T.C. AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN BORTEMPERLENMESİ

Ayşe Mutahhara YAZICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ Metal Eğitimi Anabilim Dalı Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN

AFYON

2006

Ayşe Mutahhara Yazıcı' nın yüksek lisans / doktora tezi olarak hazırladığı "KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN BORTEMPERLENMESİ" başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

02 /02 /2006

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Galip SAİD (Başkan)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN (Danışman)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Süleyman TAŞGETİREN

ve 2.00.6(03-13 sayılı kararıyla onaylanmıştır. TASGETIREN De Suley MUDUR Enstitu Müdürü

ÖZET

KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN BORTEMPERLEMESİ

Bu çalışmada; üç farklı ısıl işlemin alaşımsız küresel grafitli dökme demirin mikroyapısına etkileri incelenmiştir. Darbe ve korozyon numunelerine borlama, bortemperleme ve östemperleme ısıl işlemleri uygulanmıştır. Isıl işlem görmüş numunelere darbe ve H_2SO_4 asidik ortamında korozyon testi yapılmıştır. Isıl işlem görmüş küresel grafitli dökme demir numunelerinin mikroyapısal karakterizasyonu, optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını difraksiyon analizi ile tespit edilmiştir. Borür tabakasının kalınlığı ve sertliği sırasıyla optik mikroskop ve Vickers sertlik cihazı ile incelenmiştir. Tafel elektropolasyon yöntemi ile korozyon hızları belirlenmiştir.

İnceleme sonucu, borlanmış ve bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demirin yüzeyinde borür tabakasının küresel grafitleri içeren Fe₂B ve FeB' dan meydana geldiği ve tabakanın dişsel morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Borür tabakasının kalınlığı artan borlama süresiyle artmış fakat borlama işleminden sonraki soğutma hızından etkilenmemiştir. Küresel grafitli dökme demirin korozyon direnci artan borlama süresi ve temperleme sıcaklığı ile artmıştır. Bortemperleme malzemeye standart küresel grafitli dökme demir ve östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlere göre daha yüksek yüzey sertliği ayrıca standart küresel grafitli dökme demire göre daha yüksek darbe tokluğu ve korozyon direnci sağlamaktadır. Sonuç olarak, bortemperleme küresel grafitli dökme demirde optimum özellikleri sağlayan yeni bir ısıl işlemdir.

Anahtar Kelimeler: Küresel grafitli dökme demir, borlama, bortemperleme, östemperleme, darbe tokluğu, korozyon.

ABSTRACT

BORO-TEMPERING OF DUCTILE IRON

In this study, effects of three different heat treatments on micro structural characterization of unalloyed ductile iron have been investigated. Boronizing, borotempering and austempering heat treatments were carried out on impact and corrosion samples. Heat treated samples were subjected to impact and corrosion of acidic medium (H₂SO₄) tests. Microstructural characterization of the heat treated ductile iron was carried out by using optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The thickness and hardness of boride layers were measured by optical microscopy and Micro-Vickers hardness tester, respectively. The corrosion rates have been determined by Tafel extrapolation method.

Examination results show that the boride layer on the boronized and borotempered ductile iron contain FeB -Fe₂B and globular graphite and the layer has a denticular morphology. The thickness of boride layer increases with boronizing time but not affected by the cooling rate after boronizing treatment. The corrosion resistance of ductile iron increases with increasing boronizing time and tempering temperature. Boro-tempering brings the material higher surface hardness than that of standard ductile iron and austempered ductile iron. In addition, it causes to the higher impact toughness and corrosion resistance than that of standard ductile iron. Consequently, boro-tempering heat treatment gives the optimum properties to ductile iron.

