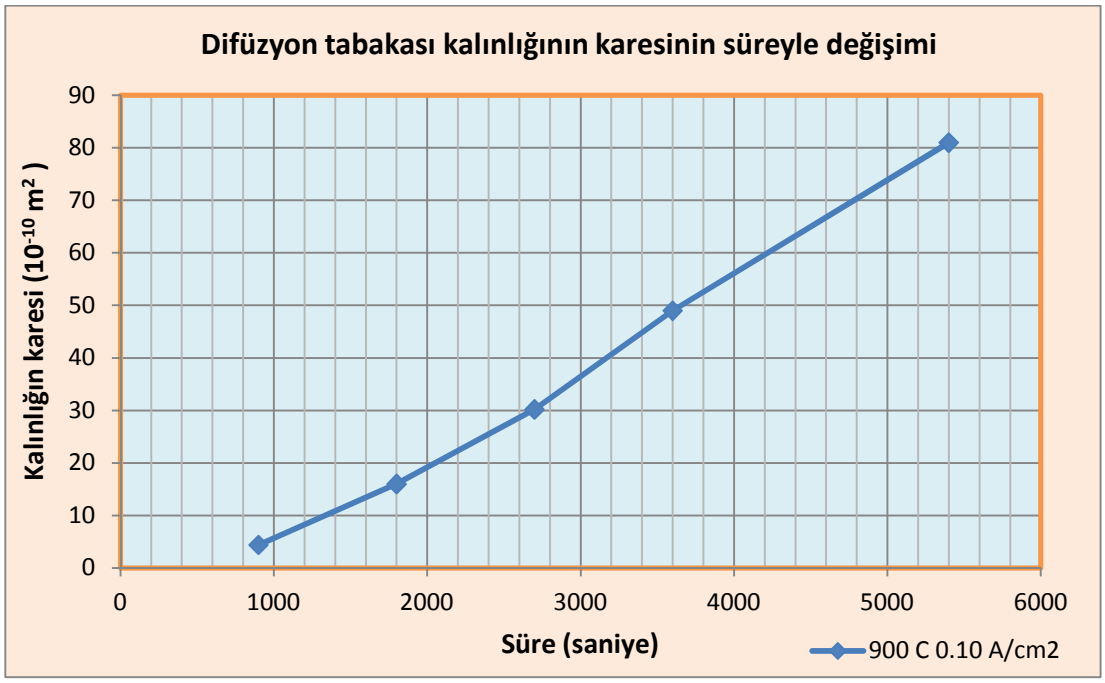
$$log\frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right)$$

denkleminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi (E) hesaplanmıştır.

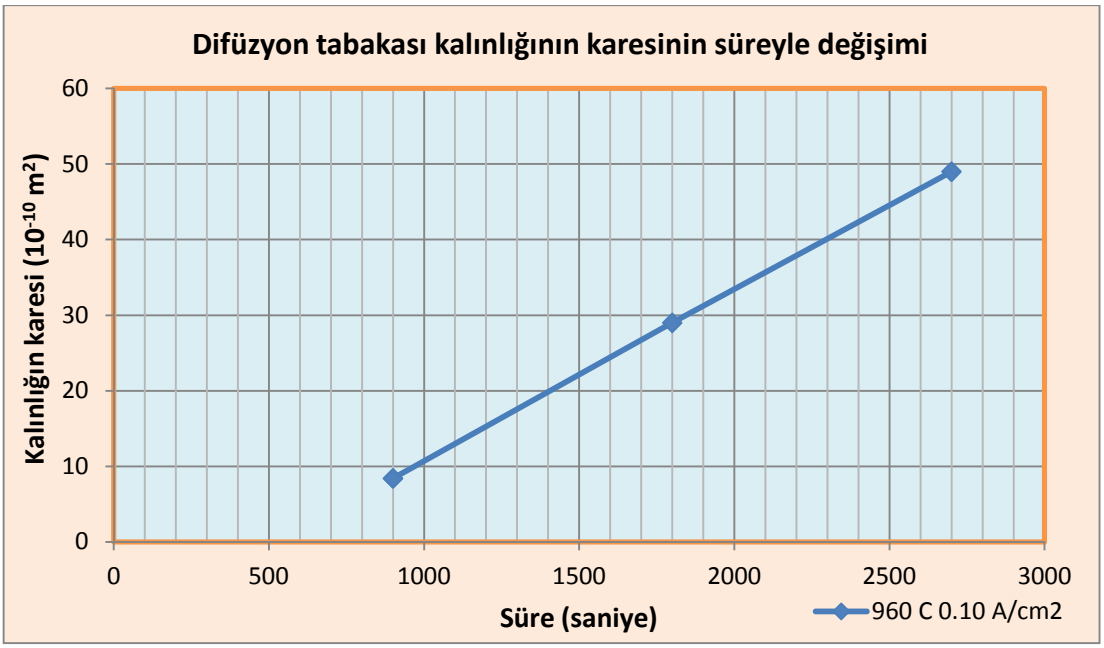
$$log\frac{5.78 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}}{1.12 \times 10^{-12}\ \frac{m^2}{s}} = \frac{E}{2.303 \times 1.987\ cal/molK}\left(\frac{120K}{1173K \times 1293K}\right)$$

Buradan $E = 41180 \frac{cal}{mol} \cong 41 \frac{kcal}{mol} \cong 171.4 \frac{kjoule}{mol}$ bulunur. Bu değer, katı borlama ortamında 850-1050 °C sıcaklıkta 1-8 saat süreyle borlanmış AISI W1 çeliği için bulunan 171.2±16.6 kjoule/mol [106] ve sıvı borlama ortamında 850-1000 °C sıcaklıkta 2-8 saat süreyle borlanmış AISI D2 çeliği için bulunan 169.6 kjoule/mol [107] değerleri ile uyumludur.

Difüzyon tabakasının kalınlığının karesinin süreyle değişimi 900 °C sıcaklık ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu koşulları için Şekil 5.51' de verilen grafikte ve 960 °C sıcaklık ve 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu koşulları için de Şekil 5.52' de verilen grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.51 : IF çeliğinin 900 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının karesinin borlama süresi ile değişimi.



Şekil 5.52 : IF çeliğinin 960 °C sıcaklıkta 0.10 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının karesinin borlama süresi ile değişimi.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

6.1 Borlama ile İlgili Sonuçlar

Doğrudan borlama işlemi ile oluşan difüzyon tabakalarının mikroyapı ve faz analizlerine ilişkin sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. %100' ü kalsine sodyum borakstan oluşan tuz banyosunda elektrotermokimyasal olarak borlanan arayeratomsuz çelik, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğin yüzeyinde Fe_2B, FeB ve Fe_3B fazlarından oluşan bir difüzyon tabakası meydana gelmiştir.

2. Arayeratomsuz çeliğin borlanması sonucu, çoğu borlama işleminin tersine, $Fe_3(B,C)$ fazında bir geçiş bölgesi oluşmamıştır. Arayeratomsuz çelikteki düşük karbon oranının bu fazı oluşturmaya yetmediği düşünülmektedir.

3. Borür tabakasının kalınlığı, sıcaklık, süre ve uygulanan akım yoğunluğu ile artmıştır. 1020 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak yapılan borlama işlemi sonucu arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde oluşan borür tabakasının kalınlığı ortalama 155 µm' ye ulaşmıştır.

