



**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE DEMİR
BOR ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ülkü Aslı ÇELİK

**2020
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE DEMİR BOR
ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ülkü Aşlı ÇELİK

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**KARABÜK
Aralık 2020**

Ülkü Aslı ÇELİK tarafından hazırlanan “MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE DEMİR BOR ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

.....

Tez Danışmanı, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 23/12/2020

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Metin GÜRÜ (GÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Tansel TUNÇAY (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Ülkü Aslı ÇELİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE DEMİR BOR ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ülkü Aşlı ÇELİK

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

Aralık 2020, 58 sayfa

Bu çalışmada, mekanik alaşımlama methodu ile demir bor alaşımlarının üretimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, Fe ve B tozları, istenilen oranlarda karıştırılarak, mekanik alaşımlama cihazlarından biri olan spex tipi değirmende öğütülmüştür. Elde edilen FeB ve Fe₂B alaşımlarının, mikroyapı incelemesinde SEM kullanılmıştır; termal analizlerde TG/DTA grafikleri kullanılırken, demir borür alaşımlarının yapılarında oluşan elementlerin ve fazların belirlenmesinde ise EDS(Mapping)-XRD analizleri kullanılmıştır.

Bütün bu işlemlerden ayrı olarak çalışmanın ikinci aşamasında, bir borlama çeşidi olan gaz ortamda borlama uygulanmıştır. Borlama işlemi, argon gazı atmosferinde, paslanmaz çelik malzeme üzerine borik asit kaplanarak uygulanmıştır. Uygulama sonrasında numunenin mikroyapı incelemesinde SEM ve oluşan fazların belirlenmesinde ise EDS(Mapping) kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında üretilen FeB ve Fe₂B alaşımlarının sertlik analizlerine göre FeB alaşımı Fe₂B alaşımına kıyasla daha gevrek olduğu sonucuna varılmıştır. SEM analizi incelendiğinde ise FeB ve Fe₂B alaşımlarının küresel yapıda oldukları ve şekillerinin düzenli olduğu gözlenmiştir. FeB ve Fe₂B alaşımlarının termal analiz sonuçlarına göre ise yapılarında kütle kaybının olması faz dönüşümünün gerçekleştiğini göstermiştir. XRD analiz sonuçlarına göre ise yoğunluk olarak Fe₂B bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşaması olan ve gaz ortamda 900 °C'da 2 saat uygulanan borlama işleminin sertlik analizine göre ise, borür tabakasının ana matrise göre daha sert olduğu gözlenmiştir. Borlama sonucunda yapılan SEM analizlerine göre ise alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığını etkilediği, oluşan borür tabakasının dalgalı ve gözenekli bir yapıda olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Mekanik alaşımlama, demir, bor, borik asit, borlama, mikroyapı, mekanik ve termal özellikler.

Bilim Kodu : 91528

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF FE - B ALLOYS BY MECHANICAL ALLOYING

Ülkü Aşlı ÇELİK

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Manufacturing Engineer**

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

December 2020, 58 pages

In this study, production and characterization of iron boron alloys with mechanical alloying method are investigated. In the first stage of the study, Fe and B powders were mixed in the desired proportions and milled in one spex type mill, one of the mechanical alloying devices. SEM was used in the microstructure examination of the obtained FeB and Fe₂B alloys. While TG/DTA graphics are used in thermal analyzes, EDS (Mapping)-XRD analyzes are used to determine the elements and phases formed in the structures of iron boride alloys.

Apart from all these processes, in the second stage of the study, boroning is applied in a gas medium, which is a type of boron. Boring process was applied in argon gas atmosphere by coating boric acid on stainless steel material. After the application, SEM was used in the microstructure examination of the sample and EDS (Mapping) was used to determine the phases formed.

According to the hardness analysis of the FeB and Fe₂B alloys produced in the first stage of the study, it was concluded that the FeB alloy was more brittle than the Fe₂B alloy. When SEM analysis was examined, it was observed that FeB and Fe₂B alloys are in global structure and their shapes are regular. According to the results of thermal analysis of FeB and Fe₂B alloys, the loss of mass in their structure showed that phase transformation has taken place. According to the XRD analysis results, it was observed that Fe₂B compound was formed in density.

According to the hardness analysis of the boring process, which is the second stage of the study and applied for 2 hours at 900 °C in the gas environment, the boride layer was observed to be harder than the main matrix. According to the SEM analysis made as a result of boiling, it was observed that alloy elements affect the thickness of the boride layer, and the formed boride layer has a wavy and porous structure.

Key Word : Mechanical alloying, iron, boron, boric acid, boronizing, microstructure, mechanical and thermal properties.

Science Code : 91528

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Tansel TUNÇAY, Arş. Gör. Demet TAŞTEMÜR, Arş. Gör. Atakan Oğuz OCAK ve Arş. Gör. Öznur DİNÇEL'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir bölümünü gerçekleştirdiğim, laboratuvar altyapı, cihaz ve olanakları ile destek sağlayan Gazi Üniversitesi'nden Prof. Dr. Metin GÜRÜ ve Arş. Gör. Duygu YILMAZ AYDIN'a teşekkür ederim.

Sevgili aileme maddi manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Karabük Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2019-2046 numaralı proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Karabük Üniversitesi Rektörlüğü BAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
MEKANİK ALAŞIMLAMA / ÖĞÜTME YÖNTEMİ.....	4
2.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA MEKANİZMASI.....	5
2.3. MEKANİK ALAŞIMLAMA PARAMETRELERİ.....	6
2.4. DEĞİRMEN ÇEŞİTLERİ.....	7
2.4.1. Spex Tipi Değirmenler	8
2.4.2. Planeter Tipi Değirmenler	8
2.4.3. Atritör Tipi Değirmenler	9
2.5. MEKANİK ALAŞIMLAMANIN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI... 10	
BÖLÜM 3	11
BOR VE DEMİR BİLEŞİKLERİ.....	11
3.1. BOR ELEMENTİ.....	11
3.1.1. Bordan Elde Edilen Ürünler	12

	<u>Sayfa</u>
3.1.1.1. Boraks Dekahidrat	12
3.1.1.2. Boraks Pentahidrat	12
3.1.1.3. Susuz Boraks.....	12
3.1.1.4. Borik Asit.....	13
3.1.1.5. Bor Oksit (susuz borik asit)	13
3.1.1.6. Sodyum Perborat.....	13
3.1.2. Diğer Bor Bileşikleri.....	14
3.1.2.1. Boridler	14
3.1.2.2. Bor Karbür	14
3.1.2.3. Bor Nitrür.....	14
3.1.2.4. Bor Halojenürler	14
3.1.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri	15
3.2. DEMİR TOZLARI.....	15
BÖLÜM 4	17
BORLAMA VE ÖZELLİKLERİ.....	17
4.1. GİRİŞ.....	17
4.1.1. Borlama İşleminin Avantajları	18
4.1.2. Borlama İşleminin Dezavantajları	19
4.1.3. Demir-Bor Denge Diyagramı	19
4.2. BORLAMA YÖNTEMLERİ	20
4.2.1. Katı Ortamda Borlama.....	21
4.2.2. Sıvı Ortamda Borlama	22
4.2.3. Plazma (İyon) Borlama.....	23
4.2.4. Gaz Ortamda Borlama	23
4.2.4.1. Gaz Ortamda Borlama Yönteminin Avantajı ve Dezavantajı.....	25
4.3. BORLANABİLEN MALZEMELER.....	25
4.4. BORÜR TABAKASI	26
4.4.1. Borür Tabakası Çeşitleri	27
4.5. GEÇİŞ BÖLGESİ.....	29
4.6. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN BORLAMAYA ETKİSİ.....	29

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5	32
MALZEME VE METOT	32
5.1. DEMİR - BORÜR ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ.....	32
5.1.1. Sıcak Bakalite Alma İşlemi	34
5.2. BORLAMA İŞLEMİ.....	35
5.3. METALOGRAFİ NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI	36
5.4. KARAKTERİZASYON CİHAZLARI	36
5.4.1. Mikrosertlik Ölçümü	36
5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) Analizi.....	37
5.4.3. EDS Analizleri.....	37
5.4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	37
5.4.5. Termal Analizler (TG/DTA Analizleri).....	38
BÖLÜM 6	39
DENEYSEL SONUÇLAR	39
6.1. DEMİR - BORÜR ALAŞIMI DENEY SONUÇLARI.....	39
6.1.1. Demir-Borür Alaşımlarının Sertlik Değerleri.....	39
6.1.2. Demir-Borür Alaşımlarının SEM Görüntüleri.....	40
6.1.3. Demir-Borür Alaşımlarının Termal Analiz (TG/DTA) Sonuçları.....	41
6.1.4. Demir-Borür Alaşımlarının XRD Sonuçları.....	43
6.1.5. Demir-Borür Alaşımlarının EDS (Mapping) Analizi Sonuçları.....	44
6.2. GAZ ORTAMDA BORLAMA DENEY SONUÇLARI	45
6.2.1. Borlama İşleminin Sertlik Değerleri.....	45
6.2.2. Borlama İşleminin SEM Görüntüleri.....	46
6.2.3. Borlama İşleminin SEM-EDS Sonuçları	47
6.2.4. Borlama İşleminin EDS (Mapping) Analizi Görüntüleri	49
BÖLÜM 7	51
SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama işleminin şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. MA sırasında bilye-toz-bilye çarpışması.	5
Şekil 2.3. MA sırasında tozlarda oluşan bozulma.....	5
Şekil 2.4. Spex tipi değirmen.	8
Şekil 2.5. Planeter tipi değirmen.	9
Şekil 2.6. Atritör tipi değirmen.	9
Şekil 4.1. Fe-B denge diyagramı.....	20
Şekil 4.2. Katı ortam borlama uygulamasının şematik gösterimi.	21
Şekil 4.3. Gaz ortamda borlama tertibatının şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.4. Borür tabakası çeşitleri.	28
Şekil 5.1. (a) Hassas terazi, (b) Glovebox, (c) Spex	34
Şekil 5.2. Sıcak bakalite alma cihazı.....	35
Şekil 5.4. Mikrosertlik ölçüm cihazı.....	37
Şekil 6.1. FeB ve Fe ₂ B alaşımlarının ortalama sertlik (HVM 0.1) değişimleri.	39
Şekil 6.2. FeB alaşımının SEM görüntüleri.	40
Şekil 6.3. Fe ₂ B alaşımının SEM görüntüleri.....	40
Şekil 6.4. FeB alaşımının TG/DTA sonuçları.....	41
Şekil 6.5. Fe ₂ B alaşımının TG/DTA sonuçları.....	42
Şekil 6.6. FeB ve Fe ₂ B alaşımlarının XRD sonuçları.	43
Şekil 6.7. FeB alaşımının EDS (mapping) sonuçları.	44
Şekil 6.8. Fe ₂ B alaşımının EDS (mapping) sonuçları.....	44
Şekil 6.9. Borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana metalin ortalama sertlikleri.....	45
Şekil 6.10. Borlama işleminin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 6.11. 900 °C'da 2 saat borlanan numunenin SEM-EDS sonuçları.....	48
Şekil 6.12. Borür tabakasının EDS (mapping) sonucu.	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Bor elementlerinin genel özellikleri.....	11
Çizelge 3.2. Ticari önem taşıyan bazı bor mineralleri.	15
Çizelge 3.3. Demir elementinin genel özellikleri.....	16
Çizelge 4.1. Bor ile kaplanan çelik malzemeler ve diğer sert metallerin yüzey sertliklerinin karşılaştırılması.	18
Çizelge 4.2. Katı borlamada kullanılan bazı malzemelerin özellikleri.	22
Çizelge 4.3. Sıvı ortam borlamasında kullanılan bor kaynakları.	22
Çizelge 4.4. Gaz halindeki borlayıcı bileşikler	24
Çizelge 4.5. Demir borürlerin özellikleri.	27
Çizelge 5.1. Demir, bor elementlerinin molekül ağırlıkları.	32
Çizelge 5.2. Çalışmada kullanılan demir ve bor ağırlıkları.	33
Çizelge 5.3. Borlama yapılan paslanmaz çelik malzemenin kimyasal analiz sonuçları.	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Fe	: demir
B	: bor
FeB	: demir borür
Fe ₂ B	: demir di-borür
H ₃ BO ₃	: borik asit
B ₂ O ₃	: bor oksit
H ₂ O	: su
B(OH) ₄ ⁻	: tetrahidroksborat
H ₃ O	: hidronyum
TiC	: titanyum karbür
B ₄ C	: bor karbür
Cu	: bakır
SiC	: silisyum karbür
SiO ₂	: silisyum di-oksit
KBF ₄	: potasyum bor florür
BCl ₃	: bor triklorür
BF ₃	: bor triflorür
Na ₂ CO ₃	: sodyum karbonat
NaCl	: sodyum klorür
HCl	: hidroklorik asit
BBr ₃	: bor tribromid
Cu	: bakır
H ₂	: hidrojen
Ar	: argon
Ni	: nikel
Cr	: krom

C	: karbon
Al	: alüminyum
O	: oksijen
Si	: silisyum
Co	: kobalt
W	: tungsten
Mg	: magnezyum
Zr	: zirkonyum
Nb	: niyobyum
Ta	: tantal
Ti	: titanyum

KISALTMALAR

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
EDS	: Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
MAP	: Mapping (Haritalama)
HMV	: Hard Vickers (Vickers Sertliği)
AISI	: American Iron And Steel Institute (Amerikan Demir Çelik Enstitüsü)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda bazı kritik parçaların üretiminde geleneksel toz metalurjisi yöntemlerine ilaveten farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Mekanik alaşımlama (MA) bu yöntemlerden birisidir. Bu yöntem, herhangi bir kimyasal veya ısıl işleme maruz kalmadan metallerin alaşımlandırılmasında kullanılmaktadır. MA ile ergitme veya ısıl işlem gerekmeden metaller alaşımlandırılabilir. MA işlemi, katı haldeki toz parçacıklarının birbirlerine soğuk kaynaklanması, deformasyon sertleşmesi sonrasında ise kırılmasını içermektedir (Özyürek, 2002). Aynı zamanda MA yöntemi ile, tozlarda ince mikro yapı elde etmek amacıyla, birbirinden farklı malzemelerin mikroskopik veya makroskopik olarak en iyi kombinasyonlarının sağlandığı, parçacık takviyeli kompozitlerin üretimi de yapılmaktadır (Özyürek, 2002; Suryanarayana, 2001).

Bor ürünleri, endüstriyel amaçlı olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından bazıları; polimerler sektörü, ilaç sanayisi, dezenfektanlar, çelik ve refrakter malzemeler, roket yakıtları, bazı organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı, zırh malzemeleri ve tarım sektörleridir (Garret, 1998). Bununla birlikte, bor ürünlerinden boraks pentahidrat, susuz boraks ve borik asit, cam sanayisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı metal ve alaşımlarına bor ilave edilerek alaşımların mekanik özellikler, özellikle de alaşımların aşınma performanslarında iyileştirmeler sağlanmaktadır. Bor bileşiklerinin oluşması, kullanılan borlama malzemesinin kimyasal bileşimine ve borlama şartlarına bağlıdır. Borlama sonucu yüzeyden iç kısımlara doğru sırasıyla borlu bölge, difüzyon bölgesi ve çekirdek bölgesi oluşmaktadır (Lyday, 1991).

Demir esaslı bütün malzemeler (çelikler, gri dökme demir, sementasyon çelikleri, yapı çelikleri, takım çelikleri) borlanabilmektedir. Fe içeren malzemeler dışında bazı

bileşikler de borlama işlemlerinde kullanılabilir. İşlem demir esaslı malzemelere uygulanan işlemlerle aynı şekilde yapılmaktadır. Borlama uygulamaları, nikel içerikli alaşımlar ve refrakter malzemelere de (Mo, W, Nb, Ta, Zr) başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Matuschka, 1980).

1000-1200 °C aralığındaki sıcaklıklarda uygulanan Ti alaşımlarında borlama sonrasında (aşınmaya karşı dayanıklı) TiB₂ tabakası meydana gelmektedir (Krzyminski and Kunst, 1973). Titanyum alaşımları ve refrakter malzemelerin borlanması sonucu meydana gelen borür tabakasının sertliği, kobalt ve nikel alaşımlarına göre daha yüksektir (Sinha, 1982).