Keywords: Ductile iron, boronizing, boro-tempering, austempering, impact toughness, corrosion.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	<u>ayfa</u> I
ABSTRACT	Π
SİMGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLOLAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖSTEMPERLENMİŞ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRLER	3
 2.1 Dökme Demir Malzemeler	3 4 6 12 12 14 18 19
3. BOR KAPLAMALAR	21
 3.1 Borlama İşlemi 3.2 Borlama İşleminin Avantaj ve Dezavantajları	21 22 25 25 26 27 28 29 30 30 32 33 34 36
alaşım elementlerinin etkisi 3.6 Borlama İşleminin Endüstriyel Uygulamaları	40 41

3.7 Korozyon	42
3.7.1 Korozyon hızı	43
3.7.2 İnhibitörler	44
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
4.1 Çalışma Programı	46
4.2 Deneysel Malzemeler ve Numuneler	47
4.3 Deneysel Cihazlar ve Yöntemler	48
4.3.1 Isıl işlem fırınları	48
4.3.2 Borlama işlemi	48
4.3.3 Bortemperleme işlemi	49
4.3.4 Östemperleme işlemi	49
4.3.5 Darbe deneyi	49
4.3.6 Sertlik deneyi	50
4.3.7 Korozyon deneyi	51
4.3.8 Optik metalografi çalışmaları	52
4.3.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri	53
4.3.10 X-Işınları Difraksiyon Analizi	53
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	54
5.1 Metalografik Incelemeler	54
5.2 X-Işınları Difraksiyon Analizi	59
5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	60
5.4 Sertlik ve Darbe Tokluğu	63
5.5 Korozyon Davranışı	70
	- 4
6. SONUÇLAR	74
	76
KATNAKLAK	/0
TESEKKÜR	
· · · · ·	

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler	<u>Açıklama</u>
γ	Östenit fazı
γ_{vk}	Yüksek karbonlu östenit
α	Ferrit fazı
Ms	Martensit baslama sıcaklığı
Mf	Martensit bitis sıcaklığı
$C \gamma^0$	Östenit karbon iceriği
Cγ	Kalıntı östenit karbon miktarı
Τγ	Östenitleme sıcaklığı
T _A	Östemperleme sıcaklığı
t _A	Östemperleme süresi
c	Karbür
t	Süre
C,C_0,C_s,C_a,C_b	Konsantrasyon
D	Difüzyon katsayısı
Q	Aktivasyon enerjisi
D_0	Frekans faktörü
K	Ön eksponansiyel faktörü
c/2	Atomik sıçrama mesafesi
λ	Dalga boyu
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_{c}	Katodik Tafel eğimi
Ē	Metalin elektrolit içindeki potansiyeli
E _{kor}	Korozyon potansiyeli
i _{kor}	Korozyon hızı
Μ	Metal
pН	pH değeri
R _P	Polarizasyon direnci
R	Ideal gaz sabiti
Δt	Zaman aralığı
Т	Sıcaklık

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u> 2.1	Küresel Grafitli Dökme Demir mikro yapı fotoğrafı.	<u>Sayfa</u> 5
2.2	KGDD'lein diğer dökme dmirler ile karşılaştırılması.	5
2.3	KGDD, ÖKGDD ve çelik malzemelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.	8
2.4	Tipik bir östemperleme ısıl işleminin sıcaklık ve süreye bağlı olarak çevrimi ve oluşabilecek muhtemel yapılar.	9
2.5	Alaşımsız KGDD'de (a) üst beynit ve (b) alt beynit dönüşümleri için östemperleme süresiyle mikroyapıdaki değişimlerin ve proses aralığının şematik gösterimi.	10
2.6	Alt ve Üst beynitin oluşum mekanizması.	11
2.7	Fe-C-%2.5 Si denge diyagramı.	13
2.8	Östenitleme ve östemperleme sıcaklıklarının sertliğe etkisi.	14
2.9	ÖKGDD'lerde östemperleme sıcaklık ve süresinin akma ve çekme dayancına etkisi.	17
2.10	ÖKGDD'lerde östemperleme sıcaklık ve süresinin sertlik ve birim uzamaya etkisi.	17
2.11	Alaşım elementlerinin segregasyon eğilimleri.	18
3.1	Fe-B ikili denge diyagramı.	31
3.2	Borür tabakalarının türleri; a) FeB, b) Fe2B, c) Geçiş Zonu.	33
3.3	Borür tabakasının şematik olarak gösterilişi.	34
3.4	Gaz ortamında borlama işlemine tabi tutulan bir malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabakası ve matris içerisindeki B ve Fe dağılımı.	36
3.5	Bor konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı değişimi.	38
3.6	Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması.	44
4.1	Döküm malzemenin optik mikro yapı fotoğrafı.	47

