

**Fe<sub>3</sub>Al( Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> ve Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub>)  
ALAŞIMLARININ BORLANMASI**

**Neşe ÖZTÜRK KÖRPE**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ekim 2003**

**TC YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**BORONIZING OF Fe<sub>3</sub>Al  
(Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> and Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub>) ALLOYS**

**Neşe ÖZTÜRK KÖRPE**

**Master of Science Thesis  
Metallurgical Engineering Program  
November 2003**

**İ.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Fe<sub>3</sub>Al( Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> ve Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub>) ALAŞIMLARININ  
BORLANMASI**

136 588

**NEŞE ÖZTÜRK KÖRPE**

**Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Lisansüstü Yönetmenliği Uyarınca  
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi Olarak Hazırlanmıştır.**

136588


**Danışman: Prof. Dr. REMZİ GÜRLER**

**Eskişehir 2003**

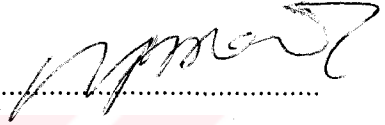
Neşe ÖZTÜRK KÖRPE' nin yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “ $\text{Fe}_3\text{Al}$ (  $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{23}$  ve  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ ) Alaşımlarının Borlanması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmenliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr .Remzi GÜRLER

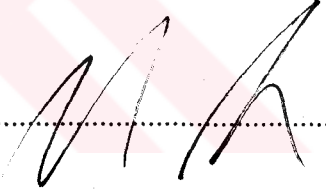
(Danışman)



Üye:Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN



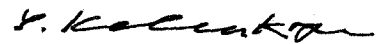
Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ANIK



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 02.09.2007.....tarih ve 2007-19/..6..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof.M.Selami KILIÇKAYA



**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****Fe<sub>3</sub>Al( Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> ve Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub>) ALAŞIMLARININ  
BORLANMASI****NEŞE ÖZTÜRK KÖRPE****Osmangazi Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. REMZİ GÜRLER**

Bu tezde Eskişehir Kırka Boraks Tesisleri'nden temin edilen boraks kullanılarak, sıvı ortamda borlama işlemi ile Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> ve Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımlarının borlama olanakları çalışılmıştır. Borlama işlemleri 1000 °C'de 8,10,12,15 saatlik süreler için uygulanmıştır. Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> alaşımının borlama banyosunda redükleyici madde olarak 86 µm'lik, Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımı için 23 µm'lik SiC kullanılmıştır. Yapılan x- ışını analizlerinde Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> alaşımının yüzeyindeki tabakada Fe<sub>2</sub>B fazı, Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımında ise Fe<sub>2</sub>B ve FeB fazları elde edilmiştir. Mikroyapılarda ise dişli yapıya sahip borür tabakası görüntülenmiştir. Borlanmış numunelerde 1300 HV- 1800HV aralığında mikrosertlik değerleri elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda borlamanın, Fe<sub>3</sub>Al( Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> ve Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub>) alaşımlarına uygulanabileceği görülmüştür.

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****BORONIZING OF  $Fe_3Al$  ( $Fe_{77}Al_{23}$  and  $Fe_{72}Al_{28}$ ) ALLOYS****NEŞE ÖZTÜRK KÖRPE****Osmangazi University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Metallurgical Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. REMZİ GÜRLER**

In this thesis, Borax obtained from Kırka Borax Plant was used for boronizing of  $Fe_{77}Al_{23}$  and  $Fe_{72}Al_{28}$  alloys. Boronizing process is applied at 1000°C for 8,10,12 and 15 hours. SiC is used as the reducing agent with the grain size of 86  $\mu m$  and 23  $\mu m$ , respectively. Results of x-ray analysis showed that  $Fe_2B$  phase was formed on the surface layer of  $Fe_{77}Al_{23}$  alloy and  $Fe_2B+FeB$  phases on the surface layer of  $Fe_{72}Al_{28}$  alloy. Tooth-shaped boride layers are observed in microstructures. The microhardness values obtained in boronized specimens are in the range of 1300HV-1800HV. As a result of this study it is seen that boronizing can be applied to  $Fe_3Al$  ( $Fe_{77}Al_{23}$  and  $Fe_{72}Al_{28}$ ) alloys.

## TEŞEKKÜR

Günümüzde ülkemiz için önem taşıyan bor bileşiklerinin değerlendirilmesi konusunda çalışmamı sağlayan, çalışma süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Remzi GÜRLER hocama, deney aşamasında tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Araş. Gör. Bedri BAKSAN ve Araş. Gör. İbrahim ÇELİKYÜREK'e, tüm çabalarıyla her zaman yanımda olan eşim Araş.Gör. Erhan KÖRPE'ye ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR HAKKINDA BİLGİ.....	3
2.1. Bor Elementi.....	3
2.2. Dünyada Mevcut Durum.....	3
2.2.1. Rezervler.....	3
2.3. Türkiye'deki Mevcut Durum.....	4
2.3.1. Üretim Miktarları.....	4
2.3.2. Üretim Yöntemi .....	5
2.3.3. Türkiye Rezervi.....	5
2.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları.....	6
3. BORLAMA.....	10
3.1. Demir-Bor Denge Diyagramı.....	13
3.2. Borür Tabakası .....	14
3.2.1. Borür Tabakasının Çeşitleri.....	14
3.2.2. Borür Tabakasının Özellikleri.....	15
3.2.3. Alaşım Elementlerinin Borür Tabakasına Etkisi.....	19
3.3. Geçiş Bölgesi.....	23
3.4. Borlama Uygulanabilen Malzemeler.....	24
3.4.1. Demir Alaşımları.....	24
3.4.2. Nikel Alaşımları.....	25
3.4.3. Metal Bağlı Karbürler.....	26
3.5. Borlama Yöntemleri.....	27
3.5.1. Katı Ortamda Yapılan Borlama.....	27
3.5.2. Sıvı Ortamda Yapılan Borlama.....	28
3.5.2.1 Normal sıvı ortamda borlama.....	29



3.5.2.2. Elektrolitik borlama.....	31
3.5.3. Gaz Ortamda Borlama.....	32
3.5.4. Plazma Ortamında Yapılan Borlama.....	34
3.5.5. Akışkan Yataklı Fırında Borlama.....	36
3.5.6. Süperplastik Borlama.....	37
3.6. Borlama Kinetiği.....	38
3.6.1. Normal Sıvı Ortamda Borlama Mekanizması.....	42
3.6.2. Borür Tabakasının Gelişme Mekanizması Hakkında Teoriler.....	44
4. BORLAMA SONRASI ÖZELLİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ.....	49
4.1. Klasik Borlama Sonrası Uygulanan Isıl İşlemler.....	49
4.2. Termal Çevrimli Isıl İşlemlerle Borlama.....	51
4.3. Ötektik Borlama.....	52
5. DÜZENLİ METALLERARASI BİLEŞİKLER.....	54
6. DEMİR ALÜMİNATLAR.....	58
6.1. Demir Alüminatların Tarihsel Gelişimi.....	58
6.2. Demir Alüminatlarda Faz Kararlılığı.....	58
6.3. Fe <sub>3</sub> Al (DO <sub>3</sub> ) Alaşımları.....	59
6.3.1. Fe <sub>3</sub> Al Alaşımlarında Süneklilik Davranışı.....	61
6.3.2. Fe <sub>3</sub> Al Alaşımlarının Yorulma ve Sürünme Özellikleri.....	63
6.3.3. Fe <sub>3</sub> Al Alaşımlarına Alaşım Elementlerinin Etkisi.....	65
6.4. FeAl (B2) Alaşımları.....	66
6.5. FeAl ve Fe <sub>3</sub> Al Alaşımlarında Çevresel Etkiler.....	68
6.6. FeAl ve Fe <sub>3</sub> Al Alaşımlarının Döküm Teknikleri.....	69
6.6.1. Vakum İndüksiyon Ergitme.....	69
6.6.2. Vakumda Arkla Yeniden Ergitme.....	70
6.6.3. Elektrolitik Rafinasyon.....	70
6.6.4. Plazma Ark Ergitmesi.....	71
6.6.5. Sprey Döküm.....	72
6.6.6. Yönlendirilmiş Katılaştırma.....	72

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	73
7.1. Deneylede Kullanılan Malzemeler.....	73
7.2. Deney Düzenegi.....	73
7.3. Deneylelerin Yapılışı.....	74
8. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME.....	76
8.1. Deney Sonuçları.....	76
8.2. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	91
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	93



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Fe-B Denge diyagramı.....	13
Şekil 3.2. Borür tabakasının çeşitleri.....	14
Şekil 3.3. Çeliklerde, alaşım elementi miktarının borür tabakası kalınlığına etkisi.....	22
Şekil3.4. Düşük basınçlı gaz borlama için geliştirilen bir ünite.....	33
Şekil 3.5. Bir plazma borlama ünitesi.....	35
Şekil 3.6. Akışkan yataklı reaktör sisteminin ana bileşenlerinin şematik gösterimi. ....	37
Şekil 3.7. Süperplastik borlama.....	38
Şekil 3.8. Serbest enerjinin durum değişimine bağımlılığı.....	39
Şekil 3.9. 900°C sıcaklıkta boraks banyosunda borlamada çeşitli malzemelerin elektrod potansiyelleri. ....	44
Şekil 3.10. Borür tabakasının gelişme mekanizması hakkında.....	45
Şekil 3.11. Borür tabakasının gelişme mekanizması hakkında.....	45
Şekil 3.12. Fe <sub>2</sub> B birim kafes sistemi.....	46
Şekil 3.13. FeB ve Fe <sub>2</sub> B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterilişi.....	48
Şekil 4.1. Ötektik borlama.....	53
Şekil 5.1. Demir, nikel ve titanyum alüminatların kristal yapısı .....	57
Şekil 6.1. Demir-Alüminyum faz diyagramı.....	60
Şekil 6.2. Fe <sub>3</sub> Al alaşımlarının DO <sub>3</sub> kristal yapısı.....	61
Şekil 7.1. Borlama işleminin uygulandığı fırın.....	73
Şekil 7.2. Kullanılan grafit potaların boyutları.....	74
Şekil 8.1. 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının mikroyapısı a)50X b) 200X.....	76
Şekil 8.2. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının mikroyapısı a)50X b) 200X.....	77
Şekil 8.3. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının mikroyapısı a)50X b) 200X.....	78

Şekil 8.4. 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının mikroyapısı a)50X b) 200X.....	79
Şekil 8.5. 23 µm boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X.....	80
Şekil 8.6.23 µm boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X.....	81
Şekil 8.7. 23 µm boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X.....	82
Şekil 8.8. 23 µm boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 15 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X.....	83
Şekil 8.9. 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B fazı pikleri elde edilmiştir)..	84
Şekil 8.10. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B fazı pikleri elde edilmiştir)..	84
Şekil 8.11. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B fazı pikleri elde edilmiştir)..	85
Şekil 8.12. 1000°C'de 15 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B fazı pikleri elde edilmiştir)..	85
Şekil 8.13. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B ve FeB fazları pikleri elde edilmiştir).....	86
Şekil 8.14. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( Fe <sub>2</sub> B ve FeB fazları pikleri elde edilmiştir).....	86
Şekil 8.15. 86 µm boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımlarının mikrosertlik değerleri ortalamalarının süreye göre dağılımı.	87
Şekil 8.16. 23µm boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımlarının mikrosertlik değerleri ortalamalarının süreye göre dağılımı.	88

<b>Şekil 8.17. Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamalarının süreye göre değişim diyagramı.....</b>	<b>89</b>
<b>Şekil 8.18. Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamalarının süreye göre değişim diyagramı.....</b>	<b>90</b>



## TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.2. Dünya bor rezervleri (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bazında) .....	4
Tablo 2.3. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	4
Tablo 2.4. Türkiye bor tuzu rezervi (X 1000 ton) .....	5
Tablo 2.5. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları.....	6
Tablo 3.1. Borlamanın uygulanma alanları.....	11
Tablo 3.2. FeB ve Fe <sub>2</sub> B fazlarının tipik özellikleri.....	16
Tablo 3.3. Çeşitli malzemelerin borlanması sonucu oluşan farklı borür fazlarının ergime sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri.....	17
Tablo 3.4. Katı ortamda borlamada kullanılan bazı bor kaynakları.....	28
Tablo 3.5. Sıvı ortamda borlamada kullanılan bor sağlayıcı bileşikler .....	29
Tablo 3.6. Gaz ortamda borlamada kullanılan bor sağlayıcı gazlar.....	33
Tablo 5.1. Demir, nikel ve titanyum alüminatların özellikleri.....	56
Tablo 6.1. Fe-Al alaşımlarının bileşimleri.....	63
Tablo 8.1. 86µm boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımlarının 8-10-12-15 saatlik borlama işlemleri sonucu mikrosertlik değerlerinin ortalamaları.....	87
Tablo 8.2. 23µm boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımlarının 8-10-12-15 saatlik borlama işlemleri sonucu mikrosertlik değerlerinin ortalamaları.....	88
Tablo 8.3. Fe <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamaları.....	89
Tablo 8.4. Fe <sub>72</sub> Al <sub>28</sub> alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamaları.....	90

## 1.GİRİŞ

Boraksın ilk kez, yaklaşık 4000 yıl önce, Babilliler tarafından kuyumculukta kullanıldığı tahmin ediliyor. Bunların, boraksı Uzakdoğu'dan getirttiklerine ilişkin bulgulara rastlanmıştır. O dönemlere ait yazılı kaynaklarda boraks minerali için "boorak", "bayrach" ve "borar" gibi sözcüklerin kullanıldığı saptanmıştır. Bundan başka, günümüzde, kimi kaynaklarda "boraks" yerine kullanılan "tinkal" sözcüğü de "Uzakdoğu" anlamına gelen "tinkar" sözcüğüyle eş anlamlı. Yine Mısırlıların mumyalama işlerinde, tedavi amaçlı ve değişik metalleri işlemede borakstan yararlandıkları ve Eski Yunanlılarla Romalıların boraksı temizlik maddesi olarak kullandıkları tahmin ediliyor. Görüldüğü üzere, boraks değişik uygarlıklar tarafından farklı amaçlarla kullanılmış[1].

O dönemlerde, boraks daha çok alkali göllerden elde ediliyor ve ticareti yapıyor. Ancak boraksın kullanım alanlarına ilişkin ilk yazılı metne, 762 yılında, Mekke, Medine ve Bağdat çevresindeki Arap yerleşimlerinde rastlanıyor. Boraks minerali, Çin'e bu tarihten kısa bir süre sonra girmiştir. Avrupa ise, kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu boraksla 12.-13. yüzyılda tanınmıştır[1].

Dünyada bor mineralleri rezervi 1 milyar tondur. Bilinen toplam bor miktarının % 63'ü Türkiye'dedir. Eti Holding'e bağlı Kırka, Bigadiç, Emet, Kestelek, ve Bandırma bölgelerinde yılda 1.800 milyon ton konsantre ham bor 557 bin rafine bor bileşikleri üretimi yapılmaktadır. Bor bileşikleri; cam, deterjan, gübre, tekstil, boya, kozmetik ilaç sanayiinden metalurji, nükleer teknik, yakıt ve yüksek teknolojik malzemelere kadar çok geniş kullanım alanına sahiptir[2].

Borlama ile yüzey serleştirme işlemi ilk kez 1895 yılında Moissan tarafından çeliklere uygulanmıştır[3]. Günümüzde de borlamanın alternatif bir yüzey işlemi olarak geliştirilmesi çabaları devam etmektedir. Bu çalışmada daha önce uygulanmamış demir alüminatların borlanması işlemi çalışılmıştır. %65 boraks+%35 SiC kullanılarak Fe-23Al alaşımı ve Fe-28Al alaşımında, 1000°C ve 8,10,12,15 saatlerdeki sıvı ortamda borlama ile iyi sertlikte borür tabakaları elde edilebilmiştir.

Fe<sub>3</sub>Al ve FeAl demir alüminatları düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi aşınma dirençleri, kolay üretimleri ve oksitlenme, korozyon dirençleri nedeniyle geniş olarak çalışılmış metallerarası bileşikler arasında yer almışlardır. Bu avantajları sayesinde ısıtma elemanları, fırın ekipmanları, ısı değiştirici çubuk, sinterlenmiş poroz yapılı

gaz metal filtreleri, otomobil ve diğ er endüstriyel valf bileş enleri, katalitik dönüştürücü elemanları ve erimiş tuz uygulamaları için bileş enleri kapsayan birçok potansiyel kullanım alanları bulmuş lardır. Ek olarak,  $Fe_3Al$  uygun yüks eltilmiş sıcaklıktaki ısı l işlem ile düzensizleştirilebilen çok az sayıdaki metallerarası bileşik arasındadır. Bu olayın, düzenin etkili olduğu mekanik davranış ın bilimsel çalışmaları açısından avantaj olmasıyla birlikte düzensizlik, sürünme ve çekme mukavemetini düşürdüğü için böyle de bir dezavantajı vardır. Demir alüminatların günümüzde de ticari kullanımını geciktirmeye devam eden bazı önemli maddeleri, düşük sıcaklıklarda düşük süneklik ve çarpma direnci ve yüksek sıcaklıklarda uygun olmayan sürünme direnci özelliklerini içerir[4].





## 2. BOR HAKKINDA BİLGİ

### 2.1. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0,001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur. Bor elementinin fiziksel özellikleri tablo 2.1’de verilmiştir[2].

Bor elementinin kimyasal özellikleri, şekline ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor, kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur[2].

**Tablo 2.1.** Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10,811±0,005
Ergime noktası	2190+20°C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası, 1 °C için)	$5 \times 10^{-6}$ - $7 \times 10^{-6}$
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV

### 2.2. Dünyada Mevcut Durum

#### 2.2.1. Rezervler

Dünya bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin 1 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Bilinen dünya rezervlerinin yaklaşık % 80’i Türkiye ve A.B.D.’de bulunmaktadır. Önem sırasına göre diğer rezervler ise B.D.T. (Eski S.S.C.B.), Çin Halk Cumhuriyeti, Arjantin, Bolivya, Şili ve Peru’da toplanmıştır. Tablo 2.2’de dünya bor rezervleri verilmiştir[2]. Ticari önemi olan bor mineralleri tablo 2.3’de verilmiştir[2].

**Tablo 2.2.** Dünya bor rezervleri (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında)

Ülke	Rezerv(1000 ton)	% Oranı
Türkiye	803.000	63,0
A.B.D	209.000	16,4
B.D.T.*	136.000	10,7
Çin Halk Cumhuriyeti	36.000	2,8
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Peru	22.000	1,7
<b>Toplam</b>	<b>1.275.000</b>	<b>100,0</b>

\*Eski S.S.C.B.

**Tablo 2.3.** Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit(Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ·7H <sub>2</sub> O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50,5	Emet

### 2.3. Türkiye'deki Mevcut Durum

Türkiye'de bor minerallerinin işletmeciliği yalnızca Eti Bor A.Ş tarafından gerçekleştirilmektedir.

#### 2.3.1. Üretim Miktarları

Bor madenlerinin rafine bor üretimi dışındaki tüketiminin en yüksek olduğu metalurji sektöründe Türkiye'nin demir-çelik endüstrisindeki üretim artışları ile doğru orantılı olarak yurt içi kolemanit tüketiminin artması beklenmektedir.

Demir çelik sektöründe ihracata dönük bir üretim artışı bu sektördeki hızlı gelişmeler paralelinde yurt içi kolemanit kullanımını da teşvik edecektir. Seramik ve cam sanayiinde bor cevherleri tüketimi, bu sektördeki hızlı gelişmeler ve üretim artışları çerçevesinde artacaktır. Dünya’da enerji tasarrufuna yönelik hafif ve ısıya dayanıklı malzemeler ile tecrit malzemelerinin üretiminin artması, Türkiye’de bu tür malzemelerin üretilmesine ve üretimlerinin artırılmasına sebep olmuş olup, cam yünü ve cam elyafı üretiminde tinkal tüketimi ve üleksit kullanımı giderek artmaktadır[2].

### 2.3.2. Üretim Yöntemi

Bor bileşikleri doğada bulunan değişik bor cevherlerinden elde edilebilir. Türkiye’de rezerv açısından en çok olan iki ana cevherden, borun bir sodyum tuzu olan tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ile kolemanitten ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) üretim yöntemleri; hem rezervin bol olması hem de gerekli teknolojik bilgilerin geliştirilmiş bulunması nedeniyle ön planda gelmektedir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da ve önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bor mineralleri, bileşikleri ve türevleri üretimi Etibank’a bağlı 5 Müessese tarafından yapılmaktadır[2].

### 2.3.3. Türkiye Rezervi

Türkiye’deki bilinen borat yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet’te bulunmaktadır. Türkiye bor tuzu rezervi tablo 2.4’de verilmiştir[2].

Tablo 2.4. Türkiye bor tuzu rezervi (X 1000 ton)

YERİ		Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	% $\text{B}_2\text{O}_3$	Cinsi
Emet Kütahya	Hisarcık 1	29.107			29.107	27,0	Kolemanit
	Hisarcık 2	2.795			2.795	16,0	Kolemanit
	Espey	157.188	53.129		210.917	40,0	Kolemanit
	Doğanlar	77.688	172.312	393.924	643.924	40,0	Kolemanit
	İğdeköy Üleksit						
Bigadic Balıkesir	Üst Boratlı	80.012	8.056	7.060	95.128	35,0	Kolemanit
	Seviye Üleksit						
	Alt Boratlı	364.990	316.614	252.990	934.594	35,0	Kolemanit
Bursa	Kestelek	4.290	920	2.932	8.142	40,0	Kolemanit
Eskişehir	Kırka	62.341	437.747	18.457	518.535	25,0	Tinkal
Toplam Rezerv		778.441	989.378	675.353	2.443.142		

#### 2.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Tablo 2.5'de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir[2].

Tablo 2.5. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları

Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri Piroteknik, Nükleer Silahlar Ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, "Finishing" Bilezikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zirai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Safılaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Cüruf Yapıcı, Nükleer atık muhafazası
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalist, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalurjik Cüruf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübre

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür[2];

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma sanayii
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglas izolasyon sanayiinde olmaktadır. Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayii bor tüketiminde öndedir. Japonya'da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayiinde gerçekleşmektedir[2].

Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir;

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır[2].

Cam elyafı : Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Binalarda asbestin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı

kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere’de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa’da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon’un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir[2].

**Borosilikat camlar:** Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriğinin % 0,5 ile % 0,23’ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex’de % 13,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir[2].

Emayelerin vizkozitesini ve doygunlaşma ısısını azaltan borik oksit % 20’ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32’ si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır[2].

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat (NaBO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C’nin üstünde aktif hale geçerler. Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım

maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. Ancak son zamanlarda borik asit tüketiminde bir azalma olduğu gözlenmektedir [2].

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir. Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır[2].

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır[2].

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır.

Ayrıca günümüzde borun, borhidrürler yoluyla  $\text{H}_2$  depolayıcı olarak kullanımı ve enerji üretimi için araştırma çalışmaları devam etmektedir.

### 3. BORLAMA

Borlama, bor atomlarının ana metal yüzeyine borür tabakası oluşturmak üzere difüze olduğu termokimyasal yüzey işlemidir. Uygun malzemeye uygulandığında borlama, sinterlenmiş karbürlerle karşılaştırılabilecek derecede iyi aşınma direnci sağlar. Bor tabakaları yüksek sertlik, korozyon ve aşınma direnci gösterirler. Tablo 3.1’de borlamanın uygulama alanları verilmiştir[5].

Borlama işleminde, borun yüzeye yayılması sonucu parçanın en üst yüzeyinde bileşik tabaka adı verilen borlu bölge, onun altında yayınma (difüzyon) bölgesi ve en iç kısımda ise çekirdek bölgesi yer alır[6].

Borlamanın avantajları[5];

- Çelik alaşımlarında 1600-2800 HV arasında yüksek sertlik değerleri elde edilebilir.
- Borür tabakasının sertliği yüksek sıcaklıklarda (650°C) bile sabit kalmaktadır.
- Borlama işlemi demir esaslı malzemelerin seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve erozyon direncini arttırmaktadır. Borlama işlemi ile düşük alaşımlı çeliklerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve HCl gibi asitlere karşı direncini arttırmak olanaklıdır.
- Borlanmış çeliklerin yüksek sıcaklıklardaki (850°C) oksidasyon direnci ve sıcak metal korozyonuna direnci yüksektir.
- Borlanmış parçaların yorulma ömürleri özellikle korozif ortamlarda %25 oranında artırılabilir.
- Bor bileşikleri sürtünme kat sayısını düşürerek yağlayıcı kullanımını azaltmakta ve soğuk kaynaklanma eğilimini düşürmektedir.
- Borlama seçici olarak sadece sertleşmesi istenen bölgeye uygulanabilir. Çelik malzemenin borlanması istenmeyen yüzeyleri veya bölgeleri SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, asbest, bakır veya benzeri ticari ürünlerle kaplanarak kısmi borlama yapılabilir. Permyakov and Loskutov (1974), iş parçasının borlanması istenmeyen yüzeylerinin, en azından 0,1 mm kalınlıkta bakır ile veya 4 g amorf bor tozu, 4 ml sentetik reçine ve 14 ml trikloroetilen karışımıyla kaplanmasını önermişlerdir[3].
- Borlama karmaşık şekillere de uniform olarak uygulanabilir.



### Dezavantajları[5];

- Proses esnek olmayıp, daha çok itina ister ve bu da prosesi daha pahalı yapar. Gaz karbürleme, plazma nitrülemeye bakıldığında; her ikisi de esnek sistemler olup, düşük maliyet, düşük proses süresi ve daha kolay işlem sağlarlar. Bu yüzden proses, yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci istenen mühendislik malzemelerinde uygulanır.
- Borlama işlemiyle borlanan hacimde hacimce %5-25'lik artış olmaktadır. Örneğin 25 m'lik tabaka kalınlığında 1,25 m'lik bir artış olur. Hacim artışı genelde esas metalin bileşimine bağlıdır. Ancak belirli malzeme bileşimlerinde ve uygulama çevrimlerinde sabit kalır.
- Çok düşük tolerans isteklerinde borlanmış yüzey sadece elmas laplama yoluyla sağlanır. Çünkü geleneksel yöntemler yüzeyde kırılmalara sebep olur. Bu yüzden kusursuz borlama işlemleri çoğunlukla geniş kesitli parçalara uygulanır.
- Genellikle borlanmış alaşımlı çelik parçaların yorulma özellikleri karbürlenmiş ve nitrülenmiş çeliklerle karşılaştırıldığında çok zayıftır. Bu nedenle dişli üretiminde sınırlama söz konusudur.
- Borlamadan sonra genellikle parçanın vakum ya da inert bir ortamda sertleştirilmesine ve temperlenmesine ihtiyaç duyulur. Bu sayede borür tabakasının bütünlüğü, sağlamlığı sağlanır.

**Tablo 3.1.** Borlamanın uygulanma alanları

Borlanan Malzeme			Uygulama Alanları
AISI	BSI	TS EN	
		S235	Kovanlar, sürgüler, nozüller, taşıma tüpleri, taban plakaları, besleyiciler, bıçaklar ve yardımcı elemanlar
1020		C15,C15E	Dişli sürtücüler, pompa şaftları
1043		C45	Pinler, yardımcı kavrayıcılar, aşındırıcı diskler ve sürgüler
		E295	Döküm akıtcılar, nozüller, kollar
1138		45S20	Şaft koruma parçaları, mandreller
1042		C45E	Girdaplı akış elemanları, nozüller (petro yakıtlar için) merdaneler, sürgüler ve kovanlar
		CmW3	Giriş plakaları
W1		C60W1	Kavrama aynası, yardımcı baralar

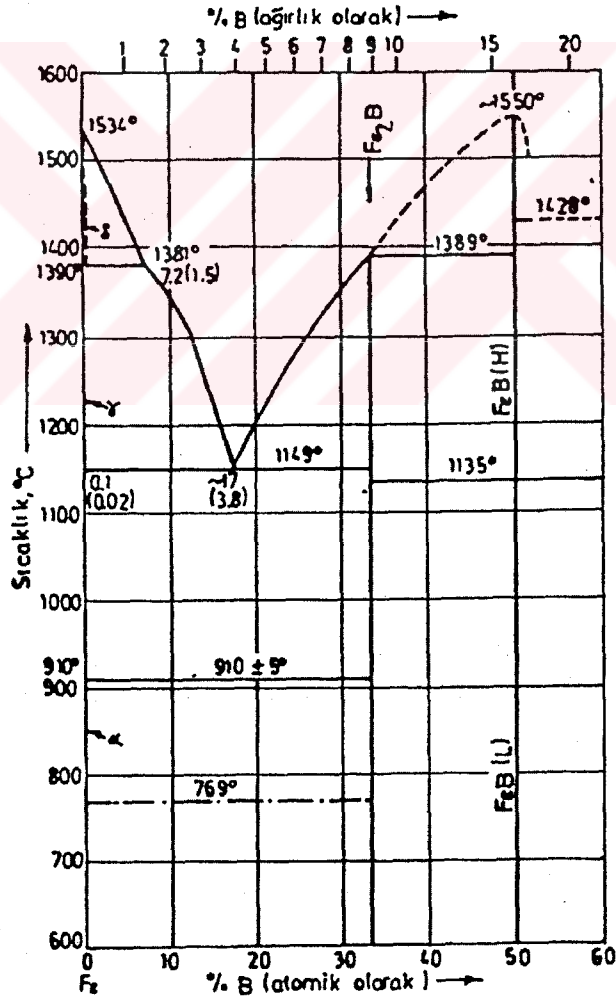
Tablo 3.1'in devamı

D3		X210Cr12	Kovanlar, basma aletleri, plakalar mandreller, çekiçler, kalıplar
C2		115CrV3	Çekme kalıplan, enjektörler, yataklar, giriş pinleri
		40CrMnMo7	Giriş plakaları, bükme kalıplan
H11	BH11	X38CrMoV51	Vanalar, enjeksiyon silindirleri, çıkıcılar
H13		X40CrMoV51	Ağzlar, ingot kalıplar, sıcak dövme için alt ve üst kalıplar, matrisler ve diskler
H10		X32CrMoV33	Enjeksiyon kalıplama kalıpları, besleyiciler, sıcak şekillendirme için alt ve üst kalıplar
D2		X155CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk haddeleme için merdaneler
		105WCr6	Kalibreli merdaneler
D6		X210CrW12	Sıkıştırma merdaneleri
S1	-BS1	60WCrV7	Basma ve çekme matrisleri, mandrelleri, doğrultucuları, Kalıpları ve kavrama ringleri
D2		X165CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk hadde için merdaneler
L6	BS224	56NiCrMo4	Ektrüzyon kalıpları, kovanları, döküm ileticiler, dövme kalıpları ve serbest dövme elemanları
		X45NiCrMo4	Kalibreli kalıplar, basınç pedleri ve kalıpları
O2	-BO2	90MnCrV8	Kalıplar, bükme kalıpları, basınç takınılan, kalibreli merdaneler, kovanlar, çekme kalıpları, yardımcı baralar, diskler, delik açan çekiçler
E52100		100Cr6	Toplar, yardımcı baralar, merdaneler ve yardımcı elemanlar
		Ni36	Demir dışı metal döküm parçaları
		X50CrMnNiV229	Magnetize edilemeyen takımların parçaları (ısı işlem yapılabilir)
4140	708A42(En19C)	42CrMo4	Basma takım kalıplan, geri dönüşsüz valfler
4150	708A42(CDS-15)	50CrMo4	Taban plakalarının nozülleri
4317		17CrNiMo4	Konik dişliler, vida ve silindir dişliler, şaftlar, zincir bileşenleri
5115		16MnCr5	Helisel yatak tekerlekleri, yardımcı baralar, yatak kolonları
6152		50CrV4	Güvenlik plakaları, sürücü parçalar, valf yayları, yay yuvaları
302	302S25(En58A)	X12CrNi188	Vida yuvaları ve kovanlar
316	316S16(EN538)	X5CrNiMo1810	Plastik ve kauçuk endüstrisinde kullanılan delinmiş ve fatura açılmış yuvalar
		G-10CrNiMo188	Valf açıcıları, tekstil ve kimya endüstrisi için parçalar
410	410S21(EN56A)	X10Cr13	Valf bileşenleri ve besleyiciler
420	420S45(En56D)	X40Cr13	Valf besleyicileri, dahılcı rotlar, besleyiciler, yardımcı ekipmanlar, kimyasal işlerde kullanılan parçalar
		X35CrMo17	Şaftlar, valfler, ringler
KGDD			Tekstil makineleri için parçalar, mandreller, kalıplar, kollar.

### 3.1. Demir-Bor Denge Diyagramı

Hansen'in (1958) belirttiği Fe-B denge diyagramına göre; ağırlık olarak %8,83 bor oranında  $Fe_2B$  ve %16,23 bor oranında FeB olmak üzere iki tür borür ve ergime noktası  $1149^\circ C$  olan %3,8 bor oranında bir ötektik oluşmaktadır. Şekil 3.1.'de Fe-B denge diyagramı gösterilmiştir[3].

Bor atomunun yarıçapı  $0,46 \text{ \AA}$ 'dır. Dolayısıyla demir atomunun yarıçapından %27 kadar küçüktür ve demirle katı eriyik yapar. Borun, ostenit fazı içerisindeki çözünürlüğü 55-260 ppm kadardır. Bor,  $\gamma$  demirinde arayer katı eriyiği,  $\alpha$  demirinde ise yeralan katı eriyiği yapar[3]. Borun  $\alpha$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  demir içindeki çözünürlüğü sınırlıdır. Ticari uygulamalarda kullanılan düşük bor potansiyelinde sadece  $Fe_2B$  elde edilir. Bor potansiyeli arttıkça doymuş  $Fe_2B$  tabakasında FeB oluşur[7].



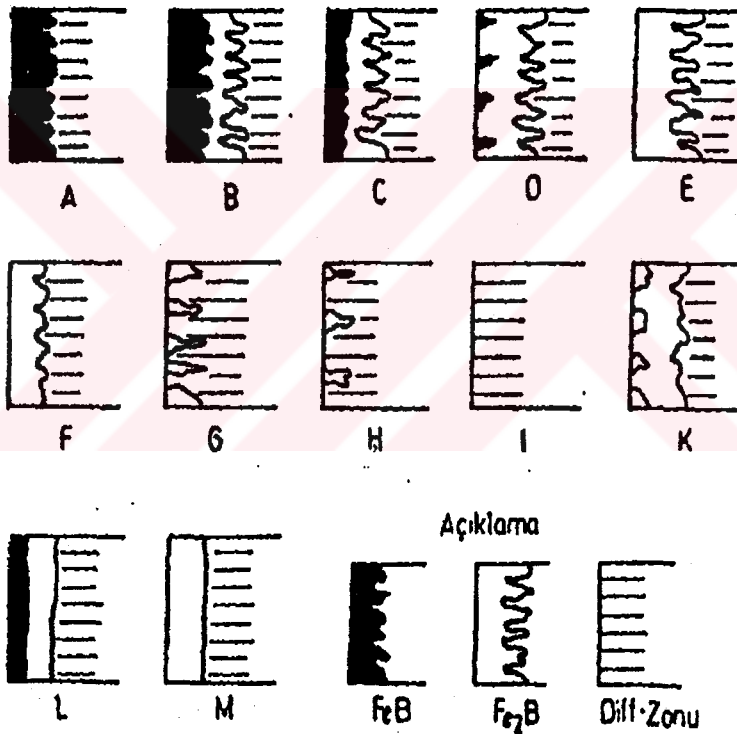
Şekil 3.1. Fe-B Denge diyagramı

### 3.2.Borür Tabakası

#### 3.2.1.Borür Tabakasının Çeşitleri

Çeşitli borlama yöntemleri ile 14 farklı yapıda borür tabakasının elde edilebileceği bildirilmiştir. Şekil 3.2'de bu farklı yapılar şematik olarak gösterilmiştir[3].