Yüzey sertleştirme işlemlerinden biri olan borlamanın diğer yüzey sertleştirme işlemlerine göre tercih edilmesinin sebebi, sert bir yüzey tabakasına ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmasının yanında ek bir ısıl işleme gerek duyulmamasıdır. Ayrıca borlama yapılarak, birçok malzemenin servis ömrü de uzatılmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında katı borlama, pasta borlama ve diğer borlama yöntemleriyle ilgili çok sayıda araştırma görülürken, gaz ortamında borlama ve yüzey sertlikleriyle ilgili çok fazla araştırma olmadığı görülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmalarda, FeB ve Fe₂B alaşımlarının nitel ve nicel analizlerle mikroyapı ve faz dönüşümlerinin detaylı olarak karakterize edildiği ve mekanik özelliklerindeki değişimin ortaya konduğu çalışmaların sınırlı kaldığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, FeB ve Fe₂B alaşımlarının üretimi ve karakterizasyon çalışmalarının (Mikrovickers sertlik analizi, SEM, EDS, XRD) yapılması hedeflenmiştir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, normal toz metalurjisi yöntemlerinden farklı olarak, amorf yapılu bileşik elde edilebilmesi için mekanik alaşımlama işleminden sonra presleme işlemi yapılmamıştır. Böylece, üretimi yapılmış olan FeB ve Fe₂B alaşımları toz halinde iken işlemler yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, farklı bir işlem olarak borik asit kullanılarak argon atmosferli bir gaz ortamında borlama gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, literatür araştırması, deneysel çalışmalar ve sonuçları olarak iki temel bölümden meydana gelmektedir. Literatür taramasının birincisi “Giriş” bölümü olmak üzere bu kısımda çalışmanın kısa bir özeti anlatılmıştır. İkinci kısımda, bu araştırmada kullanılan mekanik alaşımlama yöntemi anlatılmıştır. Üçüncü bölümde demir, bor

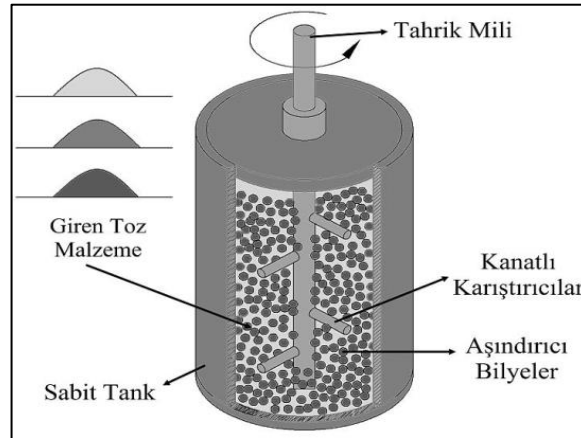
elementlerinin genel özellikleri, Dünya bor rezervleri ve bor ürünleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde bor miktarına bağlı olarak ortaya çıkan sertlikleri karşılaştırmak üzere yapılan borlama işlemi, ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Beşinci bölümde ise projenin hangi aşamalarla hazırlandığı deneysel çalışmalar, mekanik ve kimyasal testlerde kullanılan cihazlar detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Çalışmanın altıncı bölümünde, analizlerin kolay yorumlanabilmesi için, mekanik ve termal testlerden elde edilen sonuçlar tablo haline getirilmiş ve değerlendirilmiştir. Son olarak yedinci bölümde ise, çalışmanın sonuçları belirlenip kaynaklar kısmı gösterilmiştir.

BÖLÜM 2

MEKANİK ALAŞIMLAMA / ÖĞÜTME YÖNTEMİ

Mekanik alaşımlama, katı haldeki tozların öğütme ekipmanları kullanılarak yüksek enerjili öğütme ile önce soğuk kaynaklanmasını, sonra pekleşerek kırılmasını kapsayan bir katı hal işlemidir. Mekanik alaşımlama/öğütme işlemi, aynı kimyasal bileşimdeki tozların parçacık boyutlarının küçültülmesi iken, karıştırma ise farklı kimyasal bileşimdeki tozların alaşımlanmasını kapsamaktadır (Newkirk, 2004, Özyürek, 2002; Suryanarayana, 2001). Bu yöntem ilk defa, 1960 yılında John Benjamin ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu yöntemin en büyük avantajı, katı faz durumunda birbiri içerisinde normal olarak çözünemeyen elementlerin kolaylıkla alaşımlandırılabilmesidir (Suryanarayana, 2001).

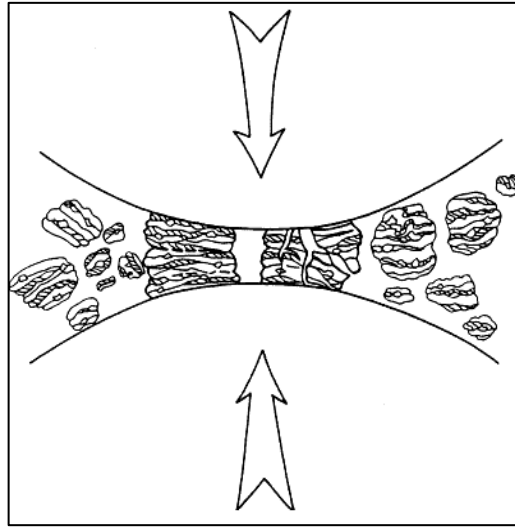
Şekil 2.1.'de atritör tipi mekanik alaşımlama cihazında, MA işleminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu yöntem, yüksek devirlerde atmosfer kontrollü ve soğutmalı bir tanka, belirlenen miktardaki alaşım tozları, öğütücü ekipmanlar ve işlem kontrol kimyasalları ilave edilerek yapılmaktadır. İşlem sırasında, döngü halinde gerçekleşen çarpışma, soğuk kaynaklanma ve kırılma işlemleriyle hedeflenen alaşımlama sağlanmaktadır.



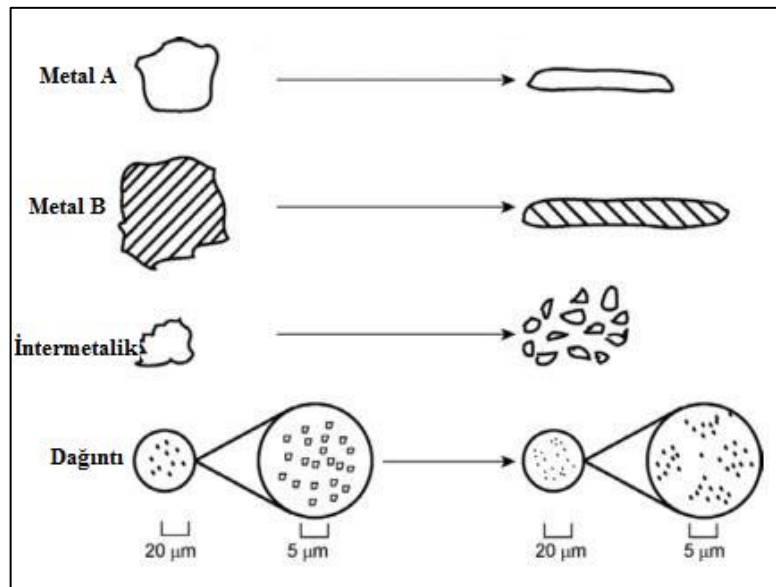
Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama işleminin şematik gösterimi (German, 2016).

2.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA MEKANİZMASI

Yüksek enerjili öğütme işlemi sırasında ezilme, soğuk kaynaklanma ve kırılma aşamalarına uğrayan toz parçacıklarında aşırı plastik deformasyon meydana gelmektedir. Bu duruma, öğütme hücresi içerisindeki bilye-toz-bilye ve bilye-toz-hücre duvarı çarpışmaları neden olmaktadır (Suryanarayana, 2001). Şekil 2.2.'de MA sırasında bilye-toz-bilye çarpışması, Şekil 2.3.'de ise MA işlemi sırasında başlangıç tozlarında oluşan aşırı plastik deformasyon görülmektedir.



Şekil 2.2. MA sırasında bilye-toz-bilye çarpışması (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.3. MA sırasında tozlarda oluşan bozulma (Suryanarayana ve Al- aqeli, 2013).

MA işleminin ilerleyen aşamalarında plastik deformasyonun devam etmesi ile (bilyelerin darbe etkisiyle), öğütülen tozlar kırılıp küçülmeye devam etmektedir. Bu aşamada, soğuk kaynaklanma aşamasından ziyade, kırılma aşaması baskındır. MA işleminin başlangıç aşamasında katmanlar arasındaki boşluklar azalırken, sert olmayan parçacıkların soğuk kaynaklanmasının yüksek olması nedeniyle parçacık boyutları artmaktadır. Belirli bir alaşımlama/öğütme süresinden sonra meydana gelen deformasyon sertleşmesi ile kırılma meydana gelerek, soğuk kaynaklanma dengelenmektedir (Suryanarayana ve Al- aqeli, 2013).

Her bir parçacık karıştırıldıkları orandaki bileşenlerin tümünü içermekte ve meydana gelen deformasyon sertleşmesi nedeniyle, sertlik değerleri en üst noktaya ulaşmaktadır. En büyük parçacık boyutu bu aşamada gözlenmektedir. Çünkü, ortalama boyutları küçük olan parçacıklar soğuk kaynaklanarak büyüme eğiliminde iken, büyük olan parçacıklar da kırılarak küçülmektedir. Aşırı plastik deformasyona uğrayan parçacıklarda boşluklar, dislokasyonlar ve tane sınırlarının artması gibi yapısal kusurlar oluşmaktadır. Bu yapısal kusurların artması, çözünen elementlerin difüzyonuna yardımcı olmaktadır. Mikro yapının incelenmesi difüzyon mesafesinin kısalmasını sağlarken, artan sıcaklıkla birlikte difüzyon yeniden hızlanmaktadır. Bu aşamaların tamamlanması ile mekanik alaşımlama işlemi gerçekleşmektedir (ASM, 1998).

2.3. MEKANİK ALAŞIMLAMA PARAMETRELERİ

Mekanik alaşımlama yöntemi, oldukça karmaşıktır. Bu nedenle, birbiriyle bağlantılı olarak birçok farklı parametre söz konusudur. Bunlar;

1. Öğütme tipi (spex tipi, planeter tipi, artritör tipi),
2. Öğütme kabı,
3. Öğütmenin hızı,
4. Öğütmenin süresi,
5. Bilye-toz oranı,
6. Öğütme atmosferi ve sıcaklığı,
7. İşlem kontrol kimyasallarıdır (German, 2016).

Öğütücü malzemelerin işlem sırasında kap duvarına çarpması ile, kırılmalar ve çatlaklar oluşabilmektedir. Bunun sonucunda, kap içerisinde bulunan toza karışan kırık veya çatlak parçaların oluşması istenen kompozitin kimyasal bileşimini değiştirerek kirlenmelere yol açmaktadır. Bu nedenle, her öğütme sonrasında öğütücü malzemeler kontrol edilmelidir. Sağlam malzemeler tercih edilerek, olası bir kirlenmenin önüne geçilmelidir (Özyürek, 2002).

Öğütme süresi, mekanik alaşımlama parametrelerinin en önemlilerinden biridir. Çünkü, parçacık boyutu ve inceliği gibi toz özellikleri, işlem süresiyle doğrudan ilişkilidir.

Mekanik alaşımlama yönteminde bilye toz oranı 1:1-1:220 aralığında değişmektedir. Mekanik öğütme sırasında tozların istenen boyutta elde edilebilmesi, bilye-toz oranına bağlıdır. Bu oran arttıkça, homojen bir toz karışımı elde etmek için gereken süre de azalmaktadır.

Mekanik alaşımlama yönteminde öğütme atmosferi ve sıcaklığının etkisi de çok önemlidir. MA işlemi sırasında oluşması muhtemel oksidasyon ve korozyonun engellenmesi için, atmosfer kontrollü (argon veya vakumlu) ortam tercih edilmektedir.

Mekanik alaşımlama sırasında toz parçacıkları arasında soğuk kaynaklanma meydana gelmektedir. İşlem sırasında küçük boyutlu tozların kutuplaşmasını engellemek amacıyla işlem kontrol kimyasalları kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001; Özyürek, 2002).

2.4. DEĞİRMEN ÇEŞİTLERİ

Mekanik alaşımlamaya etki eden parametreler kısmında da belirtildiği gibi bu işlemde, farklı özelliklerde ve toz kapasitesine sahip değirmenler kullanılmaktadır.

2.4.1. Spex Tipi Değirmenler

Laboratuvar deneylerinde kullanılan spex tipi değirmenlerde, yaklaşık olarak 10-15 g aralığında toz alaşımlandırılmaktadır. Öğütücü bilyeler ile birlikte hazneye yerleştirilen tozlar, haznenin kelepçe yardımıyla sabitlendikten sonra, dakikada yüzlerce tekrarla ileri-geri-sağa-sola hareket etmesiyle, hedeflenen toz karışımı sağlanmaktadır (Kaya, 2009). Şekil 2.4.'de Spex tipi değirmen örneği verilmektedir (ASM, 1998).



Şekil 2.4. Spex tipi değirmen (ASM, 1998).

2.4.2. Planeter Tipi Değirmenler

Yüzlerce gram tozu tek seferde öğütebilen planeter tipi değirmen, kendi ekseni etrafında ve aynı anda farklı bir yörüngede de dönebilme özelliğine sahiptir. Planeter tip değirmenlerin aynı anda hem kendi ekseni etrafında, hem de farklı bir yörünge etrafında dönebilme özelliği sonucu ortaya çıkan merkezkaç kuvveti, birbirlerini etkileyerek ve öğütücü bilyelerin kabın duvarlarından aşağı düşme ile darbe etkisi yapmaktadır (ASM, 1998). Şekil 2.5.'de planeter tipi değirmenin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.5. Planeter tipi değirmen (ASM, 1998).

2.4.3. Atritör Tipi Değirmenler

Yüksek enerjili diğer bir değirmen tipi olan atritörlerin, (diğer değirmen çeşitlerine kıyasla) öğütme hızı nispeten düşüktür. 0.5-40 kg kapasite aralığında üretim yapılabilmektedir (Lebedev ve Kosarchuk, 2000). Atritör tipi değirmenlerde alaşımlama/öğütme işlemi (öğütme haznesi içerisinde), birbirlerine dik açılardaki karıştırma kollarının devamlı olarak dönen bir şafta monte edilmesi ile yapılmaktadır. Bu sayede haznenin içinde bulunan bilye-tozlar, şaftın dönmesi ile karıştırılmaktadır (ASM, 1998). Şekil 2.6.'da Atritör tipi değirmen verilmektedir.



Şekil 2.6. Atritör tipi değirmen (ASM, 1998).

2.5. MEKANİK ALAŞIMLAMAMANIN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Avantajları;

1. Normal ergitme teknikleriyle elde edilmesi zor olan (çözünürlük açısından) alaşımlar ve ergime sıcaklıkları birbirinden farklı elementler kullanılarak üretilmek istenen alaşımların bu yöntemle kolaylıkla üretilebilmesi,
2. Bileşimi oluşturan farklı alaşım elementlerinin ergime sıcaklıklarının ve matris faz içerisinde bu alaşım elementlerinin sınırlı çözünürlüklerinden kaynaklanan problemleri elemine edebilmesi,
3. Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen tozların homojenliğinin yüksek olması ve aynı zamanda karmaşık şekilli, hassas toleranslı ve ergime noktalarına yakın sıcaklıklarda çalışabilen parçaların da bu yöntem ile üretilebilmesi,
4. Homojen dağılmış matris içerisindeki parçacıkların yardımıyla dislokasyon hareketlerini engelleyen bariyerlerin meydana getirilmesi,
5. Bu üretim yöntemiyle uygulama sırasında tozun şekli, boyut dağılımı ve bunun gibi bir takım özelliklerinin de kontrol edilebilmesi (German, 2016).

Dezavantajları;

1. En büyük dezavantajlarından birisi işlem sırasında sürekli olarak oluşan temiz toz yüzeylerinde meydana gelen oksidasyondur. Ayrıca kullanılan ekipmanlardan kaynaklanan kirlenmelerin oluşması.
2. Homojen bir yapı elde etmek için gerekli olan öğütme süresinin uzun olması.
3. İşlemi yüksek maliyet gerektirebilmesi.
4. Alaşımı oluşturan elementlerin toz boyutlarının birbirinden farklı olduğu durumlarda bölgesel segregasyonların oluşmasıdır (German, 2016).

BÖLÜM 3

BOR VE DEMİR BİLEŞİKLERİ

3.1. BOR ELEMENTİ

Yerkabuğunda nadir bulunan ve ergime-kaynama sıcaklığı, ısı dayanımı çok yüksek olan elementlerden birisi olan bor, karbon içerikli elmasdan sonra en sert madendir. Yapay bor, kristal veya amorf halde elde edilebilmektedir. Orthorombal ve tetragonal kristal kafes yapısındaki kristal bor, 2,33 gr/cm³ yoğunlukta parlak, siyah rengindedir ve yapısal olarak kırılımandır. Amorf bor ise, 2,34 gr/cm³ yoğunlukta siyah veya koyu kahverengi toz halinde bulunmaktadır. Yapısal olarak saydam halde bulunmayan siyah amorf borun; α -orthorombal bor (kırmızı, saydam), β -orthorombal bor (siyah, gri parlak), α -tetragonal bor (siyah), β -tetragonal bor (kırmızı) olmak üzere dört farklı kristal yapısı bulunmaktadır (T.S.K.B., 1980). Çizelge 3.1.'de, çelik malzemedeki sertliği arttırmak için kullanılan B'un başlıca özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Bor elementlerinin genel özellikleri (Komisyon, 2003).