Deneysel numuneler a) Darbe deneyi numunesi b)Korozyon numunesi.	47				
Borlama ve östemperleme işlemlerinde kullanılan fırınların fotoğrafı.	48				
Borlama işleminde numunelerin paslanmaz çelik kutu içerisindeki konumları.	49				
Charpy deneyinde kullanılan cihazın şekli.					
Korozyon deneyi için hazırlanmış numune ve başlık şekli.	51				
Korozyon deney düzeneği.	51				
Deney hücresi.	52				
Kırılan darbe deney numunelerinden hazırlanan optik metalografi numunesi.	53				
Taramalı elektron mikroskobu.	53				
900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 2BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	55				
900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 5BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	55				
900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve 250 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 225 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	56				
900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 250 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 525 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	56				
900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve 375 °C ' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 237 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	57				
900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.	57				
900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537 BDI numunesine ait matris optik mikroyapı fotoğrafı.	58				
	 Deneysel numuneler a) Darbe deneyi numunesi b)Korozyon numunesi. Borlama ve östemperleme işlemlerinde kullanılan fırınların fotoğrafı. Borlama işleminde numunelerin paslanmaz çelik kutu içerisindeki konumları. Charpy deneyinde kullanılan cihazın şekli. Korozyon deneyi için hazırlanmış numune ve başlık şekli. Korozyon deney düzeneği. Deney hücresi. Kırılan darbe deney numunelerinden hazırlanan optik metalografi numunesi. Taramalı elektron mikroskobu. 900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 2BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 5BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve bavada soğutulmuş 5BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 250 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 225 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C ' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 237 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C ' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 237 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C ' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537 BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı. 				

5.8	900 °C' de 2 ve 5 saat borlanan ve bortemperlenen numunelerin yüzeyinden alınan XRD analizi.				
5.9	2BAC numunesine ait SEM-BE görüntüsü.	60			
5.10	5BAC numunesine ait SEM-BE görüntüsü.	60			
5.11	237BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü.	61			
5.12	537BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü.	61			
5.13	225BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü.	62			
5.14	537BDI numunesinin kesitinden alınan SEM-BE fotoğrafı (a) ve A, B ve C noktalarından alınan EDX analizi (b).	63			
5.15	Borlanmış ve bortemperlenmiş KGDD'lerin mikrosertlik değişimi	64			
5.16	Isıl işlem görmüş KGDD'lerin çentiksiz darbe tokluğu ve yüzey sertlik değerleri.	65			
5.17	İşlem görmemiş döküm malzemeye ait SEM görüntüsü.	67			
5.18	900°C' de 5 saat borlanmış 5BAC numunesine ait SEM görüntüsü.	67			
5.19	900°C' de 2 saat borlanmış, 250 °C de 1 saat bortemperlenen 225BDI numunesinin SEM görüntüsü.	68			
5.20	900°C' de 2 saat borlanmış, 375°C de 1 saat bortemperlenen 237BDI numunesinin SEM görüntüsü.	69			
5.21	900°C' de 5 saat borlanmış, 375°C de 1 saat bortemperlenen 537BDI numunesinin a) borür tabakası, b)matris SEM görüntüsü.	70			
5.22	Bütün numunelerin H2SO4 ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri.	72			
5.23	Bütün numunelere ait İcor değerleri.	73			
5.24	Bütün numunelere ait % inhibisyon değerleri.	73			