4. Borlama işleminde uygulanan akım yoğunluğu difüzyon tabakası kalınlığı üzerinde doğru orantılı, ancak ilk akım yoğunluğu değerinden başlayarak azalan bir etki yapmaktadır.

5. Borlama işleminde sürenin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi 45 dakikaya kadar hemen hemen doğrusaldır. 45 dakikadan sonra sürenin difüzyon tabakası kalınlığına etkisi azalmaktadır.

6. Borlama işleminde genel olarak sıcaklık arttıkça difüzyon tabakası kalınlaşmaktadır. Ancak, arayeratomsuz çeliğin 930 °C sıcaklıkta borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı 900 °C sıcaklıkta borlanması ile oluşan difüzyon tabakasının kalınlığından azdır. 900 °C sıcaklıkta çeliğin kararlı olduğu faz ferrit (α) ile ostenitin (γ) karışımı iken 930 °C sıcaklıkta çelik tamamen yüzey

merkezli kübik kafes yapısına sahiptir ve ostenit (γ) fazındadır. Ostenit (γ) fazının kafes boşluklarının hacim merkezli kübik ferrit (α) fazının kafes boşluklarından daha az olması difüzyonu zorlaştırıcı bir etki yapmaktadır. Ayrıca, demir içerisindeki bor çözünürlüğünün genel olarak sıcaklık yükseldikçe artmasıyla birlikte 912 °C sıcaklıkta bir faz dönüşümünün meydana gelmesi sonucu çözünürlük aniden azalmaktadır. Difüzyon tabakasının kalınlığında meydana gelen bu azalmanın nedeninin bu faz dönüşümü ile çözünürlüğün azalması ve çeliğin hacim merkezli kübik yapıdan yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmesi olduğu varsayılmıştır.

6.2 Çok Katmanlı Difüzyon Tabakaları ile İlgili Sonuçlar

Tek başına, borlama işleminden önce ve borlama işleminden sonra yapılan titanyum difüzyonu işlemi ile oluşan difüzyon tabakalarının mikroyapı ve faz analizlerine ilişkin sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Arayeratomsuz çelik, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğe tek kullanımlık kapalı bir kapsül içerisinde titanyum tozu, Al_2O_3 ve NH_4Cl karışımı kullanılarak titanyum difüzyonu uygulanmıştır. Titanyum difüzyonu işlemi tek başına yapıldığı gibi, borlama işleminden önce ve sonra da yapılmıştır. Borlama işleminden önce yapılan titanyum difüzyonu işlemi bor difüzyonunu büyük ölçüde engellemiş, ancak borlama işlemi sırasında uygulanan akım yoğunluğunun ve borlama süresinin belirli bir değeri aşması durumunda titanyum difüzyonu işleminden sonra yapılan borlama işlemi ile bor difüzyonu sağlanmıştır. Borlama işlemi ve ardından yapılan titanyum difüzyonu işlemi sonucu hem borür tabakası hem de titanyum esaslı difüzyon tabakası oluşmuştur. Işık mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan incelemelerde bu sonuçlara ulaşılmıştır.

2. Çeliklerin yüzeylerinde oluşturulan difüzyon tabakalarının Enerji Dağılımı Spektrometresi ile ilişkilendirilmiş Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yapılan incelemelerinde yalnız borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde oluşmuş borür tabakasında Fe_2B ve FeB fazlarına ait stokiyometrik ağırlıkça bor oranlarına ulaşılmıştır. Yalnız titanyum difüze ettirilmiş çeliklerin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarında ise elementel titanyum saptanmıştır. Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş çeliklerin yüzeyinde oluşmuş difüzyon tabakalarında demir borür fazları ile birlikte elementel titanyum, titanyum borür ve demir titan fazlarına

rastlanmıştır. Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış alaşımlı çeliğin yüzeyinde yalnızca titanyum esaslı bir difüzyon tabakasının varlığı saptanmıştır. Öte yandan, önce titanyum difüze ettirilmiş sonra 0.40 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakika süreyle borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde ise titanyum esaslı difüzyon tabakası ile birlikte titanyum borür fazının varlığı gözlenmiştir. Akım yoğunluğunun yüksek ve sürenin uzun tutulması durumunda titanyum difüzyonundan sonra borlamanın gerçekleşebileceği kanıtlanmıştır.

3. Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş ve önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde x ışınları kırınımı analizleri ile demir borür, titanyum borür, titanyum nitrür ve bor nitrür fazları saptanmıştır. Yalnız titanyum difüze ettirilmiş arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde titanyum nitrür, demir nitrür ve demir titan fazları saptanmıştır.

4. Borlama işleminin ardından yapılan titanyum difüzyonu işlemi, borlama işlemi ile oluşmuş borür fazlarından FeB' ün borür tabakası içerisindeki oranının çok azalmasına ve borür tabakasının kalınlığının artmasına neden olmuştur. Borlanmış numunenin titanyum difüzyonu işlemi sırasında 1000 °C sıcaklıkta bekletilmesi borlama işlemi ile oluşan borür tabakasının homojenizasyonunu sağlamıştır. Çeliğin bünyesine borlama işlemi sırasında Fe_2B ve FeB stokiyometrik oranlarında yerleşmiş olan bor atomlarının derişim farkı 1000 °C sıcaklıkta yapılan titanyum difüzyonu işlemi sırasındaki difüzyon hareketleri ile azalmış, FeB fazının önemli bir kısmı Fe_2B fazına dönüşmüş ve Fe_2B fazının arayüzeyi matrikse doğru ilerlemiştir.

6.3 Mekanik Özelliklere İlişkin Sonuçlar

Oluşan difüzyon tabakalarının mekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Borür tabakasının sertliği çeliğin iç bölgelerinin sertliğinden daha yüksektir. Borür tabakasının sertliği artan akım yoğunluğu ve borlama sıcaklığı ile birlikte artmıştır. Borlama süresi borür tabakasının sertliğini doğrudan arttırmamış, kesitteki en sert bölgenin sertliğini değiştirmemiştir. Borlama işlemi arayeratomsuz çeliğin sertliğini 25 kata kadar arttırmıştır.

2. Arayeratomsuz çeliğin borlanması sonucu oluşan Fe_2B ve FeB fazlarının sertlik düzeyleri arasındaki fark, düşük karbonlu çelik, manganezli çelik, dökme demir, vb.

ile yapılan çalışmalardaki sonuçlarla karşılaştırıldığında azdır. Arayeratomsuz çeliğin özelliği ile ilgili olan bu durum, arayeratomsuz çeliğin yüzeyinde oluşan 100 µm' den kalın borür tabakalarının Fe_2B-FeB arayüzeyi doğrultusunda çatlak oluşturmayacak derecede tok olmasını açıklamaktadır.

3. Önce borlanmış sonra titanyum difüze ettirilmiş arayeratomsuz çelik, sade karbon çeliği ve alaşımlı çeliğin yüzeyinde oluşan titanyum esaslı difüzyon tabakasının sertliğinin borür tabakasının sertliğinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

4. Borlanmış çeliklerin aşınma dayanımlarının borlanmamış çeliklere göre 6-8 kat fazla olduğu görülmüştür. Borlanmış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımı borlanmış arayeratomsuz çeliğinkinden yaklaşık %60 fazla olmuştur. Aynı şekilde borlanmamış sade karbon çeliğinin aşınma dayanımı borlanmamış arayeratomsuz çeliğinkinden yaklaşık %150 yüksek olmuştur. Borlama işlemi sırasında uygulanan akım yoğunluğunun aşınma dayanımına etkisi, özellikle sade karbon çeliğinde, belirgin derecede olmamıştır. Uygulanan akım yoğunluğunun arttırılması, arayeratomsuz çeliğin aşınma dayanımında küçük bir artışa neden olmuştur.