Borür tabakaların yapısı; borlama yöntemine, borlanan malzemenin bileşimine, borlama ortamına ve işlem şartlarına bağlı olmak üzere ya düz bir şekilde (örneğin yüksek alaşımlı çeliklerde) veya parmaklı türde (zig - zag şekilli) olabilir. İşlem süresi arttıkça parmaklı türdeki borür tabakalarında maksimum ve minimum kalınlıklar arasındaki farkta artar[3].



Şekil 3.2. Borür tabakası çeşitleri

- A: Özellikle FeB'nin yoğun olduğu tek fazlı tabaka
- B: Fe<sub>2</sub>B ve FeB fazlı iki tabaka
- C: İki fazlı tabaka, tabaka B'den daha ince FeB tabakası
- D: İki fazlı, izole FeB dış şeklindeki tabaka
- E: Tek fazlı tabaka, özellikle Fe<sub>2</sub>B ağırlıklı

- F: Tek fazlı tabaka, özellikle Fe<sub>2</sub>B ağırlıklı  
 G: Fe<sub>2</sub>B dış yapısı  
 H: Çok izole Fe<sub>2</sub>B dış yapısı  
 I: Difüzyon bölgesi  
 K: Dejenere olmuş tabaka  
 L: Çift fazlı FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakası  
 M: Tek fazlı FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakası[5]

Ara yüzeyin geometrisinin, tabakanın adhezyonuna önemli bir etkisi vardır. Çalışmalar alaşımli çeliklerde elde edilen düz ara yüzeyin keskin köşelerde ve çarpma etkisi altında dökülmeye neden olduğunu göstermiştir. Çeliğe bor tabakası eklendiğinde uzama katsayısındaki uyumsuzluk malzemedeki kalıntı gerilmelerin artmasına neden olabilir. Çelik ana fazının soğutulması sırasında Fe<sub>2</sub>B tabakasında kalıntı basma gerilmeleri çelik ana fazında da çekme gerilmeleri oluşacaktır. Ancak çeliğin sünekliğinden dolayı ara yüzeydeki kalıntı gerilmeler muhtemelen düşük olacaktır. Dişli yapıdaki ara yüzey kalıntı gerilmelerin daha büyük yüzey alanında dağılımına yardımcı olacak ve mekanik ayarlama ile adhezyonu arttıracaktır[7].

### 3.2.2. Borür Tabakasının Özellikleri

Bor-Fe denge diyagramına bakıldığında ağırlıkça % 16,23 bor bileşiminde FeB ve %8,83 bor bileşiminde Fe<sub>2</sub>B fazları oluşur. FeB fazı, Fe<sub>2</sub>B fazından daha gevrekli ve dolayısıyla uygulamada tek faz Fe<sub>2</sub>B yapısı tercih edilir. Oluşan yapıdaki gevrekliğin önlenmesinin tek yolu daha düşük sıcaklıklarda ve en uygun borlama bileşimlerinde borlama yapmaktır[5].

Yayınma yönüne bağlı olarak, kolonsal bir yapı sergileyen tek fazlı Fe<sub>2</sub>B fazı, çift fazlı Fe<sub>2</sub>B + FeB fazlarına göre daha çok tercih edilir. Çünkü oluşum sırasında FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazları birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler nedeniyle iki faz arasında çatlaklar oluşmaktadır (FeB: Çekme gerilmesi, Fe<sub>2</sub>B: Basma gerilmesi oluşturmaktadır)[5]. Dış etkenler, örneğin termal şok ve mekanik zorlamalar, bu yapıların zamanla ayrılmalarına ve yüzeyden kopmalarına neden olur ( $\alpha_{FeB}=23 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ,  $\alpha_{Fe_2B} = 7,85 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  farklı termal katsayılarından dolayı FeB/ Fe<sub>2</sub>B çift faz tabakasının ara yüzeyinde çatlaklar oluşur ve mekanik yüke maruz kaldıklarında pul pul dökülme gerçekleşir[8]. Bu nedenle minimum FeB fazı içeren tabakalar elde edilmeye çalışılmalıdır. Tek Fe<sub>2</sub>B fazı

çift fazlı yapıdan çok daha yüksek aşınma direnci ve mekanik özellikler gösterir. En az aşınma  $Fe_2B$  fazında, en fazla aşınma ise daha sert (1800-2000 HV)  $FeB$  fazında olan tabakada meydana gelmektedir. En yüksek aşınma dayanımının  $FeB$  içermeyen tabakalarda, yani sadece  $Fe_2B$  fazından oluşan tabakalarda elde edildiği deneylerle bulunmuştur [6].

Demir esaslı malzemelerde borlama sonucunda,  $Fe_2B$  fazının hakim olduğu dış yapısına benzer kolonsal bir yapı oluşur. Çift fazlı  $Fe_2B + FeB$  tabakası, vakum altında  $800^\circ C$ 'de uzun süreli ısıtılma tutulduğunda tek fazlı  $Fe_2B$  fazı elde edilebilmektedir. Bu fazların yanında yüksek karbonlu çelik ve dökme demirlerde  $Fe_3(B,C)$  ve  $Fe_5(B,C)$  tipi fazlar da oluşabilir. Ayrıca yüksek alaşımlı çeliklerde alaşım elementlerine bağlı olarak  $Cr_2B$ ,  $CoB$ ,  $CoB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  fazları ve kafes parametresi  $10,62 A^\circ$  olan kübik kafese sahip  $M_{23}(B,C)_6$  tipi metal bileşikleri de oluşabilir. Bor aynı zamanda çelik içerisinde bulunan  $V_4C_3$ ,  $NbC$  tipi karbürlerle eriyik halinde bulunabilir. Tablo 3.2.'de  $FeB$  ve  $Fe_2B$  fazlarının tipik özellikleri verilmektedir[5].

Tablo 3.2.  $FeB$  ve  $Fe_2B$  fazlarının tipik özellikleri

Özellik	$Fe_2B$	$FeB$
Kristal Yapısı	Hacim merkezli tetragonal	Ortorombik
Kafes Parametresi ( $A^\circ$ )	$a = 5,078, c = 4,28$	$a=4,053, b= 5,495, c=2,946$
Mikrosertlik (GPa)	18-20	19-21
Elastisite Modülü(GPa)	280-295	590
Bor İçeriği (% ağırlıkça)	8,83	16,23
Yoğunluk ( $gr/cm^3$ )	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı Ppm/ $^\circ C$	7,65 (200-600 $^\circ C$ ) 4,25 (100-800 $^\circ C$ )	23 (200-600 $^\circ C$ )
Ergime Sıcaklığı ( $^\circ C$ )	1389-1410	1540-1657
Termal iletkenlik (W/m. $^\circ K$ )	30,1 (20 $^\circ C$ )	12,0(20 $^\circ C$ )
Elektriksel Direnç ( $10^{-6}cm$ )	38	80
Curie Noktası ( $^\circ C$ )	742	325
Renk	Gri	Gri

Çeşitli malzemelerin borlanması sonucu oluşan farklı borür fazlarının ergime sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri tablo 3.3.'de verilmiştir[5];

**Tablo 3.3.**Çeşitli malzemelerin borlanması sonucu oluşan farklı borür fazlarının ergime sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri [3]

Matris Malzemesi	Borür Tabakasındaki Sürekli Faz	Borür Tabakasının Sertliği (Kg/mm <sup>2</sup> Veya HV)	Ergime Sıcaklığı°C
Fe	FeB	1900-2100	1390
	Fe <sub>2</sub> B	1800-2000	
Co	CoB	1850	
	Co <sub>2</sub> B	1500-1600	
	Co <sub>4</sub> B	700-800	
Co-27.5Cr	CoB	2200(100gr)	
	Co <sub>2</sub> B	~1550(100gr)	
	Co <sub>4</sub> B	700-800	
Ni	Ni <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	1600	
	Ni <sub>2</sub> B	1500	
	Ni <sub>3</sub> B	900	
Inco 100	.....	1700(200gr)	
Mo	Mo <sub>2</sub> B	1660	2000
	MoB <sub>2</sub>	2330	~2100
	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2400-2700	2100
W	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2600	2300
Ti	TiB	2500	~1900
	TiB <sub>2</sub>	3370	2980
Ti-6Al-4V	TiB		
	TiB <sub>2</sub>	3000(100gr)	
Nb	NbB <sub>2</sub>	2200	3050
Ta	Ta <sub>2</sub> B		3200-3500
	TaB <sub>2</sub>	2500	3200
Hf	HfB <sub>2</sub>	2900	3250
Zr	ZrB <sub>2</sub>	2250	3040
Re	ReB	2700-2900	2100

Borlama, demir grubu malzemelerin akma ve kopma dayanımlarını %10-20, yorulma dayanımını %25 ve korozyonlu yorulma ömrünü %200 arttırmasına karşın, plastisite özelliklerini kötü yönde etkiler[3].Termokimyasal difüzyon işlemleri çelik ve dökme demirlerin kayma şartlarında sürtünme ve aşınma karakterlerini iyileştirmede geniş oranda kullanılmaktadırlar.Bu yüzey işlemleri özellikleri aşağıdaki nedenlerden kaynaklanır[7];

- 1) Abrasif aşınma ve yorulma hasarını geliştiren yüzey sertliğindeki artış. Kayma şartlarında, arttırılmış sertlik ve akma mukavemeti uygulanan yük için temas bölgesini azaltır ve bu nedenle temas gerilimi artar.
- 2) Yüzeyin kimyasal bileşimindeki bir değişiklik, sürtünme çiftleri arasındaki uyumu da değiştirebilir ve dolayısıyla bu yüzeylerin birbirine yapışma eğilimi azalır ve bu da aşınma direncini geliştirir.
- 3) Kaygan yüzeyler arasında gerçekleşen sürtünme, ısı oluşumuna neden olur ve bu da yumuşama neticesinde yüzey yapısını ciddi biçimde etkileyebilir. Bu yüzden termal kararlılığın ölçülmesi faydalıdır[7].

Borlanmış çelikler yüksek sertliklerinden dolayı abrasif aşınmaya karşı çok iyi direnç gösterirler. Bu nitrürlenmiş ya da karbürleşen çeliklerle kıyaslandığında çok daha iyidir. Abrasif aşınmanın meydana geldiği ve borlama ile önemli ölçüde düşürüldüğü sistemlere; pnömatik transport sistemleri, plastik işleme makineleri, haddeleme elemanları, pompalar, valfler vs. örnek olarak verilebilir[6].

Adhezif aşınma mukavemeti bakımından da diğer yöntemlerden oldukça üstün olduğu görülmektedir. Burada, borlamanın yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti özellikle ön plana çıkmakta olup, borlu tabakaların iyi aşınma özelliği göstermesi sebebi ile çok az ya da hiç yağlayıcı kullanmaksızın çevreyi korumak için gelecekte önemli bir etken olacağı düşünülmektedir[6] .

Yapılan bir çalışmada SAE 1010 yapı çeliği, SAE 1040 yapı çeliği, D2 takım çelikleri, 304 paslanmaz çeliğinde geleneksel ısı işlemler ve borlamanın aşınma ve korozyona etkileri araştırılmış. Numunelere karbürizasyon, gaz nitrüleme ve katı borlama işlemi uygulanmış. Korozyon direnci testleri de %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 56 °C'de yapılmış. En iyi aşınma mukavemeti SAE 1010 ve SAE 1040 için 900°C'de 8 saat, D2 çeliği için 900°C'de 4 saat ve 304 çeliği için 6 saat borlama ile elde edilmiştir. %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün kullanıldığı korozif ortamlarda 900°C'de 8 saatte



borlanmış SAE 1010, SAE 1040, D2 ve 304 çelikleri için en iyi korozyon direnci elde edilmiştir[9].

Borlanmış tabakanın önemli bir özelliği de sonraki ısıl işlemde de sertliğini koruyabilmesidir. Sertliğini 900°C'ye kadar koruyabildiğinden esas metale uygulanacak ısıl işlemler için geniş bir sıcaklık aralığına izin verir. Aşınma direnci 650°C'nin üzerinde mükemmeldir çünkü bu sıcaklıkta metal yüzeyinde oksidasyon gerçekleşmekte ve bu oksit filmi metal-metal etkileşimini korumakta, sürtünme kat sayısını azaltmaktadır. Yüksek sertlik değerleri D2 ve 304 çeliklerinde aşınmayı negatif yönde etkilemektedir. Borlanmış numunelerin mikrosertlik değerleri, korozyon dirençleri ve aşınma mukavemetlerinin diğer işlemlerin numunelerine göre arttığı görülmüştür ve yine borlamada diğer işlemlere göre çok daha iyi aşınma ve korozyon direnci sağlanmıştır[9]

Borun oksijene karşı ilgisi fazla olduğu için yüzeyde koruyucu ince bir oksit filmi oluşturmakta ve bu oksit filmi yüzeyde yağlayıcı vazifesi göstererek sürtünmeli aşınma sırasında, sürtünme katsayısını düşürürken, yüzeylerin birbirine kaynamasını önler. Kaymalı sürtünmelerde açığa çıkan ısı borlu tabakaları etkilemez [6].

Borlanmış numunelerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi oksitlenmeyen asitlere karşı korozyon direnci oldukça iyiyken, HNO<sub>3</sub> gibi oksitlenen asitlere karşı kötüdür[6]. Borlamayla özellikle ostenitik çeliklerin hidroklorikasitlere karşı korozyon direncinde büyük bir artış gözlenir. Tuz ve sodanın sudaki çözeltilerinde, takım çeliklerinin korozyon direnci, borlama sonrasında artar, alkali çözeltilerinde ise azalır. Bunun nedeni olarak, borürlerin alkali çözeltilerle reaksiyona girmesi gösterilmiştir. Galvanizleme işleri için titanyum yerine, borlama işleminin uygulanması durumunda; hem ömrün artacağı ve hem de titanyuma göre daha ekonomik olacağı ileri sürülmüştür[3].

### 3.2.3. Alaşım Elementlerinin Borür Tabakasına Etkisi

Demir ve alaşımlarının borlanmasıyla alaşım elementleri, borür tabakası ve geçiş bölgesinin yapısına, bileşimine, toplam kalınlığa ve mekanik özelliklere önemli derecede etki ederler [3].

Alaşım elementlerinin çelik üzerinde oluşan bor tabakasının kalınlığına ve şekline etkisi aşağıdaki şekillerde olabilmektedir[3];

1. Bunlar borür kaplamaya özelliklerini geliştirmek üzere katılabilir, örneğin FeB ve/veya Fe<sub>2</sub>B içindeki demirin yerine geçerek veya bazı durumlarda demir borür tabakası içinde farklı parçacıklar oluşturarak.
2. Demir borür tabakasının yapısını ve miktarını etkileyebilirler.
3. Birbirinden ayrı, sürekli borür tabakaları üretebilirler.

Tüm bu etkiler;

- a) Alaşım elementi, ana metalin bora karşı reaktivitesini etkilemesine,
- b) Tercihli olarak demir borürlere katılabilme kabiliyetine,
- c) Bor ile reaksiyona girebilmesine ve karalı bileşik oluşturabilmesine bağlıdır.

Örneğin Cr ve Ni alaşım elementlerinden, Cr borür tabakası ile ana metal arasında toplanmaktadır ve genellikle CrB bileşimini oluşturmaktadır. Ni'in borür kaplamanın üzerinde toplandığı, Fe<sub>2</sub>B tabakası içine katıldığı ve son olarak bazı durumlarda FeB tabakası dışında Ni<sub>3</sub>B olarak çökeldiği bulunmuştur. Hem Cr hem de Ni, borür tabakası kalınlığını azaltır ve genellikle düşük C'lu çeliklerde görülen dişli yapısını düzleştirirler. Demirde alaşım elementi olarak Mn genellikle Fe<sub>2</sub>B olmak üzere borür tabakası içinde toplanır. Ni ve Cr ile aynı şekilde tabaka kalınlığını azaltır ve borür şeklini etkiler. Bunun sebebi de aktif borun borür tabakasına nüfuz edebilirliğinin azalmasına bağlanmaktadır[10].

Alaşım elementlerinin borlamaya etkisini araştıran makalelerin büyük çoğunluğu, Cr ve Ni' in borlamaya etkisini incelemektedir. Ancak bu konuda tam bir görüş birliği yoktur. Hemen hemen bütün çalışmalar, alaşımda krom içeriğinin artmasıyla tabaka kalınlığının azaldığını söylemektedir. Bazı çalışmalarda, Cr'un artışıyla toplam tabaka kalınlığının değişmediğini, bununla birlikte tabakada FeB miktarının arttığını ve Fe<sub>2</sub>B miktarının azaldığını ifade etmektedirler. Cr'un borürlere girmesi konusunda araştırmacılar aynı fikirde olmalarına rağmen, bazıları, Cr'un FeB fazında lokalize olduğunu ileri sürerken, diğer bir grup da , Cr'un Fe<sub>2</sub>B fazına girdiğini (Fe, Cr)<sub>2</sub>B bileşiği oluşturduğunu ve FeB tarafından itildiğini ileri sürmektedir. Bazı çalışmalarda da, Cr'un ya demir borürlere girdiğini veya tabaka ile matris arayüzeyinde konsantre olduğunu ve ayrıca çok yüksek Cr içeriklerinde CrB tabakasının oluştuğunu belirtmektedirler. Krom miktarındaki artışla birlikte, tabaka-matris arayüzeyindeki parması türdeki geçiş de daha düz bir şekil alır[3].

Krom tabakanın sertliğini artırırken, nikelin etkisi ihmal edilebilir seviyededir. Cr' un aksine Ni , tabakanın altında konsantre olur ve düşük nikelli

borürlerin oluşumuna yol açar. % 18 Ni içeren Fe;Ni alaşımlarında, (Fe, Ni)B ve (Fe, Ni)<sub>2</sub>B şeklinde borürler gözlenirken, tabaka kalınlığı Cr'a göre daha düşük oranda azalır. Tabakada (Fe, Ni)<sub>2</sub>B miktarı, (Fe, Ni)B'a göre daha fazladır. % 9'a kadar olan Ni oranları tabaka geometrisini etkilemez. Yüksek Ni içeren alaşımlarda daha düz bir geometriye sahip tabaka gözlenir. Ayrıca, nikelli alaşımlarda tabakada, mekanik özellikleri kötü yönde etkileyen porozitenin olabileceği belirtilmiştir[3].

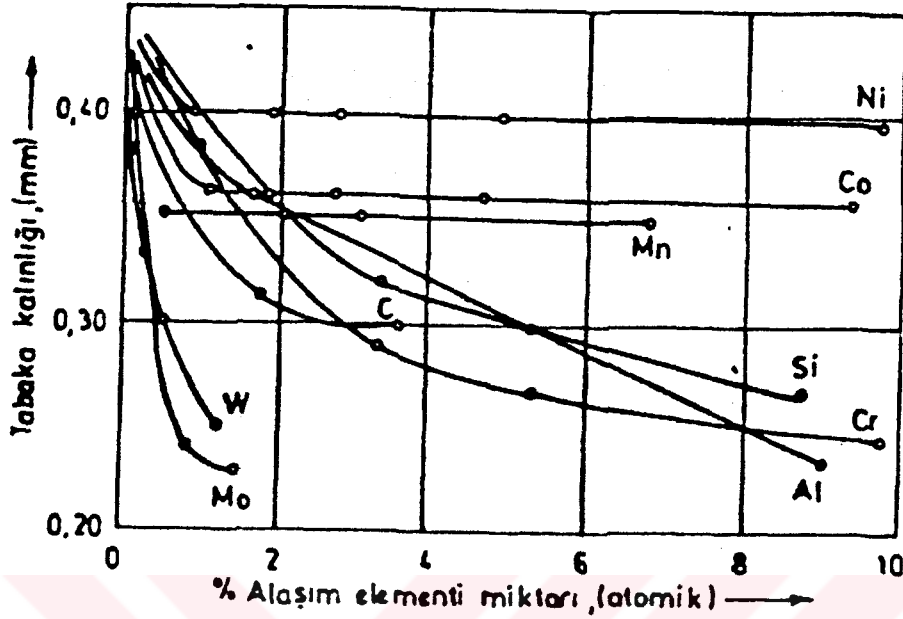
Nikelin aksine, Cr ve Mn tercihli olarak demir-borürlere girer ve borlama esnasında yüzeye doğru yayılır. Dukarevich and Mozharov ( 1973 ), Mn'in esas olarak FeB bölgesinde lokalize olduğunu iddia ederken; Tsipas and Rus (1987), borür tabakasında ve genellikle Fe<sub>2</sub>B'de konsantre olduğuna inanmaktadır[3].

Adhezif aşınma mukavemetleri demirbor tabakalarında Cr ve Mo ilavesiyle iyileştirilebilir. Abrasif aşınma Cr, Mo, V veya bunların hepsi üzerine vanadyum karbürlerin solüsyonlarıyla düşürülür. Yüzey yorulmasına karşı düşük mukavemet Mo ve V' la yükseltilir. Triboksidatif aşınma alaşım elementleriyle çok az etkilenir. Demir dışı metallerin borlanması özellikler Ti, Ta ve Ni metallerinin abrasif aşınma özelliklerinde çok büyük iyileşme gözlenmektedir. Ti ve Ta' ın aşınma mukavemetine olumlu yönde etki ettiği saptanmıştır[6].

Paslanmaz çelik malzemeler üzerine yapılan borlamalarda, yüzey üzerinde nikelin düşük çözünürlüklü olduğu bor tabakası oluşur ve fazla nikel, bor tabakasının altında nikelce zengin tabaka oluşturmak üzere yapıya difüze olur. Cr elementinin birazı bor tabakasında çözünürken geri kalanı nikelce zengin tabaka ve bor tabakaları arasında kromca zengin bir tabaka oluşturmak üzere içeri difüze olur. Demir dışı alaşımlarda, örneğin titanyum ve alaşımlarının borlanması yüzeyde sertlik değeri 3200 HV' i bulan TiB ve TiB<sub>2</sub> tabakaları elde edilmektedir[6].

Plazma borlamanın yapıldığı plazma içerisinde yer alan B ve Cl iyonlarının işlem üzerinde çok önemli tesiri söz konusudur. En iyi işlem, düşük Cl iyonu yoğunluğu ve maksimum B iyonu yoğunluklarının olduğu plazmada ortaya çıkar. Yüksek Cl iyonu yoğunluğu plazma şiddetinde düşüşe, mikroyapıda gözenekliliğe ve demirbor tabakası üzerinde Cl ve B birikmesine (kaplanmasına) sebep olur. Klorun ayrıca difüzyonu engelleme etkisi de söz konusu olup, B/Cl oranı iyi özelliklere sahip demirbor tabakası elde etmede yüksek olması gerekmektedir. Gözeneksiz yapı eldesi bu şekilde mümkün olmaktadır[6].

Çelik içerisindeki alaşım elementi miktarının, borür tabakası kalınlığına etkisi şekil 3.3.' de gösterilmiştir[3].



Şekil 3.3. Çeliklerde, alaşım elementi miktarının borür tabakası kalınlığına etkisi

Karbon ve silisyum gibi alaşım elementleri, demir borürlerde çözünme kabiliyetlerinin olmamasından dolayı, matrise doğru yayınırlar ve borür tabakası altında konsantre olurlar. Bunun sonucu olarak, yüzeydeki karbon miktarı şiddetle azalırken, yüzeyin altındaki mikrohacimler karbürize olurlar. Bu bölgede düzgün olmayan bir karbon dağılımı söz konusudur. Karbon konsantrasyonu, borür iğneleri arasında maksimum iken, borür iğne uçlarında daha düşüktür. Çeliğin karbon bileşimindeki artış, borür tabakasındaki konsantrasyon gradyanını artırırken, karbürize bölgenin genişliğine etki etmediği söylenilmektedir. Bu tür bir karbon dağılımı, daha yumuşak bir su vermeyi ve bunun sonucu olarak da, çok sert borür tabakasından, daha yumuşak matrise doğru daha homojen bir geçişi sağlar[3].

Karbon konsantrasyonu, borür tabakasının toplam kalınlığı ve sertliğinin azalmasına, demir borürlerin izafi dengelerinin (stabilitelerinin) değişmesine ve geçiş bölgesinde karbür ve bor-karbürlerin oluşmasına sebep olur.  $Fe_2B$ ,  $FeB$ 'ye göre daha dengelidir ve öncelikle bu faz oluşur. Karbon konsantrasyonunun artışıyla birlikte  $FeB$ 'un stabilitesi azalırken,  $Fe_2B$ 'nin stabilitesi artar. Balozen et al. (1975), yapıları deneysel çalışmaların karbon miktarının artışıyla, borür tabakası kalınlığındaki azalmayı,  $FeB$ 'nin azalmasına bağlamaktadırlar.

Düşük ve orta karbonlu çeliklerde iğnesel (parmaksı) bir tabaka gözlenirken, % 1-2 C içeren çeliklerde daha düz (yassı) Fe<sub>2</sub>B tabakaları oluşur. Gri ve küresel grafitli dökme demirlerde olduğu gibi, serbest halde bulunan C için böyle bir yer değiştirme söz konusu değildir. Grafitler tabaka içerisinde aynı şekilde kalırlar[3].

Alaşımında Si konsantrasyonunun artışıyla, borür tabakası kalınlığı azalır ve Si'un % 1'e kadarki oranlarında maksimum etkiyi gösterir. Tabaka kalınlığındaki azalma, FeB miktarındaki azalma dolayısıyladır. Si'un Fe<sub>2</sub>B'a etkisi daha azdır. Bor yayını esnasında Si, FeB' den içeriye doğru yer değiştirir. Fe<sub>2</sub>B tabakasında Si konsantrasyonu düzgün olarak artar, Si'un artışı ile ferrit oluşur. Bu olay, özellikle bora karşı afinitesi çok zayıf olan, kuvvetli ferrit yapıcı elementleri içeren çeliklerde gözlenir. Tabakanın altında Si ve B'un α-demirindeki katı eriyiğinden oluşan α-fazı bölgesinde Si içeriği, alaşımın orijinal Si içeriğinin 2-3 katına ulaşır. Si-çeliklerinde, bor iğneleri civarındaki α-fazı, geçiş bölgesiyle düz bir sınıra sahiptir. Karbürize olan mikrohacimler, α-fazı bölgesinden daha derindir. Ayrıca Si' li çeliklerde karbürize bölge, karbon çeliklerindeki kadar küçüktür. Bunun sebebi olarak, Si'un karbon difüzyonunu engellemesi gösterilmiştir[3].

Silisyum, borür tabakası sertliğini etkilemez. Ancak, geçiş bölgesi sertliği Si'un artışıyla artar. Si, α-fazı bölgesinin fiziko-kimyasal özelliklerini değiştirirken, borür tabakasının gevrekliğini de artırır. Bu yüzden, % 1'in üzerinde Si içeren çelikler borlamaya uygun değildir, ancak ince tabaka ve darbesiz çalışma için bu tür çelikler de borlanabilir. Diğer alaşım elementlerinde olduğu gibi mangan, borür tabakası kalınlığını azaltır ve tabaka geometrisini düzleştirir. Tungsten, molibden, vanadyum ve titanyum miktarlarının çelikte artmasıyla tabaka kalınlığı azalırken, tabaka geometrisi de düz bir şekil alır. Ti, FeB'da çözünür ve FeB'un sertliğini artırır. Ayrıca, geçiş bölgesinde tane büyümesini engelleyici bir rol oynar. Borlanacak çeliklerde vanadyum miktarının % 0,15'i geçmemesi istenir[3].

### 3.3. Geçiş Bölgesi

Borür tabakası ile borlanan metal matris arasındaki bölge, geçiş bölgesi olarak isimlendirilir. Borlama işlemi esnasında çelik bileşiminde bulunan elementlerin yeniden dağıldıkları ve bu arada FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakalarının karbon çözündürme özelliğinin olmaması dolayısıyla bor difüzyonu esnasında C ve Si'in de borür tabakasından içeriye doğru itildikleri ve bunun sonucu olarak da geçiş

bölgesinin meydana geldiği bilinmektedir. Geçiş bölgesi mikroyapı itibariyle, esas malzeme yapısından farklı bir görünüme sahiptir[3].

Geçiş bölgesi, borür tabakasına göre daha kalındır. Loysenkoetal, geçiş bölgesinin, bor tabakasına göre 3-3,4 kat daha kalın olduğunu söylerken; bu bölgedeki bor dağılımını otoradyografi yöntemiyle inceleyen Barzina geçiş bölgesinin kalınlığının, normal metalografik yöntemle belirlenene göre daha büyük olduğunu belirlemişlerdir. Aynı yöntemi kullanan Bozkurt da, yaptığı çalışmada geçiş bölgesinin, borür tabakasının 10-15 katı kadar kalınlığa sahip olduğunu tespit etmiştir[3].

Orijinal karbon bileşimi % 1 veya daha yüksek olan çeliklerin borlanması, geçiş bölgesinde sementit kümelerinin bulunduğu ve bunların genelde borür iğneleri arasındaki bölgelerde meydana geldiği bildirilmiştir. Permyakov and Loskutov ve Teneva ve Japrakova, bu bölgede borlu sementit,  $[Fe_3(C, B)]$  yapısının gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Borür tabakası tarafından karbonun içerilere doğru itilmesi sonucunda geçiş bölgesinde, esas malzemeye göre daha fazla perlit bulunacağı, çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir[3].

Genel olarak, geçiş bölgesindeki tane boyutunun, matris malzeme tane boyutuna göre daha büyük olduğu halde sinterlenmiş Fe-C alaşımlarında bu bölgede tane büyümesine rastlanmadığı ileri sürülmektedir[3].

### 3.4. Borlama Uygulanabilen Malzemeler

Demir esaslı malzemelere ilaveten Ti ve Ti alaşımları, Cr, Mn, Ni , Co , Mo , Ta v.b. demir dışı alaşımlar ile seramik malzemeler de borlanabilir. Al, Zn ve Mg alaşımları borlanamaz. Cu ve Cu alaşımları klasik yöntemlerle borlanamazken, yeni geliştirilen bir yöntemle borlanabileceği iddia edilmektedir. Al alaşımlı çeliklerin borlanması tavsiye edilmezken, bu konuda müspet yönde bazı çalışmalara rastlanmıştır[3].

#### 3.4.1. Demir Alaşımları

Hemen hemen bütün dövme ve dökme çelikler, gri dökme demirler, küresel grafitli dökme demirler, sinter demir ve çeliklerin borla yüzeyleri sertleştirilebilirler[6]. Endüstriyel olarak borlamada bor hemen hemen tüm demir alaşımları ile reaksiyona girerek 1500-1700 Knoop sertliğinde  $Fe_2B$  fazını oluşturur. Bu sertlik kobalt bağlı tungsten karbür ile karşılaştırılabilecek seviyededir.

Sertleşmedeki bu önemli artış aşınma ve sürtünmede önemli bir azalmaya neden olur. AISI 4150 çeliğinin borlanmış bölge ve ana metalde mikrosertlikler ölçülmüş ve borür tabakasındaki daha küçük mikrosertlik çentiklerinde önemli bir artış görülmüştür. Aynı zamanda merkez sertliği optimum yüzey ve hacim özellikleri eldesinden bağımsız olarak kontrol edilebilir[11]. % 1'den fazla silis içeren çeliklerde, kalın borür tabakaları uygun değildir, bu tür malzemelerde Fe<sub>2</sub>B tabakası altında bir ferrit bölgesi oluşur, bu da çok yumuşak bir faz olduğu için tabakada çatlama ve dökülmelere neden olabilir[3].

Borlama işlemi temperleme sıcaklıklarının üzerinde gerçekleştiğinden toleranslar özel olarak değerlendirilebilirler. Bununla birlikte boyutsal değişim, işlemi izleyen ısıl işlemle ve kendi kendine işlem görmesi için uygun ısıl şartların seçilmesi ile azaltılabilir. Borürler birçok çevre şartları için demir alaşımlarının korozyon direncini arttırlar. Borlanmamış demir alaşımı asit(sıcak hidroklorik asit) içinde çözünmüşken, borlanmış yüzey etkilenmemiştir. Benzer sonuçlar, yüzey hidroflorik asit ve sülfirik asitte de görülmüştür. Uniform borür tabakaları tüm yüzeylerde oluşur ki böylelikle elektrolitik kaplamada karşılaşılan güç verme zorlukları, alev ve plazma sprey işlemlerinde karşılaşılan uniformity problemleri giderilebilir[11].

### 3.4.2. Nikel Alaşımları

Nikel esaslı alaşımlar genellikle kimyasal mühendislik endüstrisinde (tanklar ve bağlantı elemanlarında), petrolü endüstrisi ve türbin bağlantılarında kullanılır. Mekanik aşınmanın yer aldığı kullanımlarda Ni esaslı alaşımların uygun aşınma korunmasına ihtiyacı vardır. Çeliklerin korunmasında kullanılan nitrürleme ve kabuk sertleştirme gibi yöntemler, nikel esaslı alaşımlar için kullanılamazlar. Borlama bu alaşımlarda kullanılacak uygun bir yöntemdir. Hastelloy, Incoloy, Inconel, Nimonic veya Haynes gibi tüm nikel esaslı alaşımlar borlanabilmektedirler[12]. Borlanmış nikel esaslı alaşımlar geliştirilmiş kabuk sertliği, aşınma özellikleri, sıcak sertlik ve korozyon direncine sahiptirler[11].

Kabuk sertliği: Nikelin borlanmış yüzeyleri, geliştirilmiş aşınma direnci için kabuk sertliği sağlarlar. Inconel 718 gibi yaşlandırma sertleştirilmesi uygulanabilen alaşım, uygun yaşlandırma sertleştirilmesi ile uyumlu koşullar altında işlem görebilirler. 760°C'de borlanmış ardından 650°C' de ikinci yaşlandırma işlemine

tabi olmuş Inconel 718 alaşımının borlanmış metal yüzeyinde 1450 KHN, ana metalinde 425 KHN metal bağlı tungsten karbür sertliğine yaklaşan sertlikler elde edilmiştir. Bu yüksek kabuk sertliği, daha yüksek aşınma, sürtünme direnci sağlar[11].

**Aşınma direnci:** Borlanmamış Inconel 718'nin aşınma testinde 10,1 mg ağırlık kaybı görülmüşken borlanmış malzemede ağırlık kaybı olmamıştır. Inconel 718'nin borlanması, test şartları(pin-on-disk, 750 g yük, yağlamasız, 50 rpm, 1,5 inç disk aşınma izi çapı, 60 dakika test süresi) altında aşınma ve sürtünmeyi neredeyse tamamen elimine eder[11].

**Sıcak sertlik:** Borlanmış nikelin yükseltilmiş sıcaklıklarda iyi bir sıcak sertliği vardır. Örneğin gaz türbin motorlarında nozül taşıyıcı bileşenler nikel esaslı süper alaşımların aşınma, sürtünme ve korozyon direncini arttırmak için borlanmaktadır [11].

**Korozyon direnci:** Nikel alaşımlarında borlama hidroklorik, hidroflorik, ve sülfürik asitten korunmada kullanılır. Bu alaşımların aşınma, erozyon, korozyon direnci özellikle asitli gaz çevre şartlarında kullanılır. Örneğin borlama, kapı valf sapları, topları, kontrol valfleri, tel haline getirilmiş doğrusal hareket ettiriciler ve yüksek sıcaklık taşıyıcı yüzeylerin servis ömrünü artırır[11].