BOR ELEMENTİ	
Yoğunluk	2,84 g/cm ³
Spesifik Isısı	1,02 J/gK
Elektriksel İletkenlik	1,0E - 12 106/cm
Kaynama Noktası	2550 °C
Sertlik	Vickers:49000 MN m ⁻²
Erime Noktası	2300 °C
Elektronegatiflik	2.04
Atomik Kütle	10,811

3.1.1. Bordan Elde Edilen Ürünler

Boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, bor halojenürler, bor oksit (susuz borik asit), sodyum perborat, bor karbür, bor nitrit, borik asit başlıca bor ürünleridir.

3.1.1.1. Boraks Dekahidrat

Diğer adıyla disodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) olan boraks dekahidrat, doğada tinkal minerali olarak bulunmaktadır. Doygun boraksın çözeltisi $105\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kaynamaktadır. Renksiz ve sulu çözeltilerinde hafif alkali reaksiyon gösteren boraks dekahidratın pH değeri 9,2, molekül ağırlığı 385 g/mol, özgül ısısı 0,390 kcal g/ $^\circ\text{C}$, özgül ağırlığı 1,70 g/cm³ olarak bilinmektedir (Patnaik, 2002).

3.1.1.2. Boraks Pentahidrat

Mineral adı tinkalkonit olarak adlandırılan boraks pentahidratın, molekül ağırlığı 292 g/mol, ısınma ısısı 0,317 kcal g/ $^\circ\text{C}$, oluşum ısısı -1144 kcal/mol ve özgül ağırlığı 1,90 g/cm³ olarak bilinmektedir ve doygun boraksın çözünmesiyle ve bu çözünme olayının $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ın üzerinde kristallenmesi sonucu meydana gelmektedir (Patnaik, 2002).

3.1.1.3. Susuz Boraks

Disodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) olarak da bilinen, renksiz ve çok sert bir kristal yapıya sahip olan susuz boraksın, ergime derecesi $741\text{ }^\circ\text{C}$, özgül ağırlığı 2,5, molekül ağırlığı 202,3 g/mol ve oluşum ısısı -784 kcal/mol olarak bilinmektedir. Susuz boraks üretimi $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında boraks hidratların dehidrasyonu yardımıyla sağlanabilmektedir (Patnaik, 2002).

3.1.1.4. Borik Asit

Beyaz toz biçiminde olan, su içinde çözünebilen ve erime noktası 171 °C, molekül ağırlığı 61,85 g/mol, yoğunluğu 1,5 g/cm³ ve pKa = 9.2 olan kristal yapılu bir maddedir (Lide, 2003). Borik asit, bor oksit, bor karbür, borürler ve diğer bor alaşımları gibi birçok boratın üretimi için başlangıç malzemesidir (Kraschwit, 1997). Borik asitin birçok kullanım alanı olmasıyla birlikte, hidrokarbon oksidasyonunda katalizör olarak ve nikel elektrokaplama banyolarında kullanılmaktadır (Patnaik, 2002). Zayıf bir asit olan borik asitin iyonizasyon denklemi eşitlik (3.1)'de gösterildiği gibidir (Owen, 1934).



Borik asidin sulu çözeltiler içinde ayrışması difüzyon kontrollü değildir. Mellen ve arkadaşlarına göre bunun nedeni, düzlemsel B(OH)₃'ün tetrahedral B(OH)₄⁻ yapısına dönüşürken ortaya çıkabilecek değişikliklerdir (Mellen vd., 1983).

3.1.1.5. Bor Oksit (susuz borik asit)

Birçok bor bileşiğinin başlangıç maddesi olan ve uygun sıcaklıkta borik asitten su kaybettirilerek elde edilen bor oksit, renksiz, cam görünümlü ve oda sıcaklığında higroskopik bir yapıya sahiptir. Birçok organik reaksiyonun katalizör görevinde bulunan bor oksit, cam üretim prosesinde ve seramik kaplamalarda kullanılmaktadır. Bor oksit borik asite kıyasla, cam üretim aşamasında hammadde ve enerji avantajı sağlamaktadır (Ediz vd., 1997).

3.1.1.6. Sodyum Perborat

Tetrahidrat yapısına sahip olan ve üretim aşamasında % 33 oranında B₂O₃ içerikli boraks mineralinin kullanıldığı sodyum perborat (NaBO₂ · H₂O₂ · 3H₂O), beyazlatıcı özelliği nedeniyle deterjan yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanında, tekstil ve kozmetik endüstrisinin yanında reçine ve mum yapımında da kullanılmaktadır (Ediz vd., 1997).

3.1.2. Diğer Bor Bileşikleri

3.1.2.1. Boridler

Yüksek ergime derecesi, çok yüksek sertlik ve kuvvetli oksidasyona sahip olan boridler, metal karışımlarının bor ile reaksiyonundan elde edilmektedir. İşlem, metal oksitler ve bor elementinin; Mg, Al ve C ile indirgenmesiyle oluşmaktadır. Boridler metal yüzeylerinin kaplanması, ısı dayanımı yüksek buhar kazanlarının üretimi ve korozyona dirençli malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Patnaik, 2002).

3.1.2.2. Bor Karbür

Ergime derecesi 2440 °C ve yoğunluğu 2,50 g/cm³ olan bor karbür, sertliği sebebiyle aşındırıcı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Kaplama yapılmadan ahşap ve mermer vb. malzemelerin üretimi istendiğinde, 1850-2000 °C'da grafit kalıplarda preslenmektedir. Sıcak presleme uygulaması yapılan bor karbür, yaygın olarak seramik zırlı yüzeylerin üretiminde kullanılmaktadır (Patnaik, 2002).

3.1.2.3. Bor Nitrür

Hegzagonal yapıda meydana gelen ve çok iyi bir elektrik izolatörü olan bor nitrür, 2,27 g/cm³ yoğunluğuna sahip bir tozdur. Kübik yapıda meydana gelen bor nitrit çok sert bir yapıya sahiptir ve çok iyi bir aşındırıcıdır. Bor nitrür, sert alaşımların işlenmesinde kullanılmaktadır (Patnaik, 2002).

3.1.2.4. Bor Halojenürler

Florit, klorit, bromit ve iyodit gibi halojenlerin, bor oksit ile birlikte ısıtılmasıyla meydana gelmektedir. Renksiz bir yapıda, düşük bir viskoziteye ve ışığı kırmaya yarayan içeriklere sahip olan bir sıvı olarak bor klorürün yaklaşık % 95'i, bor-fiber üretiminde kullanılmaktadır (Patnaik, 2002).

3.1.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Bor mineralleri, B_2O_3 radikaline sahip bileşikler olarak adlandırılmaktadır (Bates ve Jackson, 1987). Dünyada 100'den fazla bor elementi içeren mineraller bulunmaktadır. Yalnızca kolemanit, üleksit ve tinkal mineralleri ticari olarak değer taşımaktadır. Çizelge 3.2.'de ticari önem taşıyan bazı bor mineralleri hakkında kapsamlı bir liste verilmektedir (Palache vd.,1951). Çizelge 3.2.'de verilenlere göre, B_2O_3 değeri % 63 sonucu ile en yüksek olan bor minerali borasit olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. Ticari önem taşıyan bazı bor mineralleri (Palache vd.,1951).

Mineral Adı	Formül	% B_2O_3	Bulunduğu Konum
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	63	Almanya
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	52	Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	51	A.B.D., Bigadiç
Hidroborasit	$CaMgBO_{11}.6H_2O$	50.8	Emet
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	Bigadiç
Propertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.5	Emet, Kestelek
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43	Emet, Bigadiç
Boraks	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Emet, A.B.D.

3.2. DEMİR TOZLARI

Demir tozu, toz metalurjisi yöntemiyle üretilen en eski toz çeşididir. Endüstriyel olarak ilk demir tozu üretimi ise, 20.yy.'da Höganäs firması tarafından yapılmıştır. Yüksek saflıktaki ince demir tozları, sinterlenmiş parçaların üretiminde kullanılmasının yanı sıra kaplama, kaynak ve lehimleme, kimya ve polimer filtreleri üretmek için de kullanılmaktadır (Höganäs Handbook, 2013). Demirin genel özellikleri, Çizelge 3.3.'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Demir elementinin genel özellikleri (Höganäs Handbook, 2013).

DEMİR ELEMENTİ	
Yoğunluk	7,86 g/cm ³
Özgül Isı	0,44 J/gK
Elektriksel İletkenlik	0,0993x10 ⁶ /cm ohm
Termal İletkenlik	0,802 W/cmK
Sertlik	Mohs: 4
Erime Noktası	1535 °C
Elektronegatiflik	1,83
Manyetiklik	Ferromanyetik

BÖLÜM 4

BORLAMA VE ÖZELLİKLERİ

4.1. GİRİŞ

Borlama işlemi, yüksek sıcaklıkta ısı enerjisi ile hızlandırılan bor atomlarının parça yüzeyindeki metalik kafese difüzyonuyla, Fe_2B veya FeB gibi bileşiklerin oluşturulduğu termo-kimyasal yüzey sertleştirme uygulamasıdır. Bu yöntem, temel olarak B'un yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyine yayılmasıdır. Borlama, metal ve alaşımların yüzey katmanlarında sertlik, korozyon ve aşınma direncini yükseltmektedir ve bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda da korumaktadır (Sinha, 1991).

Borlama işleminde bor kaynağı olarak herhangi bir bor bileşiği kullanılabilir. Uygulamanın yapıldığı ortam katı, sıvı veya gaz olabilir. Borlama işleminin yapıldığı ortam, uygulamaya bağlı olarak seçilen bor kaynaklarını, aktivatörleri, dolgu veya deoksidantları içermektedir. Aktivatör elemanları sayesinde bor tabakaları düzenli şekilde oluşarak büyüme eğilimindedir. Deoksidant veya dolgu ise borlamanın yapıldığı sıcaklıkta redükleyici bir ortam oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu malzemeler oksijeni tutarak, borlama maddelerinin esas malzemeye yapışmalarını engellemektedir (Mal ve Tarkan, 1973).

Borlama işlemi, borlanacak malzemelere göre 800-1000 °C aralığındaki sıcaklıklarda nispeten 1-10 saat süre ile katı, sıvı, plazma veya gaz borlayıcı ortamda bekletilerek yapılmaktadır.

Borlama sonrasında çelik yüzeyinde, demir borürler oluşmaktadır. Demir içerikli malzemelerin borlanması ile, temelde iki farklı borür (Fe_2B ve FeB) bileşiği oluşmaktadır. Yüzeyde oluşan bor tabakasının özelliklerini, büyük ölçüde bu iki

farklı borür bileşiği belirlemektedir. Yüksek termal direnç, demir malzemeler ile uyumlu genleşme katsayısı, yüksek sıcaklıklarda sertliğini koruma ve dayanım gibi özelliklerinden dolayı, bor atomlarının difüze etmesiyle genellikle çelik yüzeyinde Fe₂B (demir di-borür) oluşması tercih edilmektedir (Matuschka, 1980). Çizelge 4.1'de bor ile kaplanan çelik malzemeler ve diğer sert metallerin yüzey sertliklerinin karşılaştırılması verilmektedir (Sinha, 1991).

Çizelge 4.1. Bor ile kaplanan çelik malzemeler ve diğer sert metallerin yüzey sertliklerinin karşılaştırılması (Sinha, 1991).

Malzeme	Mikrosertlik (HMV)
AISI H13 kalıp çeliği (borlanmış)	1800
AISI A2 çeliği (borlanmış)	1900
Su verilmiş çelik	910
H13 çeliği (temperlenmiş)	550 - 600
A2 çeliği (temperlenmiş)	650 - 750
Yüksek hız çeliği (BM 42)	910 - 920
Çelik (nitrürlenmiş)	600 - 1700
Düşük alaşımlı çelik (sementasyonlu)	600 - 900
Sert krom kaplama	950 - 1300
TiC	350
B ₄ C	5000
SiC	4000

4.1.1. Borlama İşleminin Avantajları

1. Borlama işlemi sonunda elde edilen borür tabakası, çok yüksek ergime sıcaklığına ve sertliğe sahiptir (Sinha,1991).
2. Oksitleyici ve korozyon riski olan ortamlarda malzemenin ömrünü uzatır.
3. Borlama sonucunda düşük alaşımlı çeliklerin bazı asitlere karşı korozyon direncini artırmak mümkündür. (Yapar, 2002)
4. Borlama yüzeyine (hassas olması şartıyla) parlatma yapılabilir (Küper, 2000)
5. Borlama işlemi, soğuk yapışmalara olan eğilimi azaltmaktadır.
6. Uygulanabilirliğinin geliştirilebilmesi için, ısıl işlem yapılabilen malzemeler borlama işlemi ile tamamen sertleştirilebilirler.

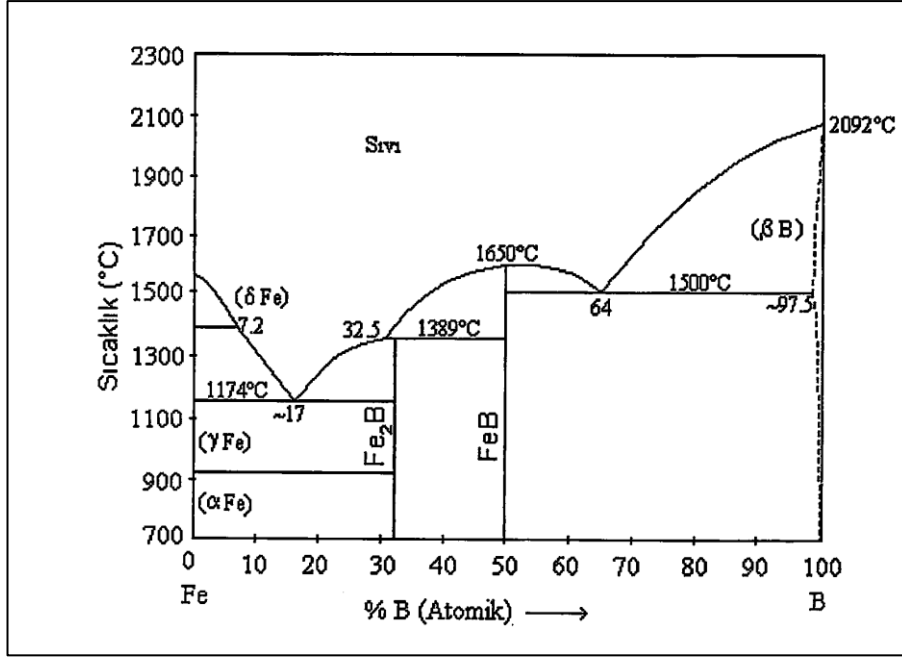
7. Borür tabakalarının yüzey sertliklerinin yüksek olması ve sürtünme katsayılarının düşük olması, yüzey yorulması, adhesiv-abrasiv aşınma, ve kimyasal tribo-oksidasyon gibi temel aşınma mekanizmalarının oluşmasını önlemektedir. Bu durum, yağlayıcı kullanımını azaltıp kalıp ömrünü uzattığı için, kalıp üreticilerinin kolay işlenebilen çelikleri kullanabilmeleri mümkün hale getirmektedir (Yapar, 2002).

4.1.2. Borlama İşleminin Dezavantajları

1. Diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine kıyasla daha esnek ve kolay gerçekleşmesinin yanında, işçilik ve maliyetleri yüksektir (Yapar, 2002)
2. Çok hassas toleranslarla çalışması gereken durumlarda kaplamanın işlenmesi elmas takımlarla mümkün olmaktadır.
3. Bu yöntemin işlem parametrelerinin kontrolünün zordur ve atık ürünleri çevreye zararlı etkilere sahiptir (Yapar, 2002).
4. Borür tabakasının özelliklerinin korunması için, borlama sonrası ısıl işlem gören çeliklerde vakum veya asal gaz atmosferi altında çalışmak gerekmektedir (Şen, 1997).

4.1.3. Demir-Bor Denge Diyagramı

Demir elementinin atom çapı, bor elementinden %25 oranla daha büyük olduğu için demirle bor katı eriyik oluşturmaktadır. Demir içerisinde borun erimesi, sıcaklık ile birlikte, östenit fazında ise 55-260 ppm, ferrit fazında 20-80 ppm'dir. İlk olarak 1958 yılında Hansen tarafından düzenlenen ve daha sonrasında tekrar düzenlemeleri yapılan Fe-B denge diyagramı, Şekil 4.1.'de verilmektedir. Fe-B denge diyagramına göre, Fe₂B ağırlıkça % 8.83 oranında bor içerirken, FeB % 16.23 oranında bor içermektedir. % 3.8 bor oranı ise ötektik bir yapı oluşturmaktadır (Matuschka, 1980). Yapılan çalışmalarda, FeB alaşımının ergime derecesinin 1550-1657 °C; Fe₂B alaşımının 1389-1410 °C olduğu bildirilmektedir (Liao ve Spear, 1974). Kubaschewski yaptığı bir çalışmada, Fe₂B alaşımının ergime sıcaklığının 1407 °C olduğu belirtilmektedir (Kubaschewski, 1982).