5. Önce titanyum difüze ettirilmiş sonra borlanmış arayeratomsuz çeliğin yüzeyine İndentasyon Tekniği uygulanarak yüzeyde çatlak oluşturulmuştur. Oluşan çatlakların uzunluğundan yola çıkılarak kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler 1.82 ile 4.10 MPa√m arasında değişmektedir.

6.4 Termodinamik ve Kinetik Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar

Borlama işlemi ile elde edilen borür tabakalarının kalınlığının sıcaklık ve süre ile değişiminden yola çıkılarak yapılan hesaplamaların ve titanyum difüzyonu işlemi sırasında meydana geldiği varsayılan kimyasal tepkimelere ilişkin yapılan hesaplamaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Titanyum difüzyonu işlemi sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin anlaşılması amacıyla x ışınları kırınımı analizlerinde saptanan fazlardan yola çıkılarak bazı kimyasal tepkimeler öne sürülmüştür. Bu tepkimelerin 20 ile 1000 °C arasındaki standart serbest enerji değerleri hesaplanmış ve atmosferik basınç altında meydana gelebileceği kanıtlanmıştır.

2. Bor atomlarının çelik içerisine yayınması için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Borür tabakasının kalınlığının borlama süresi ile artışından

yararlanılarak 900, 960 ve 1020 °C sıcaklıklar için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bulunan 171.4 kjoule/mol' lük aktivasyon enerjisi değeri bu konuda yapılmış diğer çalışmalarda bulunan değerler ile uyumludur.

Öneri olarak, sıvı ortamda yapılan bor difüzyonu ve çoklu difüzyon konularında bilimsel çalışmaların çoğaltılması ve çalışmaların sanayii ölçeğine aktarılması yönünde geliştirilmesi öne sürülebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Choo, W. K. ve Kaplow, R.** (1977). The distinctness of magnetic hyperfine fields associated with structurally unique iron sites in Fe_3B, *Metallurgical and Materials Transactions A, 8* (3), 417-419.

[2] **Kartal, G., Kahvecioğlu, Ö. ve Timur, S.** (2006). Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, *Surface and Coatings Technology, 200,* 3590-3593.

[3] **Bozkurt, N.** (1984). *Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleşmesi*, (Doktora tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] **Bindal, C.** (1991). *Az alaşımlı çelikler ve ticari karbon çeliklerinde borlama ile yüzeye kaplanan borür tipi seramik kompozitlerin bazı özelliklerinin tesbiti*, (Doktora tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Jain, V. ve Sundararajan, G.** (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel, *Surface and Coatings Technology, 149* (1), 21-26.

[6] **Yan, P. X., Zhang, X. M., Xu, J. W., Wu, Z. G. ve Song, Q. M.** (2001). High-temperature behavior of the boride layer of 45# carbon steel, *Materials Chemistry and Physics, 71*, 107-110.

[7] **Asthana, P., Liang, H., Usta, M. ve Ucisik, A. H.** (2006). Wear and surface characterization of boronized pure iron, *Journal of Tribology, 129* (1), 1-10.

[8] **Segers, L., Fontana, A. ve Winand, R.** (1991). Electrochemical boriding of iron in molten salts, *Electrochimica Acta, 36* (1), 41-47.

[9] **Kartal, G.** (2011). *Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (Krtd-Bor) ve süreçlerin optimizasyonu*, (Doktora tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] **Goeuriot, P., Thevenot, F., Driver, J. H. ve Magnin, T.** (1983). Methods for examining brittle layers obtained by a boriding surface treatment (Borudif), *Wear, 86* (1), 1-10.

[11] **Allaoui, O., Bouaouadja, N. ve Saindernan, G.** (2006). Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface and Coatings Technology, 201*, 3475-3482.

[12] **Werner, D. H.** (1990). *Bor- und Borlegierte Stahle*, Stahl und Eisen, Düsseldorf, Almanya.

[13] **Fichtl, W.** (1981). Boronizing and its practical applications, *Materials in Engineering, 2*, 276-286.

[14] **Davis, J. R.** (2002). *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002, ABD.

[15] **Perry, R. H. ve Green, D. W.** (2008). *Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill, New York, ABD.

[16] **Url-1** <http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>, alındığı tarih: 15.10.2014.

[17] **Habashi, F.** (1997). Boron. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Cilt. 4, Böl. 11, Ferroalloy Metals, Sf. 1985-2026, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Weinheim, Almanya.

[18] **Kurakevych, O. O.** (2011). Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B-C-N-O system: from diamond to the latest results (A review).

[19] **Ersöz, A.** (2008). *Elektrokimyasal borlama ile çeliklerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi*, (Yüksek lisans tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[20] **Martini, C., Palombarini, G., Poli, G. ve Prandstraller, D.** (2004). Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings, *Wear, 256*, 608-613.

[21] **Yapar, U.** (2003). *Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi*, (Yüksek lisans tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Şen, U. ve Şen, S.** (2003). The fracture toughness of borides formed on boronized cold work tool steels, *Materials Characterization, 50*, 261-267.

[23] **Demirsar, Y.** (2007). *Investigation of the reaction of boron oxide with aluminium powder and method development for boron determination in the reaction mixture*, (Yüksek lisans tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.

[24] **Sinha, A. K.** (1991). Boriding (Boronizing). *ASM Metals Handbook*, Cilt. 4: Heat Treating, Sf. 437-447, ASM International, ABD.

[25] **Wang, Q. J. ve Chung, Y. W.** (2013). *Encyclopedia of Tribology*, Springer.

[26] **Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. ve Piasecki, A.** (2012). An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarburized layer, *Materials Characterization, 72*, 59-67.

[27] **Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R. ve Mayr, P.** (2000). A novel approach to gas boronizing, *Surface and Coatings Technology, 130*, 87-94.

[28] **Topuz, P.** (2009). *Akışkan yataklı fırında farklı çeliklerin borlanması ve borlama parametrelerinin geliştirilmesi*, (Doktora tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29] **Reynoldson, R. W.**, Advances in surface treatments using fluidized beds, *Surface and Coatings Technology, 71*, 102-107.

[30] **Anthymidis, K. G., Stergioudis, E. ve Tsipas, D. N.** (2001). Boriding in a fluidized bed reactor, *Materials Letters, 51*, 156-160.

[31] **Anthymidis, K. G., Maragoudakis, N., Stergioudis, G., Haidar, O. ve Tsipas, D. N.** (2003). A comparative study of boride coatings obtained by pack cementation method and by fluidized bed technology, *Materials Letters, 57*, 2399-2403.

[32] **Grafen, W. ve Edenhofer, B.** (2005). New developments in thermo-chemical diffusion processes, *Surface and Coatings Technology, 200*, 1830-1836.

[33] **Gopalakrishnan, P., Shankar, P., Subba Rao, R. V., Sundar, M. ve Ramakrishnan, S. S.** (2001). Laser surface modification of low carbon borided steels, *Scripta Materialia, 44*, 707-712.

[34] **Kulka, M. ve Pertek, A.** (2003). Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science, 214*, 278-288.

[35] **Kulka, M., Makuch, M., Pertek, A. ve Piasecki, A.** (2012). Microstructure and properties of borocarburized and laser-modified 17CrNi6-6 steel, *Optics and Laser Technology, 44*, 872-881.