### 3.4.3. Metal Bağlı Karbürler

Kobalt ve nikel bağlı tungsten ve titanyum karbürlerin tüm sınıfı borlanabilir. Bu karbürler çok sert ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarına karşılık, nemli atmosferik şartlarda, oksidasyon dirençleri düşmektedir. Bunu önlemek için borlama uygulanabilir. Ancak, Co veya Ni içeriğinin % 6'dan küçük olmasının gerektiği bildirilmektedir[11].

Difüze olmuş bor, yüzeydeki yumuşak kobalt ve nikel bağlayıcıları sert borürlere dönüştürür. Difüzyon bölgesi altında kalan yumuşak bağlayıcı, çarpma direnci gibi optimum hacim özellikleri sağlar. Örneğin %6 Co-WC bileşeni, 90 derecelik çarpma açısında ince parçacık erozyonuna maruz kaldığında borlama uygulanmasından sonra erozyon direnci 15 kat artmıştır.

Kobalt esaslı alaşım ve refrakter metalleri içeren birçok metal borlanabilir. Molibden yaklaşık 3000 KHN yüksek sertlikteki bor türleri oluşturur[11].



### 3.5. Borlama Yöntemleri

Borlama işlemi yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 800-1000 °C sıcaklık aralığında 1-10 saat sürelerde katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir. Teknolojik gelişmelerle birlikte plazma borlama, akışkan yataklı fırında borlama, süperplastik borlama gibi yeni teknikler de kullanılmaktadır. Ayrıca PVD (fiziksel buhar biriktirme), CVD (kimyasal buhar biriktirme, iyon biriktirme, plazma sprey yöntemleri de borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir[5].

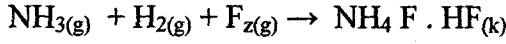
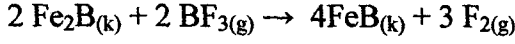
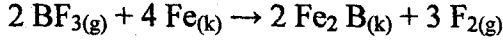
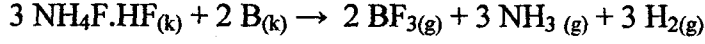
#### 3.5.1. Katı Ortamda Yapılan Borlama

En yaygın olarak kullanılmakta olan bu yöntem, taban malzemesi üzerine bor veya borkarbür bileşiminde aktivatörlerle paketlenmesiyle yapılan borlamadır. Metot yalnızca küçük boyutlu parçalara uygulanabilmektedir. Demir dışı alaşımlardan Ti, Ni, Ta esaslı alaşımlar bu yöntemle borlanabilmekte ve bunların borürleri 3200 HV sertliğe kadar ulaşabilmektedir. Bu yöntemin işlem parametrelerinin kontrol yeteneği çok kötü olması, otomasyonun mümkün olmayıp elle çalışma mecburiyeti ve atık ürünlerin çevreye verdiği zarar gibi dezavantajları mevcuttur. En yaygın kullanım şekli olan paket borlama olarak bilinen katı borlamada paket karışımları malzemenin cinsi de dikkate alınarak farklılık arz eder[6].

Bor karbür, amorf bor ve ferro-bor gibi bor verici bileşikler ; alkali metallere , amonyum bor-florürler ,  $KBF_4$  ,  $AlF_3$  ,  $NaCl$  ,  $NH_4Cl$  gibi aktivatörler ve  $SiC$  ve  $Al_2O_3$  gibi dolgu maddeleri veya reaktif olmayan bileşikler belirli oranlarda karıştırılarak borlama işlemi yapılır. Borlama ortamı bileşenleri, özel olarak hazırlanmış alaşımsız çelik, paslanmaz çelik veya alümina kutular içerisine her bir numunenin etrafında en az 1-2 cm kalınlıkta olacak şekilde doldurularak, ya hava sızdırmaz bir kapakla kapatılır veya işlem nötr bir atmosferde yapılır. Katı ortamda borlamada, borlama bileşikleri bazen pasta şeklinde numune yüzeyine sürülebilir. Bu durumda cam suyu ve gliserin gibi maddeler bağlayıcı olarak kullanılır[3].

Hazırlanan kutular, önceden işlem sıcaklığına getirilmiş olan fırınlar içerisine yerleştirilmek suretiyle borlama işlemi yapılır, işlem sıcaklıkları genellikle 800-1000°C ve işlem süreleri de 1-8 saat arasında değişir. İşlem süreleri; sıcaklığın yanında, kullanılan borlama bileşiminin ne kadar reaktif olduğuna da bağlıdır. Katı ortam bileşiklerinden, metale bor transferi mekanizmasının tam olarak açıklanamamış olmasına rağmen, gaz fazı reaksiyonlarının önemli olduğu

bildirilmiştir. % 50 (amorf) B + % 1 NH<sub>4</sub> F . HF + % 49 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşimli bir kutuda, katı ortam borlaması esnasında aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiğine inanılmaktadır[3]:



Katı ortam borlamasında kullanılan bazı bor kaynakları Tablo 3.4.'de, literatürde rastlanan katı ortamda borlama bileşiklerine ait örnekler ise aşağıda verilmiştir (% ağırlık olarak ) [3] ,

1. % 60 B<sub>4</sub>C + % 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + % 5 NaF + % 30 Demir oksit
2. %50 Amorf bor+%1 NH<sub>4</sub>F.HF+%49 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
3. %(7,5-40) B<sub>4</sub>C+% (2,5-10) KBF<sub>4</sub>+% (50-90) Si C
4. %84 B<sub>4</sub> C + %16 Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>
5. B + NaF + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
6. % 95 Amorf bor + % 5 KBF<sub>4</sub>
7. % 20 B<sub>4</sub>C + 5 KBF<sub>4</sub> + % 75 Grafit
8. % {40-80} B<sub>4</sub>C + % (20-60) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
9. % 80 B<sub>4</sub>C + % 20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
10. % 98 [% 75 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + % 2 5 (% 30 Al + % 70 B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ) ] + % 2 NaF
11. %100B<sub>4</sub>C
12. %48 Amorf bor + % 4 Cr + % 1 NH<sub>4</sub> F . HF + % 47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
13. %30 B<sub>4</sub>C + %26 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + %4 NaF [13]

Tablo 3.4. Katı ortamda borlamada kullanılan bazı bor kaynakları

Malzeme	Formülü	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor İçeriği (%)	Ergime Sıcaklığı(°C)
Amorf Bor	B	10,82	95-97	2050
Ferro bor	Fe-B		17-1	
Borkarbür	B <sub>4</sub> C	55,29	77,28	2450

### 3.5.2. Sıvı Ortamda Yapılan Borlama

Metalik malzemelerin bor bileşimli erimiş tuz banyosuna daldırılmalarıyla yapılmaktadır. Erimiş tuz banyosu değişik oranlarda B<sub>4</sub>C, BaO, KCl, NaCl içerir.

BaO ilavesi difüzyonu önemli ölçüde iyileştirir. Oluşan demir-bor tabakalarının tipik kalınlıkları 100-200  $\mu\text{m}$ ' dir . Bu yöntemin zehirlilik, patlayıcılık ve çevresel kirlilik gibi dezavantajları kullanımını sınırlamaktadır[6] .

Borlama sırasında, bor kaynağı sıvı halde olup, elektrik akımı uygulanıp (elektroliz)-uygulanmamasına göre iki farklı şekilde işlem tamamlanabilir. Elektrik akımı uygulanıyorsa, elektrolitik borlama; uygulanmıyorsa, normal sıvı ortamda borlama söz konusudur. Borlama banyosunda, bor kaynağı olarak boraks ve redükleyici madde olarak da genelde  $\text{B}_4\text{C}$  ve  $\text{SiC}$  tozları kullanılmaktadır. Tablo 3.5.'de sıvı ortam borlamasında kullanılan bor kaynakları gösterilmiştir. Sıvı ortamda kimyasal reaksiyonların daha hızlı olmasından kaynaklanan yüksek aktivite nedeniyle, sıvı ortamda borlama geniş ölçüde kullanılmaktadır. İşlem normal atmosfer altında yapılır, koruyucu atmosfere gerek yoktur. Ayrıca işlemde kullanılan cihaz ve donanım basit olduğu gibi, gerekli kimyasal maddeler de ucuzdur. Borlama sonrası parçaların temizlenmesi önemli bir problemdir[3].

Tablo 3.5. Sıvı ortamda borlamada kullanılan bor sağlayıcı bileşikler

Malzeme	Formülü	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor İçeriği(%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,42	11,35	-
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201,26	21,50	741
Borikasit	$\text{HBO}_2$	43,83	2469	-
Sodyum Borflorür	$\text{NaBF}_4$	109,81	9,85	-
Borikasit ( susuz )	$\text{B}_2\text{O}_3$	69,64	31,07	450
Borkarbür	$\text{B}_4\text{C}$	55,29	78,28	2450

### 3.5.2.1. Normal sıvı ortamda borlama

Sıvı ortamda borlamada kullanılan maddelerin en başında boraks gelmektedir. Banyo bileşimleri genellikle; % (60-80) boraks ve % (20-40) oranında  $\text{B}_4\text{C}$ , ferro-bor, B, kalsiyum hegzabor gibi bor içeren maddeler veya  $\text{SiC}$ , Ca-Si, Fe-Si, Fe-Mn, Ca, Be, Al, Ti, Mg, Li , Zr, Ge ve nadir toprak metalleri gibi redükleyici maddelerden oluşur. Boraksa ilaveten banyoya Fe-V, Fe-Nb, Fe-Cr veya Cr tozlarının katılması durumunda V, Nb veya krom karbür tabakaları oluşur. Boraks banyolarında, oksit oluşum serbest enerjileri  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün oluşum serbest enerjisinden daha düşük elementleri içeren banyolarda borür; daha yüksek oluşum serbest enerjili elementleri içeren banyolarda da karbür tabakaları oluşur[3].

Sıvı ortamda borlama işlemi 800-1000°C sıcaklıklarda, 2-6 saatlik sürelerde yapılır. İşlem esnasında banyonun akışkanlığı iyi olmalıdır. Banyo akışkanlığını arttırmak amacıyla banyoya NaCl , NaF veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilmesi tavsiye edilir. Sıvı ortam borlamasında kullanılan banyonun özgül hacmi (numunenin birim yüzeyi başına hacim) en azından 10-20 cm<sup>3</sup> olmalıdır. Daha küçük hacimlerde tabaka kalınlığı azalırken, numunede banyonun yüksekliği boyunca difüzyonun düzensiz olduğu görülür. Redükleyici maddeler zamanla banyonun dibine çöker. Bunları önlemek için, ya banyo belirli aralıklarla karıştırılmalı veya mekanik karıştırma mümkün değilse, banyo özgül hacminin 10-20 cm<sup>3</sup>' ten fazla olması sağlanmalıdır[3].

Sıvı borlama işleminde çelik, yüksek ısı dirençli paslanmaz çelik ve grafit potalar kullanılmaktadır. Karbon çeliğinden hazırlanan potalar, uzun süreli işlemlerde pota malzemesinin oksitlenmesinden kaynaklanan dökülme ve parçalanmalar nedeniyle tavsiye edilmez. İndüksiyon akımıyla ısıtma yapıldığında, grafit potaların kullanılması sonucu borlama hızının (aktivite), geleneksel sıvı borlamaya göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Grafit potaların daha uzun süre kullanılabilmesi için, koruyucu bir seramik kılıfla korunmalıdır. Ayrıca grafit, banyo ile fırın atmosferi ve pota cidarları arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan oksitleri temizler[3].

Lyakhovich and Kosachovskii (1972), sıvı borlama için sistem seçiminde aşağıdaki noktaların gözönünde bulundurulmasını tavsiye etmektedirler[3]:

a) Ergimiş ortam, bir difüzyon elementi içermeli ve iyi bir iletken olmalıdır. Katodik işlem elektrolizle kontrol edilebilir.

b) Belirli şartlar altında redükleyici maddenin potansiyeli, difüzyon uygulanan metal ve difüzyon esnasında oluşan fazların potansiyeline göre daha negatif olmalıdır.

c) Redükleyici maddenin özgül ağırlığı, mümkün olduğunca ergiyiğin özgül ağırlığına yakın olmalı ve işlem sıcaklığında da katı formda bulunmalıdır. Ergiyik içinde optimum dağılım sağlanmalıdır.

Literatürden derlenen bazı sıvı ortam banyo bileşimi aşağıda verilmiştir:

1. % (70-73) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + % (27-30) B<sub>4</sub>C
2. % (65-90) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + % (10-35) SiC

3. % 66  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 14  $\text{B}_2\text{O}_3$  + % 20 Fe-Si
4. % 84  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 10  $\text{B}_2\text{O}_3$  + % 6 B
5. % 84  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 10 NaCl + % 6 B
6. % (57-81)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % (9-20)  $\text{B}_4\text{C}$  + % (10-23)SiC
7. % 94.5  $\text{BaCl}_2$  + % 2  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 3.5  $\text{Mg}_n\text{B}_m$
8. % 80  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + %5 Krom oksit + % 15 Ca-Si
9. % 15 KCL + % 50 NaCl + % 8  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 12  $\text{Mg}_n\text{B}_m$  + % 15 NaF

### **3.5.2.2. Elektrolitik borlama**

Elektrolitik borlama, boraks veya borik asit gibi bor içeren ve  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , SiC, NaCl, lityum veya potasyum gibi aktivörleri içeren bir sıvı banyodan bor atomlarının, katod görevi üstlenen parça yüzeyinde elektrolitik olarak biriktirilmesi işlemidir. Grafit bir elektrod da anod görevini üstlenir. İşlem sıcaklıkları genellikle 800-900°C ve işlem süreleri 1/4-5 saat civarındadır. Daha düşük sıcaklıklarda işlem yapmak için boraksa ilave olarak; ağır metallerin oksitleri ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), fosfatlar ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), sülfatlar ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), alkaliler (NaOH) ve klorürler (NaCl) katılır. Bu amaçla, daha çok NaCl, fosfat ve alkaliler kullanılır. Akım yoğunluğu 0,5-2,5  $\text{A}/\text{dm}^2$ 'dir. Genel olarak, düşük alaşımlı çeliklerde yüksek akım yoğunluğu ile ince difüzyon tabakaları elde edilirken, yüksek alaşımlı çeliklerde veya daha kalın tabakaların gerekli olduğu hallerde, daha düşük akım yoğunluğu ve daha uzun süreler uygulanır. Keza, daha düşük akım yoğunluğu, daha büyük demir-bor kristalleri ve daha kaba (pürüzlü) bir yüzey verirken; daha yüksek akım yoğunluğu ile borlamada daha çok kristalin çekirdeklenmesi sonucu, daha düzgün bir yüzey elde edilebilir. Literatürden derlenen bazı elektrolitik borlama, banyo bileşenleri aşağıda verilmiştir[3];

1. % 100  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
2. % (75-80)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % (20-25) NaCl
3. % 91  $\text{B}_2\text{O}_3$  + % 9  $\text{Na}_2\text{O}$
4. % 90  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 10  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
5. % 60  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 30 NaCl + % 10  $\text{B}_4\text{C}$
6. %70  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +%30 $\text{Na}_2\text{SO}_3$
7. % 90  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 10 NaOH
8. % 85  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + % 15  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
9. % 10  $\text{KBF}_4$  + % 90 (KF + LiCl)

### 3.5.3. Gaz Ortamda Borlama

Bor hidrürlerin termal parçalanması sonucu elde edilen buharla yapılan borlama işlemidir. Bu işlemde sıcaklık yükseltilebilir ve daha homojen difüzyon tabakası elde edilebilir. İşlem özellikle karışık şekilli parçaların borlanması ve homojen tabaka elde edilmek istendiğinde tercih edilen bir yöntemdir . Ancak sıvı ortamda borlama işleminde mevcut olan zehirlilik, patlayıcı doğa ve çevresel kirlilik gibi dezavantajları kullanımını sınırlamaktadır [6].

Gaz ortamda borlamada, bor kaynağı olarak bor halojenürleri, diboran ve organik bor bileşikleri kullanılır. Gaz borlayıcıların en önemli üstünlüğü, gaz sirkülasyonunun sonucu olarak daha üniform bir bor dağılımının sağlanabilmesi ve elde edilmelerinin kolay olmasıdır. Prensip olarak gaz ortamda borlamada, bor potansiyelinin ayarlanabilmesinden dolayı, tek fazlı tabaka elde etmek mümkündür. Gaz borlama bileşikleriyle çalışmak için komplike cihazlar gereklidir. Buna ilaveten bazı sakıncalı tarafları daha vardır[3]:

1. Diboran, kullanılan temel bileşiktir ve çok zehirlidir. Diboran için en düşük zehirlilik sınırı 0,1 ppm'dir. Çok tehlikeli olarak bilinen hidrojen siyanür(prussik asit) için bile 10 ppm' e kadar müsaade edilmektedir
2. Diboran, hidrojen ile karıştırıldığında bile çok pahalıdır.
3. Trimetilbor  $[(CH_3)_3B]$  ve trietilbor  $[(C_2H_5)_3B]$  ile yapılan gaz ortam borlamasında, bu bileşiklerin yüksek oranda karbon içermeleri sebebiyle karburizasyon söz konusu olabilmektedir. Bu etki trietilbor'da, trimetilbor'dan daha kuvvetlidir.
4. Bor halojenürleri korozyona sebep olabilir. Tablo 3.6.'da gaz ortamda borlamada kullanılan gazlar ve bazı özellikleri belirtilmiştir. Gaz ortamın bileşimi, basıncı ve gazın tanktan akış hızı borlamayı etkiler.

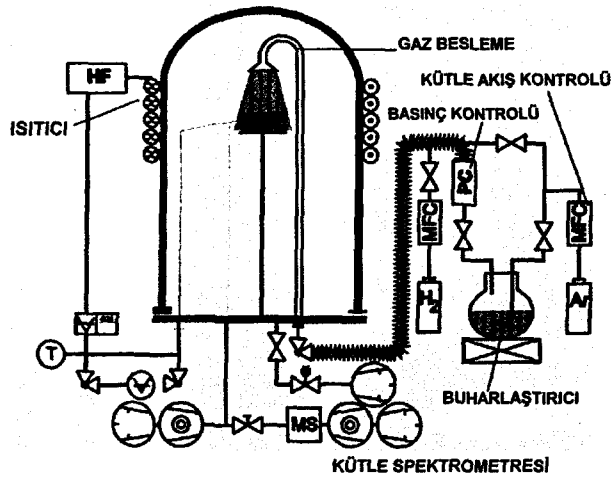
Literatürde aşağıdaki bileşimler kullanılarak borlama çalışmaları yapılmıştır;

- 1 . % 0.95 mol  $H_2$  + % 0.05 mol  $BCl_3$
2. %1Diboran+%99Argon
3.  $B_2H_6$
- 4 .  $(C_2H_5)_3B$
5.  $B_2H_6 + H_2$  (1:50 oranı)

Tablo 3.6. Gaz ortamda borlamada kullanılan bor sağlayıcı gazlar

Gaz Adı	Formülü	Teorik Bor İçeriği (%Ağ.)	Donma Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Açıklama
Bortriflorür	BF <sub>3</sub>	15,95	-128,8	-101,00	Stabilitesi yüksek
Bortriklorür	BCl <sub>3</sub>	9,23	-107,3	13,00	Korozif
Bortribromür	BBr <sub>3</sub>	4,32	-46,0	90,01	Su ile patlayıcı olabilir
Diboran	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	39,08	-165,5	-92,50	Zehirli , patlayıcı
Trimetilborür	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	19,35	-161,5	-20,00	Karbürizasyona eğimli
Trietilborür	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	11,04	-95,0	95,00	Karbürizasyona eğimli

Düşük basınçlı borlama için geliştirilen bir ünitenin genel görünüşü şekil 3.4.'da verilmiştir. Bu çalışmada organik bor sağlayıcıları (trimetilborat, trietilboran, borantriethylamin karışımı) gaz borlama için denenmiştir. Argon gazı borantriethylamin (BTA) karışımı BH<sub>3</sub>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bor sağlayıcısı basınç kontrollü buharlaştırıcıdan reaktöre taşıyıcı olarak kullanılır. Hidrojende işleme dahil edilebilir. Ar-H<sub>2</sub>-BTA atmosferinde normal basınçta bor sağlayıcıdan merkezlenmiş C, B ve N elementlerini içeren kalın bir kaplama ('BCN'-kaplama) oluşturulur. Çünkü bu, işlem boyunca bor sağlayıcıların kısmi basınçlarını azaltmak için gereklidir. BTA sağlayıcı için borlama toplam basıncının 200 Pa'dan az olması gerektiği bulunmuş. Böylelikle 'BCN' kaplamanın oluşumu desteklenmektedir. 1000 Pa' dan yüksek toplam basınç C ve N'un borür tabakasında birikmesine neden olur. 200 Pa toplam basınçta C ve N birikimi olmadan bor difüzyonu ve sonrasında demir borürlerin oluşumunu destekler. Bu da 200 Pa toplam basınçta 10 saatte düşük basınçlı borlama işleminde 10 µm kalınlığında borür tabakası elde edilebildiğini göstermektedir [14].



Şekil 3.4. Düşük basınçlı gaz borlama için geliştirilen bir ünite

### 3.5.4. Plazma Ortamında Yapılan Borlama

Tuz borlama ve gaz borlama şeklindeki geleneksel borlama işlemlerinin çevre kirliliğine neden olması, zehirli olması, patlayıcı doğası v.b. problemlerinin olmasından dolayı plazma borlama gibi borlama çeşitleri geliştirilmiştir. Demir esaslı ve demir dışı metalik malzemelere uygulanan, Ar, H<sub>2</sub> gazları ile birlikte bor kaynağı olarak BCl<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (trimetilborat) kullanarak, 800-1000 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10<sup>-2</sup> Pa gibi bir düşük bir basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılan borlamadır. Mikroyapı ve demirbor tabakalarının büyümesi işlem sıcaklığı, gaz karışım oranları, malzeme bileşimleri, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğuyla kontrol edilebilmektedir[6].

Şekil 3.5.'de gösterilen plazma borlama sisteminde gerçekleştirilen işlemde işlem sıcaklığı 700-850 °C sıcaklıkları arasında değişmektedir. Hidrojen, argon ve bortriklorür gibi işlem gazlarının akış hızı kütle akış kontrol edicileri kullanılarak belirlenir. Vakum pompasıyla birlikte, gaz sağlayıcı sistemi reaktif gazı girişini, reaktörün tahliyesini sağlar ve istenen 3-15 saat.Pa vakumun bakımını sağlar. Çıkan gaz, sodyum hidroksit çözeltisinde nötralize edilir. 1000 V'luk d.c. voltaj uygulanır. Bu şartlar altında işlem gazlarının molekülleri ve atomları ayrıştırılır ve iyonlaştırılır. İşlem odasındaki ilk basınç 5 Pa. Isıtmadan önce reaktör azot ile doldurulur ve kalıntı oksijen , nem uzaklaştırılır. Bu işlem iki kere gerçekleştirilir ve sonuçta ısıtma fazı süresince H<sub>2</sub>-Ar atmosferde sputter temizleme ile işlem başlatılır. Değişken optimizasyonu için BCl<sub>3</sub> içeriği %2,5 ve 15 arasında değiştirilmiştir. 2.5 saatlik farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen düzenli işlem sonrasında numuneler 50°C'nin altındaki sıcaklıkta düşük Ar atmosferi basıncında soğutulur [15].

Organik bor sağlayıcılarının(trimetilborat) kullanıldığı bir başka plazma borlama çalışmasında 60 dakikada 5 µm kalınlığında tabakalar elde edilmiş. İşlem zamanı arttıkça porozitesiz borür tabakasının büyümesini engelleyen istenmeyen zengin karbon içerikli tabaka oluştuğu görülmüştür. Aşınma testi uygulanan numunelerde işlem görmemiş numunelere göre birim alan başına aşınma kaybında %80 azalma gözlemlenmiştir[14].

Plazma borlamanın avantajları;

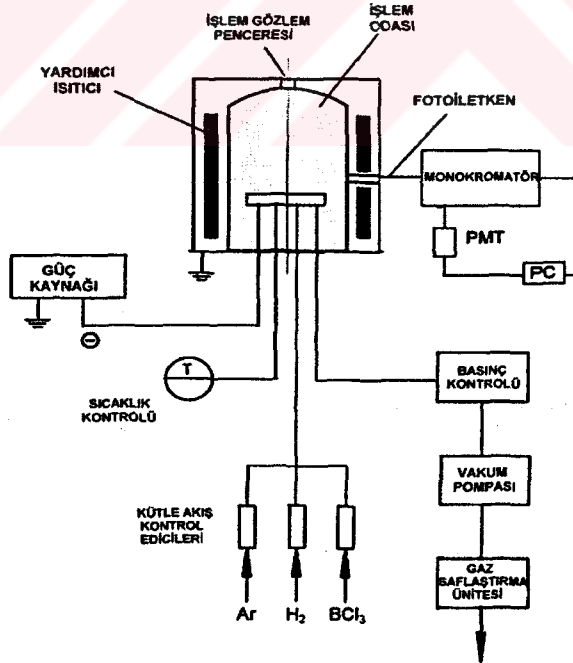
1. Bilinen borlama işlemlerinde (katı, sıvı, gaz) tabaka kalınlığı ve homojenliği kontrol edilemezken, plazma borlamada mümkündür.
2. Kompleks parçalarda homojen difüzyon tabakası ve sertlik



3. Daha düşük sıcaklık ve işlem süresi
4. İşlem çok yoğun enerjide gerçekleştirilir.
5. Bu yöntemle yüzeyde tek fazlı  $Fe_2B$  tabakası elde edilebilir.
6. Daha büyük boyutlu (özellikle katı borlamaya göre) taban malzemeleri işleme tabii tutulabilir.
7. Zehirlilik, patlayıcı yapı ve çevre kirliliğinin kontrol olanağı.
8. İşlem sonrası daha düşük distorsiyon [6]. Vakum odasında bor florürün neden olduğu korozyon, plazma borlamada karşılaşılan ciddi bir problemdir. [16]

Literatürden elde edilen plazma borlama ortamları;

1. %3  $BCl_3$  + %30  $H_2$  + Ar...[17]
2. Plazma pasta borlama; Amorf bor+ Boraks ( $Na_2B_4O_7$ )...[16]
3. % 15  $BF_3$  + % 50  $H_2$  + % 35 Ar [18]
4.  $B(CH_3O)_3 + H_2 + Ar$  [19]
5. Plazma transfer ark borlama; Saf Bor + Etanol [20]
6. %2.5  $BCl_3$  + %7 Ar +  $H_2$  [15]
7. D.C. plazma borlama ;  $BCl_3 + FeCl_3 + Fe(CO)_5 + H_2$  [21]



Şekil 3.5. Bir plazma borlama ünitesi

### 3.5.5. Akışkan Yataklı Fırında Borlama

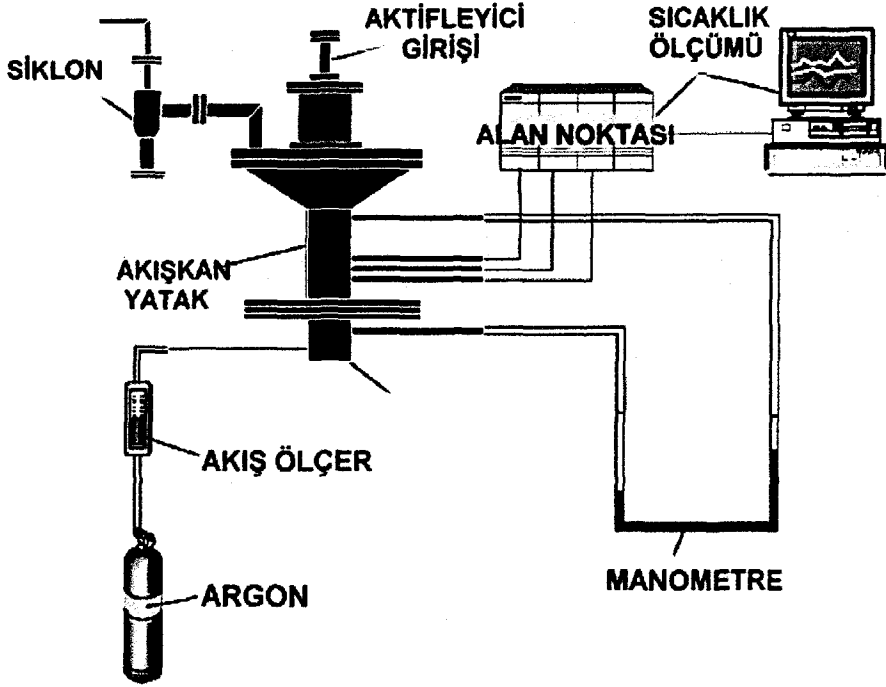
Akışkan yataklı reaktörlerde alaşımların ısıl işlemi 25 yıldan daha uzun bir süredir gerçekleştirilmektedir. Son zamanlarda bu teknoloji, demir ve demir dışı alaşımların üzerinde sert ve/veya korozyon dirençli tabaka biriktirme şeklinde yüzey mühendisliği uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Diğer bir yandan demir dışı metallerin borür kaplanması ve akışkan yatak teknolojisinde kullanılan alaşımlar hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık korozyon dirençli malzemeler ve aşınma direncindeki iyileştirmelerinden dolayı Ni alaşımlarının kullanım potansiyeli artmıştır. Ancak Ni'in C ve N'daki katı halde çok düşük çözünürlüğünden dolayı Ni için karbürleme ve nitrürleme kullanılamaz. Kutu sementasyon metodu kullanılarak borlama uygulanan Ni elde edilen tabaka kalındı ve Ni<sub>3</sub>B içermekteydi. Akışkan yataklı borlama Ni ve alaşımlarının aşınma ve korozyon direncini arttırmak üzere uygulanmıştır[22].

Ti ve alaşımları özellikle Al içerenler düşük yoğunluk ve yüksek sıcaklık malzemesi olarak ilgi çekmektedirler. Yükseltmiş sıcaklıklarda (>700°C) yetersiz korozyon direnci kullanımlarını sınırlamaktadır. Nb, Si, C, B gibi alaşım elementlerinin ilavesi oksidasyon direnci sağlamaktadır ancak bu ilavelerin miktarı düşük oranlarda kontrol edilecektir. Akışkan yataklı borlama işlemi Ti ve alaşımlarının oksidasyon direncini sağlayan esnek ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Co, Mo ve Cr metali de bu çalışmada borlanmıştır. Şekil 3.6.'de akışkan yataklı reaktör sisteminin ana bileşenlerinin şematik gösterimi yer almaktadır[22].

Akışkan ortam olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C ve sodyum veya amonyumflorür veya klorür, 900-1000 °C aralığındaki sıcaklıklar ve akan gaz olarak Ar kullanılmıştır. Bu yöntemin en önemli avantajı reaktör hacmi içinde sıcaklığın uniform olmasının bir sonucu olarak yüksek kütle ve ısı transferidir. Aynı zamanda bileşimlerin hızlı karışımı yüksek kalitede kaplama sağlar[22]. Diğer avantajları;

- Hızlı değişken ayarlaması için işlem kapasitesi
- Oldukça düşük işlem maliyeti
- Çevre dostu

Bir yöntem olmasıdır. Bu proseste işlem kalitesini etkileyen bazı değişkenler; Kullanılan katı ve akışkanların; yatak geometrisi, gaz akış oranı, gaz dağıtıcısının tipi ve hepsinden önce reaktör tasarımıdır[22].



Şekil 3.6. Akışkan yataklı reaktör sisteminin ana bileşenlerinin şematik gösterimi.

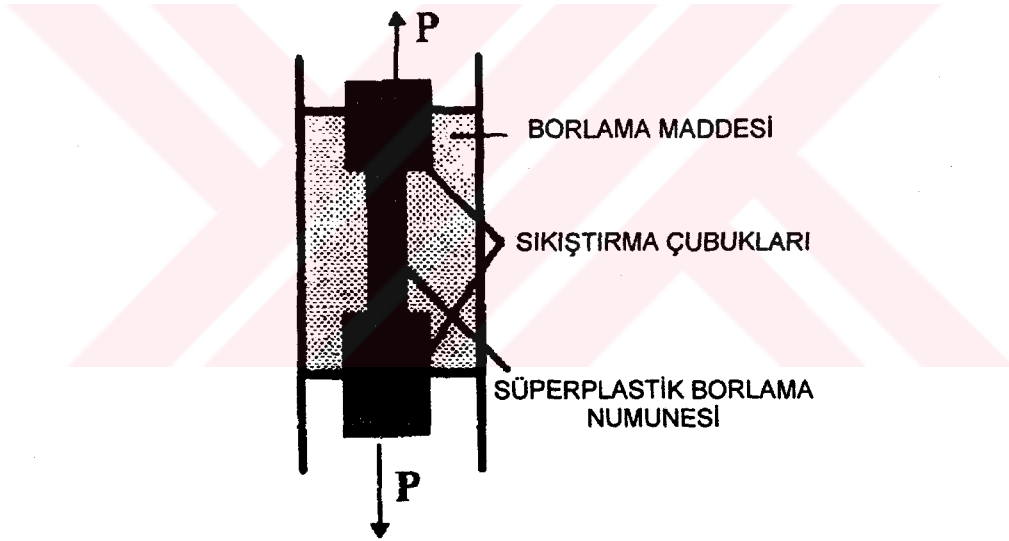
### 3.5.6. Süperplastik Borlama

Süperplastik borlama süperplastik deformasyon ile yapılan bir borlamadır. Bilinen borlama işlemleri ile karşılaştırıldığında bu proseste borlama işlemi daha hızlıdır. Aynı zamanda bu işlemde iğnesel değil eş eksenli borür taneleri oluşur. Yapılan bir çalışmada numuneler  $840^{\circ}\text{C}$ 'de erimiş tuz içinde ısıtılmış ve üç kez yağda su verme işlemi uygulanmış. Daha sonra bu numuneler süperplastik deformasyon için ultra ince taneler elde etmek üzere 1 saat  $600^{\circ}\text{C}$ 'de temperlenmiştir. Ortalama 2 ve  $0.3\ \mu\text{m}$  boyutlarında ferrit ve sementit taneleri elde edilmiştir.

Süperplastik borlamanın temel prensibi numuneye süperplastik deformasyon uygulanırken borlama işlemine tabi tutulmasıdır. Şekil 3.7'da gösterildiği gibi çekme numunesi tutturulur ve  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{KBF}_4$  ve  $\text{SiC}$  içeren katı borlama maddesi içine konur. Sıcaklık  $760 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de tutulur. Süperplastik borlama işleminde  $1 \times 10^{-4}$  s sabit gerinim oranı kullanılır. Her bir numune boyun verme olmadan 4 saatte %160 uzamaya maruz bırakılıyor. Sonuçta 25-30  $\mu\text{m}$  kalınlığında borlanmış tabaka elde edilmiş. Süperplastik borlama numunelerinin, bilinen borlama işlemi uygulanan numunelerle karşılaştırıldığında, kırılma mukavemeti %8, tokluğu %18 ve maksimum esneme

%15 oranında artmıştır. Süperplastik borlanmış numunelerde çatlaklar öncelikle borür taneleri arasında merkezlenip ilerler ancak daha sonra borürler içinde gelişirler. Bilinen yöntemlerle borlanmış numunelerde ise çatlaklar iğnesel borür taneleri boyunca merkezlenip büyümektedirler. Süperplastik borlamayla elde edilen borür taneleri eş eksenli bir şekil, normal borlamada taraklı bir yapı göstermiştir. Normal borlanmış numunelerde iğnesel borür taneleri boyunca çatlaklar merkezlenmiş ve ilerlemiştir. Süperplastik borlanmış numunelerde hızlı difüzyon işlemleri, zengin silisyum içerikli bölgelerin oluşumunu engeller. Buna karşılık bilinen borlama işleminde borür tanelerinin önünde silisyum içerikli bölgeler oluşmaktadır [23].