Şekil 4.1. Fe-B denge diyagramı (Massalski, 1986).

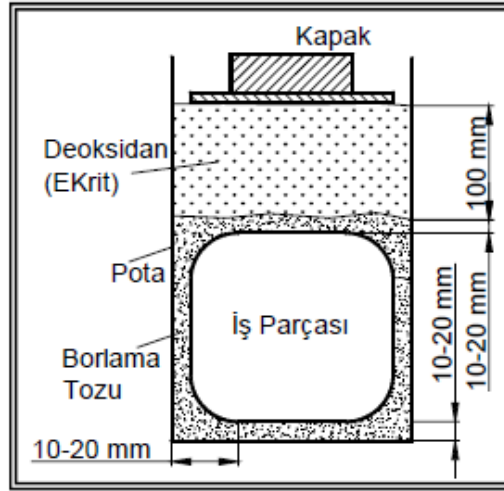
4.2. BORLAMA YÖNTEMLERİ

Borlamanın en önemli avantajı, sade karbonlu çeliklerde borlama ile oluşturulan borür tabaka sertliğinin, diğer sertleştirme yöntemlerinden (nitasyon ve sementasyon gibi) daha yüksek olmasıdır. Borlamayla sertleştirilmiş takım çelikleri ile krom kaplamaların sertlikleri birbirine yakındır (Şen, 1997). Başlıca borlama yöntemleri;

1. Katı Ortamda Borlama
2. Sıvı Ortamda Borlama
3. Plazma (İyon) Borlama
4. Gaz Ortamda Borlamadır.

4.2.1. Katı Ortamda Borlama

Katı veya paket (kutu) borlama adı verilen bu yöntemde borlama işlemi, katı maddeler kullanılarak yapılmaktadır. Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi bu uygulama yöntemi, koruyucu bir atmosfer ortamında veya sıkı kapatılmış kutularda gerçekleştirilmektedir. İşlemin kapalı kutularda (izole ortamlarda) yapılmasının nedeni, borlama yapılan ortama dışarıdan oksijenin akışını engellemektir. Böylece, indirgenme ortamı korunmaktadır. Borlama sırasında ısıya dayanıklı malzemeden yapılan kutular tercih edilmektedir. Bu işlem 850-1000 °C arasında, 2-10 saatte ve inert bir ortamda gerçekleştirilmektedir (Bayça ve Şahin, 2004).



Şekil 4.2. Katı ortam borlama uygulamasının şematik gösterimi (Bayça ve Şahin, 2004).

İşlem sırasında oluşan reaksiyonlar Eşitlik (4.1) ve (4.2)'de gösterilmektedir.



Boraks içeren katı bor bileşenlerinde serbest bor Eşitliği (4.3)'de gösterildiği gibidir.



Borlama işlemi kolay, ekonomik, güvenli ve basit donanım gerektirmesi nedeniyle, yüzey sertleştirmede en sık kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Katı borlama uygulamasında kullanılan bor bileşikleri, Çizelge 4.2.'de verildiği gibi amorf bor ve borkarbürdür. Borkarbür, en yaygın kullanılan katı borlama malzemesidir. KBF_4 ve Na_2CO_3 aktivatör, $NaCl$ ve SiC ise redükleyici olarak kullanılmaktadır (Bayça ve Şahin, 2004).

Çizelge 4.2. Katı borlamada kullanılan bazı malzemelerin özellikleri (Bayça ve Şahin, 2004).

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı	Ergime Sıcaklığı
Bor Karbür	55,29	2450
Amorf Bor	10,82	2050

4.2.2. Sıvı Ortamda Borlama

Sıvı ortam borlaması aktivatör, redükleyici madde ve bor kaynaklarından meydana gelen erimiş tuzun içine iş parçasının daldırılmasıyla yapılmaktadır. Bu yöntemde, 800 °C'ın altındaki sıcaklıklarda borlama işlemi, erimiş boraksın akıcılığını azalttığından dolayı uygun değildir. Sıvı ortamda borlama yönteminin en önemli dezavantajı da budur (Bayça ve Şahin, 2004). Çizelge 4.3.'de, sıvı ortam borlamasındaki bor bileşikleri ve özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.3. Sıvı ortam borlamasında kullanılan bor kaynakları (Bayça ve Şahin, 2004).

Malzeme Adı	Formül	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor Miktarı	Ergime Sıcaklığı
Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,52	11,40	-
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	201,36	21,60	740
Sodyum Bor Florür	$NaBF_4$	109,80	9,90	-
Borik Oksit	B_2O_3	69,65	32,07	400
Bor Karbür	B_4C	55,30	78,38	2400

Çizelge 4.3.'de verilen bor kaynakları ile aynı zamanda, NaCl ve Al gibi redükleyiciler de kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin veya NaCl gibi eriticilerin miktarının yüksek olması, borlayıcı ortamın sıvı olmasıyla doğru orantılıdır ve bu maddeler diğerlerini de eriterek, sıvı eriyik oluşturmaktadır (Bayça ve Şahin, 2004).

4.2.3. Plazma (İyon) Borlama

Plazma uygulaması, ışınla veya ısı enerjisi verilerek yapılmaktadır. Bu işlemde bor bileşikleri olarak B₂H₆, BCl₃, BF₃, redükleyici madde olarak da hidrojen gazı kullanılmaktadır. Düşük basınçta ve 850-1000 °C aralığındaki sıcaklıklarda elde edilmiş bir plazma içinde yapılmaktadır (Bayça ve Şahin, 2004). Plazma borlama ile ilgili çalışmalarda, boraks ve amorf bor ile hazırlanan karışımlarda en yüksek tabaka kalınlığının elde edilmesi için, %20 boraks kullanılması önerilmektedir (Yoon vd., 1999). Plazma borlama reaksiyonu, Eşitlik (4.4)'de gösterilmektedir.



Plazma uygulamasının avantajı, minimum işlem sıcaklığıdır. Dezavantajı ise, uygulama sırasında B₂H₆ ve BCl₃ gazlarının kullanılması nedeniyle malzemenin korozyona uğramasıdır.

4.2.4. Gaz Ortamda Borlama

Gaz ortamda borlama işleminde önemli parametreler gaz ortamının bileşimi, gazın akış hızı ve basıncıdır. Bu işlemde bor verici ortam olarak, Çizelge 4.4.'de verilen organik bor bileşikleri ve bor halojenleri kullanılmaktadır. Bu bor vericilerden BBr₃ ve BF₃ saf olarak veya su ile kullanılırken, B₂H₆ ise yalnızca su ile kullanılır. Borlama ortamına bor halojenleri diboran (B₂H₆) ile beraber eklendiğinde olumlu sonuçlar vermektedir. Ancak diboranın zehirli bir gaz olması ve hidrojen ile inceltilmesinin maliyetli olması, bu yöntemin en belirgin dezavantajıdır (Bozkurt, 1984).

Bor halojenleri, diğer halojen bileşimleri ile bağlantılı olarak korozyona neden olmaktadır. Ancak, gaz ortamında borlama işlemi devam ederken, bor aktarıcı olarak azot ve hidrojenden meydana gelen taşıyıcı gaz içerisinde bortriklorit oluşması, ortam hacminin HCl ve H₂'den çıkan gazla dolması nedeniyle parçanın yüzeyi korozyondan korunmaktadır.

BCl₃, gaz borlama uygulamasında en sık kullanılan bor bileşimidir. Şekil 4.3.'de şematik gösterimi verilen gaz ortamda borlama methodu, BCl₃+H₂ gaz karışımında 750-950 °C arasında ve 68 kPa basınç uygulanarak yapılmaktadır. Son çalışmalar, H₂ yerine 75:25 oranında N₂:H₂ kullanılmasıyla FeB fazının azaldığını ve yüksek kalitede borür tabakaların meydana geldiğini kanıtlamıştır (Sinha, 1991; Özbek, 1999).

Çizelge 4.4. Gaz halindeki borlayıcı bileşikler (Bozkurt, 1984).

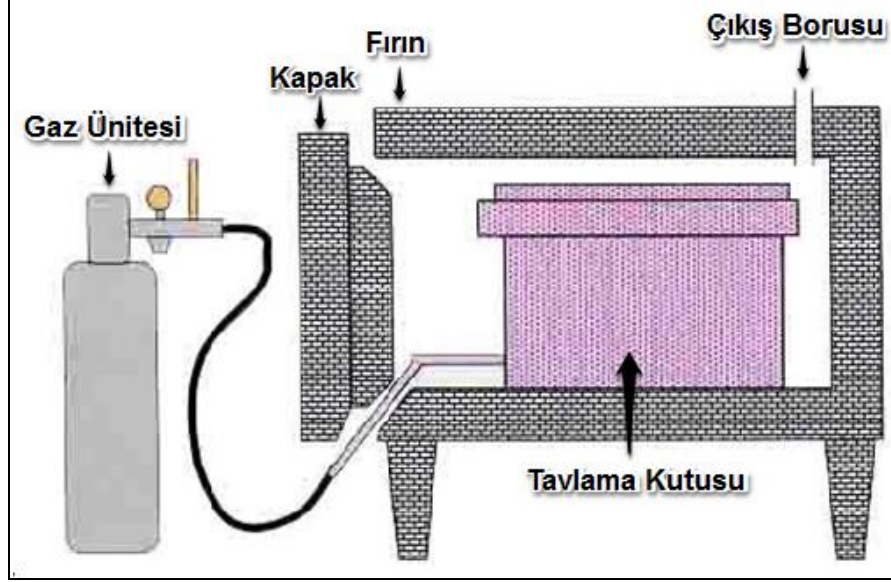
Malzeme Adı	Formül	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor Miktarı	Donma Noktası
Bor tribromid	BBr ₃	250,60	4,35	-50
Bor triklorid	BCl ₃	118	9,25	-107,5
Bor trietil	(C ₂ H ₅) ₃ B	98	11,05	-95
Bor triflorid	BF ₃	67,80	16,01	-129,5
Bor trimetil	(CH ₃) ₃ B	55,95	19,40	-160,5
Di-boron	B ₂ H ₆	26,70	40,05	-165,8

Gaz borlama reaksiyonunda, Eşitlik (4.5)'de verildiği gibi, BCl₃ (bor triklorid) ısı kullanılarak aktive edilmektedir.



Daha önce yapılan bir çalışmada, bor ve bor karbürden ayrışan bir gaz fazı kullanılarak borlama işlemi yapılmıştır (Selçuk, 1994). BCl₃ ve H₂ gazları, 1200-1400 °C'da, karıştırılıp sıcak grafit malzemenin üzerine gönderilerek bor karbür

oluşumu sağlamıştır. Bu yöntem ile, demir esaslı malzemelerin borlanması yanında Ti, Ni, Co ve W de başarılı bir şekilde borlanmaktadır (Selçuk, 1994).



Şekil 4.3. Gaz ortamda borlama tertibatının şematik gösterimi (Sinha, 1991).

4.2.4.1. Gaz Ortamda Borlama Yönteminin Avantajı ve Dezavantajı

Avantajı;

1. Katı borlamaya kıyasla borun yayınabilme imkanı daha fazladır ve sıcaklığın yüksek olmasından dolayı uygulama başarısı daha yüksektir.

Dezavantajı;

1. Borlama işlemi yapılan ortam zehirlidir ve patlama olma riski söz konusudur.
2. Trimetil bor, borlama işlemi ile birlikte karbon yayınımına neden olduğundan dolayı, elde edilen borür tabakasının kalitesi düşüktür.

4.3. BORLANABİLEN MALZEMELER

Genellikle demir bazlı alaşımlara borlama işlemleri uygulanarak bu alaşımların yüzey sertlikleri iyileştirilebilmektedir. Bunun haricinde, bazı demir dışı metal ve

alaşımının da bu yöntemle yüzeyleri sertleştirilebilir (Matuschka, 1980). Örneğin bu yöntem nikel içerikli alaşımlar ve refrakter malzemelerde de (Mo, W, Nb, Ta, Zr) kullanılmaktadır. Buna karşılık, Cu ve alaşımlarına borlama işlemi uygulanabilirken, ergime derecesi düşük olan çinko ve alüminyuma uygulanamamaktadır (Bozkurt, 1979).

4.4. BORÜR TABAKASI

Borlama uygulamasıyla yapıda oluşturulan bor bileşikleri, malzemenin kafes boşluklarına bor atomlarının difüze olmalarıyla oluşmaktadır. Fe-B bileşiklerinin çekirdeklenmesi için en uygun ortam atom boşlukları ve tane sınırları gibi mikro hataların yanında, çizikler ve pürüzlülükler gibi makro hataların olduğu bölgelerdir. Bu bölgelerdeki çekirdeklenme ilerleyerek, yapıda küçük borür alanları oluşturmaktadır. Fe₂B çekirdeğinin oluşumu, çekirdeklenme işleminin ilk adımıdır. Bu bileşiğinin çekirdeklenmesinden sonra, bor-zengin bileşiklerin çekirdeklenmeleri başlamaktadır. FeB bileşiğinin ise Fe₂B bileşiğinin dış bölgelerinde olduğu gözlenmiştir (Uluköy, 2005).

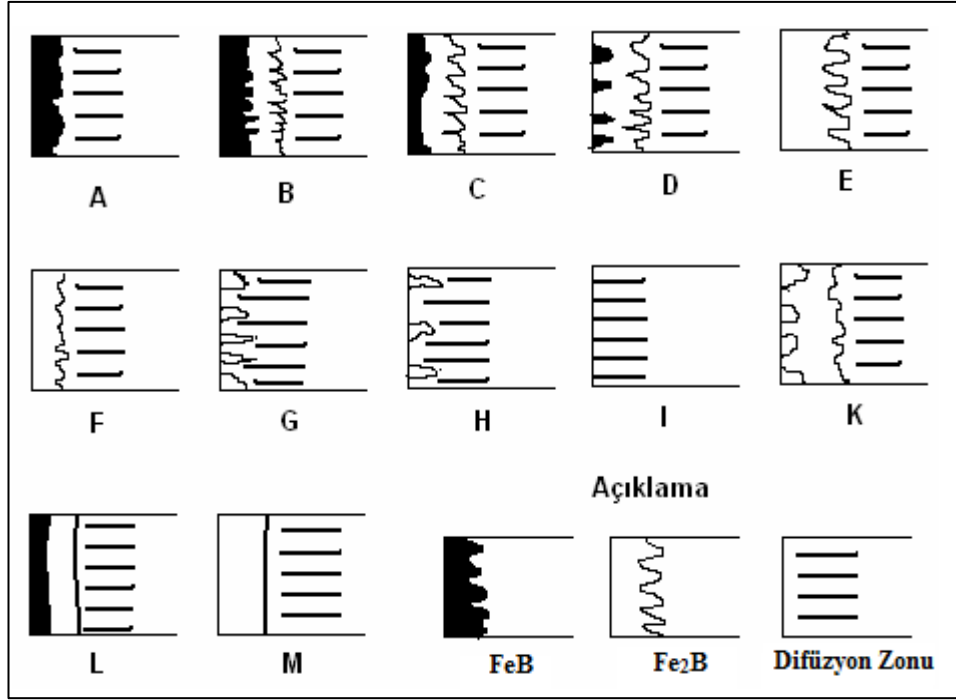
Borlama yapılan alaşımların yapısında bor bileşiklerinin oluşması, işlem parametreleri ile ilişkilidir. Bu işlemde alaşımın yüzey bölgesinde borlu bölge oluşmaktadır. Bu bölgenin altına doğru gidildikçe sırasıyla difüzyon bölgesi ve çekirdek bölgesi oluşmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada, kaplama uygulaması sonrasında, borür tabakası, geçiş bölgesi ve difüzyon bölgesinin olduğu belirtilmektedir (Günen, 2012). Çizelge 4.5.'de demir borürlerin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.5. Demir borürlerin özellikleri (Matuschka, 1980; Selçuk, 1994).

ÖZELLİK	Fe ₂ B	FeB
Bileşim (%B ağı.)	8,83	16,23
Kafes yapısı ve parametreleri (°C)	Tetragonal h.m a=5,078, c=4,249	Ortorombik a=4.053, b=5,495, c=2,946
Teorik yoğunluk (g/cm ³)	7,45	6,80
Ergime noktası (°C)	1390	1550
Isıl iletkenlik katsayısı (w/cm ^{°C})	0,2 - 0,3	0,1 - 0,2
Isıl genişleme katsayısı (K ⁻¹) 200 - 600°C 100 - 800°C	7,90.10 ⁻⁶ 9,2.10 ⁻⁶	23.10 ⁻⁶
Young modeli (kg/mm ²)	30000 29000	60000
Özdirenç (20°C)	38	80
Curie sıcaklığı	742	325

4.4.1. Borür Tabakası Çeşitleri

Düz veya girintili-çıkıntılı olabilen borür tabakasının yapısı, borlama ortamına, yöntemine ve işlem parametrelerine bağlıdır. Girintili-çıkıntılı şekilli borür tabakalarında max-min kalınlık farkı, borlama süresine bağlıdır. Bu nedenle borlama süresi arttıkça, aradaki kalınlık farkı da artmaktadır (Özsoy, 1988). Şekil 4.4.'de borür tabakası çeşitleri verilmektedir.