[36] **Hayashi, Y. ve Sugano, T.** (1970). Nature of boron in α-iron, *Acta Metallurgica, 18*, 693-697.

[37] **Lucci, A. ve Venturello, G.** (1971). Comments on the condition of boron in α-iron, *Scripta Metallurgica, 5*, 17-24.

[38] **Shewmon, P.** (1989). *Diffusion in Solids*, İkinci Yayım, The Minerals, Metals and Materials Society, ABD.

[39] **Url-2** <www.richterprecision.com/boronizing.html>, alındığı tarih: 06.07.2014.

[40] **Url-3** <www.materialsdevelopment.com/suitable-materials-boriding.html>, alındığı tarih: 06.07.2014.

[41] **Url-4** <www.diffusion-alloys.com/downloads/DAL-Boronising.pdf>, alındığı tarih: 06.07.2014.

[42] **Venkataraman, B. ve Sundararajan, G.** (1995). The high speed sliding wear behaviour of boronized medium carbon steel, *Surface and Coatings Technology, 73* (3), 177-184.

[43] **Verein Deutscher Eisenhüttenleute** (t.y.). Diffusion. *Steel: A Handbook for Materials Research and Engineering*, Cilt. 1: Fundamentals, Böl. A: Microstructure of Steels, Sf. 49-67, Springer-Verlag Verlag Stahleisen.

[44] **Url-5** <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/diffusion_mechanism.php>, alındığı tarih: 17.09.2014.

[45] **Akbulut, H.** (2006). Difüzyon. Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü "Malzeme" Ders Notları, Böl. 3.

[46] **Karge, H. G. ve Weitkamp, J.** (2008). Adsorption and Diffusion. *Molecular Sieves* Vol. 7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[47] **Hosford, W. F.** (2008). *Materials for Engineers*, Cambridge University Press, ABD.

[48] **Şeşen, M. K.** (1998). *Metalurjik Süreçlerin Kinetiği*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

[49] **Gupta, D. ve Ho, P. S.** (1988). *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, Park Ridge, N. J., Noyes.

[50] **Smith, J. M.** (1970). *Chemical Engineering Kinetics*, İkinci yayım, (Uluslararası öğrenci yayımı), McGraw-Hill Chemical Engineering Series.

[51] **Berns, H. ve Theisen, W.** (2006). *Eisenwerkstoffe-Stahl und Gusseisen*, 3. Auflage, Sf. 13, Springer-Verlag, Berlin, Almanya.

[52] **Habashi, F.** (1997). Titanium. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Cilt. 2, Böl. 5, Light Metals, Sf. 1129-1180, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Weinheim, Almanya.

[53] **Kessler, O. H., Hoffman, F. T. ve Mayr, P.** (1999). Microstructure and property changes caused by diffusion during CVD coating of steels, *Surface and Coatings Technology, 120-121*, 366-372.

[54] **Khodasevich, V. V., Solodukhin, I. A., Uglov, V. V., Hartmann, J., Hammerl, C. ve Rauschenbach, B.** (1998). Influence of the preliminary irradiation upon transitial layer formation in the titanium coating-steel system, *Surface and Coatings Technology, 98* (1–3), 1433-1436.

[55] **Şen, U.** (2005). Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, *Materials and Design, 26*, 167-174.

[56] **Ikeda, T. ve Nakajima, H.** (2004). Titanium coating of lotus-type porous stainless steel by vapour deposition technique, *Materials Letters, 58*, 3807-3811.

[57] **Radjabov, T. D., Iskanderova, Z. A., Iskanderov, A. Sh., Kamardin, A. I., Machevskaya, R. A., Polityko, I. V., Volfson, M. A., Laursen, T. ve Whitton, J. L.** (1995). Titanium coatings on steel for improved adhesion and quality of paints, *Surface and Coatings Technology, 72*, 88-92.

[58] **Tal-Gutelmacher, E., Gemma, R., Pundt, A. ve Kirchheim, M.** (2010). Hydrogen behavior in nanocrystalline titanium thin films, *Acta Materialia, 58*, 3042-3049.

[59] **Gidikova, N.** (1999). Vanadium boride coatings on steel, *Materials Science and Engineering A, 278*, 181-186.

[60] **Gidikova, N.** (1997). Thermodiffusion treament of steel with Ti thermodynamics and phase composition, *Materials Science and Engineering A, 222* (1), 84-90.

[61] **Berkem, A. R., Baykut, S. ve Berkem, M. L.** (1994). *Fizikokimya*, İkinci Cilt, İ. Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.

[62] **Sarıkaya, Y.** (1979). *Fizikokimya ve Uygulamaları*, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara.

[63] **Url-6** <http://chemistry.about.com/library/weekly/aa082003a.htm>, alındığı tarih: 21. 10. 2014.

[64] **Şahin, M.** (1989). *Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik*, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi, İstanbul.

[65] **Baker, H.** (1992). Alloy Phase Diagrams. *ASM Handbook*, Cilt. 3, ASM International.

[66] **Murray, J. L., Liao, P. K. ve Spear, K. E.** (1986). The B−Ti (boron-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7* (6), 550-555.

[67] **University of Tennessee Dept. of Materials Science and Engineering** (t.y.). *Iron-Carbon Phase Diagram (a review)*, MSE 300 Materials Laboratory Procedures ders notları, Böl. 9.

[68] **Villars, P., Prince, A. ve Okamoto, H.** (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Cilt. 5, ASM International, Birinci Baskı, Amerika Birleşik Devletleri.

[69] **Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcia, J. A., Bautista, O. ve Kelemenis, G.** (2002). Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, *Materials Science and Engineering A, 352*, 261-265.

[70] **Campos, I., Islas, M., Gonzales, E., Ponce, P. ve Ramirez, G.** (2006). Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe_2B boride layers during boronizing, *Surface and Coatings Technology, 201*, 2717-2723.

[71] **Campos, I., Ramirez, G., Figueroa, U., Martinez, J. ve Morales, O.** (2006). Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe_2B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels, *Applied Surface Science, 253*, 3469-3475.

[72] **Krishna, K. G., Jain, V., Verkataraman, B., Sampat, K., Balasubramanian, K. ve Sundararajan, G.** (2001). An Improved Boronizing Composition, *Indian Patent Application No. 289/MAS/01*.

[73] **Uzunov, N. ve Ivanov, R.** (2003). Aluminothermic powder boriding of steel, *Applied Surface Science, 225*, 72-77.

[74] **Tan, E., Yurtseven, R. ve Tarakcılar, A. R.** (2008). Katı borlama prosesinde dört farklı çelikte oluşan borür tabakalarının karşılaştırılması, *Metal Dünyası, 177*, 132-136.

[75] **Atık, E., Yünker, U. ve Meriç, C.** (2002). The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International, 36*, 155-161.

[76] **Pertek, A. ve Kulka, M.** (2002). Characterization of single tracks after laser surface modification of borided 41Cr4 steel, *Applied Surface Science, 205*, 137-142.

[77] **Campos, I., Torres, R., Bautista, O., Ramirez, G. ve Zuniga, L.** (2005). Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process, *Applied Surface Science, 252*, 2396-2403.

[78] **Chen, F. S. ve Wang, K. L.** (1999). The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel, *Surface and Coatings Technology, 115*, 239-248.