Aynı araştırmacıların yaptıkları diğer bir çalışmada düşük Cr içerikli çeliklerde süperplastik borlama ile bilinen borlamaya göre düşük B içerikli borürler ve borür tabakası önünde daha ince ferrit taneleri elde edilmiş. Böylelikle borür tabakalarında uniform mikrosertlik ve gelişmiş kırılma tokluğu sağlanır[24]



Şekil 3.7. Süperplastik borlama

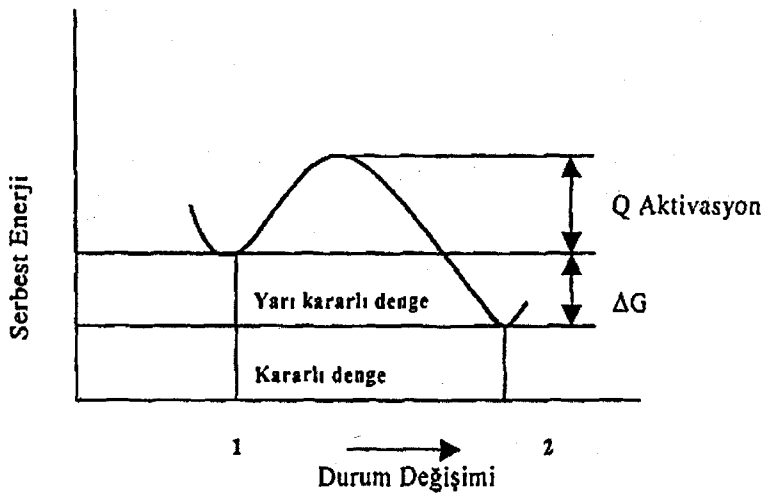
### 3.6. Borlama Kinetiği

Bor bileşiklerinin termal difüzyon işlemleri genellikle 700-1000°C arasındaki işlem sıcaklıklarında gaz, sıvı ve toz ortamında demir borürler elde etmek için kullanılır. Bor atomları küçük boyutlarından ve yüksek hareketliliklerinden dolayı demir alaşımlarına kolaylıkla nüfuz ederler, FeB ve Fe<sub>2</sub>B metallerarası bileşikleri oluştururlar. Bor atomları genellikle demir içerisinde arayer olarak çözünürler. İşlem sıcaklığı, ortamın bor potansiyeli ana malzemenin kimyasal bileşimi ve borlama

zamanına bağılı olarak tek fazlı  $Fe_2B$  veya iki metallerarası fazlar( $FeB, Fe_2B$ ) bor atomlarının metalik malzemenin yüzeyine difüzyonu ile elde edilir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen borlamanın difüzyon kontrollü işlem olduğu iyi bilinmektedir. Bu, istenen borür tabakası kalınlığını ve sertliğini elde etmek üzere borlama kinetiğini etkileyen işlem parametrelerini seçmek için önemlidir[25].

Difüzyon olayı moleküler bir işlem olup, yüksek konsantrasyonlu bölgeden daha düşük konsantrasyona sahip olan bölgeye atomların hareket etmesiyle oluşur ve kimyasal potansiyel her yerde aynı olduğunda difüzyon olayı durur. Difüzyon, sıcaklık basınç ve konsantrasyon farkı ile doğrudan ilgilidir. Sıcaklık yükseldikçe, moleküllerin hareket alanı büyür ve dolayısıyla difüzyon için gerekli olan moleküllerin yer değişimi hızı da artar[26].

Difüzyon olayları, metallerin ısıl işlemlerinde bir çok durumda görülür, hatta ani soğutma işlemi istisna tutulursa, bütün ısıl işlemler difüzyon olayı ile meydana gelmektedir denilebilir. Kafes yapısı içerisinde her bir atom belirli bir yer işgal eder. Sıcaklığın artmasıyla atomların enerjileri artar ve kafesteki yerlerini değiştirebilirler. Çok sayıdaki atom sıçramalarına karşılık, her hacim birimi için kütle sabittir. Difüzyonun meydana gelme sebebi atomların sahip oldukları Gibbs serbest enerjilerini azaltmak eğilimlidir. Difüzyon kararlı denge durumuna vardığında serbest enerji en alt seviyeye ulaşır. Şekil 3.8'de kararlı durum 2.durum olarak görülmektedir[26].



Şekil 3.8. Serbest enerjinin durum değişimine bağımlılığı

Burada 1 numara ile gösterilen durum, yarı kararlı durum olarak adlandırılır. Birinci durumdan 2. duruma geçiş için Q aktivasyon enerjisinin verilmesi zorunludur. Ancak o zaman serbest enerji azalma göstererek 2. duruma ulaşılabilir. Burada Q enerjisine aktivasyon enerjisi denir ve bu enerji ; 1-Sıcaklığın artması, 2-Pekleşme oluşturacak şekil değişimi, 3-Elektrik ve manyetik alan yardımı ile sağlanabilir. Atomların ve boş yerlerin yer değiştirmesine ısıl aktivasyon adı verilir. Toparlanma, yeniden kristalleşme, sürünme ve difüzyon birer ısıl aktivitedir. Difüzyon katsayısı, herhangi bir alandan akan toplam kütle, bu kesite dik yöndeki mesafe ile yoğunluk değişimine oranı olarak tanımlanır[26].

En hızlı difüzyon gazlarda meydana gelir, sıvı ve katılarda bu olay daha yavaş meydana gelmektedir. Yer alan atomların genellikle bir boşluğa sıçrama ile difüze olurken, daha küçük çaptaki ara yer atomları içerisinde çözüldüğü gibi, büyük çaplı atomlar arasında ise daha zor ilerler. Katılarda difüzyon atomların veya boşlukların titreşimleri ve etrafındaki boşluklara yada kafes noktalarına sıçramaları ile meydana gelir. Normalde bir yer alan atomu komşu atomlar tarafından kuşatılmıştır ve atom bir başka kafes noktasına hareket edemez. Boş olması durumunda komşu boşluğa atlayabilir. Difüzyon kaynağında ara yüzeydeki ilk bağlantılar atomlar arasındaki çekimle oluşur[26].

Farklı iki katının yüzeyleri arasındaki çekim, adhezyon olarak adlandırılır. Aynı yada farklı iki katının bir araya getirilmesi ile yüzeyler arasında bağ oluşturulurken, aynı cins katı yüzeyleri arasında kohezyon kuvvetlerinden dolayı kohezyon, farklı cins yüzeyler arasında da kohezyon kuvvetlerinden dolayı adhezyon işi yapılmış olur. Kohezyon ve adhezyon işi, yüzeyin serbest enerjisinin bir fonksiyonudur. İki gevrek malzeme veya bir gevrek bir sünek malzemedan oluşan bir bağlantı için(metal-seramik) adhezyon işi, bağlantı mukavemetinin bir ölçüsüdür. Adhezyon ve kohezyon kuvvetlerinin teşekkülü, yani malzeme yüzeyleri arasında birleşmenin sağlanması için, malzeme yüzeylerinin, atomlar arası bağın oluşabileceği yakınlıkla temas ettirilmesi gerekir[26].

Bir katı alaşımın atomları, içerisinde çözüldüğü alaşım atomlarından yaklaşık %40 küçük ise, çözüldüğü atomlar arasındaki ara yer atomlarından birini işgal eder. Bu YMK yapıli malzemelerde, ara yer noktalan kübik kafesin köşeleri arasındaki mesafenin ortasıdır. Bu noktalar oktehdral noktalar olarak bilinirler. HMK yapılar da ise ara yer atomları çoğunlukla bir oktehdral boşluk oluştururlar ve

oktahedral noktaları köşelerde ve orta yüzey merkezinde yer almaktadır. Ara yer atomlarının yoğunluğu genellikle mevcut noktaların sadece küçük bir kesrini dolduracak kadar küçüktür. Bu da her bir ara yer atomunun daima boşluk noktaları ile kuşatıldığı ve ısı enerjisinin gerilim enerji engelini aşması oranında başka bir pozisyona atlayabileceği manasına gelir[26].

Malzemelerde uygulanan pek çok işlem için atomların hareketlen gereklidir. Karbürleme, nitrürasyon, sementasyon, tavlama vb. işlemler difüzyon olayına örnek verilebilir. Metallerin ısı işlemi, seramiklerin üretimi, malzemelerin katılaşması, transistor üretimi, güç üretimi, güç pilleri vb. bir çok işlemde difüzyona ihtiyaç vardır. Malzemelerde katı halde ve saf iken, düzenli malzemelerde atomlar buldukları kafes pozisyonundan diğer bir kafese hareket ederler. Bu harekete "kendi kendine difüzyon" denir. Bu işlem radyoaktif izler kullanılarak tespit edilebilir [26].

Metal alaşımlarında ve seramik malzemelerde farklı atomların birbirine difüzyonu gerçekleşmektedir. Nikel levha, bakır levhaya bağlanırsa nikel atomları yavaş yavaş bakıra nüfuz ederken bakır atomları da nikel göç eder. Yeterince uzun beklenirse, bakır ve nikel atomları bütün metal boyunca üniform olarak dağılır. Sıcaklık arttığı zaman atomun kafes içerisinde küçük titreşimleri de artar. Elbette bu hem sıcaklığa hem de birleşme bölgesindeki atomların ne kadar sıkı ve yakın olduğuna bağlıdır[26].

Atomların hareketini ele alan pek çok mekanizma vardır. Genel olarak atomların iyonların ve diğer parçacıkların sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirmeleri istatistiksel bir olay olup, bütün bunlar difüzyon olayıdır. Difüzyon olayı özellikle katı içerisinde kütle taşınması sağlayacak ölçekteki hareketleri ifade eder. Homojen malzemelerde, yer değiştirme olayları istatistiksel olarak düzensizdir ve bu olay esnasında kütle taşınımı görülmez. Homojen olmayan malzemelerdeki difüzyon ise teknik açıdan daha önemlidir. Katı malzemelerde difüzyonu gerçekleştiren iki temel mekanizma vardır. Bunlar yer alan (boşluk) ve ara yer difüzyonu mekanizmalarıdır[26].

Ara yer difüzyonu mekanizmasında, kristal yapıda küçük bir ara yer atomu varsa, atom bir ara yerden diğerine hareket eder. Ara yer atomlarının yoğunluğu genellikle düşüktür. Ara yer difüzyon mekanizmasında çözünen malzemenin

atomlarının çapı (yaklaşık %40), çözüdüğü atomların arasındaki mevcut boşluklardan birisine geçerek boşluğu doldurur[26].

Ara yer atomları buldukları yerde çevresi boşluklarla çevrilidir ve bu atom ara yerdeki mevcut boşlukların az bir kısmını doldurur. Yani bir ara yer atomu boşluklarla kuşatılmış olup, ısıl enerjinin deformasyon engelini aşması ile başka bir ara yere atlar. İşte ara yer atomlarının kafes yapısı içerisindeki başka bir ara yer noktasına güçlü şekilde oluşan difüzyona "ara yer difüzyonu" denilmektedir. Fe, Cr, Ni, Mn, W, Ti, gibi geçiş elementleri B, H, C, N gibi atom yarıçapı küçük elementlerle ara yer katı çözeltisi oluştururlar. Malzemelerde ara yer noktaları, kübik kafesin köşeleri arasındaki mesafenin ortasıdır. Bunlar oktahedral noktalar olarak bilinir[26].

Ara yer difüzyon mekanizması aynı türden atomlar için yüksek sıcaklıklarda olasıdır. Ancak çapları ana kafesin atomlarından küçük olan yabancı atomlar için (karbon, azot, hidrojen vb) büyük önem taşır. Bu difüzyon mekanizmasında kafes içerisinde mevcut bir boşluğun olması gerekir. Bu yüzden yer alan difüzyonunun oluşması ara yer difüzyonuna göre daha zordur. Ara yer difüzyonunda yeterli enerjiye sahip olduğunda atom difüze olabilir. Yer alan difüzyonu mekanizmasında, boş yerler yardımı ile yer değiştirme çok küçük bir aktivasyon enerjisini gerektirir. Artan sıcaklıkla birlikte atomların titreşim genleri ve boş yer yoğunluğu artar, dolayısıyla yayınma kolaylaşır. Normal olarak bir yer alan atomunun hareketi bitişik komşular tarafından sınırlandırılmıştır ve atom başka kafes noktasına geçmez. Bununla birlikte komşu nokta boş ise atom bu boşluğa atlayabilir. Atlamanın meydana gelebilmesi bir atomun komşu atomların arasından geçmesini sağlayacak yeterli titreşim enerjisini elde etme ihtimaline bağlıdır. Bir atomun katı içerisinde göç edebilme oranı boşluk konsantrasyonuna bağlıdır. Boşluğa sıçrama olasılığı ve boşluk konsantrasyonu sıcaklıkla yakından ilişkilidir. Boşluğun yanındaki atomun yerinden ayrılabilmesi için aşması gereken aktivasyon enerjisi engelini yenecek temel enerjiye sahip olması şartıyla bir sıçrama yapabilir[26].

### 3.6.1. Normal Sıvı Ortamda Borlama Mekanizması

Lyakhovich and Kasachovskii (1972) tarafından açıklanan mekanizmaya göre; normal sıvı ortam borlaması esnasında, borlanan metal ve redükleyici maddeden oluşan galvanik piller (çiftler) oluşur. Aktif bor oluşumu için metal

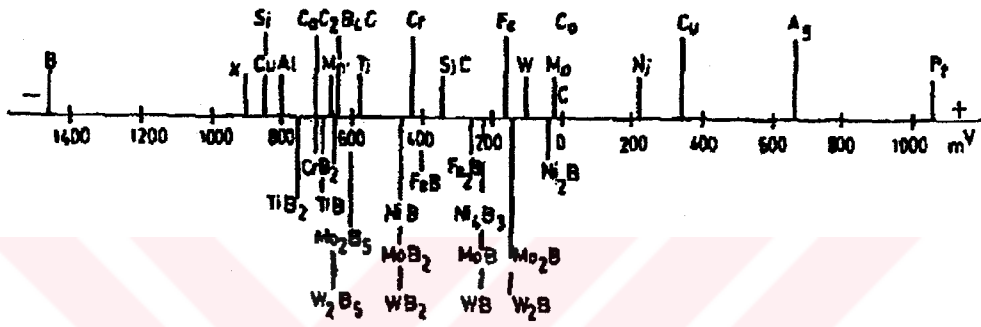


yüzeyinde katodik bir reaksiyon olurken, redükleyici madde yüzeyinde de anodik bir reaksiyon olmaktadır. Bu işlemin meydana gelebilmesi için; işleme tabi tutulan metal ile redükleyici madde parçacıkları arasında, elektrokimyasal bir farkın bulunması ve bunlar arasında elektriksel bir temasın olması gerekir. Metal yüzeyinde katodik reaksiyon olması, belirlenen şartlarda (elektrolitin bileşimi, sıcaklığı), metalin elektrod potansiyelinin pozitif ve redükleyici maddenin potansiyelinden daha yüksek olmasına bağlıdır. Galvanik çiftlerin etkinliği metal ve redükleyici madde arasındaki elektrod potansiyel farkına ve aynı zamanda eriyiğin (banyonun) rezistivitesine olduğu kadar, metal ve redükleyici madde parçacıkları arasındaki temas direncine bağlı olarak galvanik elemanın toplam omik direncine bağlıdır[3].

Difüzyon işlemi esnasında galvanik elementlerin elektrod potansiyelleri polarizasyon sonucunda değişir. Difüzyon dolayısıyla katodda yüzey bileşiminin değişmesi ( $FeB$ ,  $Fe_2B$ , v.b.) nedeniyle, katodun elektrod potansiyeli negatif yönde değişir. Anod potansiyelinin değişimi, düşük anodik akım yoğunluğu ve redükleyici madde yüzeyinin değişimi sebebiyle belirsizdir. Difüzyon reaksiyonu esnasında katod potansiyeli, yüzeyde oluşan fazın potansiyelinin işaretini (değerini) alır ve katı eriyik oluşumu esnasında yüzeyde yayınan elementin konsantrasyonundaki değişimle birlikte sürekli değişir. Potansiyel her iki durumda da; difüzyon yüzeyi potansiyelinin, redükleyici madde potansiyeline göre daha pozitif olduğu zamana kadar değişir. Bu şekilde, oluşan fazların potansiyeli veya katı eriyiğin potansiyelinin konsantrasyonla olan ilişkisi biliniyorsa; oluşacak difüzyon tabakasının faz bileşimi veya katı eriyiğin sınır konsantrasyonu, redükleyici maddenin potansiyelinden belirlenebilir. İki fazlı yüzeylerin potansiyeli için ilave kurallar gereklidir.  $900^{\circ}C$  sıcaklıkta, boraks banyosunda borlama için, çeşitli malzemelerin potansiyelleri Lyakhovich and Kosachavskii (1972) tarafından belirlenmiştir. Karşılaştırma için grafit bir elektrod kullanmışlardır. Şekil 3.9.'de bu değerler gösterilmiştir[3].

Şekil 3.9.'da sağdaki herhangi bir metal yüzeyi üzerinde, potansiyel serisinin her bir elemanı, katodik bir reaksiyon oluşturabilir. İlaveten, difüzyonla yüzey bileşiminin değişimi; şayet mümkünse, difüzyon uygulanan yüzeyin elektrod potansiyeli, anod potansiyeline eşitleninceye kadar devam edecektir. Bu; boraks banyosunda, daha öncelerden bilinen  $B$ ,  $B_4C$  ve  $SiC$ ' den başka olarak  $Al$ ,  $Ca-Si$ ,  $Mn$ ,  $Si$  ve  $Ti$ 'un bulunması durumunda, demirin borlanması sağlar.  $B$ ,  $Al$ ,  $Ca-Si$ ,  $Mn$ ,  $Si$ ,  $Ti$  ve  $B_4C$  ile demirin borlanması işleminde, bahsedilen redükleyici

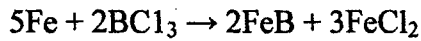
maddelerin elektrod potansiyellerinin FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarının her ikisine göre daha negatif olması nedeniyle, her iki faz da oluşur. SiC' ün potansiyeli Fe<sub>2</sub>B'a göre daha negatif ve FeB'a göre de daha pozitif olduğu için, SiC' ün redükleyici madde olarak kullanılması durumunda yüzeyde yalnız Fe<sub>2</sub>B fazı oluşur. Boraks ergiyiğinde Fe-Ti çifti katod görevini üstlenir ve Fe üzerinde borür tabakası oluşurken; demir, platin ile temas ettirildiğinde, demir anod olur ve borür tabakası platin üzerinde oluşur. Aynı durum, Ti ile Ca-Si ve Fe çiftleri için de söz konusudur[3].



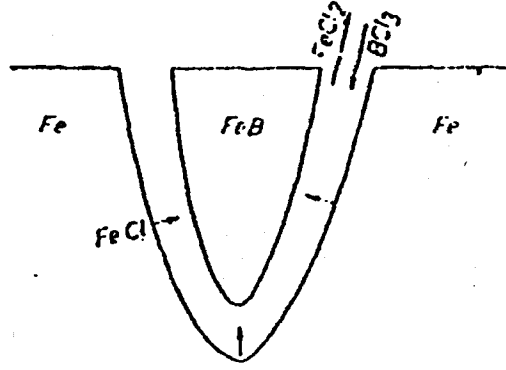
Şekil 3.9. 900°C sıcaklıkta boraks banyosunda borlamada çeşitli malzemelerin elektrod potansiyelleri.

### 3.6.2. Borür Tabakasının Gelişme Mekanizması Hakkında Teoriler

Borürlerin karakteristik diş biçiminde gelişme nedenleri gaz ortamında borlama ile açıklanmaya çalışılmıştır. Araştırmacılar artık gazlarda oldukça büyük miktarda demir klorür (FeCl<sub>2</sub>) saptamıştır. Bu nedenle de yer değiştirme reaksiyonu aşağıdaki formül ile verilmiştir[27].

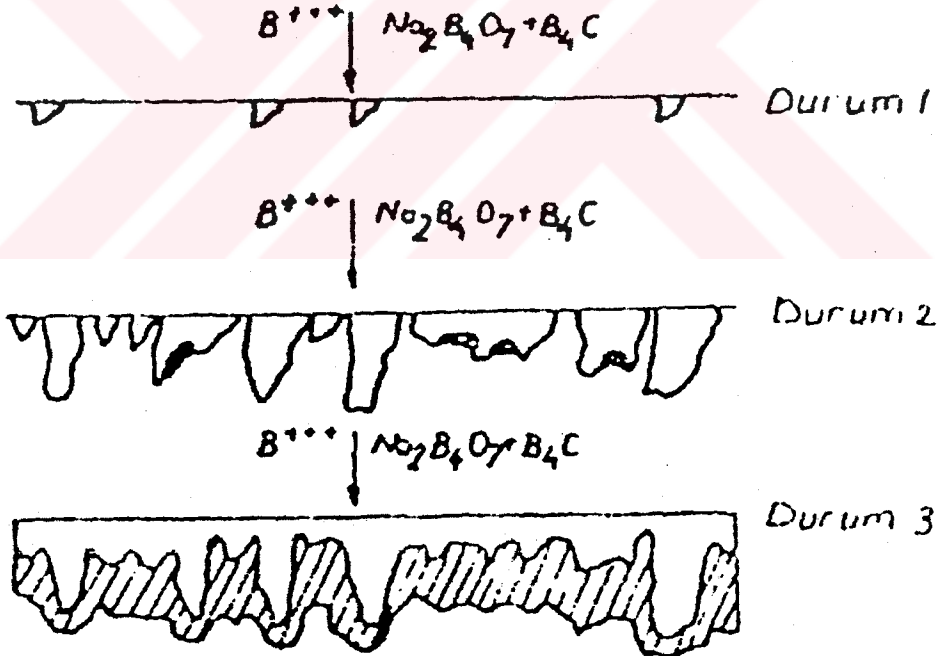


Bu reaksiyon mikro çatlaklarda meydana gelmelidir. Araştırmacılara göre bu reaksiyon sırasında borür dili yanlamasına doğru o derece hızlı ilerler ki neticede komşu bir borür diliyle birleşir. Birbiriyle rastlaşan bu borür dillerinin birleşmeleri sonucunda mikro çatlaklarda kapanır. Ancak difüzyon hızı borür dilinin bu derece hızlı ilerlemesine elverişli değildir. (Şekil 3.10.)



Şekil 3.10. Borür tabakasının gelişme mekanizması hakkında

Schiebold ve Blumenouer, boraks - borkarbür eriyiğinde borlama için bir reaksiyon mekanizması teklif etmişlerdir. Buna göre ilk önce FeB borür'ü oluşur. Yeterli bir FeB tabakası oluştuğu ve bu nedenle de bor difüzyonu büyük ölçüde engellendiği takdirde borca daha fakir olan  $Fe_2B$  oluşmalıdır ( Şekil 3.11 ) [27].



Şekil 3.11. Borür tabakasının gelişme mekanizması hakkında

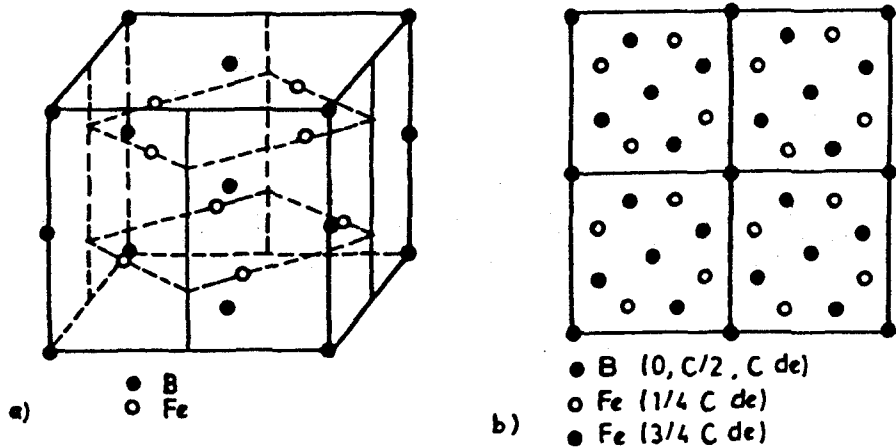
Taran ve Sukugorova mekanizmayı reaktif difüzyon olarak izah etmektedirler. Tamman ve Rocha intermetalik bir fazın bu tabakanın hemen içi kısmında bir konsantrasyon düşmesi başladığı takdirde difüzyonla gelişebileceğini

belirtmektedir. Bu düşünceden yola çıkarak bor içeriğinin tabakanın hemen içerisinde azalması gerektiği kabul edilebilir. Bu dış biçimindeki özel gelişme değişik bir çekirdek oluşturma mekanizmasına dayanmalıdır. Bu çekirdeklenmede aşırı doyurulmuş çözeltilerin ulaşabildiği tane sınırında olmalıdır.

Bu gelişme tane sınırlarını izleyerek ve derinliğine doğru yüzeydekenden daha hızlı meydana gelmektedir. Bu şekilde bir gelişme sonucu dışların numune yüzeyinden derinlemesine doğru büyümesi, onların sonuç malzemesinde tane sınırları boyunca aynı yönlerde sıralanması sonucunu doğurmak zorundadır. Ancak bu durum çok nadir ve tesadüfen meydana gelir.

Borlama işleminin başlangıç safhasında tane sınırları, dislokasyonlar v.b. gibi mikrohatalarda olduğu kadar, yüzeydeki pürüzler ve çizikler gibi makro-hataların olduğu metal yüzeyindeki daha reaktif noktalarda  $Fe_2B$  çekirdeği oluşur ve büyür. Yüksek safiyetli demirde olduğu gibi, demir-bor reaktivliğinin çok düşük olduğu şartlarda, bu noktalardan sadece birkaçı reaksiyona girer ve gelişigüzel dağılmış reaksiyon ürünü adacıklar meydana gelir. Ortamın bor potansiyelinin daha yüksek olduğu durumlarda, metal yüzeyindeki daha az reaktif olan noktalar da devreye girerek sürekli bir tabaka elde edilir. Bu, daha düşük potansiyelli ortam ile daha reaktif metal şartlarında da mümkün olmaktadır [3].

a. Difüzyon kanalı büyüme mekanizması :



Şekil 3.12.  $Fe_2B$  birim kafes sistemi[3]

Şekil 3.12.'deki  $Fe_2B$  birim kafesinden de görüldüğü gibi bor atomları [001] yönünde, en yakın demir atomlarının oktagonel prizmasıyla eş ekseninde ve  $c/2$  uzaklıkta çok yoğun olarak dizilmişlerdir. Oktagonel prizma, bor atomlarının

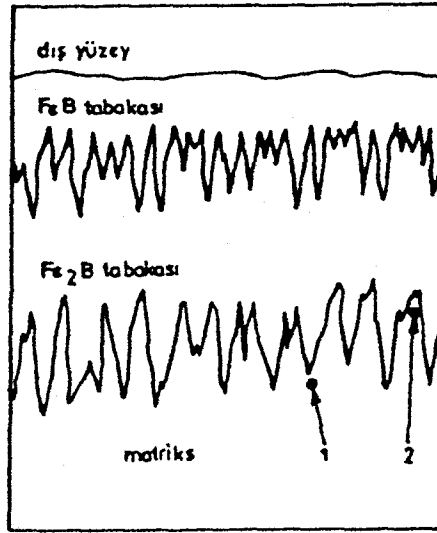
difüzyonunu kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir. Böylece oktagonal prizma,  $Fe_2B$  kristalinde ve [001] doğrultusunda, bor atomları için bir difüzyon kanalı oluşturur. Bunun sonucu olarak, borlama tabakası yüzeyi ile dik doğrultuda, [001] yönünde  $Fe_2B$  kristalleri oluşur ve kolonsal bir şekilde içeriye doğru büyür.

Yüksek sıcaklıkta, ortamdan sağlanan serbest bor atomları, işlemin başlangıcında, borlanan parça yüzeyinde çeşitli kristallografik yönlerde stabil  $Fe_2B$  çekirdeklerini oluştururlar.  $Fe_2B$  çekirdeğinin büyümesi,  $Fe_2B$  çekirdeği ile çelik arayüzeyinde bor atomlarının temin edilebilme hızına ve  $Fe_2B$  kristal kafesinde bor atomlarının difüzyon hızına bağlıdır.

$Fe_2B$  çekirdeğinin oluşması durumunda [001] doğrultuları metal yüzeyine dik veya hemen hemen diktir. Bu durumda, bor atomları difüzyon kanalında içeriye doğru kolayca yayınabilirler ve böylece, esas metal matrisinde bu çekirdeğin hızla büyümesi sağlanmış olur. Diğer taraftan, [100] yönü gibi diğer doğrultularda bor atomlarının içeriye doğru difüzyona güçtür, büyüme çok yavaştır, dolayısıyla tercihli bir büyüme meydana gelir. Bor tabakasından borür ve esas metal ara yüzeyine sürekli olarak yayılan bor atomları,  $Fe_2B$  kristalinin büyümesi için gerekli şartları sağlar ve bu atomların pek çoğu [001] doğrultusunda  $Fe_2B$  kristallerinin oluşması için tüketilir. Bunun da kolonsal bir tabaka oluşumuna yol açacağı belirtilmiştir[3].

#### b . Uçtan büyüme mekanizması :

Difüzyon kanalı büyüme mekanizması;  $Fe_2B$ 'un kuvvetli bir tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen  $Fe_2B/Fe$  arayüzeyinde düşük veya ihmal edilebilir bir kolonlaşma göstererek büyümesini veya kristallografik bir yapının olmadığı durumda arayüzeydeki kolonlaşmayı açıklamakta yetersiz kalır. Bu konuda ileri sürülen uçtan büyüme mekanizmasına göre; esas malzeme bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak başlangıçta oluşan  $Fe_2B$  çekirdeği iğnesel 'bir şekilde büyür ve bor gradyanı boyunca yönlenir. Bu durumda  $Fe_2B$  çekirdeğinin ucu civarında oluşan bölgesel yüksek gerilme alanları ve kafes distorsiyonları tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlar. Sekil 3.13.'den görüleceği gibi, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan tabaka ile matris malzeme arayüzeyindeki kolonsallık (1) noktasında, (2) noktasına göre daha yüksektir[3].



Şekil 3.13. FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterilişi

Çok fazlı borür tabakalarında Fe<sub>2</sub>B üzerinde FeB'nin büyüme mekanizması, demir üzerinde Fe<sub>2</sub>B'nin büyümesiyle aynıdır, dolayısıyla FeB için de uçtan büyüme mekanizmasının geçerli olduğu sürülmektedir. Ancak aynı tabaka için FeB/Fe<sub>2</sub>B arayüzeyindeki kolonsallık, Fe<sub>2</sub>B/ matris arayüzeyine göre daha düşüktür. Bu farkın, söz konusu fazların mekanik özelliklerinin farklı olmasından kaynaklandığına inanılmaktadır. Fe<sub>2</sub>B sünek bir matristen büyürken, FeB sert bir matrisde (Fe<sub>2</sub>B) büyüyen , çok sert bir fazdır. Bu farklılıklar, arayüzeylerde çok farklı bölgesel gerilmelere ve/veya kafes distorsiyonlarına yol açar.

#### 4. BORLAMA SONRASI ÖZELLİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Çeliklerde bor yayınımla çok sert, aşınma ve korozyona karşı dirençli yüzeyler elde edilir. Gevreklik ve borlama sonrası ısı işlemlerin uygulanabilirliği yönünden, endüstride tek fazlı borür tabakaları tercih edilir. Borlama sonrası özellikler; borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris malzeme özelliklerinin birarada düşünülmesi ile geliştirilebilir[3].

Mevcut borlama yöntemlerindeki temel problem borür tabakalarının kırılabilirliği. Kırılabilirliği azaltmak veya gidermek için birçok çeşitte ileri borlama teknikleri geliştirilmiştir[28]:

**Lazer işlemi:** İleri borlama lazer yüzey işlemi borür tabakasının kırılabilirliğini azaltır. Borür tabakasının kaba, sütunsal ve aksel yapısı borür tabakasının kırılabilirliğini azaltan ince tane yapısı haline getirir.

**Vakum termal difüzyon:** yüksek sıcaklık vakum difüzyonu, yüksek sertlikte ve yüksek kırılabilirliğe FeB fazını düşük sertlikte ve kırılabilirlikteki Fe<sub>2</sub>B fazına dönüştürür.

**Su Verme:** su verme işlemi, borür tabakası ve ana kısım arasındaki sertlik değişimini azaltma ile sonuçlanan demir ve çelik ana kısmının sertliğini düşürür. Böylelikle kırılabilirlik azalır ve borür tabakası ile ana kısım arasındaki yapışma artar.

Bu bölümde;

- Klasik borlama sonrası, uygun ısı işlemleri,
- Termal çevrimli ısı işlemlerin borlamada kullanılmasıyla malzeme özelliklerinin geliştirilmesi ve
- Ötektik borlama açıklanmaya çalışılmıştır.

##### 4.1. Klasik Borlama Sonrası Uygulanan Isıl İşlemler

Borlama sonrasında, işlem şartları ve esas malzemeye bağlı olarak iş parçasında, borür tabakası kalınlığının %30'u mertebesinde bir boyut artışı olur. İşlem öncesi parça boyutlarının dizaynında bu artış gözönünde bulundurulmalıdır.

Yüksek yüzey basınçlarıyla karşılaşacak parçalarda, borlama sonrasında borür tabakasının kalitesini ve aşınma direncini bozmadan ilave ısı işlemleri uygulanabilir. Parçaların merkez sertliklerini artırmak için, borlanmış iş parçaları sertleştirilip temperlenirler. Uygun işlem yapıldığında 120-150 µm'ye kadar kalınlıktaki borür tabakalarının temperlenmesi, tabakada çatlak oluşumuna yol

açmaz. Ostenitleme sıcaklığı 1149°C'in üzerinde olmamalıdır. Borlanan parçaların ısı işlemlerinde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir,

a. İş parçaları nötr atmosferde, tercihen koruyucu gaz , vakum veya nötr tuz banyolarında ostenitlenmeli ve temperlenmelidir.

b. Su vermede, sıcak yağ yeterlidir. Bununla birlikte, malzemenin sertleşebilme kabiliyetine göre, havada su verme veya sıcak tuz banyolarında su verme, yüzey gerilimlerini minimize eder[3].

Borür tabakasının gevrekliği ve bunun sonucu olarak da servis özellikleri, borür tabakasındaki kalıntı gerilmelerin dağılımıyla doğrudan etkilenir. Bu dağılım bitişik fazların ısı genleşme katsayıları arasındaki farka bağlı olduğu kadar, tabaka ile matris malzemenin özgül hacimleri arasındaki farka da bağlıdır. Dolayısıyla, borür tabakasının özellikleri, tabaka ile matris malzemenin özgül hacimleri arasındaki farkın azaltılmasıyla geliştirilebilir. Bu fark, borlama sonrası uygun ısı işlemlerin yapılmasıyla azaltılır[3].

Liliental and Tacikowski (1980), % 0,45C'lu çelikte yaptıkları çalışmada, borlama sonrasında normalizasyon+su verme+200°C'da temperleme işleminin uygulandığı numunelerde kalıntı gerilmelerin ve matris malzeme ile Fe<sub>2</sub>B tabakası özgül hacimleri arasındaki farkın en düşük seviyede olduğunu görmüşlerdir. Bunun sonucu olarak da; borür tabakasında gevrekliğin en düşük, aşınma direncinde en yüksek değerde olduğunu tespit etmişlerdir[3].