Şekil 4.4. Borür tabakası çeşitleri (Yapar, 2002).

- A** : FeB'nin yoğun olduğu tek fazlı katman
B : FeB ve Fe₂B fazlı iki katman
C : FeB tabakasının çok ince olduğu iki fazlı katman
D : İki fazlı, izole FeB dış şeklindeki katman
E : Fe₂B'nin yoğun olduğu tek fazlı katman
F : Fe₂B'nin yoğun olduğu tek fazlı katman
G : Fe₂B dış yapısı
H : İzole Fe₂B dış yapısı
I : Geçiş bölgesi
K : Bozulmuş katman
L : Çift fazlı FeB ve Fe₂B tabakası, düzgün gelişmiş, dişsiz
M : Tek fazlı FeB ve Fe₂B tabakası, düzgün gelişmiş, dişsiz

Tek fazlı borür tabaka yapısına (Fe₂B) sahip olan E ve F tipi borür tabakaları, endüstride birden fazla borlama malzemesi ile elde edilebilirliği, nisbeten sünekliği ve borür tabakasının özelliğini bozmaması gibi nedenlerden dolayı büyük avantajlara sahiptir (Matuschka, 1980).

4.5. GEÇİŞ BÖLGESİ

Borür tabakası ile ana metal arasındaki ara bölge olarak adlandırılan ve tane büyüklüğü ana malzemeye kıyasla daha fazla olan geçiş bölgesi hakkında birçok araştırmacının farklı görüşler bulunmaktadır. Geçiş bölgesi hakkında en bilinen görüş, Matuschka tarafından öne sürülmüştür. Matuschka'ya göre, borlama işlemi sonucu meydana gelen borür tabakasında, metalin yapısında mevcut olan karbon elementinin çözünmemesi ve bundan kaynaklı olarak bor difüzyonu sırasında borür tabakasının yüzeyinden iç bölgelere doğru itilmesi sonucu, karbonun yoğun olduğu geçiş bölgesi meydana gelmektedir (Matuschka, 1980). Bunun sonucunda, karbonun yoğun olduğu geçiş bölgesinde, ana malzemeye kıyasla daha fazla perlit bulunduğu iddia edilmektedir (Lovshenko vd., 1978). Bozkurt ise yaptığı bir araştırmasında, geçiş bölgesinde bulunan karbon miktarının ana metaldeki seviyesini koruduğunu, ancak bor elementinin borür tabakasının yüzeyinden iç bölgelere doğru azaldığını belirtmektedir (Bozkurt, 1984). Diğer bir görüş ise, çeliklerden kaynaklı olarak ileri sürülmektedir. Bunun nedeni, geçiş bölgesinde bulunan borun çelik malzemelerde alaşım elementi etkisi göstermesinden dolayı, farklı özelliklerin ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenden dolayı, östenit tane irileşmesi meydana gelmektedir (Bozkurt, 1984).

Geçiş bölgesinin kalınlığı hakkında da araştırmacılar tarafından farklı açıklamalar yapılmıştır. Lovshenko vd., yaptıkları bir çalışmada, geçiş bölgesi kalınlığının, borlama sonucu meydana gelen borür tabakasının yaklaşık olarak 3-4 katı olduğunu ifade etmişlerdir (Lovshenko vd., 1978). Bozkurt tarafından yapılan bir çalışmada ise, bu oranın 10-15 kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Bozkurt, 1984).

4.6. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN BORLAMAYA ETKİSİ

Alaşım elementlerinin, borlama sonrasında ortaya çıkan borür tabakasının oluşumuna etkisi oldukça fazladır. Alaşım elementleri bor difüzyonunu ve tabaka kalınlığını azaltarak, ana matris ve borür tabakasının geometrisini etkilemektedir (Carbucicchio ve Palombarini, 1987). Ana metaldeki alaşım elementlerinden özellikle C, Cr ve Ni, ana matris-borür tabakası ara yüzeyini düzleştirmektedir (Bozkurt, vd, 1979).

Demir esaslı malzemelerde Cr konsantrasyonu, borlama sonucu meydana gelen borür tabakasının kalınlığını azaltırken, sertliğini arttırmaktadır (Bindal, 1991; Özbek, 1999). Çelik içinde Cr miktarı arttıkça, FeB tabakasının kalınlığı da artmaktadır. Cr miktarının artması, tabaka kalınlığında oluşan girintili çıkıntılı yapının azalmasına ve doğru orantılı olarak homojen bir dağılıma ve oldukça düzgün bir geçiş bölgesinin oluşmasına neden olmaktadır. Cr içeren alaşımların borlama sonucu meydana gelen borür tabakaları Cr içermeyen alaşımlarla kıyaslandığında, Cr içeren alaşımların tabakalarının daha ince ve düzgün olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak, Goeriot vd., %4 Cr içeren çeliklerde (sütunsal şekilli) 65-95 µm kalınlıkta iken, %12 Cr içeren çeliklerde (düz şekilli) 65 µm kalınlıkta ve %26 Cr içeren çeliklerde ise 5 µm'yi aşmayan borür tabakasının oluştuğu belirtilmektedir (Goeriot vd., 1982).

Cr ve Mn'in atom numaraları Fe'den daha düşük olmasına rağmen, matristen yüzeye doğru yayılmaktadır. Bunun aksine, C ve Ni tam tersi yönde hareket etmektedir (Bindal, 1991; Sinha, 1991). Bu durumda Mn kırılma tokluğuna olumlu, Cr ise olumsuz etkilemektedir (Selçuk vd., 2003). Ana matrisde bulunan Cr miktarının artmasıyla borlama sonucu oluşan borür tabakasının daha düz şekillenmesi, alaşım elementinin borür tabakası içerisinde demir atomlarının yerine geçmesi olarak ifade edilmektedir. (Palombarini ve Carbucicchio, 1987; Bergmann ve Brokmeier, 1981).

Literatürde, Cr içeren çeliklerin borlama işlemi sonucunda meydana gelen borür tabakaları ile alakalı farklı yorumlar bulunmaktadır. Carbucicchio ve Palombarini'nin çalışmasında CrB fazının, alaşımın %26'lık bir oranın üzerinde Cr içermesi durumunda oluştuğu ifade edilmektedir. Cr'un artışıyla tabaka kalınlığının değişmediği ancak FeB oranında artış olurken, Fe₂B oranında azalma olduğunu vurgulanmaktadır (Carbucicchio ve Palombarini, 1987). Bindal ise, CrB fazının oluşumu için çok düşük bir Cr yüzdesinin yeterli olduğunu belirtmektedir (Bindal, 1991).

Borlama işlemi sırasında borür bölgesinden matrise doğru ilerleyen ve alaşım içeriğindeki miktara bağlı olarak sertliği arttıran C, FeB ve Fe₂B gibi fazlarda çözünmediği için borür tabakası altında karbon miktarında artış olmaktadır (Matuschka, 1980). Bu bölgede, karbon Fe₆C₃, Fe₃C gibi karbürler meydana

getirerek, daha sert ve sıkı borür tabakası oluşumuna katkı sağlamaktadır (Badini vd., 1987). B_4C fazı ise, borun karbonla yaptığı en sert bileşiktir. C miktarının artması ile borür tabakası azalmaktadır. Bu durum FeB fazının kararlılığını azaltırken, Fe_2B fazının kararlılığını ise arttırmaktadır (Bindal, 1991; Sinha, 1991).

Ni ve Mn, borür tabakasının kalınlığını çok fazla etkilememektedir (Matuschka, 1980). Bununla beraber, Ni oranının artması aynı zamanda bir dezavantajdır. Çünkü Ni miktarı arttıkça, borür tabakasının sütunsal şekilli yapısı değişerek, mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir (Goeriot vd., 1982). Borür tabakası kalınlığındaki azalma, demir borürler içerisinde çok az çözünen Ni içeren alaşımlarda göre Cr içeren alaşımlarda daha azdır.

Borür tabakasının sertliğini değiştirmeyen, geçiş bölgesinin sertliğini kendisiyle doğru orantılı olarak arttıran Si, Al ve C gibi bor tabakasının içinde çözünmeden yüzey kısmından ana metale doğru itilmektedirler (Permyakov vd., 1973). Yüksek oranlarda Al ve Si elementi içeren çelik malzemeler, borlama için uygun değildir. Bunun nedeni Si ve Al, borür tabakasının alt kısmında ferrit oluşturmaktadır (Fichtl, 1981).

Vanadyum, bor ile birlikte VB ve V_2B_3 gibi vanadyum borür bileşiklerini oluşturarak çok yüksek sertlik, ergime derecesi ve aşınma dayanımı artışı sağlamaktadır (Şen, 2004). Bunun yanı sıra çeliklerde vanadyum, tungsten ve molibden miktarlarının artarak (%15'i geçmesi durumunda), tabaka kalınlığında azalma meydana gelmektedir (Matuschka, 1980).

Titanyum, geçiş bölgesindeki tane irileşmesini engellemesinin yanı sıra, FeB fazında çözünerek, FeB fazının sertliğini ve aşınma dayanımını arttırmaktadır (Permyakov vd., 1973).

BÖLÜM 5

MALZEME VE METOT

Bu çalışmanın, ilk aşamasında, Fe ve B elementel tozları, farklı oranlarda (FeB ve Fe₂B) spex tipi mekanik alaşımlama cihazında alaşımlanmıştır. Daha sonra, alaşımlanmış FeB ve Fe₂B tozları sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alınan FeB ve Fe₂B alaşımları, mikroyapı incelemelerinde SEM, diferansiyel termal analiz (DTA), termal analiz (TG) ve x-ışınımı kırınımı difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir. Üretilen FeB ve Fe₂B alaşımların mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır.

İkinci aşamada, 9 cm uzunluğunda, 3,5 cm genişliğinde ve 1 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik malzeme üzerine borik asit ile borlama işlemi uygulanmıştır. Daha sonra, borlama işlemi sonrasında mikrosertlik ölçümleri yanı sıra mikroyapı incelemeleri için SEM görüntüleri alınmıştır.

5.1. DEMİR - BORÜR ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ

Bu çalışmanın ilk aşamasında kullanılan, Fe ve B elementel tozlarının molekül ağırlıkları Çizelge 5.1.'de; Fe ve B elementel tozlarının çalışmada kullanılan ağırlıkları ise Çizelge 5.2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Demir, bor elementlerinin molekül ağırlıkları.

Element	Mol Ağırlığı (g/mol)
Fe	55,84
B	10,81

Çizelge 5.2. Çalışmada kullanılan demir ve bor ağırlıkları.

Alaşım Grupları	Alaşım Toz Ağırlıkları (g)	
	Fe	B
FeB Alaşımı	8,37	1,62
Fe ₂ B Alaşımı	9,11	0,88

Endüstriyel alanlarda birçok kullanım yeri olan ve daha çok alaşım elementi ve demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi olarak kullanılan bor elementi, demir ile alaşımlandırılarak kullanılmıştır. Tozlar ve istenilen miktardaki bilye oranları, Şekil 5.1.(a)'da verilen hassas terazi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalara başlarken, tüm tartım ve numune alım işlemleri demir tozlarının oksitlenmemesi için, Şekil 5.1.(b)'de verilen oksijenle temassız 'Glovebax' (kapalı ortam kutusu) adı verilen kapalı bir cihazda, argon atmosferinde yapılmıştır.

Ağırlıkça karıştırılan demir ve bor tozlarının her biri, Şekil 5.1.(c)'de verilen 'Spex' (yüksek enerjili bilyeli öğütücü) adı verilen ve farklı eksenlerde çalkalama hareketi yapabilen bir öğütücüyle 4:1 bilye/toz oranında (10 gram toz için 40 gram bilye) 6 saat öğütülmüştür. FeB ve Fe₂B alaşımları için, mekanik alaşımlama işlemleri aynı sürelerde (60 dakika) gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında aşırı ısınmayı engellemek ve verimi artırmak amacıyla, her 60 dakikalık öğütme işlemi sonrası cihaz 10 dakika dinlendirilmiştir. Diğer toz metalurijisi ile üretim yönteminden farklı olarak bu çalışmada, amorf yapılı bileşik elde edilebilmesi için mekanik öğütme işleminden sonra presleme yapılmamıştır. Toz karışımları öğütme işleminden sonra öğütme haznelerinden çıkartılmadan 500 °C sıcaklıkta sinterlenip kontrollü bir şekilde soğutularak, FeB ve Fe₂B alaşımları elde edilmiştir.



Şekil 5.1. (a) Hassas terazi, (b) Glovebox, (c) Spex.

5.1.1. Sıcak Bakalite Alma İşlemi

Mekanik alaşımlanmış tozlar deneysel çalışmalar için sıcak bakalite alınmıştır. Şekil 5.2.'de, sıcak bakalite almak için kullanılan cihaz gösterilmektedir. Kalıplama işlemi, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan, 'Bulumount' marka, işlem esnasında max. 1250 Watt kalıp ısıtma kapasitesine ulaşabilen ve 50 kN güç uygulayabilen bakalit presinde yapılmıştır. Bu işlem, toz halindeki FeB ve Fe₂B alaşımlarının, elverişli reçine ile birlikte silindir içine yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kalıplar, numune ile reçine arasında uyumlu bir yapışma elde etmek için belirli bir basınçta soğutulmuştur.



Şekil 5.2. Sıcak bakalite alma cihazı.

5.2. BORLAMA İŞLEMİ

Bu çalışmada, argon atmosferli bir gaz ortamında borlama gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, Çizelge 5.3.'de bileşimi verilen, 1 mm kalınlığında, 9 cm uzunluğunda ve 3,5 cm genişliğinde olan paslanmaz çelik malzemenin üzerine borik asit çok az su ile bulamaç haline getirilip kaplanmıştır. Daha sonrasında, oksijenle temassız bir odaya yerleştirilen numune, argon atmosferinde 900 °C'da 2 saat bekletilerek soğumaya bırakılmıştır. Son olarak yüzey sertlikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.3. Borlama yapılan paslanmaz çelik malzemenin kimyasal analiz sonuçları.

Paslanmaz Çelik Malzeme	% C	% Cr	% Ni	% Fe
	0,035	0,156	16,078	83,051

5.3. METALOGRAFİ NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

Toz halinde ısıl işlem uygulaması yapılarak oluşturulan FeB ve Fe₂B alaşımları bakalite alınarak, metalografik aşamalardan geçirilmek üzere her birinden numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelere metalografik işlemler yapılmadan önce, 1200'lük zımpara ile parlatma işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan FeB ve Fe₂B alaşımlarının, endotermik pik yani sinterleme sıcaklığının tespiti için TG - DTA, alaşımların faz dönüşümlerinin gözlenmesi için XRD ve mikro yapılarının incelenmesi için SEM kullanılarak alaşımların morfolojik yapısı ortaya çıkartılmıştır. Fe ve B elementlerinin yapıda homojen bir dağılım sergileyip sergilemediğinin anlaşılabilmesi ve alaşım içerisinde hangi elementlerin oluştuğunu ortaya çıkarmak için ise EDS (mapping) analizi yapılmıştır.

İkinci aşamadaki, gaz atmosferinde borlama işleminden sonra uygulaması yapılan çelik malzeme, standart metalografik işlemleri uygulanarak, mikro yapı işlemleri için hazırlanmıştır. Dağlama sonucunda, parlatma işlemi ile görülemeyen mikroyapı elemanları ortaya çıkmıştır. Kaplama sonucunda malzemelerin sertlikleri karşılaştırılmak üzere mikrovickers sertlikleri incelenmiştir. Kaplama malzemesinin mikroyapısı ve borlama sonucunda yapıda meydana gelen değişimler incelenmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca borlama işleminde kullanılan borik asitin homojen bir dağılım gösterip göstermediğini anlamak için EDS (mapping) methodu uygulanmıştır.

5.4. KARAKTERİZASYON CİHAZLARI

5.4.1. Mikrosertlik Ölçümü

Mekanik alaşımlanmış FeB-Fe₂B alaşımları ile borlama işlemi uygulanan malzemeler, parlatma işleminden sonra sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Laboratuvarında bulunan ve görüntüsü Şekil 5.3.'de verilen, 'Shimadzu' marka mikro sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde FeB ve Fe₂B alaşımlarının

her birinin dört farklı bölgesinden; borlama yapılan numune ve ana metalin üç farklı bölgesinden ölçüm yapılarak bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. Mikrosertlik ölçüm cihazı.

5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) Analizi

Üretilen demir borür alaşımları ve borlanan numunelerin mikroyapı SEM incelemeleri, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarındaki 'Zeiss' marka taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır.