[79] **Kuznetsov, S. A., Kuznetsova, S. V., Rebrov, E. V., Mies, M. J. M., de Croon, M. H. J. M. ve Schouten, J. C.** (2004). Synthesis of

molybdenum borides and molybdenum silicates in molten salts and their behavior in an air-water mixture, *Surface and Coatings Technology, 195*, 182-188.

[80] **Kuznetsov, S. A., Rebrov, E. V., Mies, M. J. M., de Croon, M. H. J. M. ve Schouten, J. C.** (2006). Synthesis of protective Mo-Si-B coatings in molten salts and their oxidation behavior in an air-water mixture, *Surface and Coatings Technology, 201*, 971-978.

[81] **Yeh, C. L. ve Hsu, W. S.** (2007). Preparation of molybdenum borides by combustion synthesis involving solid-phase displacement reactions, *Journal of Alloys and Compounds, 457*, 191-197.

[82] **Başman, G.** (2008). *AISI 316L tipi paslanmaz çeliğin termokimyasal difüzyon yöntemi ile borlanmasında borlama banyosu bileşenlerinin borür tabakası özelliklerine etkisi*, (Doktora tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[83] **Url-7** <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:X-ray_spectroscopy _Goniometer.jpg>, alındığı tarih: 16.09.2014.

[84] **Url-8** <http://www.efg-berlin.de/products/x-ray-diffractometer-omegatheta/>, alındığı tarih: 16.09.2014.

[85] **Kayalı, E. S. ve Çimenoğlu, H.** (1986). *Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

[86] **Lawn, B. R.** (1993). *Fracture of Brittle Solids*, İkinci Yayım, Cambridge University Press, Büyük Britanya.

[87] **Sham Prasad, M. S., Venkatesha, C. S. ve Jayaraju, T.** (2011). Experimental methods of determining fracture toughness of fiber reinforced polymer composites under various loading conditions, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 10* (13), 1263-1275.

[88] **Campos, I., Rosas, R., Figueroa, U., Villa Velazquez, C., Meneses, A. ve Guevara, A.** (2008). Fracture toughness evaluation using palmqwist crack models on AISI 1045 borided steels, *Materials Science and Engineering A, 488*, 562-568.

[89] **Sergejev, F. ve Antonov, M.** (2006). Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides, *Proc. Estonian Academy of Science and Engineering, 12* (4), 388-398.

[90] **Spiegler, R., Schmauder, S. ve Sigl, L. S.** (1990). Fracture toughness evaluation of WC-Co alloys by indentation testing, *Journal of Hard Materials, 1* (3), 147-158.

[91] **Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. ve Marshall, D. B.** (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: 1, Direct Crack Measurements, *The Journal of the American Ceramic Society, 64* (9), 533-538.

[92] **Lawn, B. R. ve Swain, M. V.** (1975). Microfracture beneath point indentations in brittle solids, *Journal of Materials Science, 10*, 113-122.

[93] **Marshall, D. B. ve Lawn, B. R.** (1979). Residual stress effects in sharp contact cracking, Part 1: Indentation Fracture Mechanics, *Journal of Materials Science, 14*, 2001-2012.

[94] **Lawn, B. R., Evans, A. G. ve Marshall, D. B.** (1980). Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system, *The Journal of the American Ceramic Society, 63* (9-10), 574-581.

[95] **Sakaguchi, S., Murayama, N., Kodama, Y. ve Wakai, F.** (1992). Fracture toughness measurement by indentation fracture method at elevated temperature, *Fracture Mechanics of Ceramics*, Cilt. 10: Fracture Fundamentals, High Temperature Deformation, Damage and Design.

[96] **Campos-Silva, I., Martinez-Trinidad, J., Donu-Ruiz, M. A., Rodriguez-Castro, G., Hernandez-Sanchez, E. ve Bravo-Barcenas, O.** (2011). Interfacial indentation test of FeB Fe_2B coatings, *Surface and Coatings Technology, 206*, 1809-1815.

[97] **Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Celebi, F. G., Ozdemir, O. ve Bindal, C.** (2007). A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, *Materials and Design, 28*, 1819-1826.

[98] **Fellner, P. ve Chrenkova, M.** (1992). Rate of growth of boride layers on highly alloyed steels, *Chemical Papers, 46* (4), 226-231.

[99] **Sen, S., Sen, U. ve Bindal, C.** (2005). The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel, *Surface Engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology, 77*, 195-202.

[100] **Özbek, İ.** (2000). *Borlama yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performanslarının geliştirilmesi*, (Doktora tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı.

[101] **Brown, A., Garnish, J. D. ve Honeycombe, R. W. K.** (1974). The distribution of boron in pure iron, *Metal Science, 8*, 317-324.

[102] **Cameron, T. B. ve Morral, J. E.** (1986). The solubility of boron in iron, *Metallurgical Transactions A, 17* (8), 1481-1483.

[103] **Gencer, Y., Tarakci, M. ve Calik, A.** (2008). Effect of titanium on the boronizing behaviour of pure iron, *Surface and Coatings Technology, 203*, 9-14.

[104] **Gunduz, K. O., Gencer, Y., Tarakci, M. ve Calik, A.** (2013). The effect of vanadium on the boronizing properties of pure iron, *Surface and Coatings Technology, 221*, 104-110.

[105] **Sen, U., Sen, S., Koksal, S. ve Yilmaz, F.** (2005). Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron, *Materials and Design, 26*, 175-179.

[106] **Genel, K., Ozbek, I. ve Bindal, C.** (2003). Kinetics of boriding of AISI W1 steel, *Materials Science and Engineering A, 347*, 311-314.

[107] **Sen, S., Sen, U. ve Bindal, C.** (2005). An Approach to Kinetic Study of Borided Steels, *Surface and Coatings Technology, 191*, 274-285.

EKLER

EK A: Standart serbest enerji değerleri

(4.1-4.6) nolu tepkimelerin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki standart serbest enerji ($\Delta G°$) değerleri Çizelge A.1-A.6' da verilmiştir.

Çizelge A.1 : $NH_4Cl=NH_{3(gaz)}+HCl_{(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	42.162	68.130	22.190	2.854E-017	-16.545
40.000	42.056	67.779	20.831	2.889E-015	-14.539
60.000	41.937	67.410	19.479	1.661E-013	-12.780
80.000	41.805	67.027	18.135	5.974E-012	-11.224
100.000	41.662	66.631	16.798	1.448E-010	-9.839
120.000	41.505	66.224	15.470	2.511E-009	-8.600
140.000	41.337	65.806	14.149	3.271E-008	-7.485
160.000	41.156	65.380	12.837	3.329E-007	-6.478
180.000	40.964	64.945	11.534	2.734E-006	-5.563
200.000	39.913	62.651	10.270	1.803E-005	-4.744
220.000	39.828	62.475	9.018	1.007E-004	-3.997
240.000	39.735	62.291	7.771	4.900E-004	-3.310
260.000	39.636	62.101	6.527	2.110E-003	-2.676
280.000	39.528	61.903	5.287	8.148E-003	-2.089
300.000	39.413	61.699	4.051	2.853E-002	-1.545
320.000	39.291	61.489	2.819	9.148E-002	-1.039
340.000	39.161	61.274	1.591	2.709E-001	-0.567
360.000	39.024	61.054	0.368	7.465E-001	-0.127
380.000	38.880	60.829	-0.851	1.927E+000	0.285
400.000	38.728	60.600	-2.065	4.684E+000	0.671
420.000	38.568	60.367	-3.275	1.078E+001	1.033
440.000	38.401	60.129	-4.480	2.361E+001	1.373
460.000	38.227	59.888	-5.680	4.936E+001	1.693
480.000	38.045	59.644	-6.875	9.892E+001	1.995
500.000	37.856	59.396	-8.066	1.906E+002	2.280
520.000	37.659	59.145	-9.251	3.543E+002	2.549
540.000	37.455	58.891	-10.432	6.367E+002	2.804
560.000	37.244	58.634	-11.607	1.109E+003	3.045
580.000	37.025	58.375	-12.777	1.876E+003	3.273
600.000	36.799	58.113	-13.942	3.090E+003	3.490