Yapılan bir çalışmada enerjili hale getirilmiş N iyonları ile FeB veya FeB + Fe<sub>2</sub>B fazlarını içeren borür tabakası üzerini bombardıman edilmiştir. Sonuçta c-BN, FeN, Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N bileşikleri oluşmuş. c-BN fazı sadece düşük dozda N<sup>+</sup> iyonu bombardımanında Fe<sub>2</sub>B içinde, yüksek dozda ise FeB+Fe<sub>2</sub>B fazları içinde oluşur. Değişik Fe-N bileşiklerinin miktarı N<sup>+</sup> iyonlarının dozuna bağlıdır. Bu bileşikler korozyon direncini artırır. B ile N arasındaki bağ enerjisi Fe ile B arasındakinden fazladır[28].

Borlanmış çelikler, abrazif, adhezif ve korozyon aşınmasına karşı mükemmel direnç göstermelerine birlikte çelik ve diğer mühendislik alaşımlarına göre yüksek sürtünme katsayılarına sahiptir. Bindal ve Erdemir bir çalışmalarında borlanmış çelik yüzeyler üzerinde yağlayıcı film tabakası ile sonuçlanan ve böylelikle sürtünme kat sayısını düşüren yeni ve basit bir teknikten bahsetmişlerdir. Bu kısa süreli veya diğer tanımıyla "flaş" tavlama işleminde borlanmış çelik yüzeyi kısa süreli (3'den 5



dakikaya) olarak yüksek sıcaklığa(600-800°C) maruz bırakılıyor ve açık havada oda sıcaklığına soğutuluyor. Yüksek sıcaklığa maruz kaldığı sürede borlanmış tabakadaki bor atomları yüzeye difüze olurlar ve kendiliğinden havadaki oksijenle etkileşime girerler. Reaksiyon ürünü olarak ince bor oksit filmi oluşur. Soğutma süresince bor oksit kendiliğinden havadaki nem ile reaksiyona girerek sürtünme kat sayısını azaltan bir borik asit filmi oluşturmaktadır[29].

#### 4.2. Termal Çevrimli Isıl İşlemlerle Borlama

Termal çevrimli ısıl işlem, birtakım özellikleri kazandırmak amacıyla iş parçasının belirli sıcaklıklar arasında ısıtılıp-soğutulması işleminin birçok kez tekrarlanmasıdır. Termal çevrim malzemeye, sıcaklık farkına, sıcaklığın değişim hızına ve çevrim sayısına bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve özelliklerini etkiler. Bu konuda yapılan çalışmalar bir kaç grupta toplanabilir[3]:

- a. Ötektoit altı ve üstü çeliklerde sementiti küreleştirmek, ince bir mikroyapıya ulaşmak ve malzemede süperplastik özellik elde etmek için yapılan termal çevrimli ısıl işlemler,
- b. Ostenit tane boyutunu küçültmek ve uniform bir yapı elde ederek fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri iyileştirmek için yapılan termal çevrimli ısıl işlemler ,
- c. Difüzyon işlemlerinde difüzyonu hızlandırmak, uniform bir tabaka elde etmek ve tane yapısını inceltmek amacıyla yapılan termal çevrimli ısıl işlemler .

Slyusarev, santrifüj döküm gri dökme demir numuneleri 900°C'a ısıtma ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletme sonrasında 600°C'a soğutmadan oluşan termal çevrimli bir ısıl işlemde, 21 çevrim sonunda grafitleri küreleştirdiklerini bildirmişlerdir. Kawamura ötektoit altı çeliklerde, tane yapısını inceltmek ve sementit parçacıklarını küreleştirmek amacıyla, numuneleri 900°C'da 30 dakika ostenitlendikten sonra yağda sertleştirmişlerdir. Daha sonra 675°C'a hızlı ısıtma ve oda sıcaklığına basınçlı suyla soğutmadan oluşan bir termal çevrimli ısıl işlem uygulamışlardır. İşlemde, 6 çevrim sonunda ferrit ve sementitler incelmış, malzeme 710°C'da süperplastik özellik göstermiştir[3].

Krishtal and Kenis, termal çevrimli ısıl işlemin difüzyonu hızlandırması konusunun tartışmalı olmasına rağmen, tane sınırı uzunluğunun, boşluk

konsantrasyonu ve taneler içindeki dislokasyon yoğunluğunun artması ve gerilim gradyanının oluşması şartıyla difüzyon hızının artması konusunda herkesin aynı fikre sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir .Bondar'a (1977) göre, borlamada termal çevrimin kullanılması durumunda; klasik borlamayla karşılaştırıldığında, karbon çeliğinin darbe direnci 1.5-2.3 kat artar[3].

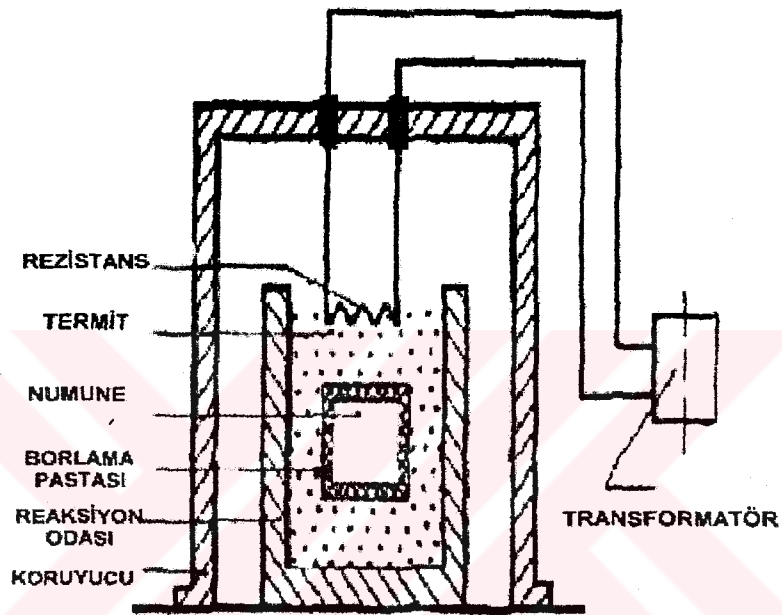
### 4.3. Ötektik Borlama

Borlamadan sonra uygulanan ötektik işlem Japonya ve Rusya'da kırılma önlemek için kullanılmıştır. Çin'de de bazı araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar borlanmış tabakanın ötektik işleminin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. İşlemden sonra borür tabakası 1,5-2,0 mm'nin üzerindedir ve ötektik yapı malzemenin matrisi ve teknik ile değişir. Böylece ötektik işlemin kırılma gidermede etkili olduğu görülmektedir.

Borlanmış tabakaların ötektik işlemi Fe-Fe<sub>2</sub>B alaşım sisteminin ötektik noktasının (1422 K) üzerinde uygulanması gerektiğinden tuz banyosu fırını, yüksek sıcaklık kutu fırını veya yüksek frekanslı indüksiyon ısıtıcısı ve lazer ısıtıcı v.b. gibi yüksek sıcaklık ekipmanı kullanılmalıdır. Ek olarak bu ötektik işlemi iki adımda gerçekleştirilmektedir. I. Adımda yüzeyde borür tabakası oluşturulmak üzere borlama yapılır ve ikinci adımda yüksek sıcaklık ötektik işlemi uygulanır. Bu nedenle işlem karmaşıktır ve borür tabakasının tekrarlanabilirliğinin zayıf olmasına sebep olan sıvılaştırılmış kısmının kontrolü zordur. Yüksek sıcaklıkta iki kez işlem görmüş ostenit taneleri, parçanın çarpma mukavemetini büyük oranda azaltacak şekilde büyürler. Bu sebeplerle yüksek frekanslı ısıtıcı veya lazer ısıtıcı ile bir adımda ötektik borlama işlemi çalışılmış. Deney düşük kalınlıktaki borür tabakası(yaklaşık 80-150µm) içindeki tabakalar için başarıyla uygulanmış. Bu teknolojinin uygulanması parçaların boyut ve şeklinden dolayı ekipmanın pahalı olması nedeniyle sınırlıdır.

Bu problemleri çözmek üzere C.L. Ge ve R.C. Ye, kendiliğinden ilerleyen ötektik borlama üzerine araştırma yapmışlardır. 45 çeliği , 40Cr ve t10 çelikleri üzerinde yaptıkları çalışmada, B<sub>4</sub>C tozu ve diğer ilaveler karıştırılarak numune yüzeyi bu karışımla kaplanmış, kurutma yapıldıktan sonra koruma için tekrar bir kaplama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi numune termit(kimyasal orana göre alüminyum tozu ve ferrik oksit tozu karıştırılarak

hazırlanmış) içine yerleştirilmiştir. Termit reaksiyon başlatılmıştır. Numune yüzeyindeki sıcaklık ve etkili ısıtma zamanı termitin bileşimine ve tüketimine göre ayarlanmış, termit reaksiyonu üreten yüksek sıcaklıkta bor sağlayıcı  $B_4C$  tozu ve numune yüzeyi etkileşime girerek  $Fe_2B$ ,  $Fe_3(C,B)$  fazları elde edilmiştir. Ürün ve matris arasındaki ötektik reaksiyona bağlı olarak numune yüzeyi yavaşça erimiş ve sıcaklık oda sıcaklığına düşerken borür tabakası ile birlikte ötektik ve hiperötektik yapılar da elde edilmiştir[30].



Şekil 4.1. Ötektik borlama

## 5. DÜZENLİ METALLERARASI BİLEŞİKLER

Düzenli metallerarası bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığı  $T_K$  olarak belirtilen kritik bir sıcaklığın büyük oranda düzenli kristal yapılarıyla metalik malzemelerin eşsiz bir sınıfını oluştururlar. Bu düzenli metaller arası bileşikler genellikle basit stokiometrik oranlarda relatif olarak dar bileşimlerde bulunurlar[31].

Relatif olarak düşük kritik düzenlenme sıcaklıkları ile ( $<700$  °C) düzenli metaller arası alaşımlar 1950 ve 1960'larda oldukça geniş çalışılmıştır. Düzenli kafesleriyle açıklanan anormal dislokasyon yapıları ve mekanik davranışlarının buluşları yapılmıştır. Düzenli alaşımlardaki deformasyon, bir AB bileşimine sahip iki boyutlu düzenli kafes için, süper kafes kayması veya dislokasyon çiftleşmesiyle kontrol edilir. Süper kafes dislokasyonlarının yüksek sıcaklıklarda relatif olarak düşük hareket edebilirliği test sıcaklığının artışıyla akma mukavemetinde düşme yerine artma verir. Anormal akma,  $Ni_3Al$  ve  $Cu_3Au$  alaşımları gibi bir çok düzenli metallerarası bileşiklerde gözlenmiştir[31].

Bileşiklerde karşılaşılan bir çok kırılma problemi dolaylı olarak 1960'ların sonlarında düzenli metallerarası bileşiklere ilgi azalmıştır. Çok kuvvetli düzenli metallerarası bileşikleri çok kırılmandır, kullanışlı yapısal bileşenler olarak üretilememiştir. Üretilebilir bile bu bileşikler düşük bir kırılma tokluğuna sahiptir ki bu da, mühendislik malzemeleri olarak kullanımlarını büyük oranda sınırlandırır. Fakat 1970'lerin sonlarında düzenli metallerarası bileşiklerin süneklik ve üretilebilirliğinin fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım tasarımı ile bir miktar geliştirilebileceğini gösteren sonuçlar açıklanmıştır.  $Co_3V$ 'in sünekliği ortalama elektron konsantrasyonunu düşüren ve düzenli kristal yapısını hegzogonaldan kübik yapıya dönüştüren Fe ilavesiyle makro alaşımlandırma suretiyle büyük oranda arttırılmıştır.  $(Fe,Co,Ni)_3V$  alaşımları oda sıcaklığında %40'tan daha fazla sünekliğe sahiptir. Polikristalin  $Ni_3Al$ 'nin sünekliği tane sınırlarını ayıran ve gevrek tanelerarası kırılmayı hafifleten bor ilavesi mikro alaşımlandırma ile bir miktar arttırılmıştır. Her iki durum kuvvetli düzenli metallerarası alaşımlarda yüksek çekme sünekliğine ulaşmanın mümkün olabileceğini ispatlamıştır[31].

Yeni yüksek sıcaklık yapısal malzemeler için yapılan son araştırmalar düzenli metallerarası bileşiklere ilgiyi arttırmıştır. Bu bileşikler genellikle yüksek sıcaklık

özelliği gösterirler, çünkü yükselen sıcaklıklarda geniş oranda düzenli süper kafes dislokasyon hareketlerini ve difüzyon işlemini düşürür. Fakat kırılmalık problemlerinden dolayı metallerarası bileşikler, yapısal malzemelerde mukavemetlendirici olarak kullanılmışlardır. Örneğin yüksek sıcaklık nikel esaslı süper alaşımlar, mukavemet özelliklerini düzenli  $\gamma$  fazının ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) çökelti parçacıklarının, sünek düzensiz bir matris içerisindeki ince dağılımına borçludur[25].

Yapılan çalışmalarda düzenli metallerarası bileşiklerin, gevrek kırılma ve düşük süneklik göstermesinin muhtemel nedenlerinin şu etkenler olduğu saptanmıştır;

Yetersiz sayıdaki çoklu kristallerin kayma sistemleri, dislokasyon hareketlerine direnç gösterir ve tane sınırlarında homojen deformasyon yayılımını önler .

Çapraz kayma sınırlıdır; süper kafes dislokasyonlarının çapraz kayması genellikle çok zordur.

Etkili dislokasyon kaynakları yetersizdir.

Dekohezyon nedeniyle tane sınırları zayıflığı veya tane sınırlarında düzensiz yerleşim tanelerarası kırılmaya neden olur.

Zararlı tane sınırı segragasyonu

Tane sınırlarında ve dislokasyonlarda kalıntı segragasyonlar ve kusurlar

Tane sınırlarının yapısı

Çevresel etkiler [32]

Bazı durumlardaki gevreklik, dislokasyonların hareketine kuvvetli direncin sonucudur. Bir çok durumda, dislokasyonlar relatif olarak hareketlidirler. Gevreklik, rasgele deformasyona olanak sağlayacak, yeterli bağımsız kayma sistemleri olmayan düşük simetri kristal yapılarından veya çatlakların yayılmasına direnç göstermek için çok zayıf olan tane sınırlarının bulunmasından kaynaklanır. Son zamanlarda demir alüminatlar gibi bazı düzenli metallerarası bileşiklerin düşük sıcaklıklarda çevresel kırılmalık gösterdiği bulunmuştur. Kırılmalık, havadaki su buharı ile metallerarası bileşiklerdeki reaktif elementlerin (örneğin Al) reaksiyonu ile atomik hidrojen oluşturan reaksiyonu içerir. Bu atomik hidrojen, metal içerisinde yayılır ve kırılmaya neden olur.

Geçtiğimiz yıllarda düzenli metallerarası bileşiklerin kırılmalık problemini çözmek için düzenli kristal yapıyı , mikroyapısal özellikleri ve tane sınırı yapısını ve

bileşimini kontrol etmeye yönelik alaşımlandırma ve işlem şartları çalışılmıştır. Daha sonra mukavemet özelliklerini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar, kullanışlı süneklik ve mukavemete sahip çekici metallerarası bileşiklerin gelişmesini sağlamıştır.

Son on yılın üzerindeki zamanda demir, nikel ve titanyum alüminatların üzerinde yüksek sıcaklık özellikleri nedeniyle yoğun olarak durulmuştur. Özellikle diğer geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldıklarında, yüksek ergime noktasına, yüksek korozyon ve oksidasyon özelliklerine, daha düşük yoğunluğa ve yüksek sıcaklıklarda önemli mukavemete sahiptirler. Bu ileri özellikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların en gözde malzemeleri olmuşlardır[31]. Tablo 5.1.'de bu alüminatların çeşitli özellikleri verilmiştir

**Tablo 5.1.** Demir, nikel ve titanyum alüminatların özellikleri[33].

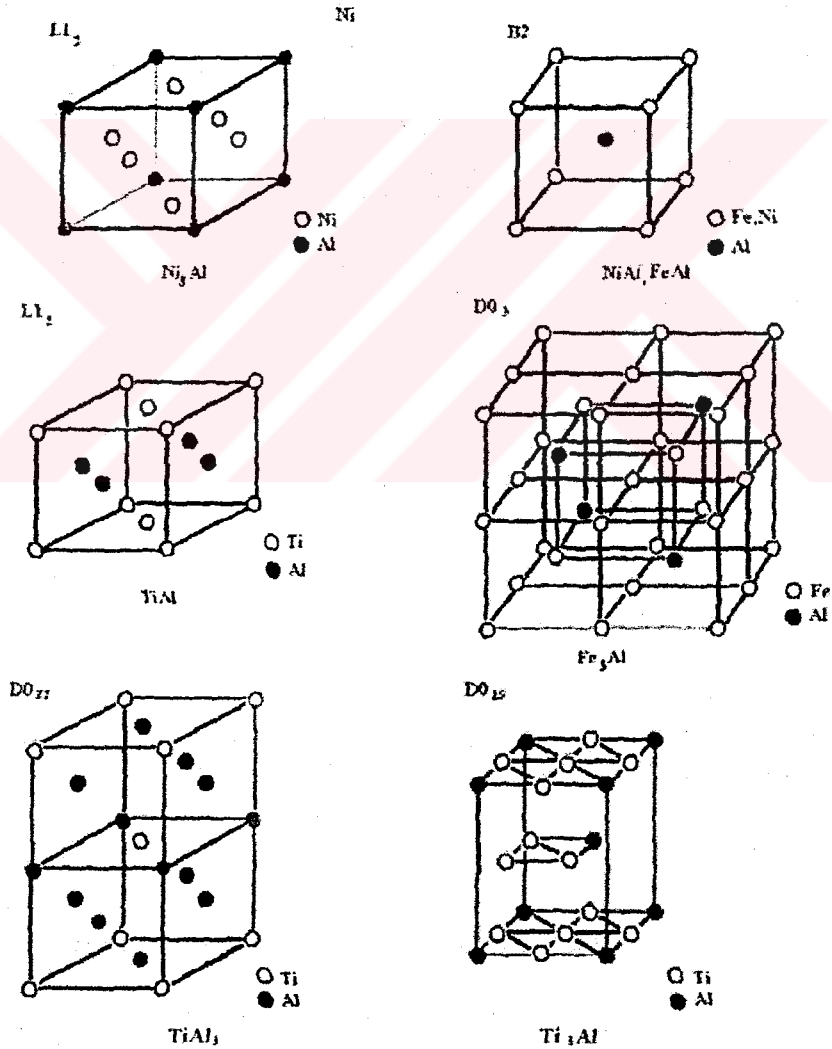
Alaşım	Kristal Yapı	Kritik Düzenlenme Sıcaklığı, $T_k$ (°C)	Ergime Sıcaklığı, $T_e$ (°C)	Yoğunluk Gr/Cm	Young Modülü GPa
Ni <sub>3</sub> Al	Ll <sub>2</sub> (düzenli ymk)	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2 (düzenli hmk)	1640	1640	5.86	294
Fe <sub>3</sub> Al	DO <sub>3</sub> (düzenli hmk)	540	1540	6.72	141
	B2 (düzenli hmk)	760	1540		
FeAl	B2 (düzenli hmk)	1250	1250	5,56	261
Ti <sub>3</sub> Al	DO <sub>19</sub> (düzenli hsp)	1100	1600	4,20	145
TiAl	Ll <sub>0</sub> (düzenli tetragonal)	1460	1460	3,91	176
TiAl <sub>3</sub>	DO <sub>22</sub> (düzenli tetragonal)	1350	1350	3,40	

Atomların düzenli yerleşim gösterdiği kristal yapılara sahip bazı alüminatların kristal yapıları şekil 5.1'te gösterilmiştir. Tablo 5.1.'de listelenen alüminatların kritik düzenlenme sıcaklığı ergime sıcaklığına eşittir. Diğerleri biraz daha düşük sıcaklıklarda düzensizdirler ve Fe<sub>3</sub>Al düzensiz olmadan önce iki düzenli yapıya (DO<sub>3</sub> ve B2) sahiptir. Stokiyometriden sapmalar kafes içerisinde boşlukların birleşmesiyle (örneğin NiAl) veya ana kafeslerin birinde ters yer atomlarının

birleşmesiyle açıklanır. Alüminatların bir çoğu bileşimlerinin bir miktar üzerinde oluşur, fakat düzen derecesi stokiyoimetriden sapma arttıkça düşer.

Alüminatlarda ilave elementler, düzenli yapı kaybedilmeden ilave edilebilir. Örneğin  $Ni_3Al$ 'de silisyum atomları alüminyumun yerine, kobalt atomları nikelin yerine ve demir atomları her iki yere yerleşirler. Bir çok durumda çok soğutulmuş metallere arası bileşikler özel uygulamalarda alaşım geliştirmeyi arttırmak ve özellikleri optimum etmek için esas olarak alınır.

Düzenli metaller arası bileşikler faz diyagramında iki tipte görülür. Bazı metallere arası bileşikler normal ergime gösterirken, bazıları anormal ergime gösterirler. Her iki tipteki metallere arası bileşiklerde stokiyoimetrik veya stokiyoimetrik olmayabilirler [31].



Şekil 5.1. Demir, nikel ve titanyum alüminatların kristal yapısı[33].

## 6. DEMİR ALÜMİNATLAR

### 6.1. Demir Alüminatların Tarihsel Gelişimi

Demir alüminatların ilk çalışmaları, 1924-1960 yılları arasında kristal yapı, faz diyagramları ve manyetik özellikler üzerine odaklanmıştır.  $Fe_3Al$  ( $DO_3$ ) süper kafesin keşfine Albert Bradley özel önem vermiştir.  $Fe_3Al$  alaşımlarının sürünme davranışları, incelenmiş, boşluk incelemesinde  $NiAl$ 'de boşluklar  $FeAl$ 'den çok daha önce bulunmuştur.

Hansen ve Anderko'nun ifadelerine göre ;  $FeAl$ 'nin B2 kristal yapısı ilk olarak 1930'da İsveç Westgren tarafından kaydedilmiştir. Bradley ve A.H.Jay çalışmalarını Westgren'in belirlediği (B2)  $FeAl$  yapısı üzerine inşa etmiş ve Heusler alaşımı olan  $Cu_2MnAl$  gibi diğer alüminatların kristal yapısı üzerine çalışmaya devam etmişlerdir. Bu çalışmada, üç teknik gelişme kaydetmişlerdir;

1. Toz metodunu kullanarak, kafes parametresinin kesin ölçümünün nasıl yapılacağını bulmuşlar,
2. Absorbsiyon kenarı yakınında oluşan, yayılan tozları daha net ayırt etmeye izin veren olağanüstü dalga boylarının karakteristiklerinin yararlarını keşfetmişler,
3. 1936'da Bradley'in arkadaşı Sykes ve Janes  $ZnK_\alpha$  yayını kullanarak  $CuZn$  süper kafesini saptamışlardır.

Bradley ve Jay'in demir alüminat alaşımlarının düzenlenme davranışları üzerindeki çalışmaları ilk başarıları olmuştur ve hala modern okuyucular açısından oldukça önemlidir. Bradley'in en önemli açıklamaları , alaşımın ısı işlemini kontrol eden parametrelerin nasıl değiştiği ve her durumda alaşımın XRD numunelerinin nasıl hazırlanması gerektiği olmuştur. Bradley ve Jay,  $Fe_3Al$  düzenli yapısının 8 tane hacim merkezli kübik birim hücreden oluşan, büyük bir kübik hücreye sahip olduğunu göstermişlerdir. Bradley ve Jay, alüminyum ve demir atomlarının dağılımını saptayan ilk bilim adamları olmuşlardır[34].

### 6.2. Demir Alüminatlarda Faz Kararlılığı

Demir alüminatlar, at %23 -32Al bileşiminde hacim merkezli kübik düzenli kristal yapıdadır.  $Fe_3Al$  alüminatları  $540^\circ C$ 'ye kadar düzenli  $DO_3$  yapısında,  $540-760^\circ C$  arasında B2 yapısında bulunur.  $760^\circ C$ 'nin üzerinde düzensiz yapıya sahiptir.  $DO_3$ -B2 dönüşüm sıcaklığı at %25 Al'nin üzerindeki Şekil 6.1.'de verilen faz

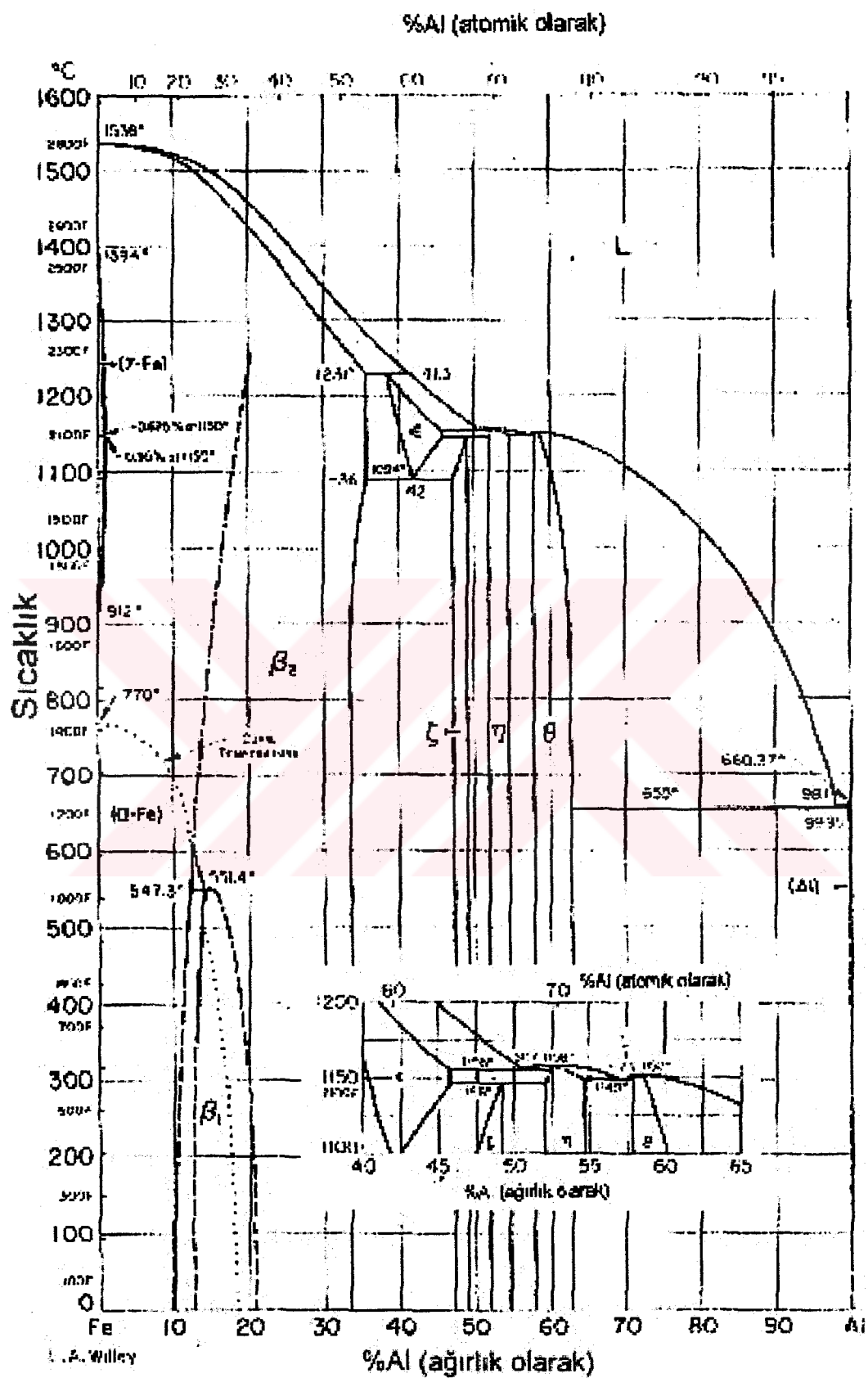


diyagramında  $Fe_3Al$  ve  $FeAl$  metallerarası bileşiklerinin bileşim aralıkları, faz dönüşümleri ve faz dönüşüm sıcaklıkları görülmektedir. Fe-Al esaslı metallerarası bileşikler eşsiz özellikleri nedeniyle çekici yapısal malzemelerdir. Fe-Al esaslı alaşımlar, düşük maliyete, düşük yoğunluğa, daha kolay sağlanma özelliğine ve yüksek sıcaklıklarda iyi oksidasyon ve korozyon direncine sahiptirler. Ancak Fe-Al esaslı metallerarası bileşiklerinin potansiyel uygulama malzemesi olmasını sınırlayan oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemetidir. Bu özellikleri geliştirmek amacıyla son yıllarda çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır[35].

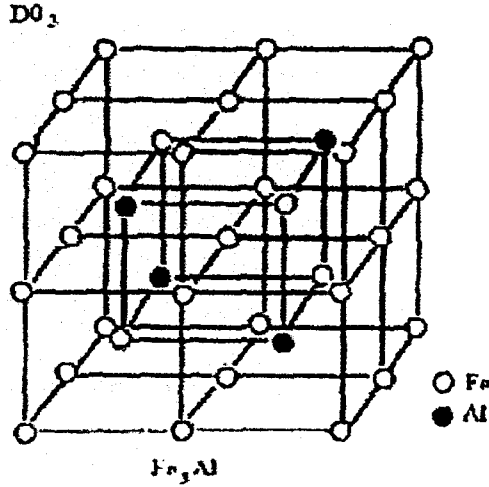
Demir alüminatlar, mühendislik uygulamaları olarak, jet motoru kompresör kanatlarında, havacılıkta yapısal malzemeler olarak ısıtma elemanlarında, fırın sabit elemanlarında, ısı değiştiricileri olarak otomobil araçlarında, boru ve tüp olarak yiyecek taşıma araçlarında, kimyasal işlem araçlarında manyetik ve elektronik parçalarda ve nükleer reaktör elemanlarında kullanılmaktadırlar [36].

### 6.3. $Fe_3Al$ ( $DO_3$ ) Alaşımları

$Fe_3Al$  düzenli metallerarası bileşiklerin kristal yapısı,  $DO_3$ (şekil 2.6) olup, yüksek potansiyelleri nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmişlerdir.  $Fe_3Al$  alaşımlarının, yüksek oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması ve nispeten diğer alaşımlara göre düşük maliyette ve düşük yoğunlukta olması, ona olan ilgiyi daha da arttırmıştır.  $Fe_3Al$  alaşımlarının uygulanabilir yapı malzemesi olmasını güçleştiren en önemli etkenler oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemetidir. Şekil 4.2'deki faz diyagramından da görüldüğü gibi  $Fe_3Al$  alaşımları 823 K sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda mükemmel olmayan B2 yapısına ve 523 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ( $DO_3$ ) düzenli yapısına sahiptir[37].



Şekil 6.1. Demir-Alüminyum faz diyagramı[38].



Şekil 6.2.  $Fe_3Al$  alaşımlarının  $DO_3$  kristal yapısı[37]

Yapıda Cr, Mo, Zr, Nb, C ve B gibi üçüncü elementin bulunması, ( $DO_3$ ) yapısına faz dönüşümünü bastırabilmektedir.  $Fe_3Al$  alaşımlarında, bileşim ve mikro yapının kontrolü ile oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemet özelliği geliştirilebilir[39].

### 6.3.1. $Fe_3Al$ Alaşımlarında Süneklik Davranışı

$Fe_3Al$  alaşımları at%25-30 Al aralığında meydana gelirler. Bu aralıkta oluşan  $Fe_3Al$  ( $DO_3$ ) alaşımlarının en büyük dezavantajı oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemetidir. Sadece  $Fe_3Al$  alaşımları değil at%25-50 aralığındaki tüm alaşımlar oda sıcaklığında kırılganlık gösterirler.

$Fe_3Al$  alaşımlarında ana kayma sistemi (110) düzlemi ve  $\langle 111 \rangle$  doğrultusudur. Bu kayma sistemi, süneklik için gerekli olan beş bağımsız kayma sisteminden daha fazladır. Bu karakteristiğe göre  $Fe_3Al$  alaşımlarının sünekliğinin iyi olması gerekir fakat iyi değildir. Bu alaşımda kırılganlığın en önemli etkenlerinin şunlar olduğu önerilmiştir;

1. Tane sınırlarının taneler arası kırılmaya neden olması veya tane sınırlarında düzensiz yerleşimin taneler arası kırılmaya neden olması,
2. Zararlı tane sınırları segregasyonu,
3. Çevresel etki; düşük sünekliğin sebebinin çevresel gevreklik olduğu tespit edilmiştir. Su buharı ile Al reaksiyona girerek atomik hidrojen oluşturur. Atomik uçlarında dislokasyon hareketlerinde değişime neden olur ve tane sınırları kohezyon mukavemeti azalır.

Diğer metallerarası bileşikler dahil olmak üzere  $Fe_3Al$  alaşımlarının sünekliğini geliştirmek için şu yöntemler uygulanabilir;

- Katı çözelti elementleri ile alaşımlayarak, kayma sistem sayılarının arttırmak
- Kristal yapının makro alaşımlama ve işlemle değiştirilerek daha fazla çekme sünekliğinin sağlanması.  $Fe_3Al$  ( $DO_3$ ) ve  $FeAl$  ( $B_2$ ) hacim merkezli kübik yapıya sahiptir ve yüzey merkezli kübik yapıya nazaran daha az istenen bir yapıdır.  $L_h$  tipi düzenli yapı, elektron konsantrasyon kontrolü yoluyla kararlıdır ve alaşım bileşimi mükemmel süneklikle sonuçlanır.
- Mikro alaşımlama ile tane sınırları bileşiminun ve mukavemetinin kontrol ederek mukavemetlendirme; ilave elementlerle çökeltme yoluyla kükürt gibi zararlı kalıntıları bağlayarak zararsız şekle getirmek ve bor gibi elementler katarak atomik bağlanma mukavemetini arttırarak ,tane sınırları kohezyon mukavemetini arttırmak. Bor tane sınırlarında segragasyon eğilimine sahiptir fakat yüzeylerde değildir. Böylece tane sınırları kohezyonu geliştirilir ve taneler arası kırılma bastırılır.
- Tane boyutunu inceltme; yüksek alaşımlı ferritik alaşımlarda tane içi ve taneler arası kırılmada her iki tipte de kırılma, tane boyutuna bağlıdır. Bu yüzden döküm alaşımında sıcak işlemle ve ısıtma işlemle tane sınırlarının kontrolü esastır. Süneklik, hızlı katılaştırma yoluyla tane inceltmeyle de mümkündür.
- Minimum mikro segragasyon ve tane sınırı segragasyonu ile süneklik arttırılır
- Kusurların ve kalıntı içeriklerin kontrolü ile istenilen tokluğu ve mukavemeti sağlamak için kırılma faz yerine daha sünek faz geliştirme; Şöyle ki kompozit malzemeler süper alaşımlar gibi yönlendirilmiş katılaşmayla üretilebilir.
- Tek kristal yaklaşımı ; Bileşiklerin üretilmesi için yönlendirilmiş katılaşmayı izleyerek tek kristal oluşturmak yönlendirilmiş katılaşmayla geliştirilen uzamış tane biçimi çevresel etkilere karşı direnç arttırır.
- Çevresel kontrol; özellikle nemli ortamları önlemek.