5.4.3. EDS Analizleri

Üretilen demir borür alaşımları ve borlanan numunelerin yapılarında homojen bir dağılım sergilenip sergilenmediğinin anlaşılması için, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarında EDS (mapping) analizleri yapılmıştır.

5.4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Üretilen demir borür alaşımlarının yapılarında oluşan fazların belirlenmesi amacıyla, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarındaki 'Rigaku' marka cihazında, 2θ kırınım açısı ve $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak X-ışını kırınımı analizi yapılmıştır.

5.4.5. Termal Analizler (TG/DTA Analizleri)

Mekanik alaşımlanmış tozların termal karakterizasyonları, endotermik pik yani sinterleme sıcaklıklarının tespiti için BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü) Laboratuvarındaki Linseis'in yüksek sıcaklıklı DTA PT1600 modeliyle diferansiyel termal analizlerine; Linseis TGA PT1600 modeliyle de termogravimetrik analizleri yapılmıştır.

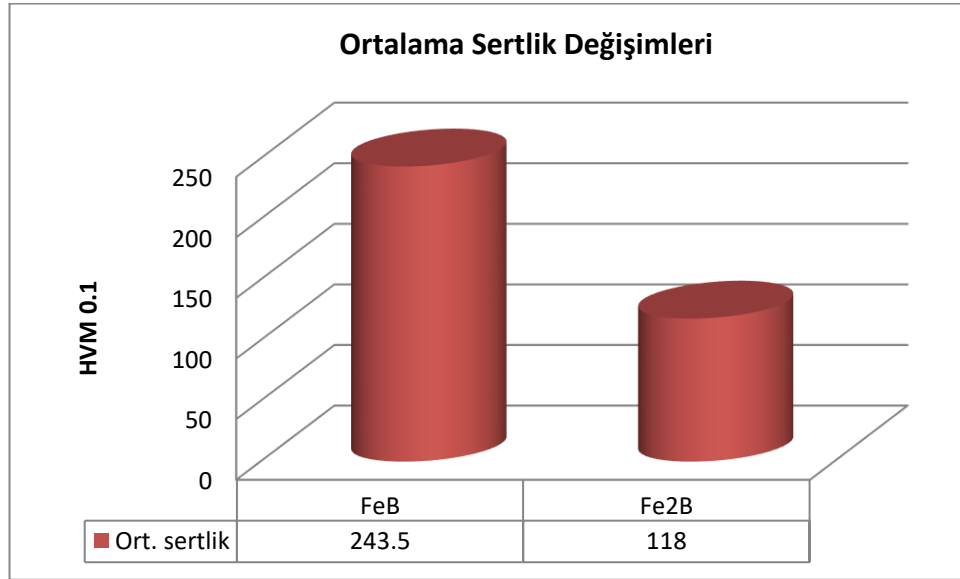
BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. DEMİR - BORÜR ALAŞIMI DENEY SONUÇLARI

6.1.1. Demir-Borür Alaşımlarının Sertlik Değerleri

Mekanik alaşımlanmış FeB ve Fe₂B alaşımlarının sertlik değişimleri (HVM 0.1), Şekil 6.1.'de verilmektedir.



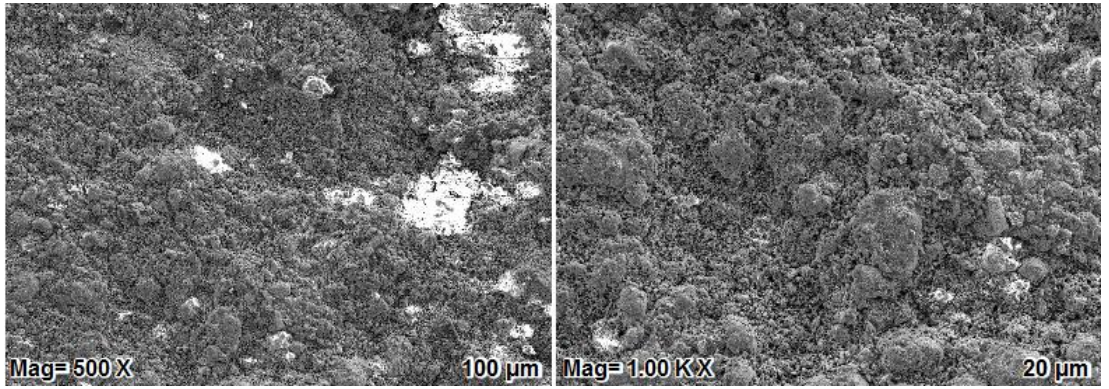
Şekil 6.1. FeB ve Fe₂B alaşımlarının ortalama sertlik (HVM 0.1) değişimleri.

Şekil 6.1.'de verilen sertlik sonuçlarına göre, FeB alaşımının Fe₂B alaşımına göre daha sert olduğu anlaşılmaktadır. Fe₂B alaşımının FeB alaşımına göre sertliğinin daha düşük olması, Fe₂B alaşımının içeriğindeki bor miktarının FeB alaşıma göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1.'de verilen demir-bor denge diyagramına göre, Fe₂B alaşımının ağırlıkça %8,83 oranında bor içerirken, FeB alaşımının %16,23 oranında bor içermesi iki faz arasındaki sertlik farkını açıklamaktadır. Atık

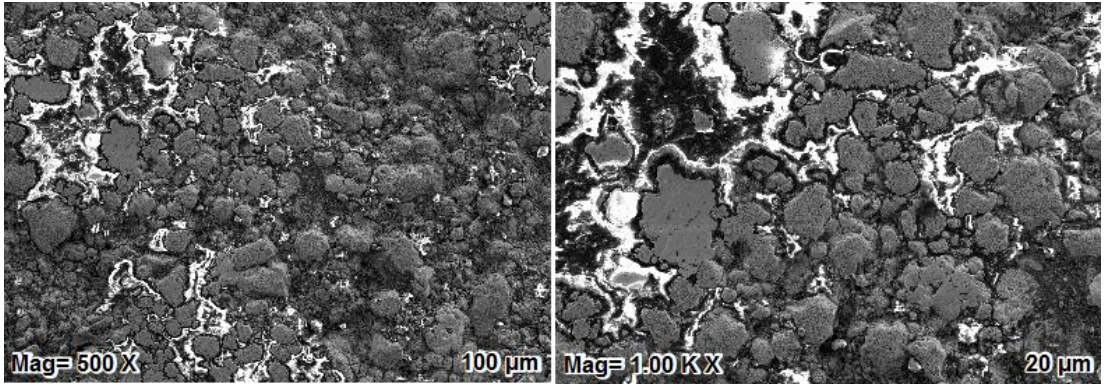
tarafından yapılan bir çalışmada da, FeB fazının Fe₂B'den daha sert olduğu belirtilmektedir (Atik, 1997). Böylece, demir borür alaşımlarının, sertlik sonuçlarının literatür ile paralel olduğu anlaşılmaktadır.

6.1.2. Demir-Borür Alaşımlarının SEM Görüntüleri

Mekanik alaşımlanmış FeB ve Fe₂B alaşım tozlarının mikroyapı incelemeleri için SEM görüntüleri sırasıyla, Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.'de verilmektedir.



Şekil 6.2. FeB alaşımlarının SEM görüntüleri.



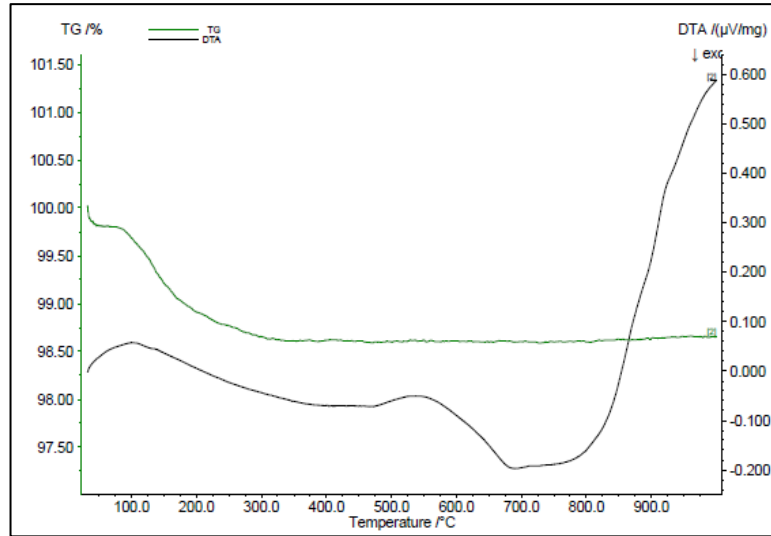
Şekil 6.3. Fe₂B alaşımlarının SEM görüntüleri.

Mekanik alaşımlama ile üretilen FeB ve Fe₂B alaşımlarının Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.'de verilen SEM görüntüsünde FeB alaşımlarının Fe₂B alaşımına göre tane yapısının daha ince olduğu (daha küçük taneli bir yapıya sahip olduğu) görülmektedir. Ayrıca, FeB ve Fe₂B'un yapısının küresel şekle yakın olduğu da görülebilmektedir. Shaoming vd. tarafından yapılan bir çalışmada, FeB tozlarının düzensiz şekilli olduğu ifade

edilmektedir (Shaoming vd., 2016). Bununla birlikte yine SEM görüntülerinde Fe₂B alaşımında tane sınırlarının daha belirgin olduğu ve tane sınırlarında bir miktar oksidasyon olduğu da görülmektedir.

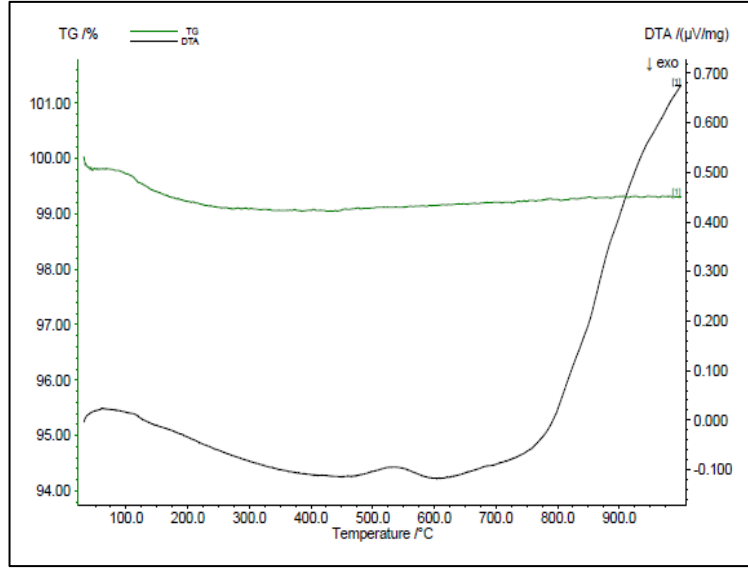
6.1.3. Demir-Borür Alaşımının Termal Analiz (TG/DTA) Sonuçları

Şekil 6.4. ve Şekil 6.5.'de FeB ve Fe₂B alaşımının TG/DTA sonuçları verilmektedir. Temal analizlerin yapılmasının amacı, reaksiyon ve faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesidir. TG analizlerinde numunelerde ağırlık kayıplarının oluşup oluşmadığı belirlenmektedir. DTA analizlerinde ise aktarılan ısı miktarlarının yanında, endotermik pikler (bozunmalar, faz değişimleri) ve ekzotermik pikler (kristallenme, kimyasal reaksiyonlar) incelenmektedir. Bu yöntemin kullanım alanları diğer termal analiz yöntemlerine göre daha sınırlıdır. Sıcaklığın artmasıyla orantılı olarak kütlede meydana gelen değişimler tespit edilmiştir.



Şekil 6.4. FeB alaşımının TG/DTA sonuçları.

Şekil 6.4.'de, FeB alaşımının TG ve DTA eğrisi verilmektedir. Şekil 6.4.'de verilen grafikte, reaksiyon sonucu elde edilen ürünün kütle kaybının 350 °C'a kadar devam ettiği görülmektedir. Bu aralık boyunca yaklaşık olarak % 2 oranında bir kütle kaybı meydana gelmektedir. En belirgin kütle kaybı % 0,18 olarak 100 °C'ın altında gözlenmiştir.



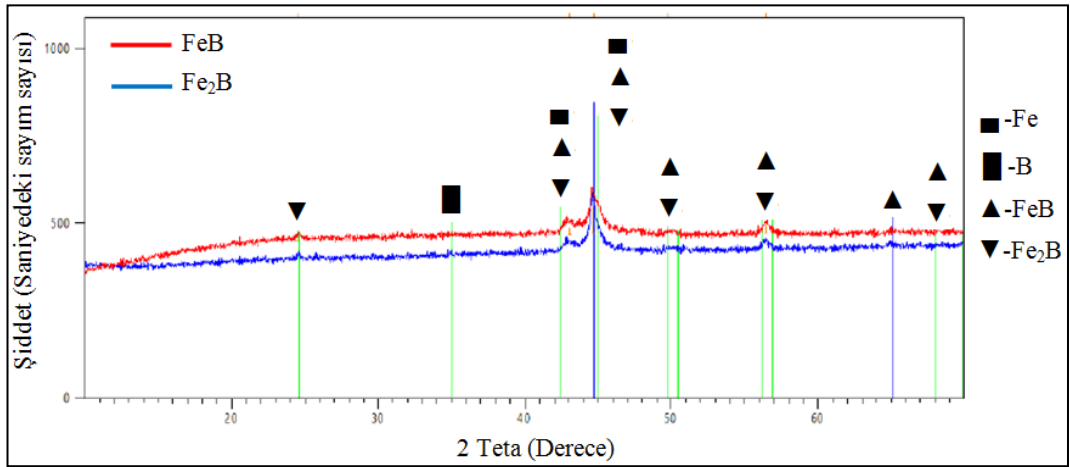
Şekil 6.5. Fe₂B alaşımasının TG/DTA sonuçları.

Şekil 6.5.'de, Fe₂B alaşımasının TG ve DTA eğrisi verilmektedir. Şekil 6.5'de verilen grafikten, reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerdeki kütle kaybının 300 °C'a kadar devam ettiği, bu aralık boyunca kütle kaybının yaklaşık olarak % 1 olduğu anlaşılmaktadır. En belirgin kütle kaybının 100 °C'ın altında ve % 0,2 olarak gerçekleştiği görülmektedir.

6 saat mekanik alaşımlanan demir borür alaşımlarının DTA incelemelerinde, kütle kaybının olduğu bölgede aynı zamanda bir endotermik reaksiyon olduğu da anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu bölgede az miktarda da olsa bir faz dönüşümünün olduğu görülmektedir. 100 °C'ın altındaki belirgin kütle kaybının, numunedeki nemlenmeden kaynaklandığı göstermektedir. FeB ve Fe₂B alaşımlarındaki kütle kayıplarının düşük olmasının sebebi yan ürünler, saf olmayan azot, argon vb. koruyucu gazlar ile birlikte oluşan hava, nem gibi gazların oksitleyici etkide bulunması ve düzeneğe karışması sonucunda meydana gelen oksidasyondur. Krasnowski vd. yaptıkları bir çalışmada, ürettiği demir borürlerde azalan tane boyutu ve artan iç gerilmelerinin etkisiyle yeniden kristallenmenin oluşmasına atfetmektedir (Krasnowski vd., 2006).

6.1.4. Demir-Borür Alaşımlarının XRD Sonuçları

Şekil 6.6.'da FeB ve Fe₂B alaşımlarının XRD sonuçları verilmektedir. FeB ve Fe₂B alaşımlarının XRD sonuçları incelendiğinde, Fe ve B elementleri ile birlikte yapıda FeB ve Fe₂B bileşiklerinin oluştuğuda görülmektedir. Elementel Fe tozları, HMK yapıya sahip olduğu için mekanik alaşımlama uygulamasından sonra amorf yapıya daha kolay bir şekilde geçmektedir. Bundan dolayı yeni pikler oluşmuş ve uygulamada istenilen amorf faz yapısının oluştuğu anlaşılmaktadır. MA ile üretilen FeB ve Fe₂B alaşımlarının XRD analizleri sonucunda, yapıda Fe₂B (2 θ açısı 24-25) fazı, B elementi (2 θ açısı 34-35), Fe, FeB ve Fe₂B (2 θ açısı 42-43) fazları, Fe, FeB ve Fe₂B (2 θ açısı 44-46) fazları, FeB ve Fe₂B (2 θ açısı 49-51) fazları, FeB ve Fe₂B (2 θ açısı 56-57) fazları, FeB (2 θ açısı 65-66) fazı, FeB ve Fe₂B (2 θ açısı 68) fazlarının olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, alaşımların yapısında (ferro-bor tozları) ağırlıklı olarak Fe₂B fazının oluştuğu, bunun yanında, FeB fazının da olduğu görülebilmektedir.