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo		Sayfa
2.1	TS (526/1977) standardı KGDD malzemeler	6
2.2	ÖKGDD için ASTM A 897M-90 (metrik) Standardı	7
3.1	Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması	23
3.2	Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin Özellikleri	29
3.3	Fe ₂ B ve FeB fazlarının tipik özellikleri	32
3.4	FeB ve Fe ₂ B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli Aktivasyon Enerjileri	38
4.1	Döküm malzemelerinin kimyasal bileşimleri	47
4.2	Yapılan ısıl işlemler	50
5.1	Tüm numunelerin sertlik ve darbe tokluğu değerleri	64
5.2	Isıl işlem görmüş KGDD'lere H ₂ SO ₄ ortamındaki korozyon karakteristikleri	71

1. GİRİŞ

Malzemeler zaman içersinde bulundukları çevre ile etkileşimleri sonucunda bozulmalara uğrayabilirler. Bu durum performanslarını olumsuz yönde etkiler. Bir malzemenin performansı, kütlesel ve yüzeysel özelliğine bağlıdır Bu sebeple malzemelerin içyapılarını ve yüzeylerini geliştirici çalışmalar yapılmaktadır.

Yüzey işlemeleri malzemelerin sertlik, süneklik, yorulma, aşınma, korozyon, ısısal ve darbesel şok gibi mekanik ve tribolojik özelliklerinin bir veya birkaçını geliştirmek ve üretim maliyetini düşürmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu amaçla, oksit, karbür, borür ve nitrürlere dayanan sürekli kaplamalar büyük ilgi toplamaktadır (Öğel 1988, Bonetti 1981).

Bor bileşikleri üstün özelliklere sahip malzemeler oldukları için son yıllarda metalik malzemeler üzerine bor kaplamalar ilgi odağı olmuştur. Böylece kaplanan malzemenin matris özellikleri yanında, yüzeyinde oluşacak bor bileşiklerinin özelliklerine bağlı olarak aşınma, korozyon direnci ve üstün mekanik özelliklerden faydalanmak mümkün olmaktadır.

Küresel grafitli dökme demirler, çeliklerin ve dökme demirlerin özelliklerini bir arada bulundurması sebebiyle kullanımı günümüzde artmıştır. Özellikle sürtünmeli ortamlarda kullanılan KGDD'lerin matris özellikleri ve yüzeysel performanslarını arttırıcı çalışmalar yapılmaktadır.

Östemperleme 1sıl işlemi Küresel Grafitli Dökme Demirin yapısal özelliklerini geliştiren bir işlemdir. Aynı tokluğa sahip standart Küresel Grafitli Dökme Demir (KGDD) malzemeye göre iki kat daha fazla mukavemet gösteren Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demir (ÖKGDD), çok iyi yorulma ve aşınma özelliklerine sahip olması ve bununla birlikte bir çok teknik ve ticari avantajlar taşıması nedeniyle geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Bu tez çalışması, borlama ve östemperleme işlemlerinden elde edilen başarının, borlanan ve temperlenen KGDD'ler için de olumlu sonuçlar vereceği düşünülerek yapılmıştır. Bu amaca ulaşmak için alaşımsız ASTM A536 80-55-06 sınıfı malzeme ile çalışmalara başlanmıştır. Numuneler üç gruba ayrılmış, 900 °C' de 2 saat ve 5 saat süreyle fırında tutulmuştur. İlk grup; östemperlenmiş, ikinci grup kutu borlama tekniği ile Ekabor-2 tozu içerisinde bekletilip borlanmış ve havada soğutulmuştur, üçüncü grup ise hem borlanmış hem de 375 °C ve 250 °C sıcaklıklarda 60 dakika tuz banyosunda temperlenmiştir. Borlama ve temperleme işlemi, 'Bortemperleme' olarak adlandırılmıştır.

Borlanan, bortemperlenen ve östemperlenen numunelere ait darbe direnci, sertliği, korozyon direnci gibi mekanik özellikleri araştırılmıştır. Gelişmiş araştırma tekniklerinden, x-ışınları difraksiyon analizi kullanılarak, kaplama tabakasını oluşturan fazlar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak fazların mikro yapıları ve optik mikroskop ile tabaka kalınlığı ve Tafel ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak korozyon hızları tespit edilmiştir.