$Fe_3Al$  alaşımlarında ,  $Ti$  gibi hareketli bir çözelti tanelerarası kırılmaya baskı yapar ve  $DO_3$ - $B_2$  sıcaklığını arttırır. Aynı zamanda katı çözelti mukavemetini arttırır. Bor elementinin ilavesi, yüksek sıcaklıklarda tane sınırları kohezyonunu arttırarak, mukavemeti ve sünekliği arttırır.  $Fe_3Al$ 'de  $TiB_2$  dispersiyonu, sıkıştırılmış toz

atomizasyonunda tane boyutunu (1-2 $\mu$ m) düşürür ve stabilize eder ve yeniden kristalleşmiş malzemelerin sünekliliğini artırır. Cr ilavesi klivaj mukavemetini geliştirerek sünekliliği artırır[40].

### 6.3.2. Fe<sub>3</sub>Al Alaşımlarının Yorulma ve Sürünme Özellikleri

Fe<sub>3</sub>Al alaşımlarının gelişiminde iki yol izlenmektedir; Birincisi havada maksimum oda sıcaklığı sünekliliği için, optimum Al ve Cr ilavesi, ikincisi iyi sürünme özelliği için ilave karbür oluşumlarıdır.

Fe<sub>3</sub>Al alaşımlarının çoğunda at%28Al - at%5Cr bileşimi temel alınmış ve mekanik özelliklere etkisi olan Nb, Zr, Ti, B ve C gibi elementler ilave edilmiştir. Zr ve Nb karbürlerinin sürünme direncine yararlı etkileri olduğu görülmüştür. % 0.1-0,5 Zr ilavesi özellikle çekme ve yorulma özelliklerine önemli yarar sağlamıştır.

Ayrıca belirtilen diğer elementlerin yorulma ve sürünme özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Tablo 6.1. Fe-Al alaşımlarının bileşimleri[33]

	FAB-Y	FA-129	FA-180	Fe-28Al-5Cr	1%ZrC	0.5%ZrC	0.5%Zr
Fe	77,07	66,17	66,9	67	65,95	66,45	66,5
Al	16,2	28,08	28	28	28	28	28
Cr	5,44	5,04	5	5	5	5	5
Zr	0,11	....	0,025	....	1	0,5	0,5
C	0,13	0,2	....	....	0,05	0,005	....
Mo	1,07	....	....	0,8	....	....	....
Nb	....	0,51	0,5	....	....	....	....
Y	0,06	....	....	....	....	....	....
B	....	....	0,005	....	....	....	....
tane boyutu	42 $\mu$ m	*	....	180 $\mu$ m	*	*	*

\* 700-750 °C' de 1 saat yeniden kristalleşmiş parçalar

Sürünme gelişimi için Fe<sub>3</sub>Al alaşımları Mo, Mn ve Cr gibi alaşım elementleriyle mukavemetlendirilmiş ve Ti, Nb, Zr gibi karbür oluşturuçular ilave edilmiştir[34].

Mo, Nb ve Zr ilaveli FA-180 alaşımının mikro yapıları uzanmış yapılar olup, bu alaşımlar ikili alaşımlardan daha iyi çekme özelliklerine sahiptir.

Sürünme mukavemetinin gelişiminde birkaç ilave etkene daha dikkat edilmelidir. Alaşımlarda karbon seviyesi önemlidir, karbon seviyesi Zr miktarı çok yüksek olduğunda %0,2 olmalıdır [34].

Mo, Zr, B içeren bir alaşımda, ZrC parçacıkları nokta dislokasyonları durumundadır. Bu yüzden mukavemet ve sürünme direncinin her ikisini de artırır.

Zr'un aynı zamanda yorulma çatlakları büyüme oranına da olumlu etkisi vardır. Mo ve Nb'ce zengin alaşımlarda karbürler daha büyüktür fakat bu durum sürünme özelliklerini iyileştirmiştir.

FA-180 alaşımının 207 MPa ve 650 °C' de sürünme direnci yüksektir fakat 675°C<sup>1</sup>de sürünme direnci büyük oranda düşer. Ancak düşük gerilmeler altında yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir.

Isıl işlem yoluyla mikroyapının kontrolü, sürünme kopma ömrü gelişiminde önemli rol oynar. 1150 °C'de 4 saatten daha fazla ısıl işlem görmüş FA-180 alaşımının numunelerinde karbür irileşmesi nedeniyle sürünme kopma ömürleri kısalmıştır. 1150 °C' den su verilmiş numunelerde sürünme kopma ömrü daha uzundur. Su verme ortamı olarak yağ veya suyun seçilmesi önemli bir farka neden olmamıştır.

FA-180 sürünme numunelerinde altyapı dislokasyon analizinde, 1150 °C' de tavllanmış, yağda su verilmiş ve 593°C'de 207 MPa'da test edilmiş numunelerde çiftli dislokasyonlardan çok, tek kare veya dikdörtgen düğümler görülür. Bu düğümler, nokta dislokasyonu olarak mukavemet sağlarlar.

Fe<sub>3</sub>Al alaşımlarında bileşim, yorulma çatlakları büyümesini etkiler. Yorulma çatlakları davranışını incelemek için Fe<sub>3</sub>Al alaşımı, Fe-28Al-5Cr alaşımı ve Nb, Zr, C içeren alaşımlar ele alınmıştır. Bu alaşımların bileşimi tablo 6.1.'de verilmiştir.

Alüminyumca zengin yüzeylerle temas eden serbest hidrojenin, reaksiyon oluşturması sonucu yorulma çatlakları büyüme oranının çevreye karşı çok hassas olduğu saptanmıştır.

Yorulma çatlakları büyüme oranı düzensiz Fe-16Al alaşımlarında en yüksek, %0,5, %0,05 C içeren alaşımlarda en düşük bulunmuştur. Burada FA-129 alaşımı için DO<sub>3</sub> düzenli yapısının YÇB'sine zararlı etkisi olmuştur. FAP-Y alaşımı havada yüksek süneklik sergiler. Normal yükleme koşullarında nem, herhangi bir problem oluşturmamaktadır. Ancak, üzerinde çalışılan alaşımlarda en düşük yorulma çatlakları büyüme oranı hava ortamındadır. Hidrojen gazı ortamında test edilen alaşımlarda yorulma çatlakları büyüme oranı çok yüksektir. Düşük çevrim koşullarında açıkça

yüzey çatlakları ortaya çıkmaktadır. Düşük Al içeriklerinde hala çevresel kırılmalık mevcuttur.

Çeşitli çevrelerde Fe-28Al-5Cr üçlü alaşımında çekme ve yorulma deneyleri yapılmış ve en yüksek yorulma çatlak büyüme, hidrojen gazı ortamında, en düşük yorulma çatlak büyümesi oksijen gazı ortamında elde edilmiştir[34].

### 6.3.3 Fe<sub>3</sub>Al Alaşımına Alaşım Elementlerinin Etkisi

Fe<sub>3</sub>Al alaşımında alaşım elementlerinin ilavesiyle mikro yapının kontrolü Fe<sub>3</sub>Al'nin çeşitli özelliklerini geliştirmektedir. Fe<sub>3</sub>Al alaşımına Ti, V, Cr, Mo, Nb, Ta, Cu ve Si gibi alaşım elementleri ilave edilip, TEM' de DO<sub>3</sub> yapısının antifaz domain'in biçimi ve boyutu incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, Cr, Ni ve Mo, T<sub>K</sub> sıcaklığını normal olarak artırırken, Ti ve Si ilavesi T<sub>K</sub> sıcaklığını önemli ölçüde arttırmıştır. T<sub>K</sub> sıcaklığındaki artışın önemi DO<sub>3</sub>-B2 dönüşümü nedeniyle. Bilindiği gibi Fe<sub>3</sub>Al alaşımının çekme mukavemeti 400° C üzerinde hızlıca düşmektedir. Bunun nedeni DO<sub>3</sub>-B2 faz dönüşümü yardımıyla açıklanmıştır. Bu durumda, T<sub>K</sub> sıcaklığının yükseldiği ölçüde yüksek sıcaklık mukavemeti sağlanır. T<sub>K</sub> sıcaklığı, alaşım elementleri ilavesi ile önemli ölçüde artırılabilir[41].

Ayrıca Ti, Be, B, Mo, Hf, Cr, Nb gibi elementlerin ilavesinin çevre sıcaklığı sünekliğini ve sürünme özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Bu ilavelerin çoğu, yapı içerisinde dağılımlar sağlayarak tane sınırlarını ve yüksek sıcaklık mukavemetini arttırmaktadırlar. Fe-28Al alaşımında %10 Mo ilavesiyle %1 TiB<sub>2</sub> ilavesinin, tane boyutunun küçülmesi sonucunda yeniden kristalleşme sıcaklığını ve DO<sub>3</sub>-B2 dönüşüm sıcaklığını arttırdığı görülmüştür. Bu durum yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme direncini daha iyi duruma getirmektedir[42].

Hava indüksiyon fırınında ergitilen ve metal kalıplara dökülen Fe<sub>3</sub>Al alaşımının kolonsal taneler sergilediği görülmüştür. Bu alaşımlara B ve Ti alaşım elementi ilave edildiğinde eş eksenli yapılar elde edilmiştir ve tane sınırlarında TiB<sub>2</sub> çökeltileri ortaya çıkmıştır. Bu mikroyapısal değişiklik sayesinde Fe<sub>3</sub>Al alaşımında çevre sıcaklığında süneklik %1'den %5'e geliştirilmiş, kopma mukavemeti 94 kg/mm<sup>2</sup>'ye çıkarılmıştır[40].

Toz karışımdan hazırlanmış Fe<sub>3</sub>Al alaşımında, nikel ilavesi ile tane boyutu küçülmüş ve gözeneklilik azalmıştır. Nikel ilavesi ile ince ve iri taneli karışımlar elde edilmiştir. Ayrıca nikel ilavesi sertlik, çekme mukavemeti, sünekliği geliştirmektedir.

#### 6.4. FeAl (B2) Alaşımaları

FeAl alaşımları düzenli hacim merkezli kübik yapıya sahip olup, yaklaşık at %36-50 Al bileşim aralığında oluşurlar. Yüksek sıcaklıklarda, daha geniş bileşim aralığına sahiptirler. FeAl alaşımları yüksek oksidasyon direncine, iyi korozyon direncine, 800°C'ye kadar yüksek mukavemete ve nispeten düşük yoğunluğa sahiptirler. FeAl alaşımlarının oda sıcaklığında düşük sünekliğe sahip olmaları en büyük dezavantajlarıdır[43].

Son zamanlarda mekanik özellikleri etkileyen iki gözlem kaydedilmiştir. Birincisi, sünekliği büyük oranda düşürenin su buharının olduğunun bulunmasıdır. İkincisi, yüksek sıcaklıkta oluşan ve soğuma esnasında kolayca kalabilen büyük boşluk konsantrasyonlarıdır. Bu boşluklar düşük sıcaklıklarda mekanik özellikleri çok kuvvetli etkilemektedir[43].

Bilindiği gibi FeAl' in oda sıcaklığı sünekliği, havadaki nemde hidrojenin gevrekliği teşvik etmesi nedeniyle, oldukça düşük olma eğilimindedir. Bu nedenle oda sıcaklığında sünekliğin gelişimi için, çeşitli ısıl işlemler ve alaşım ilaveleri yapılmıştır. Liu tarafından çalışılmış FeAl'in havada oda sıcaklığı sünekliğini, işlem (haddelenmiş plakalarla karşılaştırılmış, ekstrüzyonlu çubuklar) ve alaşım ilaveleri kuvvetli olarak etkilemiştir. Bor ilavesi ve tane inceltme alaşımının sünekliğini geliştirmiştir[34].

Isıl işlemler, FeAl alaşımlarının oda sıcaklığı çekme özelliklerine önemli etkiler yapar. 750 °C'de 1 saat gerilim gidermesi ısıl işlemi, numunenin yüzeyinde ilk oksidasyona neden olur. Bu nedenle test esnasında havadaki nemden bu oksit tabakası sayesinde biraz korunma sağlanmış olur. 3 saat 900 ° C'de ısıl işlemle Fe<sub>3</sub>Al döküm alaşımlarında ve sıcak haddelenmiş FeAl alaşımlarında hava ortamında süneklikte gelişme sağlanmıştır. Bununla birlikte, 1 saat 1150°C-1250°C'de ısıl işlemle Fe<sub>3</sub>Al ve FeAl alaşımlarının yüksek sıcaklık mukavemetinde ve sürünme özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır[34].

FeAl alaşımları stokiometriye yakın olmaları nedeniyle Al'ce zengin kenarlar, çok kırılındırlar ve bu yüzden sürünme çalışmalarının ve alaşım gelişim aktivitelerinin çoğu demirce zengin kenarlara odaklanmıştır. Sürünme direnci alaşım elementi bileşiminden ziyade, daha çok tane boyutu büyüklüğüne bağlıdır. Yüksek gerilme durumunda sürünme mukavemeti .sürünme direncinin tane inceltme ile geliştirildiği yerde Hall-Petch tipi ilişki göstermektedir. Daha düşük gerilme



durumunda sürünme direnci difüzyon sürünme mekanizması katkısının artması nedeniyle, tane boyutundaki küçülmeye azalmaktadır. Bu yüzden dislokasyon ve tane sınırları mekanizmasının, her iki durumda da sürünme direncine etkili olduğu görülür. FeAl alaşımlarının yüksek sıcaklık sürünme özelliklerine alaşım elementleri ilaveleri önemli yararlar sağlamıştır. FeAl alaşımlarında sınırlı çözülebilen çözeltiler ve büyük oranda çözülebilir çözeltiler ile çeşitli çalışmalar yapılmış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir[34].

FeAl alaşımlarının tokluklarının genellikle zayıf olması nedeniyle, bu alaşımların toklukları üzerine çok araştırma yapılmıştır. Bor ilaveli %2-4 sünekliğe sahip Fe-36Al (FA-350) alaşımı (tane boyutu >100µm) oda sıcaklığı Charpy darbe testinde sadece 3-5 J absorb edilmiş enerji gösterir. Darbe tokluğu, tane boyutuna ve kırılma şekline bağlıdır.

Kaynaklanabilirlik, hemen hemen tüm mühendislik uygulamaları için esastır ve yeni gelişmekte olan malzemeler için kritik bir konudur. Mo, Zr, B içeren Fe-36Al alaşımında (FA-362, iyi oda sıcaklığı sünekliğine ve yüksek sıcaklık mukavemetine sahip) oksijen kaynak testi esnasında sıcak çatlak görülmüştür.

Geliştirilmiş iyi sıcak çatlak dirençli alaşımlar Cr, Nb veya Cr, Nb, Ti alaşım ilaveleri içerirler.

FeAl alaşımlarında, üretim ile ilgili olarak diğer bir konuda çatlaksız kaynakta soğuk çatlaktır. Bu çatlak türünde çatlaklar, kaynak işleminden sonra soğuma esnasında meydana gelir. Soğuk çatlak, alaşımın sünekliği ile bağlantılı olduğu kadar, havadaki nemde bulunan hidrojenin çevresel gevrekliğe etkisiyle de yakından ilişkilidir.

FeAl alaşımlarının kullanımını geliştirmek için en önemli nedenlerden birisi çeşitli korozyon tiplerine direnci ve metal kayıplarına karşı duyarlılığıdır. Bu yeni malzemeler korozyon özellikleri nedeniyle Fe-Cr veya Fe-Cr-Ni paslanmaz çelik ve alaşımlarına karşı alternatif malzemelerdir.

Fe<sub>3</sub>Al alaşımları 800 °C'de ve üzerindeki sıcaklıklarda sülfürüzasyona çok dirençlidirler. FeAl alaşımları da benzer özelliği gösterirler. FeAl alaşımları çeşitli zararlı yerlerde, yüksek sıcaklık gaz ve ergimiş tuz çevrelerinde oldukça iyi dirence sahiptirler [34].

### 6.5. FeAl ve Fe<sub>3</sub>Al Alaşımalarında Çevresel Etkiler

Yüksek sıcaklık yapısal uygulamalar için, demir alüminatların ticari önemi saptanmış olup, Fe ve Al'nin kolay elde edilmesi, düşük malzeme maliyeti ve düşük yoğunluğa sahip olması ve mükemmel oksidasyon ve sülfürüzyon nedeniyle çok ilgilenilen malzemeler olmuştur.

Bütün bu avantajlarına rağmen ikili demir alüminatlar belirli dezavantajlara sahiptir. Demir alüminatlar oda sıcaklığında düşük sünekliğe ve yüksek sıcaklıkta düşük mukavemete ve sürünme direncine sahiptir. Bu alaşımların yüksek sıcaklık mukavemeti ve sürünme direnci uygun yapısal değişikliklerle (alaşımlama ve ısıtma işlemi) geliştirilebilir. Ancak oda sıcaklığı sünekliği ana bir etkidir. Çevre sıcaklığındaki bu düşük sünekliğin nedeninin çevrede bulunan hidrojen gevrekliğinden kaynaklandığı tespit edilmiştir [36].

Nem çevrelerinde Fe<sub>3</sub>Al ve FeAl demir alüminatların gevrekliği Liu tarafından belirlenmiştir. Her iki alaşımların sünekliği de vakumda hava veya su buharından önemli ölçüde daha iyidir. Fe<sub>3</sub>Al alaşımları vakumda %12,8 , havada %4,1 uzamaya, FeAl alaşımları vakumda % 5,4, havada % 2,2 uzamaya sahiptir.

Fe<sub>3</sub>Al'de hidrojenin gevreklik etkisi, farklı hidrojen miktarlarındaki çevrelerde alüminatların çekme testleriyle saptanmıştır. Hidrojen miktarının artışıyla, süneklikte büyük azalma görülmüştür. Böylece düşük sünekliğin hidrojen kaynaklı olduğu saptanmıştır [36].

Hidrojen gevreklik mekanizmasında yüzeyde oluşan hidrojen malzemenin içerisine yayılarak gevrekliğe neden olmaktadır. Demir alüminatlarda hidrojen difüzyonu alüminyum miktarının artmasıyla düşmektedir. Cr, Ti ve Mn ilaveli ikili Fe<sub>3</sub>Al alaşımları daha düşük hidrojen difüzyonuna sahiptir. Ayrıca, hidrojen difüzyonu karbon alaşımlı metallerarası bileşiklerde, ikili metallerarası bileşiklerden daha düşüktür.

FeAl alaşımlarında çeşitli alaşım elementleri ilave edilerek, çevresel etkiyi azaltma çalışmaları yapılmıştır. B mikro alaşımlamayla, çevresel etkiler azaltılmış ve süneklik bir miktar geliştirilmiştir. B ilavesiyle tane sınırlarındaki segregasyon bastırılmakta, tane sınırları kohezyonu ve daha yüksek Al seviyelerinde süneklik geliştirilmektedir[44].

Bu metallerarası bileşiklerde hidrojen gevrekliğini minimum yapmanın en önemli yollarından biri de Cr ilavesidir. Gevrekliği azaltmada Cr'un etkisi

başlangıçta anlaşlamamıştır. Daha sonra Cr'un etkisi kompleks potansiyel analizle açıklanmıştır. Cr'lu demir alüminatların yüzeyindeki pasif serbest hidrojen oranları ikili alüminatlardan daha düşüktür. Daha düşük serbest hidrojen oranı, daha düşük hidrojen absorpsiyonunu vurgular ve bu yüzden kırılmanın başlangıcı gecikir. Bu yüzden daha düşük yüzey serbest hidrojen oranı istenmektedir. Ayrıca yüzeyde oluşacak kararlı film tabakası hidrojenin malzemenin içerisine difüze etmesini engelleyecektir. Bu nedenle, alaşımların ilavesiyle yüzeyde kararlı bir film tabakası oluşturmak sünekliğin artışına katkıda bulunacaktır.

Hidrojen gevrekliği geciktirilmiş bir gerçektir, demir alüminatlarda kararlı hareketsiz film tabakalarında bile hidrojenin malzeme içerisine difüzyonu engellenemeyebilir. Tu'nun deneylerinden ikili ve Cr alaşımlı alaşımlarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Hidrojen yüklemesi ortadan kalktığında, Cr ilaveli alaşımlarda sünekliğin çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Cr ilaveli demir alüminatlarda zamanla hidrojenin etkisi yükselir. Bu yüzden gevrekliği minimum yapmak için ilave metotlar geliştirilmiştir. Çeşitli alaşım elementleri (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, V, Si ve Ni) ilave edilmiş ve sonuçta Fe<sub>3</sub>Al metaller arası bileşiminde Cr ve Ti ilavelerinin sünekliği geliştirmede etkili olduğu görülmüştür.

Alaşım elementleri ile ilgili olarak, aktif oksijen elementlerin yararlı oldukları saptanmıştır. Örneğin %0,15Ce ilavesi süneklik geliştirmede önemli artışlar sağlamıştır. Ce ilavesi ince tane oluşumu sağlar ve üstelik hareketsiz film tabakası bileşimini değiştirir. Ce ilavesiyle, Fe-28Al-2Cr'lu Ce ilavesiz alaşıma göre yüzey filmi daha büyük miktarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve daha az miktarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir. Bu yüzden küçük miktarda aktif oksijen elementle bile hareketsizlik özellikleri geliştirilebilir. Cr alaşımlı demir alüminatlarda, Ce ilavesinin hidrojen pasifliğine önemli katkısı olduğu açıkça görülmektedir [36].

## 6.6. FeAl ve Fe<sub>3</sub>Al Alaşımlarının Döküm Teknikleri

Ticari açıdan umut verici olarak görülen bir çok metallerearası bileşik sistemi, oksidasyona yatkın (Al gibi) veya çok reaktif (Ti) elementler içerir. Sonuçta, ergitme ve döküm tekniklerine ait önemli sonuçlar cevaplanmalıdır.

### 6.6.1 Vakum İndüksiyon Ergitme

Vakum indüksiyon ergitme özellikle O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>'den arındırılmış bir atmosferde ergitilmesi gereken malzemeler için dizayn edilmiştir. Bu proses süper

alaşımaların ergitilmesinde oldukça başarılı olmuştur ve metallere arası bileşiklere de uygulanabilmektedir. İndüksiyon ergitmenin en büyük avantajı istenmeyen uçucu elementlerin yüzeye taşınmasına yardım eden sürekli karıştırma prosesi oluşudur, bu arındırma işlemini kolaylaştırır.

Fakat bu teknik ile üretilen mikro yapı daha sonraki soğuk ve sıcak işlem için uygun değildir. Standart bir VIM prosesinde metal genellikle saf statik bir ingot dökümdür. Katılma mikro yapısı içinde mikro ve makro segregasyonla birlikte son homojensizlikler daha sonraki bir ergitme prosesiyle düzeltilmeye ihtiyaç duyulur.

Diğer taraftan metallere arası bileşiklerin vakum indüksiyon ergitmesi hatta havada indüksiyon ergitmesi direkt döküme kadar başarıyla uygulanmıştır. Nikel-Alüminyum metallere arası bileşiklerinde havada indüksiyon ergitmesi alüminyum için %95 pratik olarak Cr, Zr ve B gibi diğer alaşım elementleri için %100 “yeniden oranlı” üretilmiştir. Fakat, vakum indüksiyonda ergitme genellikle oksit inklüzyonların süneklik ve kırılma özelliklerini etkilediği durumlarda tercih edilen bir tekniktir [31].

Şimdiye kadar  $Fe_3Al$  esaslı alaşımlar, vakum indüksiyon ergitme yöntemiyle yüksek saflıkta ticari malzeme olarak sadece çok küçük miktarlarda üretilmiştir[34].

Bu proses üç temel aşamadan oluşur. Önce şarj vakumda ergitilir ve argon ile dolu kapalı bir sisteme alınır. Kalıba bağlı bir snorkel metal havuzu içine daldırılır ve kalıp içine metal dolması için vakumlanır. Son olarak vakum içerisindeki metal katıldıktan sonra deliklerde kalan ergimiş metalin potaya geri akması için vakum boşaltılır[45].

### 6.6.2. Vakumda Arkla Yeniden Ergitme

Vakumda arkla yeniden ergitmenin (VAR) metallere arası bileşiklerin ingot metalurjisinde çekici bir proses olduğu düşünülmektedir. Bu proseste VIM'den alınan ingotlar elektrot olarak kullanılır. İşlem bir pota ile elektrot arasında ark oluşturularak başlatılır. Katılma mikro yapısı üzerinde daha geniş kontrol imkanı vardır, ergitme hızı ve soğutma hızı, elektrotla pota arasındaki ark uzunluğu değiştirilerek değiştirilebilir [31].

### 6.6.3 Elektrolag Rafinasyon

Elektrolag rafinasyon (ESR) yıllar önce VIM ingotlarının katılma mikro yapısını rafine etmek için alternatif bir proses olarak ortaya çıkmıştır. Elektrolag

rafineasyonla, çeliklerde ve süper alaşımlarda sıcak işlenebilirliğin yanında yorulma ve sürünme direncinde, süneklik ve tokluğunda büyük gelişmeler sağlanmıştır. Elektrolag rafineasyon kullanılmasıyla işlem kontrolü metallerearası bileşiklerde düşük sıcaklıklardaki düşük süneklik, kırılma tokluğu ve izlenebilirliğin üstesinden gelmektedir. Elektrolag rafineasyon prosesi yoluyla FeAl esaslı alaşımların üretimi sık sık yapılmaktadır [34].

VAR prosesinden farklı olarak ESR'de tekrar ergitme bir vakumda pota ile elektrot arasında bir ark oluşturarak çalışmaz. Bunun yerine VIM prosesinden alınan ingotlar elektrot gibi görev yapar ve su ile soğutulan bir kalıp içerisinde çok ısıtılmış bir cüruf ile tekrar ergitilir. Eriyiği kimyasal olarak temizleme ve oksidasyonu giderme gibi önemli fonksiyonları olan cüruf alaşımın tabiatına bağlı olarak bazik, asidik veya nötr olabilir [45].

ESR ile üretilen Fe<sub>3</sub>Al alaşımlarının döküm koşullarında 600°C'de mükemmel oksidasyon direnci sergilediği görülmüştür. Ayrıca ekme özelliklerinin de iyi olduğu saptanmıştır [34].

#### 6.6.4 Plazma Ark Ergitmesi

Plazma ark ergitmesi bir elektrik akımının geçişi ile bir gazın iyonizasyonunu kullanır. İki elektrot arasında bir arkin oluşturulmasıyla kesilen veya iyonize olan gaz etkilenir. Plazma tarafında üretilen çok yüksek ısı, süper alaşımlar gibi yüksek sıcaklık süper alaşımlarını ergitmek için başarıyla kullanılır. Plazma ark ergitmesi henüz metallerearası bileşiklerin ergitilmesinde veya yeniden ergitilmesinde geniş bir kullanım alanı bulamamıştır. Fakat, titanyum alüminatların plazma skull ergitmesi (aynı zamanda plazma skull dökümü veya PSC de denir) su soğutmalı bakır bir pota ve üç plazma torç (tabancası) kullanılarak yapılmıştır. 5 ile 8 kg arasındaki ingotlar bir dökme demir kalıba dökülmüştür[45].

Plazma ergitmenin temel avantajı kolay buharlaşabilen alaşım elementi kaybını minimize etmesidir. Çünkü VIM veya VAR proseslerinde gerekli olan yüksek vakum seviyelerinin tersine bu proses kontrollü atmosfer altında çalışır. Plazma ark ergitmeden elde edilen ingotlarda hala mikro yapı problemleri vardır ve plazma işlemi VAR veya ESR işlemlerini takip eder.

### 6.6.5 Sprey Döküm

Sprey döküm veya Ospray prosesi geçmişte asıl şekline yakın parçaların üretilmesinde kullanılmıştır. Çelik şeritler bu teknik kullanılarak üretilmişlerdir. Bu proses içinde şarjı ergitmesini içerir; ergimiş metal daha sonra potanın altına yerleştirilmiş olan bir nozülde serbest bırakılır. Bunu atomizasyon aşaması izler, bu aşamada ergimiş metal azot veya argon kullanılarak ince damlacıklar haline dönüştürülür. Bu damlacıklar daha sonra gazla soğutulur, bir altlığa doğru hızlandırılır ve bu altlık üzerinde asıl şekline yakın bir şekilde mukavemetlendirilir.

Burada anlatılan bu proses  $Ni_3Al$  sistemine uygulanmıştır. Cr, B ve Zr ilaveleriyle birlikte ergitilen  $Ni_3Al$ 'nin ilk ingotu azotla atomize edilmiş ve dönen bir altlık üzerine biriktirilmiştir. Bu prosesin birinci avantajı, segregasyonsuz ince taneli, homojen yapı üretmesidir. Bu teknik daha sonraki termo mekanik işlem için işlemlerin geliştirilmesiyle yaygınlaşabilir. Bundan başka metal damlacıklarının kısa uçuş süresi alüminatların kırılma olmasının tek sebebi olan oksijen ve hidrojen kapma miktarını azaltır. Sonuç olarak, sprej döküm süresince kapılan hidrojen ve oksijen miktarı, bilinen ergitme ve hatta toz metalurjisinden daha azdır [31].

### 6.6.6. Yönlendirilmiş Katılaştırma

Bir çok düzenli metallerarası bileşiklerde oda sıcaklığındaki sünekliğin düşük olması tane sınırlarının zayıflığıyla açıklanmıştır. Fakat bu malzemelerde ilginç olarak az bir miktarda bor ilave edilerek süneklikte ciddi bir artışla birlikte kohezif mukavemetin arttığı açıklanmıştır.

Bir yönlendirilmiş katılaştırma yapısı elde etmek için alternatif bir yol üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. İlk çalışmalarda bor kullanılmaksızın  $Ni_3Al$  bileşiğinde sütunsal yapıda süneklikte kayda değer artışlar görülmüştür. Benzer gelişmeler Fe-40Al metallerarası bileşik sistemlerinde de görülmüştür [31].

$Fe_3Al$  alaşımlarında yönlendirilmiş katılaştırmayla yapılan üretimlerde sünekliğin, kırılma tokluğunun iyileşmesinin yanında yorulma ve sürünme direncinde de iyi sonuçlar alınmıştır.

## 7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Borlama işlemi, iki farklı bileşimdeki  $Fe_3Al$  alaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda kullandığımız I. Bileşimdeki  $Fe_3Al$  alaşımı, Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsü laboratuvarında Leybold marka 40 kW gücündeki 10 kHz frekansa sahip vakum indüksiyon ocağında, II. bileşimdeki  $Fe_3Al$  alaşımı ise TÜBİTAK- Gebze'de üretilmiştir.

Bu bileşiklerin atomik yüzdeleri aşağıdaki gibidir;

I. Bileşim : at. %77 Fe- %23 Al

II. Bileşim : at. %72 Fe- %28 Al

Sıvı ortamda gerçekleştirilen borlama işleminde Eskişehir-Kırka boraks işletmesinden temin edilen boraks ( $Na_2B_4O_7$ ), bor sağlayıcı olarak kullanılmıştır. Borlama banyosunda kullanılan boraks, pirinç havanda öğütülerek 100 mesh altı boyutuna getirilmiştir. Redükleyici madde olarak I. Bileşim için 86  $\mu m$ , II. Bileşim için 23  $\mu m$  boyutuna sahip SiC tozu kullanılmıştır. Banyo bileşimi ağırlıkça %65  $Na_2B_4O_7$  ve %35 SiC olarak hazırlanmıştır..

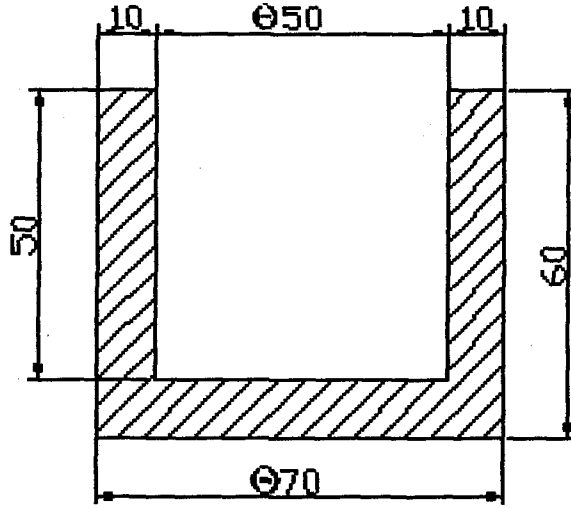
### 7.2. Deney Düzenegi

Borlama işlemi, 1200 °C kapasiteli, 2.3 kW güce sahip elektrik direnci ile ısıtılan bir vakum fırınında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Borlama işleminin uygulandığı fırın.

Deneylerde, boyutu Şekil 7.2.'de gösterilen grafit potalar kullanılmıştır.



Şekil 7.2. Kullanılan grafit potaların boyutları.

### 7.3. Deneylerin Yapılışı

$Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının borlanması için %35 oranında 86  $\mu m$  boyutunda SiC ve %65 oranında boraks katılarak banyo oluşturulmuştur.  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımına uygulanan denemeler için, 23  $\mu m$  boyutundaki SiC ve boraks ile yine aynı oranlar kullanılarak banyo hazırlanmıştır.  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımından 11x9.5x4 mm boyutlarında hazırlanan numune için 70 gr'lık,  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımından 9.3x7.5x3.8 mm boyutlarında hazırlanan numune için ise 60 gr'lık banyo karışımı kullanılmıştır. Hazırlanan numunelere, borlama öncesi 400 meshlik zımpara kağıdında kaba zımparalama, 1200 meshlik zımpara kağıdında ince zımparalama uygulanmıştır. Numuneler son olarak 6  $\mu m$  ve 1  $\mu m$ 'lik elmas pastayla parlatılarak, alkol ile temizlenmiştir.

Fırın sıcaklığı 900°C'ye ulaştığında hazırlanan banyo karışımı potaya konularak, pota fırına yerleştirilmiştir. Bir saatlik işlem süresinde karışım sıvı hale gelmiş ve sıvı içerisine numune yerleştirilmeden önce sıvı banyosu karıştırılmıştır. Fırın sıcaklığının 1000°C'ye ulaştığı süre, başlangıç olarak kabul edilerek her iki bileşim için de 8,10,12,15 saatlik işlem sürelerinde borlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi sonunda numune karışımdan arındırılarak kesme cihazında borlanmış tabakanın görülebileceği şekilde ikiye bölünmüştür. Daha sonra numune bakalite alınmış, 400 meshlik ve 1200 meshlik zımpara kağıdında



zımparalama uygulanmıştır. Numuneler 6µm ve 1µm'luk elmas pasta ile parlatılarak, alkol ile temizlenmiştir. Nihai olarak numuneler %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve su içeren bir çözeltide 2 dk dağlanmışlardır.

### **Sertlik ve Tabaka Kalınlığı**

Numunelerin sertlikleri, 50gr'lık yük ve piramit, elmas uç kullanılarak Shimadzu HMV 2000 mikrosertlik cihazında Vickers sertlik değeri kullanılarak ölçülmüştür. Her bir numune için tabaka üzerinde aynı hizada 10 adet ölçüm yapılarak, bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Numunelerin borür tabakaları kalınlıkları ise Olympus PMG3 Entegre Leco 2001 görüntüleme analizöründe saptanmıştır. Kalınlıkların tespitinde de her numune için 10 adet ölçümün ortalaması alınmıştır.