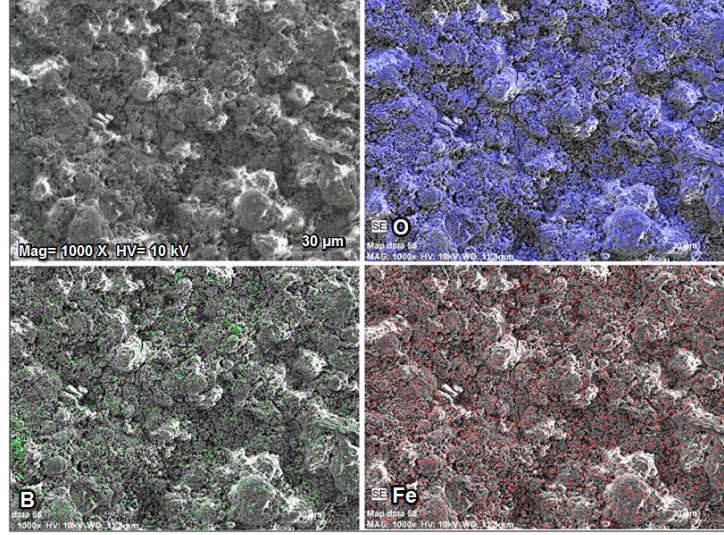


Şekil 6.6. FeB ve Fe₂B alaşımlarının XRD sonuçları.

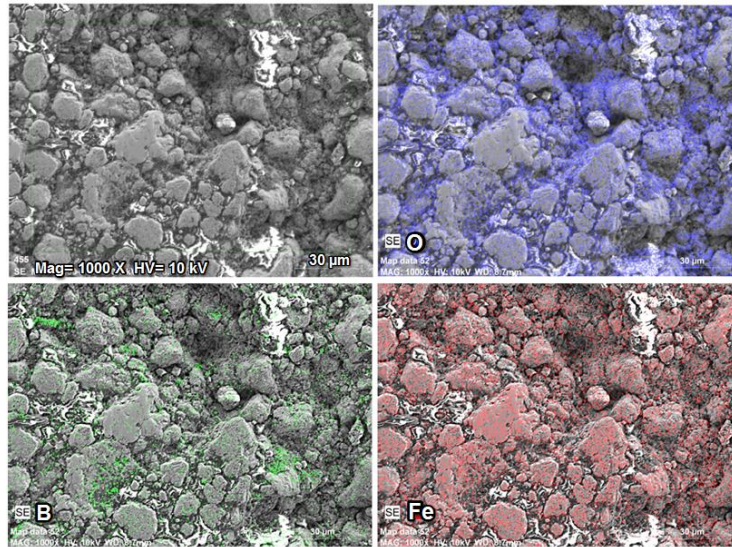
Barut vd. yaptıkları bir çalışmada, AISI 5140 ve AISI 420 çeliğin yüzeyine borlama işlemi uygulayarak yapıda, Fe₂B (2 θ açısı 25-30, 35, 42-43, 45) fazı ve FeB (2 θ açısı 32, 38, 62-64) fazının oluştuğunu belirtmektedir (Barut vd., 2014). Yapılan çalışmada elde edilen XRD sonuçları ile Barut vd. tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, sonuçlarının paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

6.1.5. Demir-Borür Alaşımlarının EDS (Mapping) Analizi Sonuçları

Şekil 6.7. ve Şekil 6.8.'de demir borürlerin üretimi sonrasında elde edilen EDS (mapping) sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.7. FeB alaşımlarının EDS (mapping) sonuçları.



Şekil 6.8. Fe₂B alaşımlarının EDS (mapping) sonuçları.

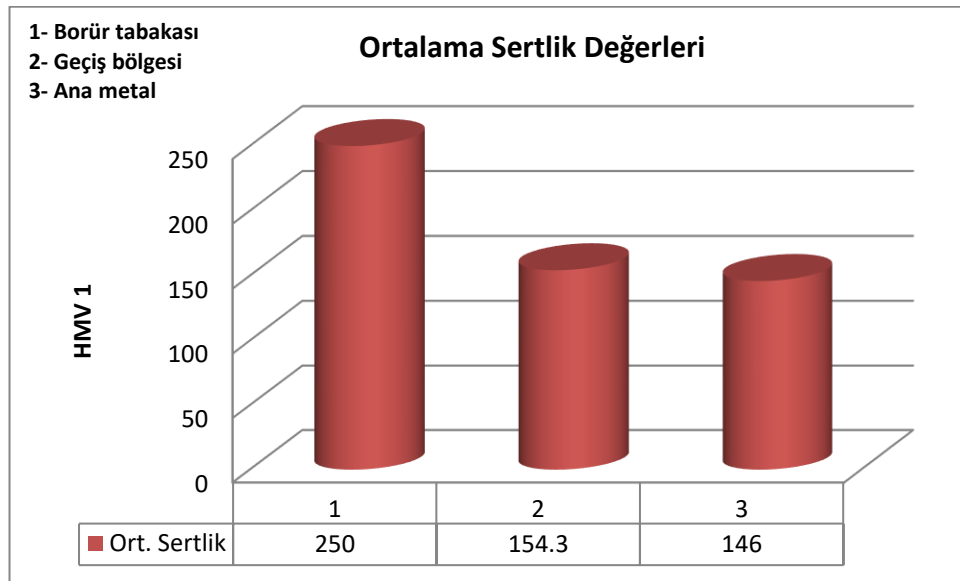
Verilen görüntülerde, FeB ve Fe₂B alaşımlarının kimyasal bileşimlerinde bulunan elementel Fe ve elementel B'un yapıda homojen bir dağılım sergilediği anlaşılmaktadır. Bu homojenlik numunelerdeki elementlerin kararlı olduğunu

göstermektedir. EDS analizinde Fe ve B elementleri ile birlikte oksitlerin olduğunda anlaşılmaktadır. Yapılan EDS incelemeleri sonrasında FeB alaşımındaki oksitlenme tane yüzeylerinde iken, Fe₂B alaşımında tane sınırlarında oksitlenme olduğu gözlenmiştir. Bu alaşımlarda oksijen miktarının yüksek olması (literatüre göre) istenmeyen bir sonuçtur.

6.2. GAZ ORTAMDA BORLAMA DENEY SONUÇLARI

6.2.1. Borlama İşleminin Sertlik Değerleri

Gaz ortamda 900 °C'da 2 saat borlanan paslanmaz çelik numunenin, borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana metalin sertlik sonuçları, Şekil 6.9.'da verilmektedir.



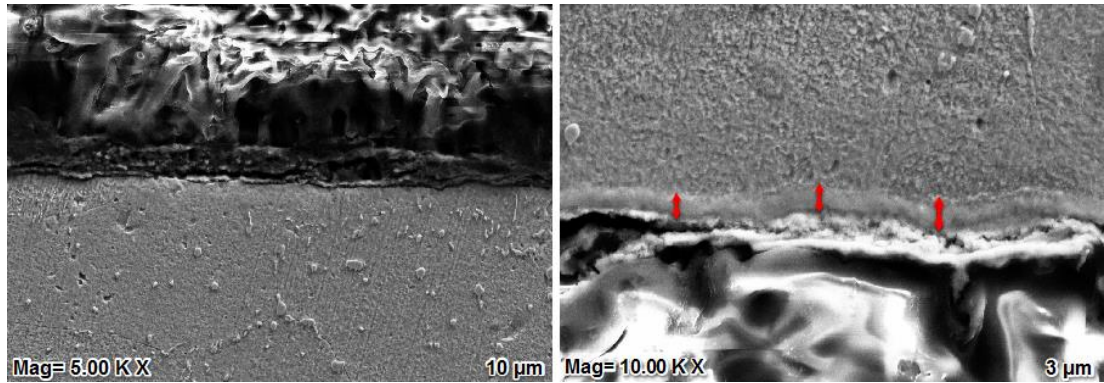
Şekil 6.9. Borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana metalin ortalama sertlikleri.

Borlama sonucu oluşan borür tabakasının max. sertlik değeri 276 HMV iken, min. sertlik değeri 215 HMV olarak ölçülmüştür. Ana malzemenin sertlik değeri ise max. 152 HMV iken, min. 140 HMV olarak ölçülmüştür. Şekil 6.9.'da verilen sertlik sonuçlarına göre, borlanan bölgenin ortalama sertliğinin ana metale kıyasla daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Günen vd. tarafından yapılan bir çalışmada, AISI 304L paslanmaz çeliğe 950 °C'da 2 ve 4 saatlik borlama işlemi yaparak sertlikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla 1020-1100 HMV'lik sertlik değerleri

olarak belirlenmiştir (Güven vd, 2014). Aynı zamanda, Hegewaldt vd., 650 °C’da ve gaz ortamda alaşımsız çeliklere borlama uygulayarak olumlu sonuçlarla literatürü desteklediklerini belirtmişlerdir (Hegewaldt vd, 1984). Nitekim borlama neticesi çeliklerde ortaya çıkan FeB ve Fe₂B fazlarından dolayı, sertlik değerlerinde ciddi artışların meydana gelmektedir.

6.2.2. Borlama İşleminin SEM Görüntüleri

Şekil 6.10.'da borlama işlemi yapılmış paslanmaz çelik numunenin yüzeyinde oluşan tabaka kalınlıklarını gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. SEM ile paslanmaz çelik malzemenin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının yapısı ve elementlerin tabaka içindeki dağılımları incelenmiştir.



Şekil 6.10. Borlama işleminin SEM görüntüleri.

Şekil 6.10.'a verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, numune yüzeyinde 900 °C'da, 2 saat borlanma sonucu oluşan borür tabaka kalınlıkları sırasıyla 1.180 µm, 1.062 µm, 1.299 µm olarak ölçülmüştür. Tabaka kalınlığı ise ortalama 1,18 µm belirlenmiştir. Paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamada borür tabakasının dalgalı bir şekilde olduğu ve meydana gelen tabakanın yüzeyinde gözenekler olduğu gözlenmiştir.

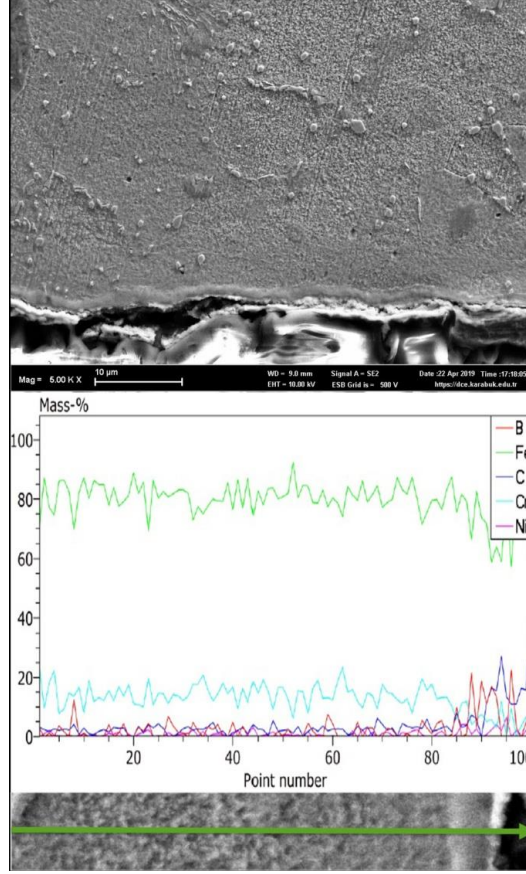
Borür tabakasının kalınlığını etkileyen parametrelerden biri matris malzemedeki alaşım elementleridir. Badini'ye göre, bor tabaka sertliği, matris malzemedeki Cr miktarı arttıkça artmaktadır (Badini, 1987). Cr içeren alaşımlarda borür tabakası

kalınlığındaki artış, Ni içeren alaşımlara göre daha fazladır. Bu nedenle, Ni miktarı borür tabakasının kalınlığını fazla etkilememektedir (Matuschka, 1980). Bu durum, Ni'in demir borürler içerisindeki düşük çözünme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Yüksek Ni oranı borlama yapılan numunelerdeki borür tabaka/matris ara yüzeylerinin daha düzenli olmasını sağlamaktadır. Artan Ni miktarı, borür tabakasının sütunsal yapısını azaltır ve yüksek gözenekliliğe yol açarak, mekanik performansını azaltmaktadır (Goeuriot vd., 1982). Bu çalışmada gaz ortamda borlama işlemi yalnızca 900 °C sıcaklıkta 2 saat uygulanmıştır ve daha önceki yapılan çalışmalarda, borlama süresi ve sıcaklığının, borür tabaka kalınlığıyla doğrudan bağlantısı olduğu belirtilmiştir (Tabur vd. 2009; Oliveria vd. 2010).

Günen vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise, 950 °C sıcaklıkta ve sırasıyla 2, 4 ve 6 saat borlama yapılan çelik matrisli malzemenin SEM incelemeleri sonucunda, borür tabakasının düz ve pürüzsüz bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, genel olarak yüksek C içeren çeliklerin borür tabakası testere dişi görünümlü iken, yüksek Cr içeren çeliklerde daha düz bir tabaka meydana gelmesidir. Buna bağlı olarak Günen vd., borür tabakasının yapısında meydana gelen değişimlerinin oluşmasında alaşımların konsantrasyonlarından dolayı olduğu sonucuna varmışlardır (Günen ve ark, 2015; Kayali, 2012; Günen, 2014; Balusamy, 2013). Literatürde de çelik matrisli alaşımların borlanması mikroyapı analizleri neticesinde, FeB ve Fe₂B fazlarının oluştuğu görülmektedir (Günen vd., 2014, Çulha vd., 2008, Campos-Silva vd., 2008).

6.2.3. Borlama İşleminin SEM-EDS Sonuçları

Şekil 6.11.'de 900 °C'da 2 saat süreyle borlanmış paslanmaz çeliğe ait olan kesit SEM görüntüsü ve borlama sonucu oluşan borür tabakasının SEM-EDS spektrumları verilmektedir. SEM-EDS spektrumları, oluşan tabakanın dış bölgesinden altlığa doğru bir çizgi boyunca alınmıştır. Bu verilere göre mikroyapı, optik mikroskop analizlerinde de tespit edildiği gibi sıcaklık, zaman ve bileşime bağlı morfolojik değişimler göstermektedir.



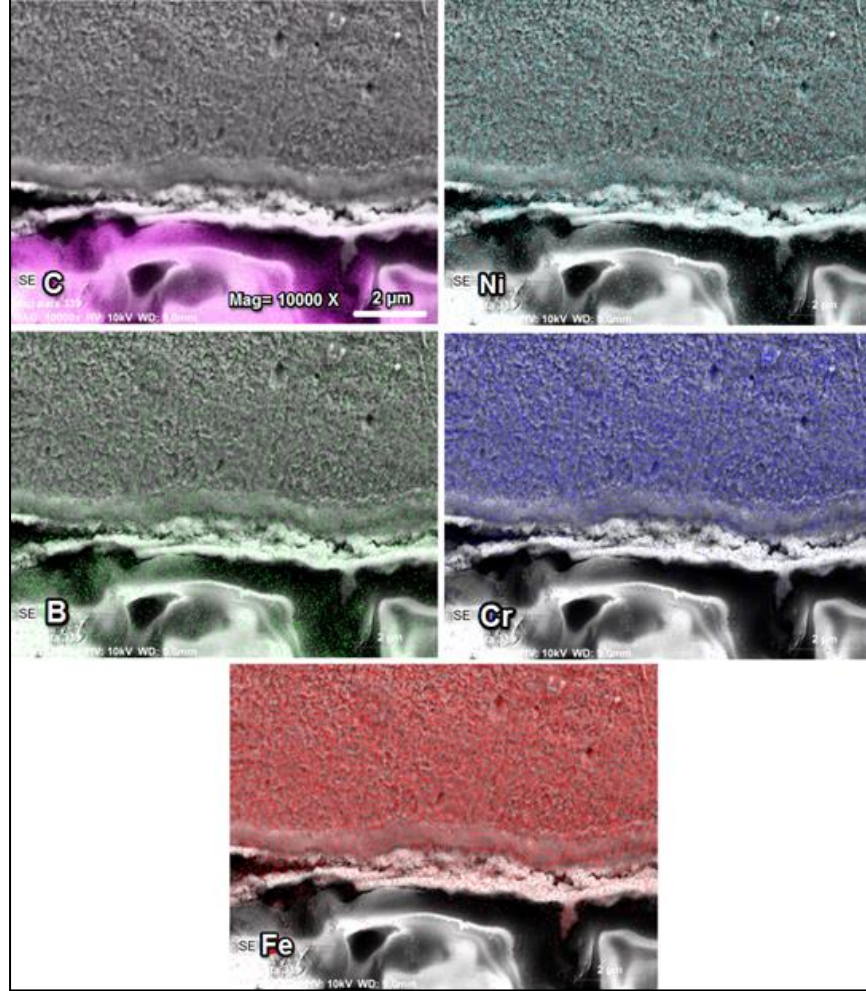
Şekil 6.11. 900 °C'da 2 saat borlanan numunenin SEM-EDS sonuçları.