Çizelge A.1 (devam) : $NH_4Cl=NH_{3(gaz)}+HCl_{(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
620.000	36.566	57.849	-15.102	4.961E+003	3.696
640.000	36.325	57.582	-16.256	7.779E+003	3.891
660.000	36.077	57.313	-17.405	1.193E+004	4.077
680.000	35.821	57.042	-18.548	1.792E+004	4.253
700.000	35.557	56.768	-19.686	2.640E+004	4.422
720.000	35.287	56.493	-20.819	3.817E+004	4.582
740.000	35.004	56.211	-21.946	5.426E+004	4.734
760.000	34.713	55.926	-23.067	7.586E+004	4.880
780.000	34.414	55.640	-24.183	1.044E+005	5.019
800.000	34.109	55.353	-25.293	1.417E+005	5.151
820.000	33.797	55.065	-26.397	1.896E+005	5.278
840.000	33.478	54.776	-27.496	2.505E+005	5.399
860.000	33.151	54.485	-28.588	3.268E+005	5.514
880.000	32.817	54.192	-29.675	4.213E+005	5.625
900.000	32.475	53.899	-30.756	5.371E+005	5.730
920.000	32.126	53.603	-31.831	6.776E+005	5.831
940.000	31.769	53.306	-32.900	8.462E+005	5.927
960.000	31.403	53.008	-33.963	1.047E+006	6.020
980.000	31.030	52.708	-35.020	1.283E+006	6.108
1000.000	30.649	52.406	-36.071	1.558E+006	6.193

Çizelge A.2 : $Ti+NH_{3(gaz)}=TiN+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	-69.793	0.594	-69.967	1.467E+052	52.166
40.000	-69.698	0.906	-69.982	7.002E+048	48.845
60.000	-69.601	1.209	-70.003	8.449E+045	45.927
80.000	-69.501	1.500	-70.031	2.201E+043	43.343
100.000	-69.400	1.778	-70.063	1.093E+041	41.039
120.000	-69.298	2.043	-70.102	9.382E+038	38.972
140.000	-69.196	2.297	-70.145	1.284E+037	37.109
160.000	-69.094	2.538	-70.193	2.628E+035	35.420
180.000	-68.992	2.767	-70.246	7.620E+033	33.882
200.000	-68.892	2.985	-70.304	2.995E+032	32.476
220.000	-68.792	3.191	-70.366	1.537E+031	31.187
240.000	-68.694	3.387	-70.432	9.981E+029	29.999
260.000	-68.597	3.572	-70.501	7.987E+028	28.902
280.000	-68.502	3.747	-70.574	7.696E+027	27.886
300.000	-68.409	3.913	-70.651	8.758E+026	26.942

Çizelge A.2 (devam) : $Ti+NH_{3(gaz)}=TiN+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
320.000	-68.317	4.069	-70.731	1.157E+026	26.063
340.000	-68.228	4.217	-70.814	1.749E+025	25.243
360.000	-68.141	4.357	-70.899	2.985E+024	24.475
380.000	-68.056	4.489	-70.988	5.691E+023	23.755
400.000	-67.973	4.614	-71.079	1.199E+023	23.079
420.000	-67.892	4.732	-71.172	2.770E+022	22.442
440.000	-67.814	4.844	-71.268	6.957E+021	21.842
460.000	-67.738	4.949	-71.366	1.887E+021	21.276
480.000	-67.664	5.048	-71.466	5.493E+020	20.740
500.000	-67.593	5.142	-71.568	1.707E+020	20.232
520.000	-67.523	5.230	-71.672	5.631E+019	19.751
540.000	-67.456	5.314	-71.777	1.964E+019	19.293
560.000	-67.392	5.392	-71.884	7.212E+018	18.858
580.000	-67.329	5.467	-71.993	2.778E+018	18.444
600.000	-67.267	5.538	-72.103	1.119E+018	18.049
620.000	-67.208	5.605	-72.214	4.699E+017	17.672
640.000	-67.150	5.669	-72.327	2.051E+017	17.312
660.000	-67.095	5.730	-72.441	9.281E+016	16.968
680.000	-67.042	5.786	-72.556	4.345E+016	16.638
700.000	-66.992	5.837	-72.673	2.100E+016	16.322
720.000	-66.946	5.884	-72.790	1.045E+016	16.019
740.000	-66.901	5.929	-72.908	5.352E+015	15.728
760.000	-66.860	5.969	-73.027	2.813E+015	15.449
780.000	-66.826	6.001	-73.147	1.516E+015	15.181
800.000	-66.801	6.025	-73.267	8.360E+014	14.922
820.000	-66.785	6.040	-73.388	4.713E+014	14.673
840.000	-66.779	6.045	-73.508	2.713E+014	14.433
860.000	-66.785	6.040	-73.629	1.592E+014	14.202
880.000	-66.802	6.025	-73.750	9.518E+013	13.979
900.000	-67.752	5.203	-73.855	5.753E+013	13.760
920.000	-67.699	5.247	-73.960	3.535E+013	13.548
940.000	-67.650	5.288	-74.065	2.208E+013	13.344
960.000	-67.602	5.327	-74.171	1.401E+013	13.146
980.000	-67.558	5.363	-74.278	9.020E+012	12.955
1000.000	-67.516	5.396	-74.386	5.891E+012	12.770

Çizelge A.3 : $2NH_{3(gaz)}=N_{2(gaz)}+3H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	21.907	47.166	8.080	9.450E-007	-6.025
40.000	22.117	47.860	7.130	1.056E-005	-4.976
60.000	22.321	48.491	6.166	9.004E-005	-4.046
80.000	22.518	49.064	5.191	6.129E-004	-3.213
100.000	22.708	49.587	4.204	3.447E-003	-2.463
120.000	22.892	50.067	3.208	1.647E-002	-1.783
140.000	23.069	50.509	2.202	6.843E-002	-1.165
160.000	23.242	50.916	1.187	2.517E-001	-0.599
180.000	23.408	51.292	0.165	8.323E-001	-0.080
200.000	23.570	51.641	-0.864	2.507E+000	0.399
220.000	23.726	51.965	-1.900	6.953E+000	0.842
240.000	23.877	52.265	-2.943	1.792E+001	1.253
260.000	24.024	52.545	-3.991	4.325E+001	1.636
280.000	24.166	52.806	-5.044	9.843E+001	1.993
300.000	24.303	53.050	-6.103	2.125E+002	2.327
320.000	24.435	53.277	-7.166	4.371E+002	2.641
340.000	24.563	53.490	-8.234	8.611E+002	2.935
360.000	24.687	53.688	-9.306	1.631E+003	3.212
380.000	24.807	53.874	-10.381	2.978E+003	3.474
400.000	24.922	54.048	-11.460	5.262E+003	3.721
420.000	25.033	54.211	-12.543	9.019E+003	3.955
440.000	25.141	54.364	-13.629	1.503E+004	4.177
460.000	25.244	54.506	-14.718	2.441E+004	4.388
480.000	25.343	54.640	-15.809	3.871E+004	4.588
500.000	25.438	54.765	-16.903	6.004E+004	4.778
520.000	25.530	54.882	-18.000	9.123E+004	4.960
540.000	25.618	54.991	-19.098	1.360E+005	5.133
560.000	25.702	55.093	-20.199	1.991E+005	5.299
580.000	25.782	55.188	-21.302	2.866E+005	5.457
600.000	25.858	55.277	-22.407	4.063E+005	5.609
620.000	25.931	55.359	-23.513	5.676E+005	5.754
640.000	26.000	55.435	-24.621	7.820E+005	5.893
660.000	26.065	55.506	-25.730	1.063E+006	6.027
680.000	26.127	55.572	-26.841	1.429E+006	6.155
700.000	26.185	55.632	-27.953	1.898E+006	6.278
720.000	26.240	55.688	-29.066	2.494E+006	6.397
740.000	26.299	55.747	-30.181	3.243E+006	6.511
760.000	26.357	55.804	-31.296	4.177E+006	6.621
780.000	26.411	55.855	-32.413	5.332E+006	6.727
800.000	26.459	55.900	-33.530	6.747E+006	6.829