### **Mikroyapı ve Faz Analizi**

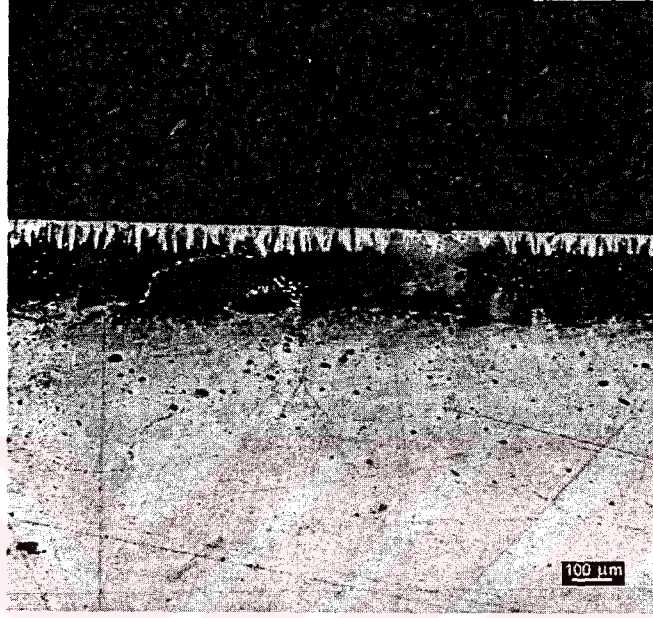
Numunelerin optik mikroyapıları, Olympus PMG3 Entegre Leco 2001 görüntüleme analizörü kullanılarak görüntülenmiştir. Numuneler NaOH çözeltisi içinde yüzeyleri temizleninceye kadar kaynatıldıktan sonra numune yüzeyinde oluşan kaplama tabakasındaki mevcut fazların analizi, Rigaku 2200-D/Max 2200H X- ışınları difraktometresinde, CuK $\alpha$  ışın demeti kullanılarak 2 $\theta$  açısı 20° ile 100° arasında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

## 8. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

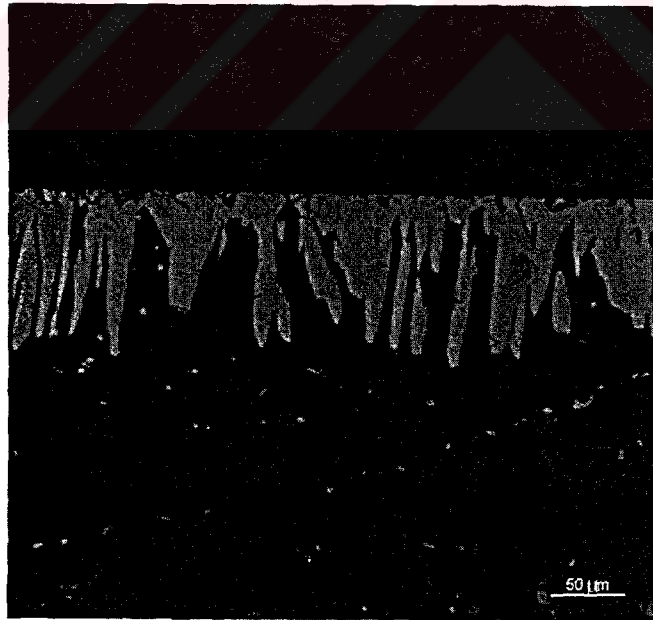
### 8.1. Deney Sonuçları

#### Mikroyapı ve Faz Analizi

Borlanmış  $Fe_{77}Al_{23}$  ve  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının dişli borür tabakaları altındaki siyah bölge geçiş bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu alaşımların mikroyapıları aşağıda sıralanmıştır;

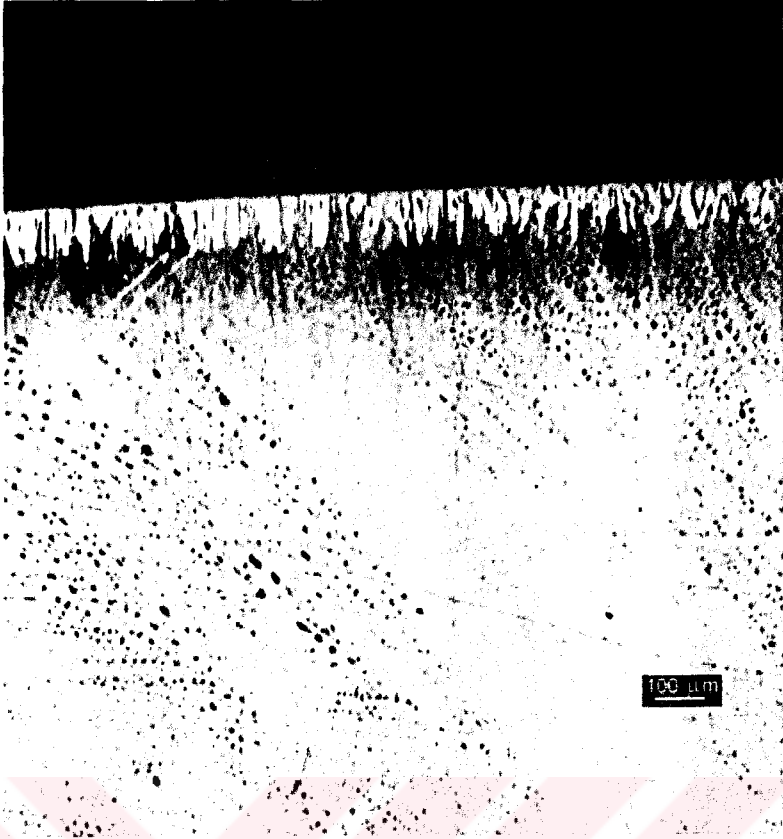


a)

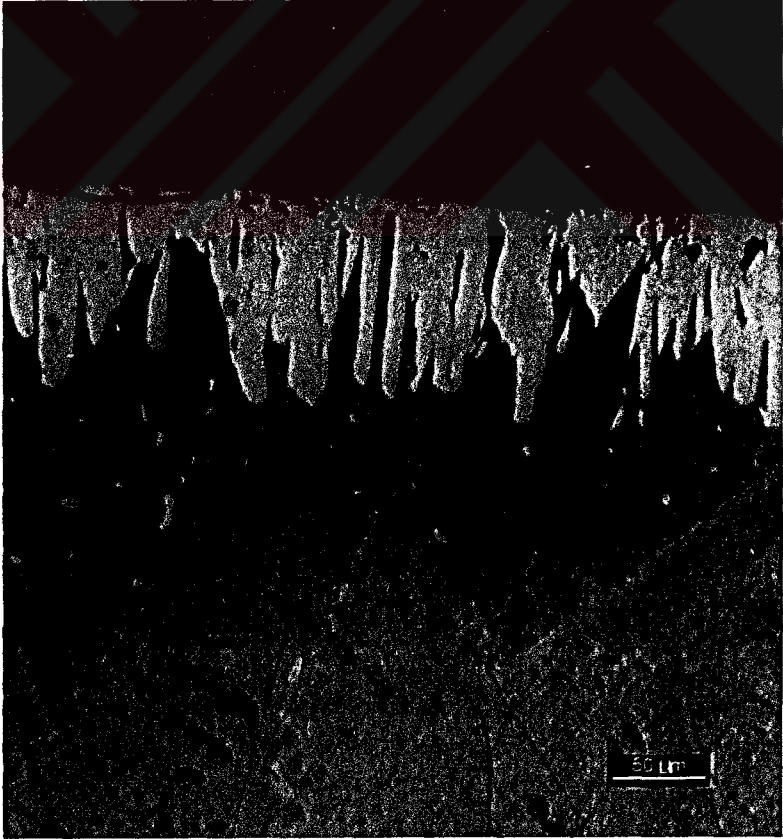


b)

Şekil 8.1. 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının mikroyapısı  
a) 50X b) 200X

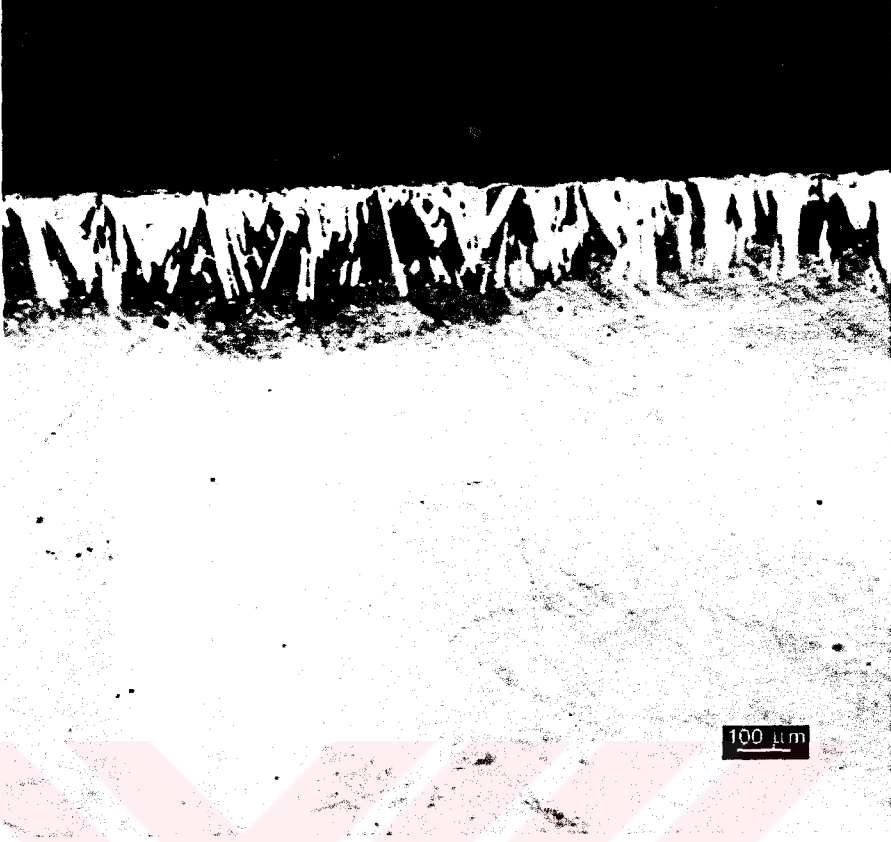


a)

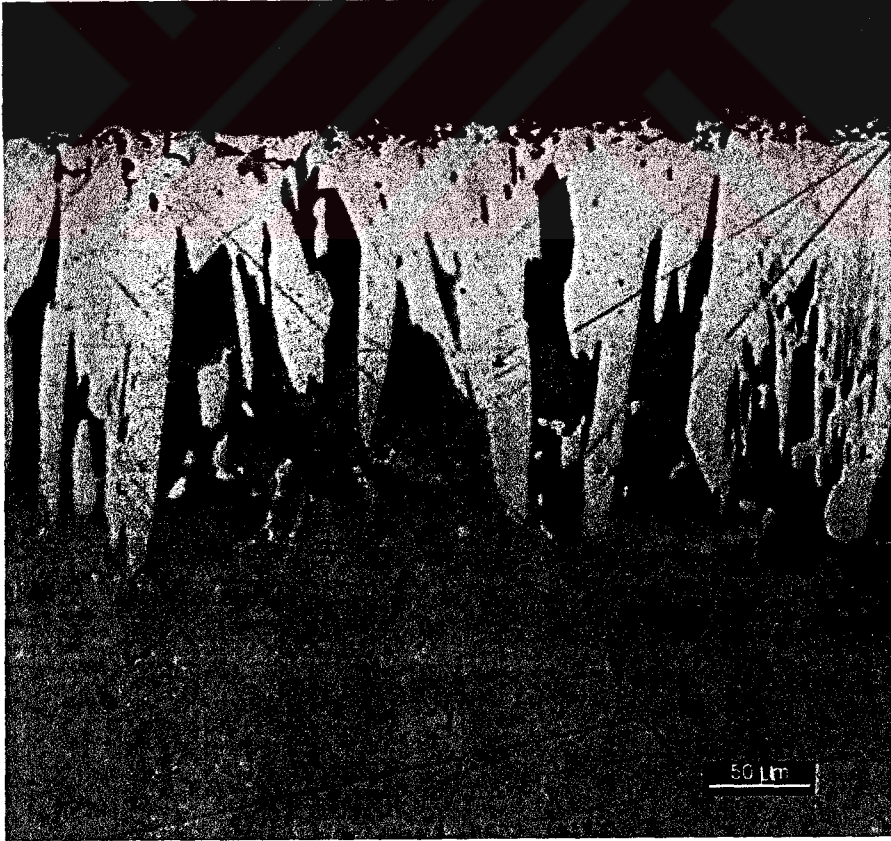


b)

Şekil 8.2. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X



a)

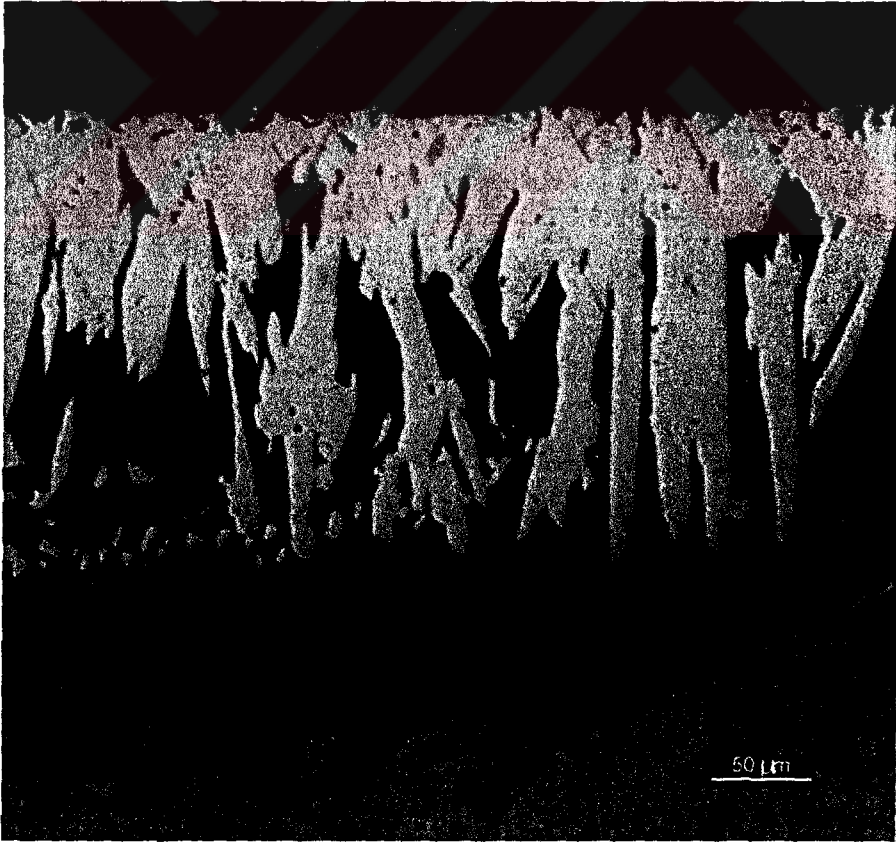


b)

Şekil 8.3. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200

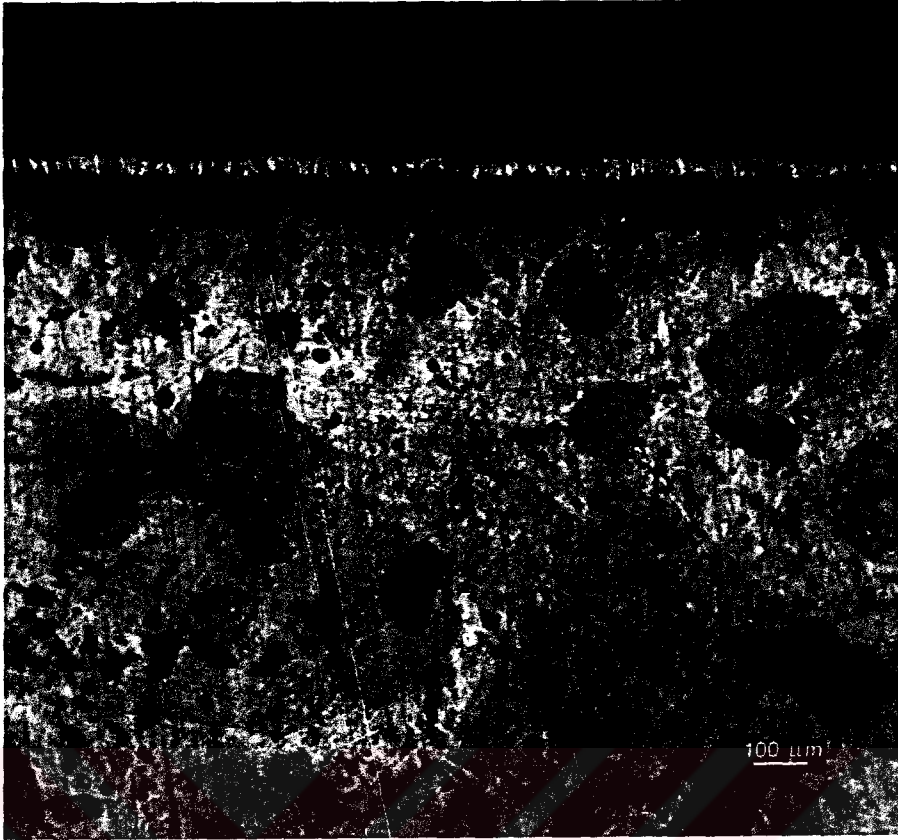


a)

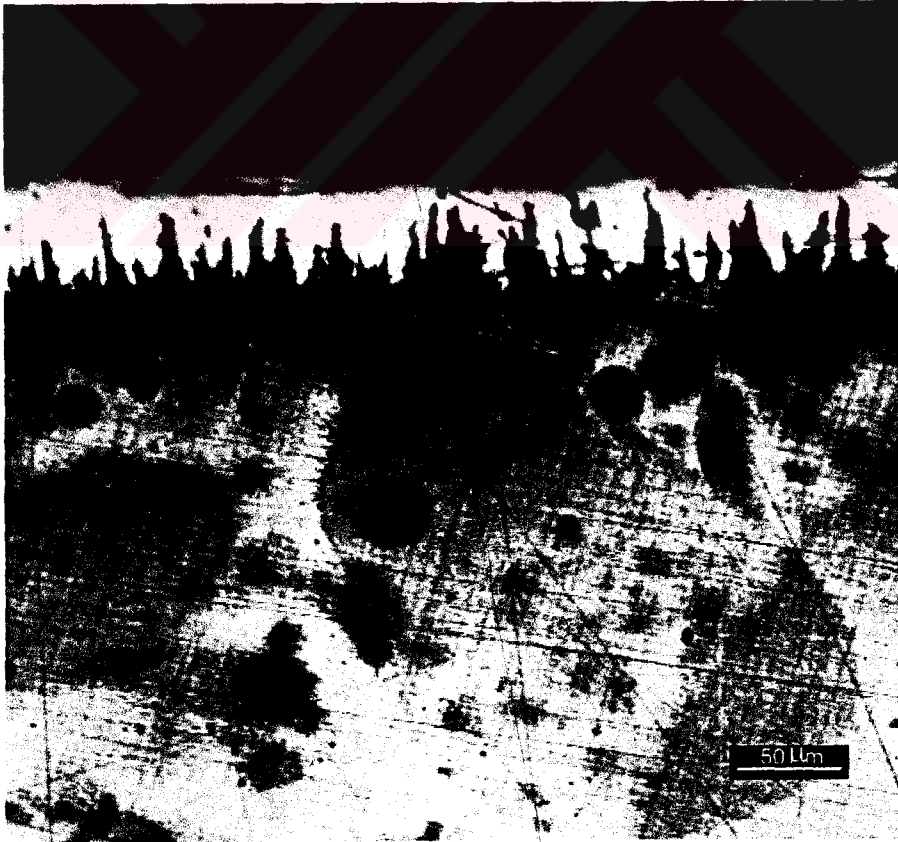


b)

Şekil 8.4. 1000°C'de 15 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X

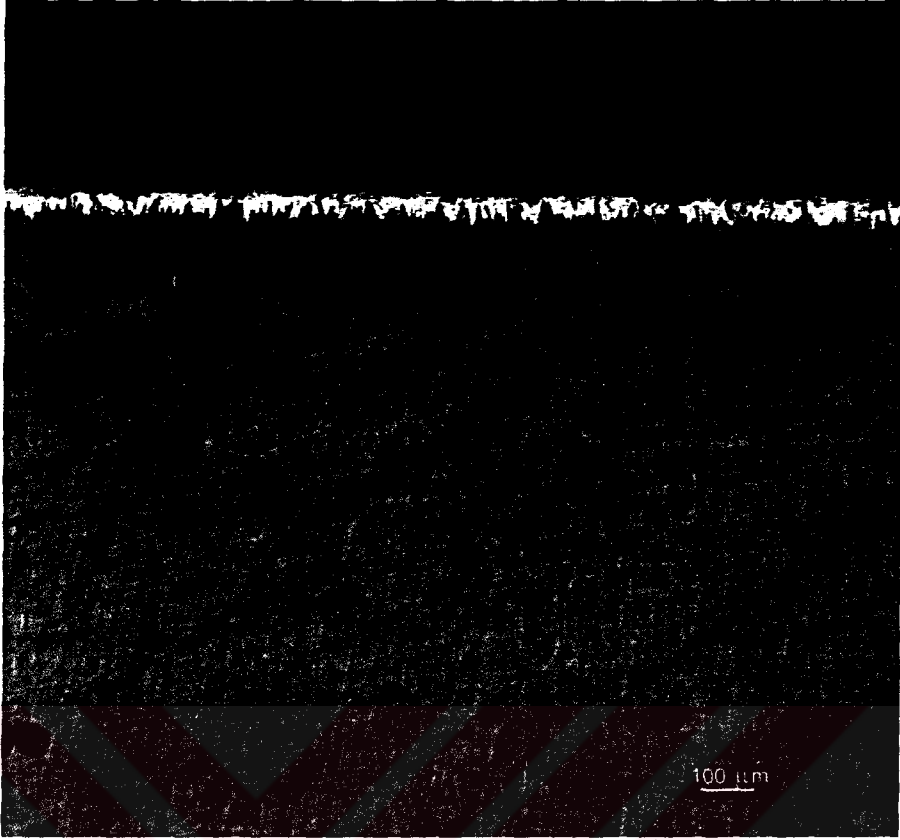


a)



b)

Şekil 8.5. 23  $\mu\text{m}$  boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$  alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X

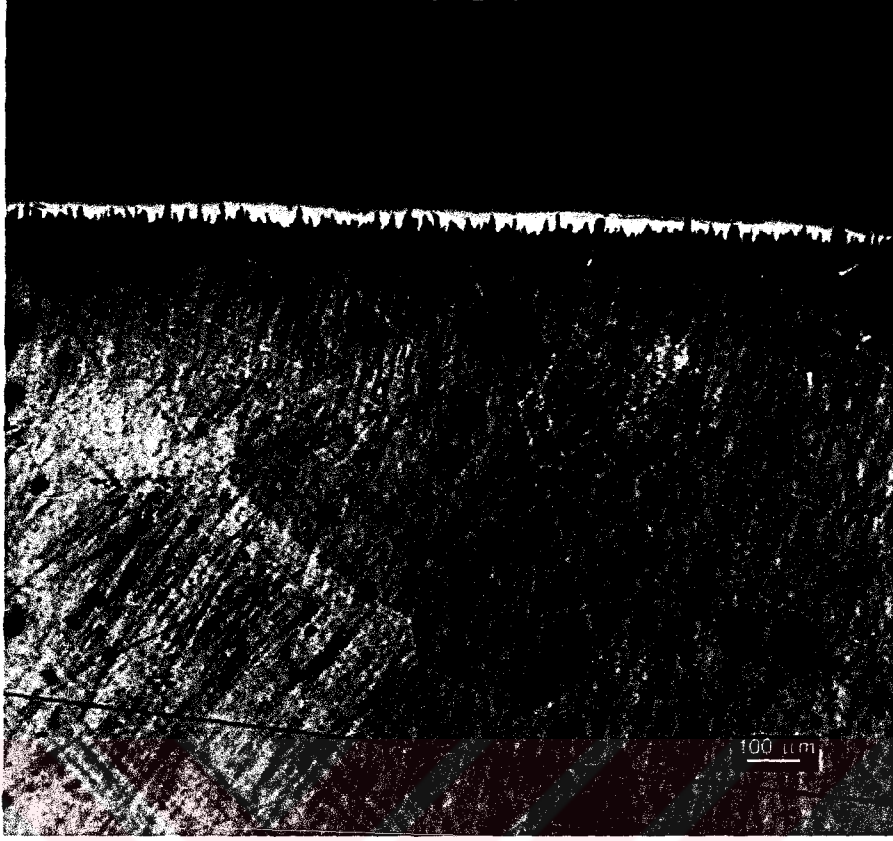


a)

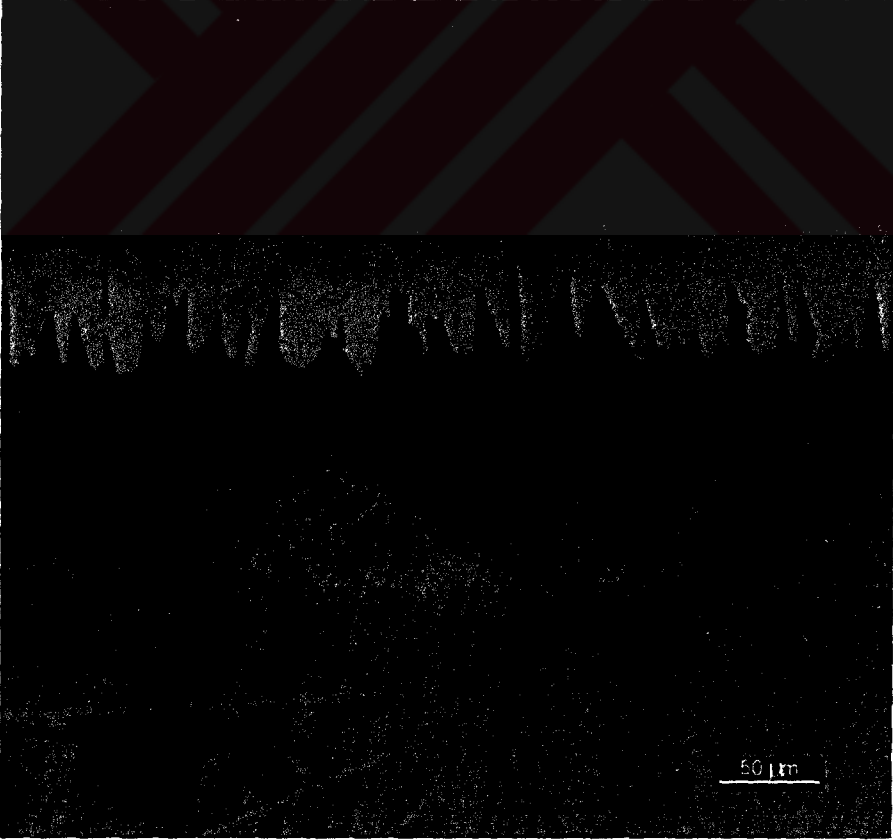


b)

Şekil 8.6. 23  $\mu\text{m}$  boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$  alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X



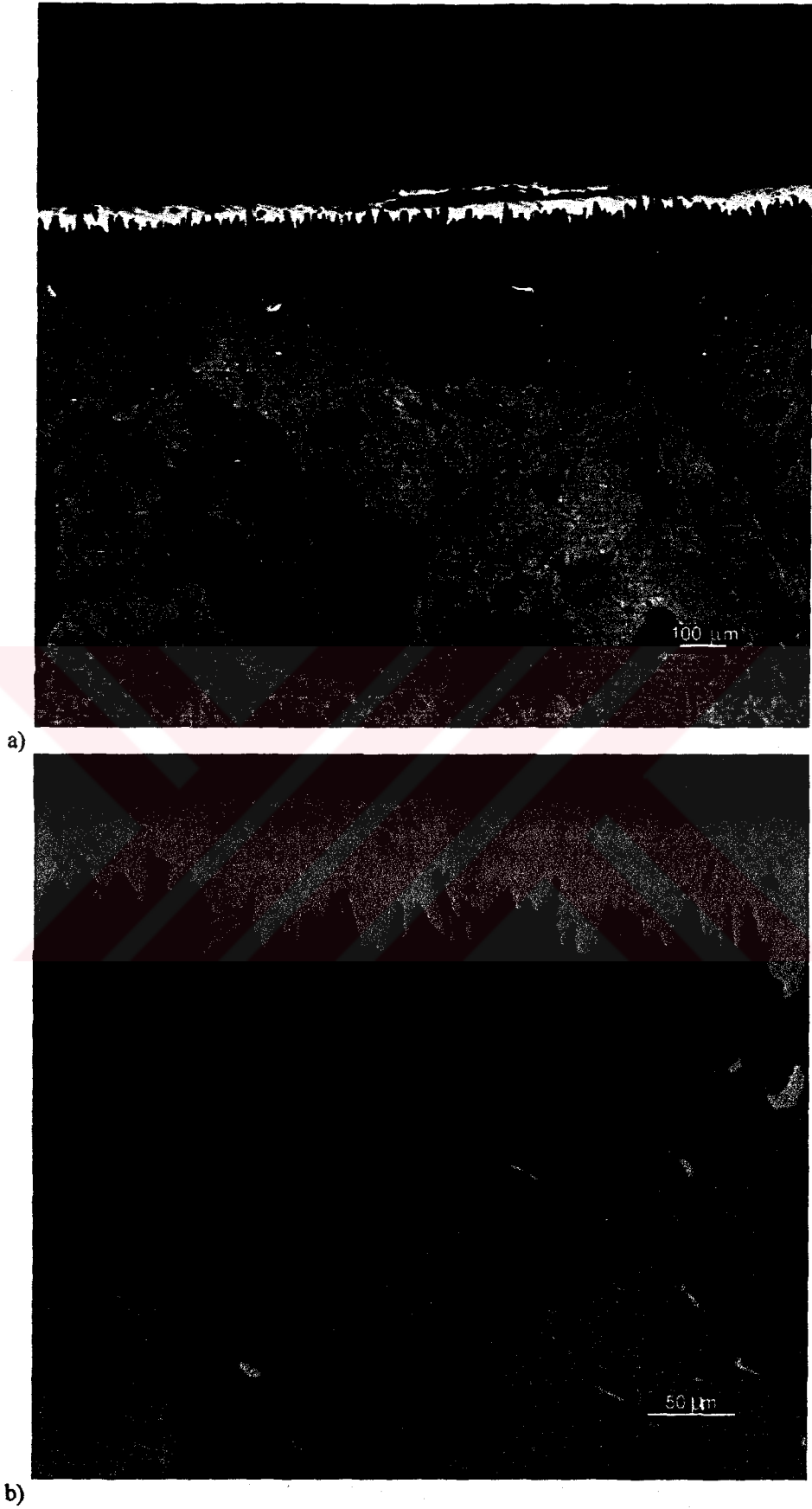
a)



b)

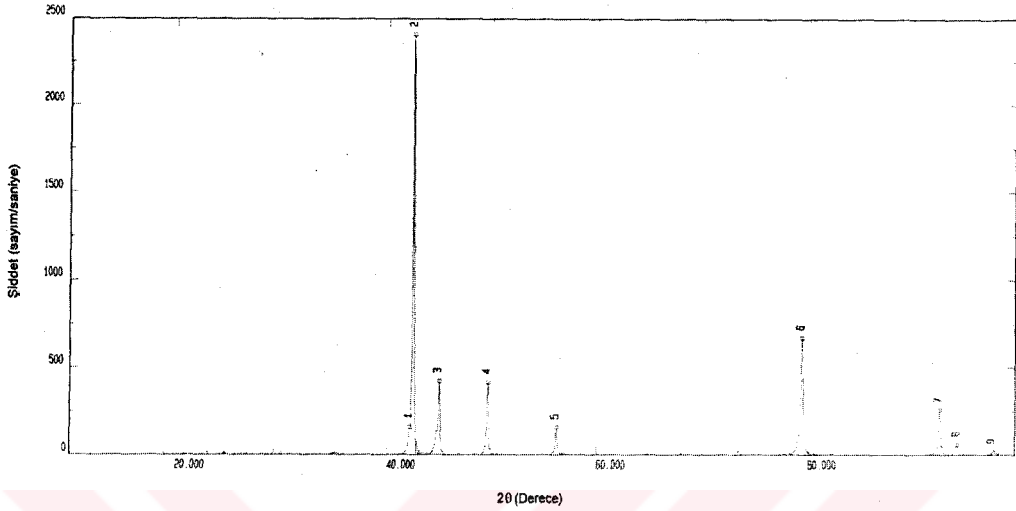
**Şekil 8.7.** 23  $\mu\text{m}$  boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$  alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X



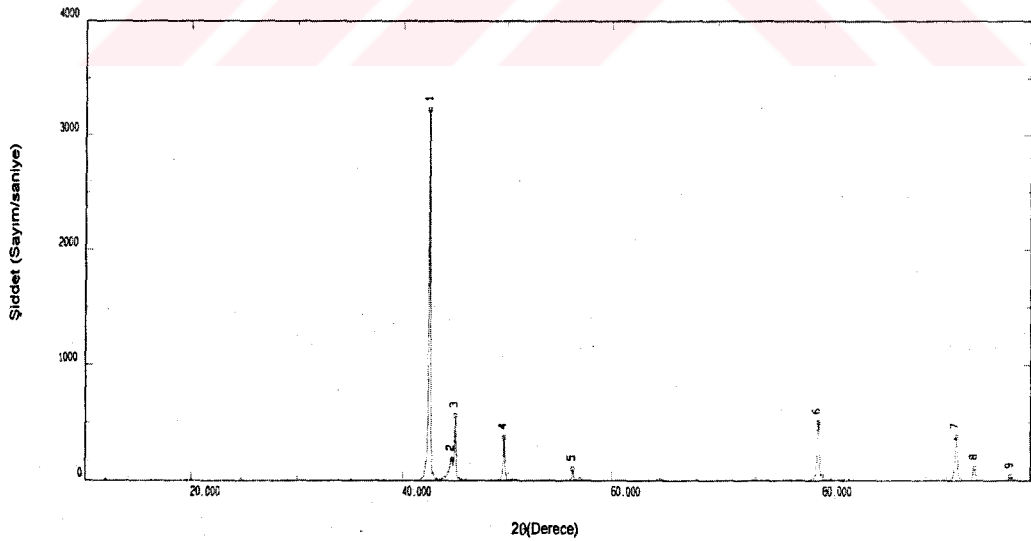


Şekil 8.8. 23 µm boyutunda SiC içeren borlama banyosunda 1000°C'de 15 saat boyunca borlama işlemi uygulanan Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımının mikroyapısı a) 50X b) 200X

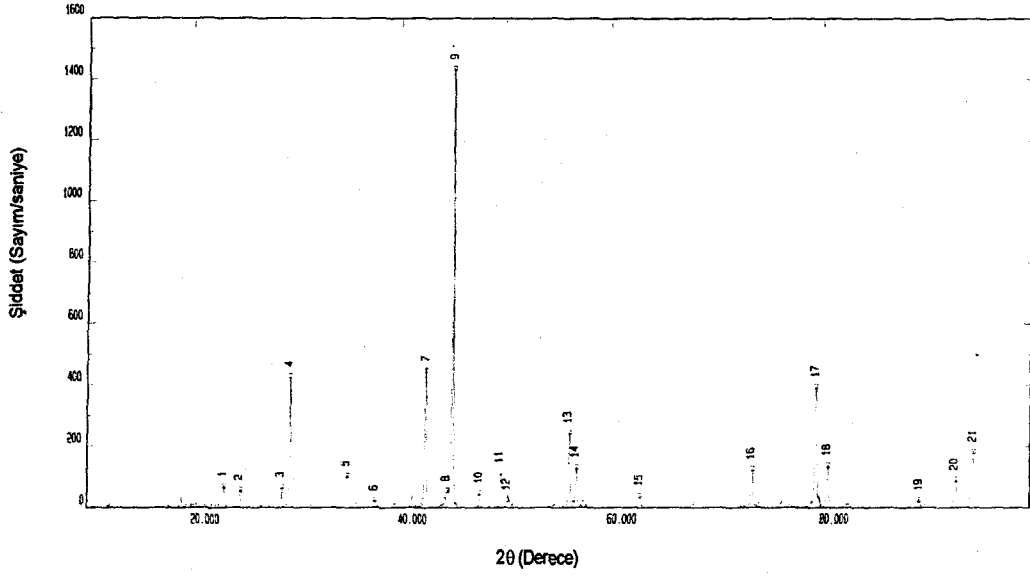
Yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde,  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımlarının yüzeyinde  $Fe_2B$  fazı,  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının yüzeyinde ise  $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazlarının olduğu görülmüştür. Aşağıda elde edilen x-ışını difraksiyon paternleri verilmiştir;



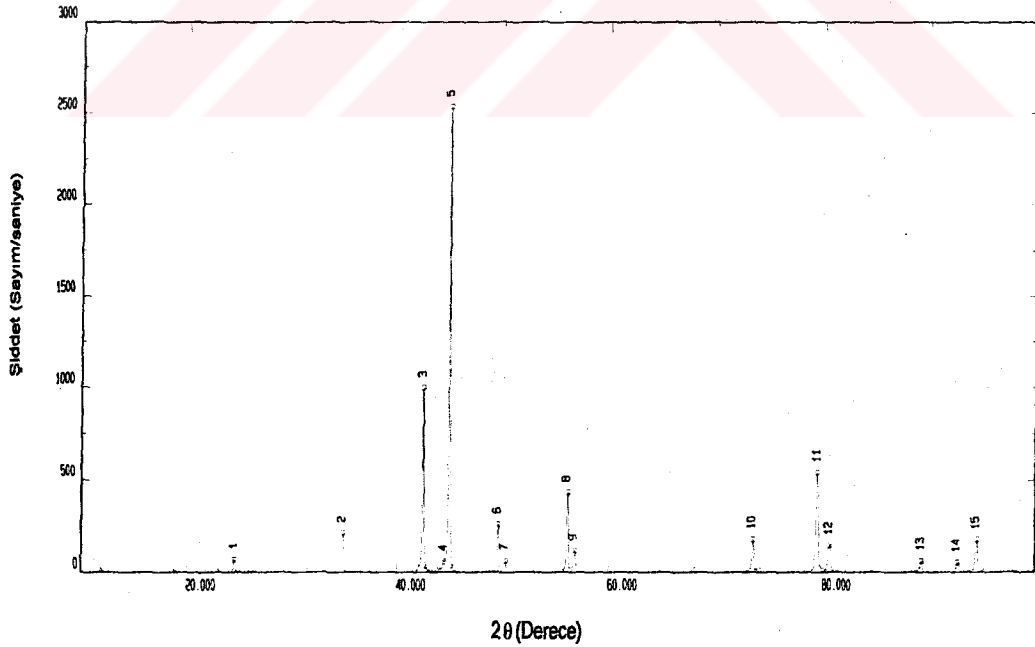
Şekil 8.9. 1000°C'de 8 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının X-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  fazı pikleri elde edilmiştir).