SEM-EDS analizi sonucunda, ana malzemede ve kaplama bölgesinde Fe, B, Ni, C ve Cr elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Çizgisel elementel analiz sonuçlarına göre, tabaka kalınlığı boyunca ortalama Fe ve B miktarı değişmezken, altlıktaki ortalama Fe ve B miktarı daha yüksektir. Aynı çizgi boyunca tabakanın yüzeyinden iç bölgeye doğru gittikçe C konsantrasyonu artarken, Cr konsantrasyonu azalmaktadır. Cr'un atom numarası Fe'den daha düşük olduğu için Cr altlıktan yüzeye doğru, C ise tersi yönde yayılmaktadır. Klenke tarafından yapılan çalışmada ise, çizgisel elementel analiz eğrilerinde Fe konsantrasyonunun yüzeydeki borür tabakası boyunca azaldığı ve Cr'un kaplama tabakasının yüzeyine doğru azalma gösterdiği sonucuna varılmıştır (Klenke, 1990).

C konsantrasyonunun artması Fe ile C'nun bir bileşik yapmış olabileceğini de göstermektedir. Aynı çizgi boyunca, tabakanın dış yüzeyinden altlığa doğru gittikçe çok belirgin olmasada Ni konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür. Bu Ni'in, Cr'un tersi yönünde yayındığını göstermektedir.

6.2.4. Borlama İşleminin EDS (Mapping) Analizi Görüntüleri

Borlanmış numunedeki, elementlerinin dağılımını, elementlerin kaplamanın hangi bölgesinde yoğunlaştığını ve borik asit kaplanması işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilemediğini incelemek için yapılan EDS (mapping) sonuçları, Şekil 6.12.'de verilmektedir.



Şekil 6.12. Borür tabakasının EDS (mapping) sonucu.

Şekil 6.12.'de verilen EDS (mapping) sonuçlarına göre, borür tabakasında meydana gelen FeB ve Fe₂B fazlarının dışında Cr, Ni ve C alaşım elementleri de bor ile intermetalik bileşik oluşturmaktadır. Kaplamanın üst yüzeyinde yoğunluklu olarak Fe ve Cr elementleri, kaplamanın alt yüzeyinde ise yoğunluklu olarak C elementi bulunmaktadır. C konsantrasyonunun artması Fe ile C'nun bir bileşik yapmış olması mümkündür. Bor elementi ara bölgede daha yoğun iken, kaplama bölgesinde daha

seyrek olması ise difüzyonun gerçekleştiği fakat tamamlanmadığını göstermektedir. Balusamy yaptığı bir çalışmada, çelik matrisli bir malzemeye borlama işlemi uygulamış ve sonucunda ise, Cr atomlarının matris alaşımından kolayca difüze edildiğini ve bor atomları ile reaksiyona girerek, CrB ve Cr₂B fazlarının meydana geldiğini gözlemlemiştir. Fakat FeB ve CrB fazlarının kristal yapılarının birbirine benzemesinden dolayı, ayırt edilmelerinin zor olduğunu ifade etmektedir (Balusamy, 2013).

Borür tabakasında Fe₂B fazının oluşması, FeB fazından daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni, FeB fazının yüksek sertliğe sahip olması yorulma koşullarında kullanım alanlarını kısıtlamasıdır (Güven, 2015). Kulka vd. yaptıkları bir çalışmada, Armco-Fe alaşımına gaz ortamda borlama yaparak, bor difüzyonu için süreyi arttırmışlardır. Süre artışı, FeB fazının oluşumunu engellemiş ve yapıda oluşan Fe₂B fazının miktarını arttırmıştır (Kulka vd., 2013).

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu çalışmada, FeB ve Fe₂B alaşımları üretilerek bu alaşımların malzeme morfolojisi ve sertliğe etkisi belirlenmiştir. Üretilen alaşımların karakterizasyonu (sertlik ölçümleri, SEM, EDS ve XRD) ve termal analizleri (TG/DTA analizleri) yapılmıştır. Ayrıca bütün bu işlemler dışında borik asit kullanılarak argon atmosferi ile gaz ortamında borlama yapılmıştır. Ferrit bor oranına bağlı olarak alaşımın morfolojisi ortaya çıkarılmış, mikrosertlik ölçümleri ile de demir borürlerin malzeme dayanımına etkisi gözlenmiştir.

Mekanik alaşımlama işlemi sonucunda, Fe₂B alaşımı sünek-gevrek davranış gösterirken, FeB alaşımı ise gevrek-gevrek davranış göstermektedir.

Mekanik alaşımlama işleminin, toz parçacıklarının boyutlarını ve şekillerini değiştirdiği gözlenmiştir. Elementel demir ve borun mekanik alaşımlanmasından elde edilen bileşim, alaşımlama süresine bağlı olarak homojen görünümlü ve eşekslenli bir yapıdadır.

Demir borür alaşımları, mekanik alaşımlama methodu ile üretilmelerine bağlı olarak, kristal yapının aksine tamamen amorf yapıdadır. Mekanik alaşımlama süresi boyunca, yapıda meydana gelen deformasyon ve iç gerilmelerin neden olduğu tüm kırınım desenlerindeki pikler genişlemiştir. Piklerin değerlerinde çok büyük oransal değişimler olmamakla birlikte, FeB ve Fe₂B fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.

Borlama işlemi 900 °C'da 2 saat süresinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve borlanmış numunelerin borlanmamış numunelere göre daha yüksek bir sertlik performansı gösterdiği görülmüştür. Metalografi teknikleriyle hazırlanan numuneler üzerinde yapılan SEM incelemeleri, borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana malzemenin

mikroyapısını net olarak ortaya çıkarmıştır. Borlama sonrasında numune yüzeylerinde iki farklı faz (FeB ve Fe₂B) gözlenmiştir.

Borlama uygulamasının metalografik analizleri sonucu, kaplama-matris yüzey yapısının dalgalı ve gözenekli olduğu anlaşılmıştır. Borlama işleminin mikro sertlik değişimlerinde, borür tabaka sertliği 215-276 HVM arasında değişmektedir. Bu sonuca göre, borlama ile paslanmaz çeliğin sertliğinde 1,28 kat sertlik arttığı belirlenmiştir. Borlama yapılan numunede üç farklı yapı elde edilmiştir. Bunlardan birincisi, FeB ve Fe₂B fazlarının bulunduğu borür tabakası, ikincisi, sertliği ana malzemedan daha yüksek olan geçiş bölgesi (borür tabakası ile ana matris arası) ve son olarak da bor atomlarının difüze etmediği çelik malzemedir.

Borlama işleminin EDS incelemelerinde, borür tabakasında Fe ve B elementlerinin yanı sıra Cr, Ni ve C elementlerinin olduğu görülmüştür. Bu durum tabaka kalınlığının belirlenmesinde etkili olmuştur.

KAYNAKLAR

ASM International Handbook Committee, "ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications", *ASM International*, 7: 1854-1968 (1998).

Atik, E., "Çeliklerin borlanarak aşınma dayanımlarının artırılması", *Mühendis ve Makine*, 445: 17-20 (1997).

Badini, C., Gianoglio, C. and Paradelli, G., "The effects of carbon, chromium and nickel on the hardness of borided layers", *Surfaces and Coatings Tech.*, 30: 157-170 (1987).

Balusamy, T., Narayanan, T.S.N.S, Ravichandran, K., Park, II. and Lee, M.H., "Effect of surface mechanical attrition treatment on pack boronizing of AISI 304 stainless steel", *University of Madras*, India, 74: 60-67 (2013).

Barut, N., Yavuz, D. ve Kayalı, Y., "Borlanmış AISI 5140 ve AISI 420 çeliklerinin difüzyon ve adhezyon davranışlarının incelenmesi", *Afyon Kocatepe University Journal of Science & Engineering*, Afyon, 14(1) (2014).

Bates, R.L. and Jackson, J.A., "Glossary of geology: American Geological Institute", *Alexandria*, Virginia, 788 (1987).

Bayça, S.U. ve Şahin, S., "Borlama", *Mühendis ve Makine Dergisi*, 532: 51-59 (2004).

Bergmann, H.W. and Brokmeier, U., "Influence of Cr, Mn, Co and Ni on the crystallization behaviour of (Fe_{1-x}M_x)_y metalloid 1-y metallic glasses", *MRS Online Proceedings Library Archive*, Almanya, 8 (1981).

Bindal, C., "Az alaşımlı ve karbon çeliklerinde borlama ile yüzeye kaplanan borürlerin bazı özelliklerinin tesbiti", Doktora Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1991).

Bozkurt, N., "Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme", Doktora Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1984).

Bozkurt, N., Üçısık, A. H. ve Safoğlu, R. A., "Çeliklerde bor ile yüzey sertleştirme", *O.D.T.Ü., 3. Ulusal Metalurji Kongresi*, Ankara (1979).

Campos-Silva, I., Balankin, A.S., Sierra, A.H., Lopez-Perrusquia, N., Escobar-Galindo, R. and Morales-Matamoros, D., "Characterization of rough interfaces obtained by boriding", *Applied Surface Science*, 255(5): 2596-2602 (2008).

Carbucicchio, M. and Palombarini, G., “Effect of alloying elements on the growth of iron boride coating”, *J. Mater. Sci. Let.*, 6(10): 1147-1149 (1987).

Çulha O., Toparlı, M., Şahin, S. ve Aksoy, T., “Characterization and determination of FexB layers mechanical properties”, *Journal of Materials Processing Technology*, 206: 231-240 (2008).

Ediz, N., Seyfettinoğlu, M. A. ve Özdağ, H., “Kil minerallerinin Tügsaş-Kütahya azot fabrikası baca gazlarının filtrasyonunda kullanımının araştırılması”, *8.Ulusal Kil Sempozyumu*, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 315-325 (1997).

Fichtl, W., “Boronizing and its practical application”, *Materials in Engineering*, 2(6): 276-286 (1981).

Garret, D.E., “Borates”, *Academic Press Limited*, USA (1998).

German, R.M., “Powder metallurgy & particulate materials processing 1st ed.” Çeviri Editörleri, Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N., *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, Ankara, 59-94 (2016).

Goeuriot, P.Y., Fillit, P., Thevenot, F., Driver, S.H. and Bruyas, H., “The influence of alloying element addition on the boriding of steels”, *Mat. Sci. And Eng.*, 55(1): 9-19 (1982).

Günen, A., “Nanobor tozu ile yüzeyi alaşımlandırılan östenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri ve korozyon davranışının araştırılması”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ (2012).

Günen, A., Ulutan, M., Gök, M.S., Kurt, B. and Orhan, N., “Friction and wear behaviour of borided AISI 304 stainless steel with nano particle and micro particle size of boriding agents”, *Journal of the Balkan Tribological Association*, 20(3): 362–379 (2014).

Günen, A., Kurt, B., Somunkıran, İ., Kanca, E. and Orhan, N., “The physics of metals and metallography”, 896-907 (2015).

Hegewaldt, F., L. and Singheiser, M. Turk, “Gas boriding”, *Harterei-Tech. Mit.*, 7-14 (1984).

Höganäs Handbook for Sintered Components, *Handbook 1 Material and Powder Properties*, 114 (2013).

Kayali, Y., Güneş, I. and Ulu, S., “Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels”, 1428-1434 (2012).

Kaya, H., “Spex tipi mekanik alaşımlama cihazının tasarımı, imalatı ve öğütme kabiliyetinin incelenmesi”, *5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (Iats'09)*, Karabük (2009).

- Klenke, C.J., "Tribological performance of MoS₂-B₂O₃ compact" , *Tribology Int.*, 23(1): 23-26 (1990).
- Komisyon, "Bor raporu", *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası* (2003).
- Kraschwit, J. I. (Ed.), Kırk-Othmer., "Encyclopedia of chemical technology", *John Wiley and Sons*, New York (1997).
- Krasnowski, M., Grabias, A. and Kulik, T., "Phase transformation during mechanical alloying of Fe-50% Al and subsequent heating of the milling product", *Journal of Alloys and Compounds*, 424(1-2): 119-127 (2006).
- Krzyminski, H. and Kunst, H., "Hart-Techn. Mitt. ", 100-112 (1973).
- Kubaschewski, O., "Iron binary phase diagrams", *Springer, Verlag*, 15 (1982).
- Kulka, M., Makuch, N. and Pertek, A., L. "Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H₂-BCl₃ atmosphere", *J. Solid State Chem.*, 196-203 (2013).
- Küper, A., Qiao, X., Stock, H.R. and Mayr, P., "A novel approach to gas boronizing", *Surface and Coating Technology*, 130(1): 87-94 (2000).
- Liao, P.K. and Spear, K.E., "Binary diagrams of binary iron alloy", *B-Fe (Boron-Iron)*, 41-47 (1974).
- Lovshenko, F.G., Vysotskii, V.T., Voroshnin, LG. and Lovshenko, Z.M., "Diffusional boronizing of sintered steels", *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 17(2): 113-115 (1978).
- Lyday, P.A., "Boron mineral commodity summaries", *US Bureau of Mines* (1991).
- Mal, K.K. and Tarkan, S.E., "Diffused boron hardness, wear resistance of metals", *Metaterials Engineering* (1973).
- Massalski, B., "Binary alloy phase diagrams", *ASM, Metals Park*, Ohio (1986).
- Matuschka, A.G., "Boronizing", *Carl Hanser Verlag*, München, 100 (1980).
- Mellen, R.H., Browning, D.G. and Simmons, V.P., "Investigation of chemical sound-absorption in seawater", *Journal of the Acoustical Society of America*, 74: 987-993, (1983).
- Newkirk, J.W. and Kosher, R.A., "Designing with powder metallurgy alloys, in handbook of mechanical alloy design", *Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K.M., Dekker*, New York (2004).

Oliveria, C.K.N., Casteletti, L.C., Lombardin, A., Totten, G.E. and Heck, S.C. "Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel", *Vacuum*, 84: 792-796 (2010).

Owen, B.B., "The dissociation constant of boric acid from 10 to 50°C", *Journal American Chemical Society*, 56: 1695-1697 (1934).

Özbek İ., "Borlama yöntemi ile (AISI M50, AISI M2) yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performansının geliştirilmesi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (1999).

Özyürek, D., "Mekanik alaşımlama yöntemi ile titanyum bazlı metal matris kompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-40 (2002).

Patnaik, P., "Handbook of inorganic chemicals", *Mc. Graw-Hill Handbooks*, New York, 119-120 (2002).

Palache, C., Berman, H. and Frondel, C., "Dana's system of mineralogy", *7th ed., John Wiley*, New York, 320-389 (1951).

Palombarini, G. and Carbucchio, M., Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings, *Journal of Materials Science Letters*, İtalya, 1147-1149 (1987).

Permyakov, V.G., Yakovchuk, Y.E., Cherepin, V.T., Amirkhanova, T. V. and Maifet, Y. P., "Effect of silicon on formation of boride coatings", *Met. Sci. Heat Treat.*, 15(3): 251-253 (1973).

Selçuk, B., "Borlanmış AISI 1020 ve AISI 5115 Çeliklerinin sürtünme ve aşınma davranışlarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri (1994).

Shaoming, K., Xu, Z.F., Choi, Y., Fujita, K., Matsugi, K. and Yu, J., "Spark sintering behavior of ubiquitously Fe-B and Fe powders and characterization of their hard composites", *Materials Transactions*, 57(5): 600-607 (2016).

Sinha, A.K., "Heat treating", *ASM Handbook*, 4: 437- 446 (1982).

Sinha, A.K., "Boriding(Boronizing)", *ASM Handbook*, 4: 437- 447, USA (1991).

Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46(1-2): 1-184 (2001).

Suryanarayana, C. and Al-aeeli, N., "Mechanically alloyed nanocomposites", *Progress in Materials Science*, 58(4): 383-502 (2013).

Şen, U., "Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri", Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1997).

Tabur, M., İzciler, M., Gül, F., Karacan, I., “Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel”, 1106-1112 (2009).

Türkiye Sınai ve Kalkınma Bankası A.Ş., “Bor ve bor bileşikleri”, *Kimya Sektörü Araştırması* (1980).

Uluköy, A., “Çeliklerin borlanması”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Denizli (2005).

Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F. ve Şeşen, M.K., “Çeliklerde borlama yoluyla yüzey sertleştirme”, *Metal Dünyası Dergisi*; 115: 69-74 (2002).

Yoon, J. H., Jee, Y. K. and Lee, S. Y., “Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304”, *Surface and Coatings Technology*, 112(1-3): 71-75 (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Ülkü Aslı ÇELİK 1994 yılında Ankara’da doğdu. 2012 yılında Karabük Üniversitesi İmalat Mühendisliği'nde lisans öğrenimine başladı. 2015 yaz stajını ÇESAN Çevre Sağlığı Sanayi; 2016 yaz stajını ise BMC Otomotiv Sanayi'sinde stajer mühendis olarak tamamladı. 2017 yılında lisans eğitimini tamamlamış oldu. 2018 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başlamış olduğu yüksek lisans programını Aralık 2020 yılında tamamladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Balıklarkayası Mevkii / KARABÜK
Tel : (507) 273 1701
E-posta : ulkuaslicelik@gmail.com