Çizelge A.3 (devam) : $2NH_{3(gaz)}=N_{2(gaz)}+3H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
820.000	26.502	55.940	-34.649	8.468E+006	6.928
840.000	26.541	55.976	-35.768	1.055E+007	7.023
860.000	26.576	56.007	-36.888	1.304E+007	7.115
880.000	26.608	56.034	-38.008	1.600E+007	7.204
900.000	26.635	56.058	-39.129	1.950E+007	7.290
920.000	26.659	56.078	-40.251	2.362E+007	7.373
940.000	26.680	56.095	-41.372	2.844E+007	7.454
960.000	26.697	56.110	-42.494	3.403E+007	7.532
980.000	26.712	56.122	-43.617	4.049E+007	7.607
1000.000	26.724	56.131	-44.739	4.793E+007	7.681

Çizelge A.4 : $2Ti+N_{2(gaz)}=2TiN$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	-161.493	-45.978	-148.015	2.278E+110	110.358
40.000	-161.514	-46.047	-147.095	4.645E+102	102.667
60.000	-161.522	-46.072	-146.173	7.927E+095	95.899
80.000	-161.520	-46.065	-145.252	7.903E+089	89.898
100.000	-161.508	-46.032	-144.331	3.467E+084	84.540
120.000	-161.488	-45.981	-143.411	5.343E+079	79.728
140.000	-161.462	-45.916	-142.492	2.411E+075	75.382
160.000	-161.430	-45.840	-141.574	2.744E+071	71.438
180.000	-161.393	-45.758	-140.658	6.977E+067	67.844
200.000	-161.353	-45.671	-139.744	3.578E+064	64.554
220.000	-161.310	-45.582	-138.831	3.397E+061	61.531
240.000	-161.265	-45.492	-137.921	5.560E+058	58.745
260.000	-161.218	-45.402	-137.012	1.475E+056	56.169
280.000	-161.169	-45.313	-136.105	6.018E+053	53.779
300.000	-161.120	-45.225	-135.199	3.610E+051	51.558
320.000	-161.070	-45.139	-134.296	3.063E+049	49.486
340.000	-161.019	-45.055	-133.394	3.552E+047	47.550
360.000	-160.969	-44.974	-132.493	5.466E+045	45.738
380.000	-160.918	-44.896	-131.595	1.087E+044	44.036
400.000	-160.868	-44.820	-130.697	2.733E+042	42.437
420.000	-160.818	-44.747	-129.802	8.508E+040	40.930
440.000	-160.769	-44.676	-128.908	3.220E+039	39.508
460.000	-160.720	-44.609	-128.015	1.459E+038	38.164
480.000	-160.671	-44.544	-127.123	7.794E+036	36.892
500.000	-160.624	-44.481	-126.233	4.851E+035	35.686

Çizelge A.4 (devam) : $2Ti+N_{2(gaz)}=2TiN$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
520.000	-160.576	-44.421	-125.344	3.475E+034	34.541
540.000	-160.530	-44.363	-124.456	2.836E+033	33.453
560.000	-160.485	-44.308	-123.569	2.613E+032	32.417
580.000	-160.439	-44.254	-122.684	2.693E+031	31.430
600.000	-160.393	-44.201	-121.799	3.083E+030	30.489
620.000	-160.347	-44.148	-120.916	3.890E+029	29.590
640.000	-160.300	-44.097	-120.033	5.379E+028	28.731
660.000	-160.254	-44.047	-119.152	8.099E+027	27.908
680.000	-160.210	-44.000	-118.271	1.321E+027	27.121
700.000	-160.169	-43.958	-117.392	2.323E+026	26.366
720.000	-160.132	-43.920	-116.513	4.382E+025	25.642
740.000	-160.101	-43.889	-115.635	8.832E+024	24.946
760.000	-160.077	-43.866	-114.757	1.894E+024	24.277
780.000	-160.063	-43.852	-113.880	4.309E+023	23.634
800.000	-160.061	-43.850	-113.003	1.036E+023	23.015
820.000	-160.072	-43.860	-112.126	2.623E+022	22.419
840.000	-160.100	-43.885	-111.249	6.979E+021	21.844
860.000	-160.146	-43.926	-110.371	1.945E+021	21.289
880.000	-160.213	-43.985	-109.492	5.663E+020	20.753
900.000	-162.138	-45.652	-108.581	1.697E+020	20.230
920.000	-162.058	-45.584	-107.669	5.289E+019	19.723
940.000	-161.979	-45.519	-106.758	1.714E+019	19.234
960.000	-161.902	-45.456	-105.848	5.766E+018	18.761
980.000	-161.828	-45.396	-104.940	2.009E+018	18.303
1000.000	-161.755	-45.339	-104.032	7.240E+017	17.860

Çizelge A.5 : $2Fe+NH_{3(gaz)}=Fe_2N+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	10.047	11.823	6.581	1.239E-005	-4.907
40.000	10.179	12.257	6.340	3.756E-005	-4.425
60.000	10.305	12.648	6.091	1.009E-004	-3.996
80.000	10.425	13.000	5.835	2.449E-004	-3.611
100.000	10.541	13.318	5.571	5.453E-004	-3.263
120.000	10.652	13.607	5.302	1.128E-003	-2.948
140.000	10.758	13.871	5.027	2.190E-003	-2.660
160.000	10.860	14.111	4.747	4.022E-003	-2.396
180.000	10.957	14.330	4.463	7.037E-003	-2.153
200.000	11.049	14.530	4.174	1.180E-002	-1.928