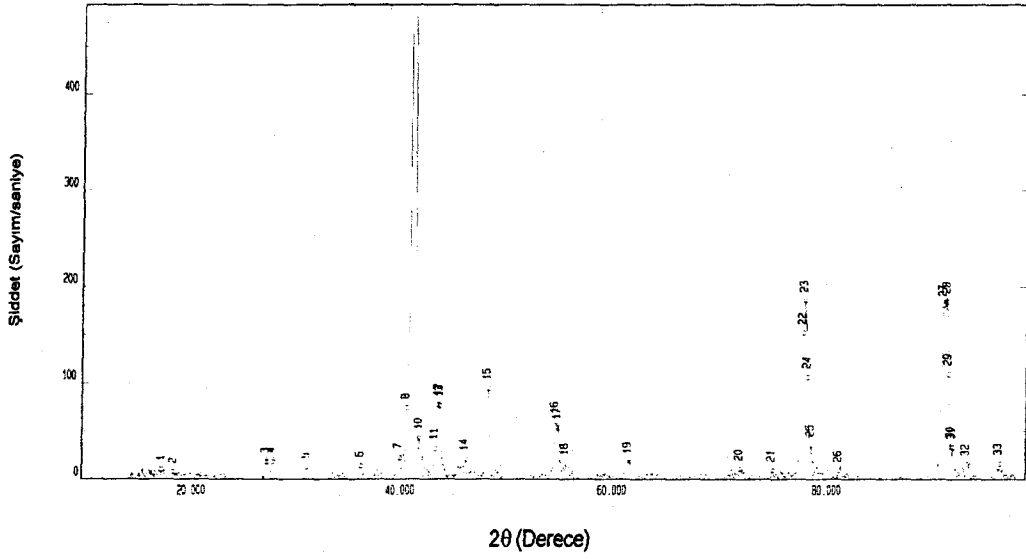
Şekil 8.10. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının X-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  fazı pikleri elde edilmiştir).



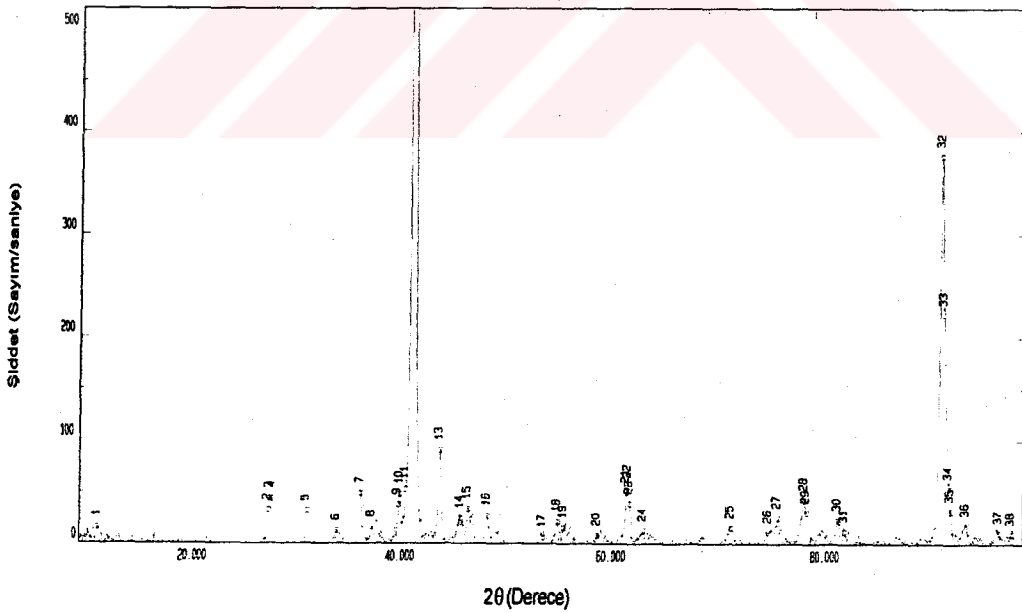
Şekil 8.11. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  fazı pikleri elde edilmiştir)



Şekil 8.12. 1000°C'de 15 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  fazı pikleri elde edilmiştir)



Şekil 8.13. 1000°C'de 10 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazları pikleri elde edilmiştir)



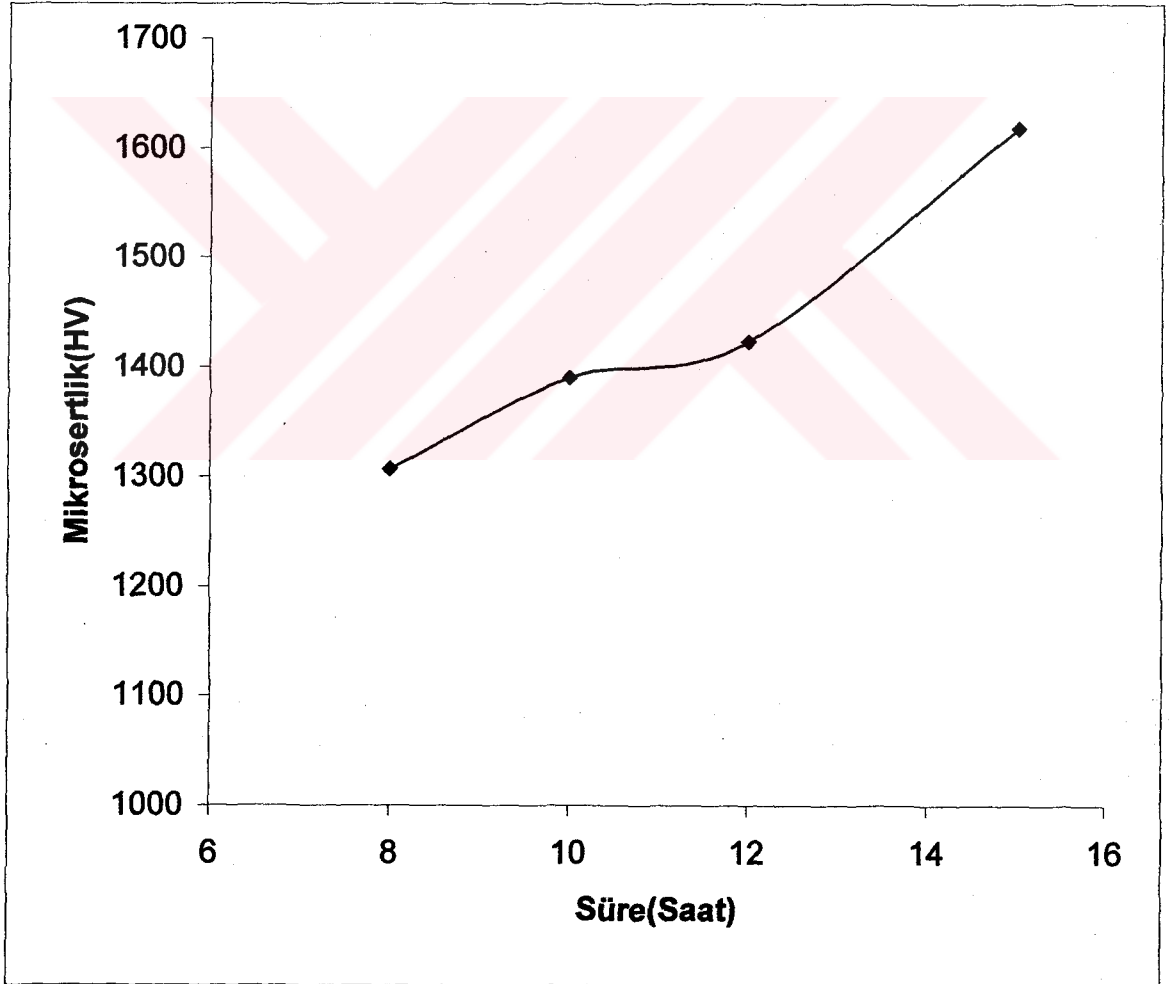
Şekil 8.14. 1000°C'de 12 saat boyunca borlama işlemi uygulanan  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımının x-ışını difraksiyon paterni ( $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazları pikleri elde edilmiştir)

### Borür Tabakası Sertliği ve Kalınlığı

$Fe_{77}Al_{23}$  ve  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının mikrosertlik değerlerinin ortalamaları tablo 8.1. ve 8.2.'te, mikrosertlik-süre diyagramları şekil 8.15. ve 8.16'te gösterilmiştir.

**Tablo 8.1.** 86 $\mu$ m boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımlarının 8-10-12-15 saatlik borlama işlemleri sonucu mikrosertlik değerlerinin ortalamaları

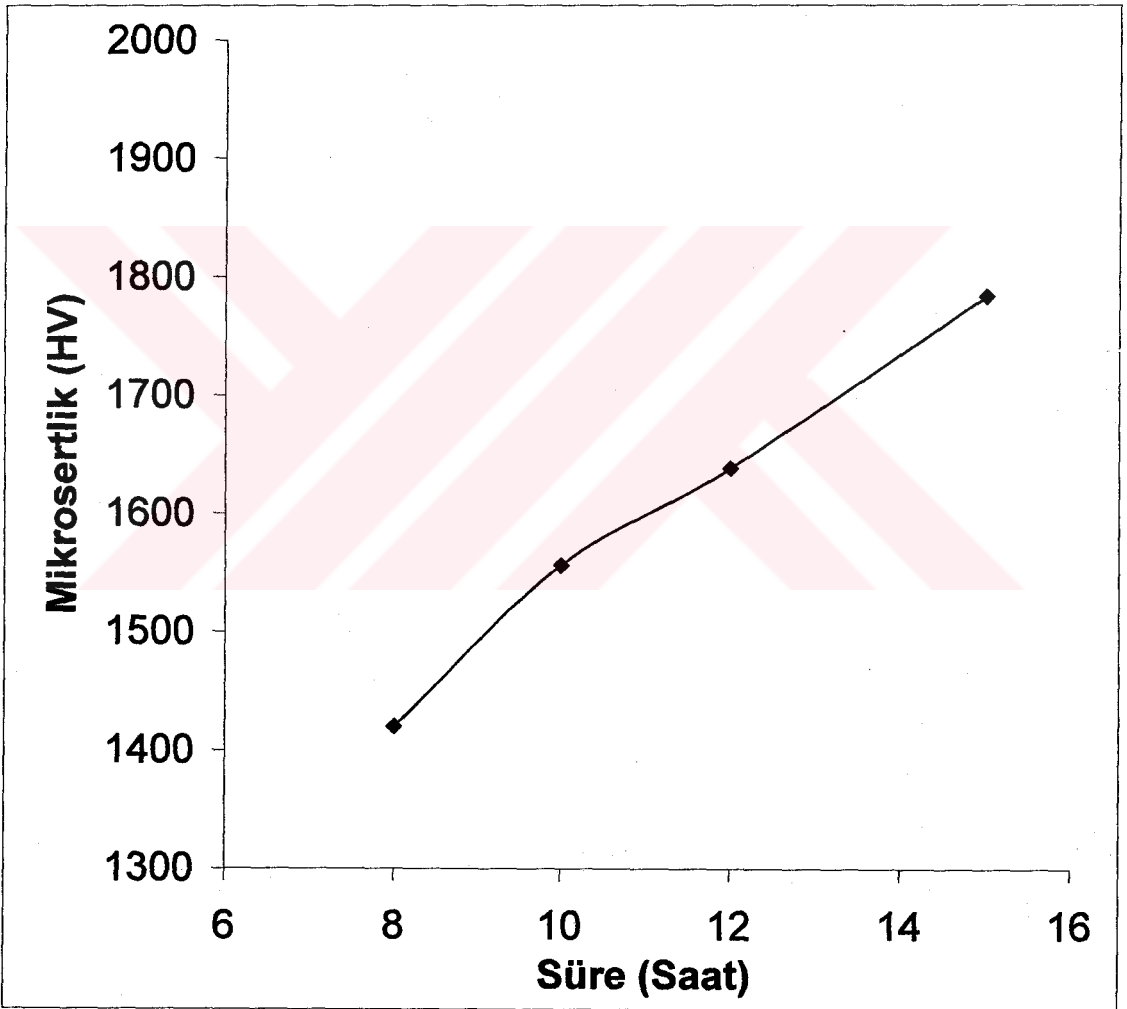
Süre(Saat)	Mikrosertlik (HV)
8	1307
10	1390
12	1423
15	1618



**Şekil 8.15.** 86  $\mu$ m boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımlarının mikrosertlik değerleri ortalamalarının süreye göre dağılımı

**Tablo 8.2.** 23 $\mu$ m boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımlarının 8-10-12-15 saatlik borlama işlemleri sonucu mikrosertlik değerlerinin ortalamaları

Süre(Saat)	Mikrosertlik (HV)
8	1420
10	1556
12	1638
15	1783

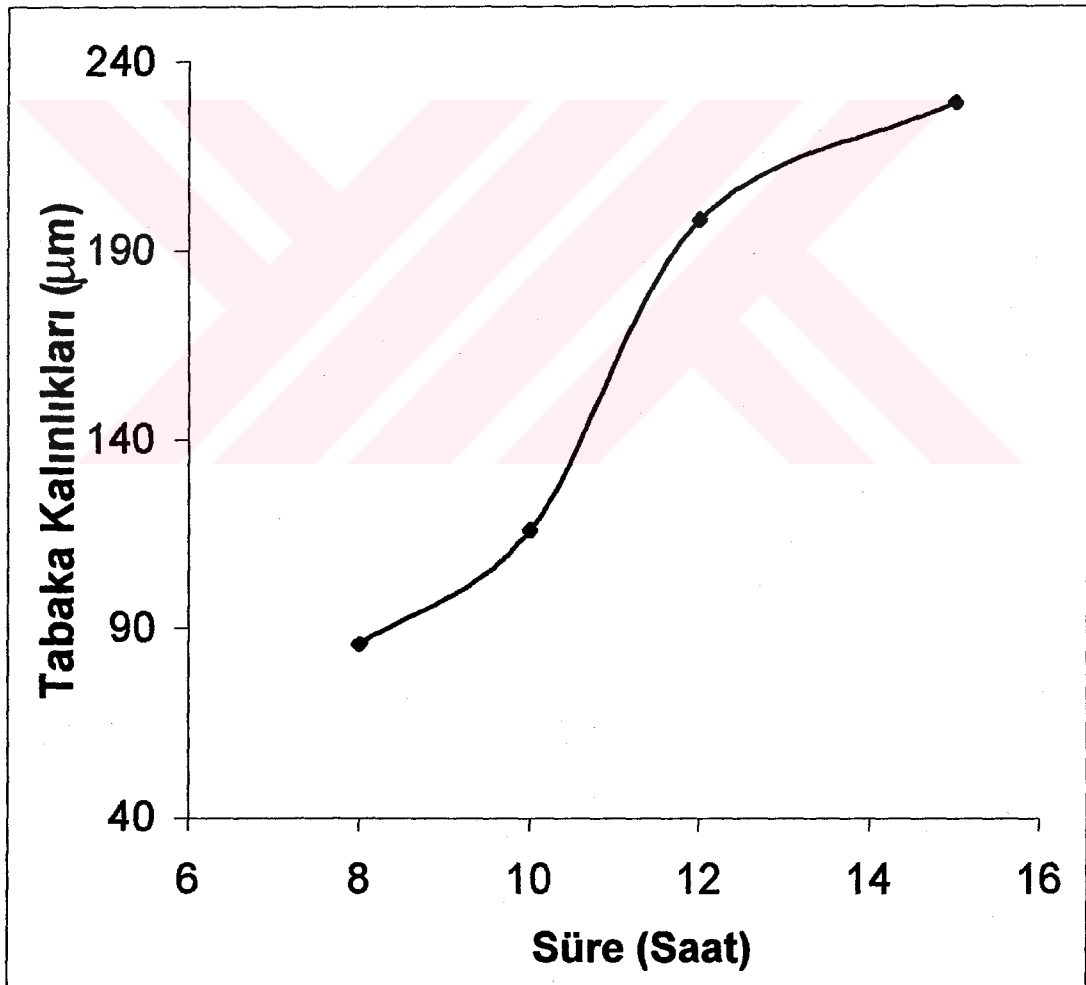


**şekil 8.16.** 23 $\mu$ m boyutunda SiC içeren banyoda borlanmış Fe<sub>72</sub>Al<sub>28</sub> alaşımlarının mikrosertlik değerleri ortalamalarının süreye göre dağılımı

$Fe_{77}Al_{23}$  ve  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının görüntü analizöründe ölçülen tabaka kalınlıkları değerleri tablo 8.3. ve tablo 8.4.'de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak süreye bağlı tabaka kalınlığı değişimi şekil 8.17. ve şekil 8.18.'de gösterilmiştir.

Tablo 8.3.  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamaları

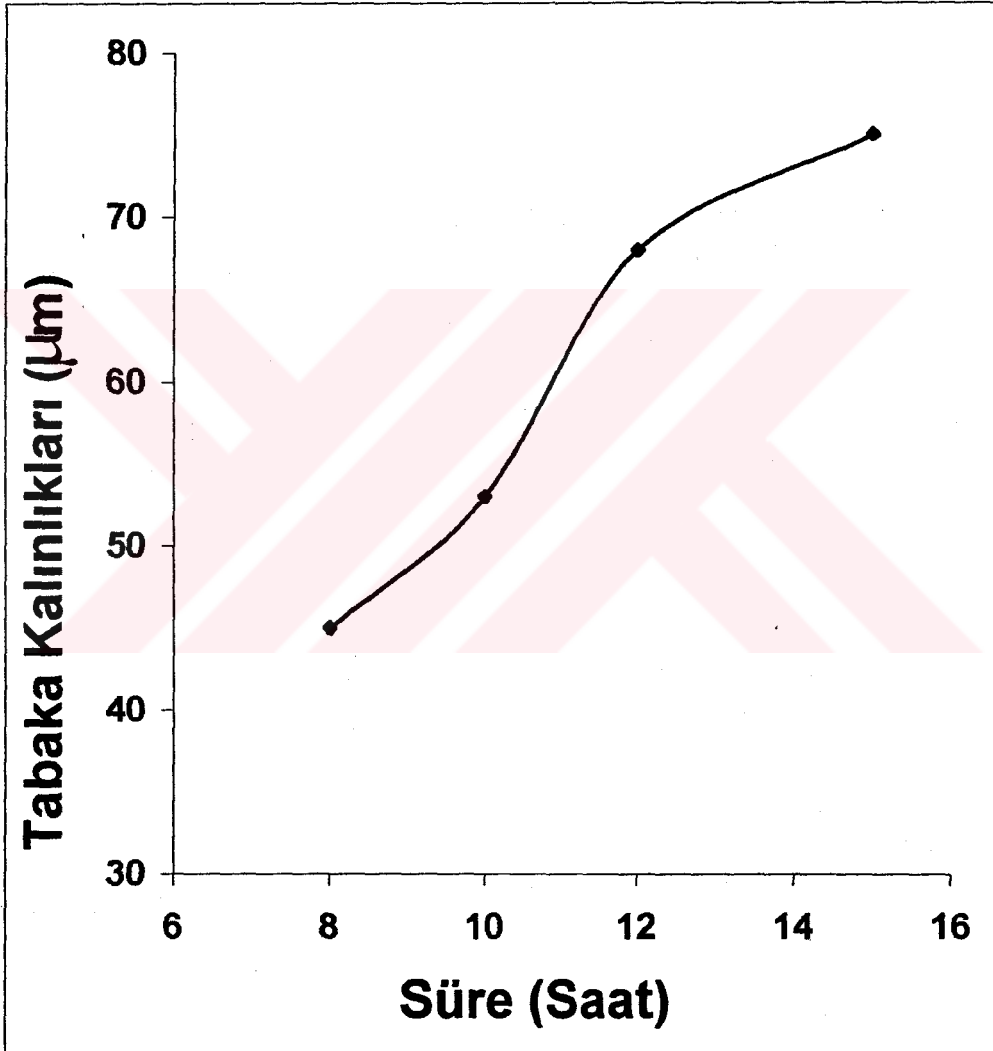
Süre (Saat)	Tabaka Kalınlığı ( $\mu m$ )
8	86
10	116
12	175
15	215



Şekil 8.17.  $Fe_{77}Al_{23}$  alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamalarının süreye göre değişim diyagramı

Tablo 8.4.  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamaları

Süre (Saat)	Tabaka Kalınlığı ( $\mu m$ )
8	45
10	53
12	68
15	75



Şekil 8.18.  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarının borür tabakalarının kalınlık ortalamalarının süreye göre değişim diyagramı



## 8.2. Deneysel Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sıvı ortamda kimyasal reaksiyonların daha hızlı olmasından kaynaklanan yüksek aktivite nedeniyle sıvı ortamda borlama tercih edilmiştir. Eskişehir-Kırka boraks işletmesinden elde edilen boraks hem değerlendirilebilmesi için hem de teminin kolaylığından dolayı bor sağlayıcı madde olarak kullanılmıştır.

Malzemelerin aşınması sonucu ekonomik kayıpların engellenmesi çerçevesinde geliştiren borlama yüzey işleminin  $Fe_{77}Al_{23}$  ve  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarına uygulanabilirliği araştırılmıştır. Malzemelerin abrazyon aşınma dirençlerinin sertlikleriyle doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Nitürasyon, karbürizasyon v.b. yüzey sertleştirme işlemlerinde 600-1100 HV'lik bir yüzey sertliği elde edilirken  $Fe_{77}Al_{23}$  ve  $Fe_{72}Al_{28}$  alaşımlarına uygulanan borlama işleminde 1300-1800 HV değerlerinde yüksek yüzey sertlikleri elde edilebilmiştir.

86  $\mu m$  boyutunda SiC içeren borlama banyosunda I. Bileşimdeki (At.%77Fe-%23Al) numunelerle yapılan deneylerde uygulanan borlama işleminin süresi arttıkça borür tabakasının sertlik değerleri ve tabaka kalınlıkları artmıştır. 8 saatlik numunede 1307 HV, 10 saatlik numunede 1390 HV, 12 saatlik numunede 1423 HV, 15 saatlik numunede 1618 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. 1000°C'de, 8,10,12,15 saatlik borlama uygulanan bu numunelerde oldukça kalın borür tabakaları gözlemlenmiştir (85 $\mu m$ -229 $\mu m$ ). Süre ile tabaka sertliği ve kalınlığının artışı yaklaşık olarak doğrusal şekilde olmuştur.

23  $\mu m$  boyutunda SiC içeren borlama banyosunda II. Bileşimdeki (At.%72Fe-%28Al) numunelerle yapılan deneylerde 8-10-12-15 saatlik borlama işlemine tabi tutulan numunelerde sırasıyla 1420,1556,1638 ve 1783 HV değerlerinde mikrosertlikler elde edilmiştir. Elde edilen tabaka kalınlıkları ölçümleri 45 $\mu m$ -75 $\mu m$  aralığında olmuştur.

Yapılan metalografik incelemeler ve x-ışını analizi, borlanmış I. Bileşimdeki numunelerin yüzeyinin kolonsal bir yapı sergilediğini ve  $Fe_2B$  fazına sahip olduğunu göstermiştir. Buna karşılık II. Bileşime sahip numunelerin borür tabakası  $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazlarını içermekte yüzey boyunca daha düz kompakt ve homojen bir dağılım sergilemektedir. Alaşım elementinin (Alüminyum) miktarının diğer bileşime göre yüksek olduğu bu II. Bileşimde mikrosertlik değerleri I. Bileşime göre daha yüksek çıkmıştır. Ancak tabaka kalınlıkları I. Bileşimde daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Çeliklerde alaşım elementi olarak Al'un miktarı arttıkça tabaka kalınlığı azalmaktadır. Bu çalışmada da borlama yüzey işlemi uygulanan Fe-23Al alaşımı ve Fe-28Al arasındaki tabaka kalınlığı ve sertliklerindeki fark, Al miktarındaki artışa bağlı olarak yüzeyde Fe<sub>2</sub>B fazına ilave olarak FeB fazının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Fe-28Al alaşımında kompakt ve homojen yapıyı FeB fazı sağlamıştır.

Numunelerde borür tabakası altında sıcaklığa bağlı olarak gittikçe kalınlaşan bir geçiş bölgesi saptanmıştır. Borlama işlemi sırasında malzemenin bileşiminde bulunan elementler yeniden dağılmakta ve bu arada FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakalarının bu elementleri çözündürememesinden dolayı bor difüzyonu sırasında borür tabakasından içeriye doğru itilmekte ve geçiş bölgesini oluşturmaktadırlar. Bu tabakalarda çözünmediği bilinen alüminyumun geçiş bölgesi oluşumunda etkili olduğu söylenebilir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Yılmaz, A., *Bor*, Bilim ve Teknik Dergisi, Mayıs 2002, Sayı 414, sf.41.
2. DPT, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2001.
3. Özsoy, A., *Termal Çevrimli borlama uygulamaları, Doktora Tezi*, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 1988.
4. Stolof, N.S., *Iron aluminides: present status and future prospects*, Materials Science and Engineering, A258(1998), pages 1-14.
5. Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F., Şeşen, M.K., *Çeliklerde borlama yoluyla yüzey sertleştirme*, Metal Dünyası Dergisi, Aralık 2002, Sayı 115, sf. 69-74.
6. Karakan, M., Alsaran, A., Çelik, A., *Plazma borlama*, Mühendis ve Makine Dergisi, Eylül 2002 , Sayı 512.
7. Eyre, T.S., *Effect of boronizing on friction and wear of ferrous metals*, Wear, Volume 34, 1975, Pages 383-397.
8. Vipin Jain and G. Sundararajan, *Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel*, Surface and Coatings Technology, Volume 149, Issue 1, 1 January 2002, Pages 21-26.
9. Atık, E., Yunker, U. and Meriç, C., *The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels*, Tribology International, Volume 36, Issue 3, March 2003, Pages 155-161.
10. Tsipas, D.N., and Rus, J., *Boronizing of alloy steels*, Journal of Materials Science Letters, Volume 6, 1987, Pages 118-120.
11. Cataldo, J., Harraden, D., Galligani, F., *Boride surface treatments*, Advanced Materials & Processes, Apr2000, Vol. 157 Issue 4, p35.
12. [www.bortec.de](http://www.bortec.de)
13. Mitrokhovich, N.N., Fetisov, V.P., and Lipchin, N.N., *Improving the technique of boriding from pastes*, Met. Sci. Heat. Treat., 24(5-6), 1982, 415-417.
14. Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R. and Mayr, P., *A novel approach to gas boronizing*, Surface and Coatings Technology, Volume 130, Issue 1, 1 August 2000, Pages 87-94.

15. Rodríguez Cabeo, E., Laudien, G., Biemer, S., Rie K. T. and Hoppe S., *Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge*, Surface and Coatings Technology, Volumes 116-119, September 1999, Pages 229-233.
16. Yoon, J. H., Jee, Y. K. and Lee, S. Y., *Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304*, Surface and Coatings Technology, Volume 112, Issues 1-3, February 1999, Pages 71-75.
17. Nam, K. S., Lee, S. R., Lee, K. H. and Kwon, S. C., *A study on plasma-assisted boriding of steels*, Surface and Coatings Technology, Volume 98, Issues 1-3, January 1998, Pages 886-890.
18. Löbig G. and Hunger H.J., *Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride*, Thin Solid Films, Volume 310, Issues 1-2, 21 November 1997, Pages 244-250.
19. Qiao X., Stock, H.R., Küper, A., and Jarms, C., *Effects of  $B(CH_3O)_3$  content on a PACVD plasma-boriding process*, Surface and Coatings Technology, Volume 131, Issues 1-3, 1 September 2000, Pages 291-293.
20. Bourithis, L., Papaefthymiou, S. and Papadimitriou, G. D., *Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties*, Applied Surface Science, Volume 200, Issues 1-4, 15 November 2002, Pages 203-218.
21. Bartsch, K. and Leonhardt, A., *Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes*, Surface and Coatings Technology, Volumes 116-119, September 1999, Pages 386-390.
22. Anthymidis, K. G., Stergioudis, G. and Tsipas, D. N., *Boride coatings on non-ferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties*, Science and Technology of Advanced Materials, Volume 3, Issue 4, December 2002, Pages 303-311.
23. Xu, C. H., Xi, J. K. and Gao, W., *Improving the mechanical properties of boronized layers by superplastic boronizing*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 65, Issues 1-3, March 1997, Pages 94-98.
24. Xu, C.H., Gao, W. and , Yang Y. L., *Superplastic boronizing of a low alloy steel microstructural aspects*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 108, Issue 3, 17 January 2001, Pages 349-355.

25. Genel K., Ozbek I. and Bindal C., *Kinetics of boriding of AISI W1 steel*, Materials Science and Engineering A, Volume 347, Issues 1-2, 25 April 2003, Pages 311-314.
26. Aydın, M., *SiC parçacık takviyeli 7075 Al alaşım matrisli kompozit malzemelerin difüzyon kaynağı*, Doktora Tezi, Metal Eğitimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2003.
27. Yüksel, B., *Hadfield çeliğinin borlanması*, Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eylül 2001, sf. 18-19.
28. Yan, P. X., Wei, Z. Q., Wen, X. L., Wu, Z. G., Xu, J. W., Liu, W. M. and Tian, J., *Post boronizing ion implantation of C45 steel*, Applied Surface Science, Volume 195, Issues 1-4, 15 July 2002, Pages 74-79.
29. C. Bindal, and A. Erdemir, *Ultralow friction behavior of borided steel surfaces after flash annealing*, Appl. Phys. Lett. , 68(7), 12 February 1996, 923-925.
30. Ge, C. L. and Ye, R. C., *Research on self-propagating eutectic boriding*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 124, Issues 1-2, 10 June 2002, Pages 14-18.
31. Çelikyürek, İ., *Vakumda ergitme yolu ile bazı düzenli metallerarası bileşiklerin üretimi*, Osmangazi Ü., Fen Bilimleri Ens. Yüksek Lisans Tezi, 1999, Eskişehir.
32. Bahadur A., Kumar B.R., Mohanty O.N., *Ductility improvement in iron aluminides*, Journal of Materials Science ,30, 1995, 3690-3696.
33. Liu, C.T. . Stiegler, J.O. and Fores, F.H.(Sam), *Metals Handbook* ,10<sup>th</sup> ed. Vol 2, 913-942.
34. Seetharama, C.D., Sikka, V.K., Maziasz, P. J., Chan, R.W., *International symposium on nickel and iron aluminides: processing, properties, and application*, 1996, 7-9 October, Cincinnati, Ohio.
35. Sikka, V.K., Wilkening, D., Liebetrau, J., Mackey, B., *Melting and casting of Fe-Al based cast alloy*, Materials Science and Engineering A258, 1998, 229-235.
36. R. Balasubramaniam , *Hydrogen in iron aluminides* , Journal of Alloys and Compound, 330-332, 2002, 506-510.

37. Ikeda, O., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K. , *Phase equilibria and stability of ordered bcc phase in the fe-rich portion of the Fe-Al system*, Intermetallics ,9,2001,755-761.
38. Metals Handbook ,8<sup>th</sup> ed., Vol. 8, 260.
39. Raabe, D., Keichel, J., *Microstructure and crystallographic texture of rolled polycrystalline Fe<sub>3</sub>Al* , Journal of Materials Science 31 ,1996,339-344.
40. Bahadur, A., Kumar, B.R., Mohanty, O.K.,*Ductility improvement in iron aluminides*, Journal of Materials Science ,30, 1995,3690-3696.
41. Liu C.T., Tab A.I., Stoff N.S., Koch C.C., *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, MRS. Symposium Proceeding Volume 133, December 1, 1988.boston Massachusetts, USA.
42. Bahadur, A., Mohanty, O.N., *The development of intermetallics*, Journal of Materials Science 26 ,1991,2685-2693.
43. Baker, I., and George, E.P. , *The mechanical properties of FeAl*, Materials Society Symp.Vol552,1999,KK4.1.1-KK4-1.11.
44. Cohron, J.W. , Lin, Y. , Zee, R.H., George, E.P., *Ductility and fracture of FeAl : effects of composition and environment*, Materials Society Symp.Vol 552,1999,KK4.7.1-KK4-7.5
45. Sen, S., and Stefanescu, D.M, *Melting and casting process for high temperature intermetallics*, J.O.M.,May 1991,30-34.

LIBRARY  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
RIVERSIDE