Çizelge A.5 (devam) : $2Fe+NH_{3(gaz)}=Fe_2N+3/2H_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
220.000	11.137	14.713	3.882	1.903E-002	-1.720
240.000	11.221	14.878	3.586	2.969E-002	-1.527
260.000	11.299	15.029	3.287	4.493E-002	-1.347
280.000	11.373	15.164	2.985	6.616E-002	-1.179
300.000	11.441	15.286	2.680	9.503E-002	-1.022
320.000	11.505	15.394	2.374	1.335E-001	-0.875
340.000	11.562	15.490	2.065	1.837E-001	-0.736
360.000	11.614	15.573	1.754	2.480E-001	-0.605
380.000	11.660	15.645	1.442	3.292E-001	-0.482
400.000	11.700	15.705	1.128	4.302E-001	-0.366
420.000	11.733	15.754	0.814	5.539E-001	-0.257
440.000	11.760	15.792	0.498	7.036E-001	-0.153
460.000	11.780	15.819	0.182	8.825E-001	-0.054
480.000	11.792	15.836	-0.134	1.094E+000	0.039
500.000	11.797	15.843	-0.451	1.341E+000	0.128
520.000	11.795	15.839	-0.768	1.628E+000	0.212
540.000	11.784	15.826	-1.085	1.957E+000	0.292
560.000	11.763	15.800	-1.401	2.331E+000	0.368
580.000	11.731	15.762	-1.717	2.753E+000	0.440
600.000	11.689	15.713	-2.031	3.225E+000	0.509
620.000	11.635	15.653	-2.345	3.749E+000	0.574
640.000	11.569	15.580	-2.658	4.326E+000	0.636
660.000	11.490	15.494	-2.968	4.957E+000	0.695
680.000	11.395	15.393	-3.277	5.643E+000	0.751
700.000	11.282	15.276	-3.584	6.382E+000	0.805
720.000	11.149	15.141	-3.888	7.173E+000	0.856
740.000	10.999	14.991	-4.189	8.013E+000	0.904
760.000	10.824	14.820	-4.488	8.900E+000	0.949
780.000	10.668	14.670	-4.782	9.829E+000	0.993
800.000	10.571	14.579	-5.075	1.080E+001	1.034
820.000	10.497	14.511	-5.366	1.183E+001	1.073
840.000	10.437	14.457	-5.655	1.289E+001	1.110
860.000	10.387	14.412	-5.944	1.401E+001	1.146
880.000	10.344	14.374	-6.232	1.518E+001	1.181
900.000	10.310	14.345	-6.519	1.639E+001	1.215
920.000	9.831	13.941	-6.802	1.762E+001	1.246
940.000	9.879	13.981	-7.081	1.887E+001	1.276
960.000	9.927	14.020	-7.361	2.017E+001	1.305
980.000	9.973	14.057	-7.642	2.152E+001	1.333
1000.000	10.019	14.093	-7.924	2.292E+001	1.360

Çizelge A.6 : $Fe_2N+2Ti=2FeTi+1/2N_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
20.000	-36.971	18.526	-42.402	4.111E+031	31.614
40.000	-37.082	18.157	-42.768	7.093E+029	29.851
60.000	-37.181	17.851	-43.128	1.972E+028	28.295
80.000	-37.270	17.591	-43.483	8.163E+026	26.912
100.000	-37.351	17.369	-43.832	4.723E+025	25.674
120.000	-37.424	17.177	-44.178	3.632E+024	24.560
140.000	-37.492	17.010	-44.519	3.565E+023	23.552
160.000	-37.555	16.861	-44.858	4.320E+022	22.635
180.000	-37.614	16.727	-45.194	6.287E+021	21.798
200.000	-37.672	16.603	-45.527	1.074E+021	21.031
220.000	-37.728	16.486	-45.858	2.112E+020	20.325
240.000	-37.784	16.375	-46.187	4.704E+019	19.673
260.000	-37.840	16.267	-46.513	1.170E+019	19.068
280.000	-37.897	16.162	-46.837	3.214E+018	18.507
300.000	-37.956	16.058	-47.160	9.641E+017	17.984
320.000	-38.016	15.956	-47.480	3.131E+017	17.496
340.000	-38.077	15.854	-47.798	1.092E+017	17.038
360.000	-38.141	15.751	-48.114	4.067E+016	16.609
380.000	-38.207	15.648	-48.428	1.606E+016	16.206
400.000	-38.276	15.545	-48.740	6.692E+015	15.826
420.000	-38.347	15.441	-49.050	2.928E+015	15.467
440.000	-38.420	15.337	-49.358	1.340E+015	15.127
460.000	-38.496	15.231	-49.663	6.393E+014	14.806
480.000	-38.575	15.125	-49.967	3.167E+014	14.501
500.000	-38.657	15.018	-50.268	1.625E+014	14.211
520.000	-38.742	14.910	-50.567	8.607E+013	13.935
540.000	-38.829	14.801	-50.865	4.699E+013	13.672
560.000	-38.919	14.691	-51.160	2.637E+013	13.421
580.000	-39.011	14.583	-51.452	1.519E+013	13.182
600.000	-39.103	14.476	-51.743	8.961E+012	12.952
620.000	-39.195	14.371	-52.031	5.406E+012	12.733
640.000	-39.290	14.267	-52.318	3.331E+012	12.523
660.000	-39.386	14.162	-52.602	2.093E+012	12.321
680.000	-39.488	14.055	-52.884	1.339E+012	12.127
700.000	-39.596	13.942	-53.164	8.721E+011	11.941
720.000	-39.715	13.822	-53.442	5.771E+011	11.761
740.000	-39.846	13.691	-53.717	3.876E+011	11.588
760.000	-39.994	13.546	-53.989	2.641E+011	11.422
780.000	-40.162	13.385	-54.259	1.823E+011	11.261
800.000	-40.355	13.204	-54.525	1.274E+011	11.105

Çizelge A.6 (devam) : $Fe_2N+2Ti=2FeTi+1/2N_{2(gaz)}$ tepkimesinin 20-1000 °C sıcaklık aralığındaki çeşitli termodinamik değerleri.

T	**deltaH**	**deltaS**	**deltaG**	**K**	**Log(K)**
C	kcal	cal/K	kcal		
820.000	-40.577	12.999	-54.787	9.000E+010	10.954
840.000	-40.833	12.767	-55.044	6.427E+010	10.808
860.000	-41.127	12.505	-55.297	4.635E+010	10.666
880.000	-41.465	12.210	-55.544	3.372E+010	10.528
900.000	-45.521	8.698	-55.726	2.411E+010	10.382
920.000	-45.567	8.660	-55.899	1.737E+010	10.240
940.000	-45.618	8.618	-56.072	1.265E+010	10.102
960.000	-45.674	8.571	-56.244	9.308E+009	9.969
980.000	-45.736	8.521	-56.415	6.911E+009	9.840
1000.000	-45.805	8.467	-56.585	5.178E+009	9.714



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Fikri Erdem ŞEŞEN
Doğum Yeri ve Tarihi:	Edremit-Balıkesir, 24.04.1979
Adres:	Uskumruköy Arıköy Sitesi 577 Ada Defne Sokak No:31 34450 Sarıyer-İstanbul
E-Posta:	sesen@itu.edu.tr
Lisans:	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2001
Yüksek Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programı, 2003
Mesleki Deneyim:	Araştırma görevlisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2006-2012 Dış satınalma ve hammadde stok sahası görevlisi, Süperateş Ateşe Mukavim Malzeme Sanayii ve Ticaret A. Ş., 2005

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Şeşen, F. E. ve Özgen, Ö. S. (2014). A Study on Electrothermochemical Boronizing of an IF Steel, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences* (ISSN: 1304-7191), Cilt: 32, Sayı: 3, Sf. 334-347.

Şeşen, F. E., Arısoy, C. F., Şeşen, M. K. ve Özgen, Ö. S. (2011). Multi-Layered Coatings Produced by Thermochemical and Electrothermochemical Diffusion, Geniş Özet ve Poster Tipi Sunum, *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials* (ISBN: 978-605-125-415-9), 11-17 Eylül 2011, İstanbul.