2. ÖSTEMPERLENMİŞ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRLER

2.1 Dökme Demir Malzemeler

Dökme demirler esas olarak demir ve karbon alaşımlarıdır. % 2' den, genellikle de % 1 'den az karbon içeren çeliklerden farklı olarak dökme demirler, genel olarak yaklaşık % 2,5-4 C içerirler. Dökme demirler kolayca ergitilebilir ve genellikle son boyutlarda imal edilen karmaşık şekillerde dökülebilirler. Uygun alaşımlandırma, iyi döküm kontrolü ve uygun işlemlerle herhangi bir dökme demir çeşidinin özelliklerini geniş bir alanda değiştirmek mümkündür. Dökme demirlere çeşitli sınıflamalar ayrılmaktadır. Yapı ve bileşenlerine göre sınıflandırmada; Kır Dökme Demir, Beyaz Dökme Demir, Alaca Dökme Demir, Temper Dökme Demir ve Küresel Grafitli Dökme Demir bulunmaktadır (Sağın 1999).

Dökme demirlerin sınıflandırılmasında en başarılı yöntem; döküm mikro yapısına göre yapılan sınıflandırmadır. Dökme demirlerde mikro yapıyı; karbon içeriği, alaşım elementi, katılaşma sırasında ve katılaşma sonrasındaki soğuma hızı ve dökümden sonra yapılan ısıl işlemler kontrol eder. Bu değişkenler karbon türüne ve morfolojisine bağlıdır. Karbon, sementitle bileşik ve ya grafitle serbest karbon olarak bulunabilir (Ersümer 1981). Burada dökme demirler dört sınıfta toplanabilirler:

A) Beyaz dökme demir: Karbonun tamamı sementit olarak bileşik halindedir ve tipik mikro yapısı sementit (Fe₃C) ve perlitten meydana gelir. Katılaşma sıcaklığında hızlı soğuma ile elde edilir ve bütün beyaz dökme demirler ötektik altı alaşımlardır. Sementitten dolayı sert ve gevrek yapıya sahiptir ve işlenmesi de zordur. Bu nedenle aşınma direncini gerektiren ve sünekliğin istenmediği durumlarda tercih edilirler (Ersümer 1981).

B) Temper dökme demir: Beyaz dökme demirin ısıl işlemi ile elde edilir. Beyaz dökme demiri uygun sıcaklıklara ısıtarak yapısında bulunan sementit ve perlitin

parçalanması ile elde edilir. Böylece serbest kalan karbon çok yavaş soğuma hızı ile rozet şeklindeki temper karbonunu oluşturur. Temper dökme demir, ferritik ve perlitik olarak iki gruba ayrılır. Ferritik temper dökme demir siyah ve beyaz temper döküm olarak ikiye ayrılır. Beyaz temper dökümde, ferritik matriste temper karbonu dağılmıştır. Siyah temper dökümde ise; bünyesinde bir miktar bileşik karbon içermektedir. Perlitik temper dökme demir de bileşik karbon içermektedir ve ferritik dökme demirden daha yüksek mukavemet göstermektedirler (Ersümer 1981).

C) Gri dökme demir: Genellikle ötektik üstü demirlerdir ve % 2.5-4 karbon içerirler. Bileşimindeki karbonun büyük kısmı serbest grafit lamelleri halindedir. Grafit-ferrit karışımı bir mikro yapı en yumuşak ve en düşük mukavemete sahip gri dökme demirdir. Karbon oranının artması mukavemeti ve sertliği arttırır. En geniş alanda ve en çok kullanılan dökme demir türüdür. En önemli özellikleri; titreşim söndürme kabiliyeti, yüksek mukavemet göstermesi ve ucuz olmasıdır (Ersümer 1981).

D) Küresel grafitli dökme demir: Nodüler, sfero ve düktil demir olarak da anılan KGDD 1948' de keşfedilmiştir. Bu tip dökme demirler gri dökme demirle aynı bileşimdedir. Aralarındaki yegane fark grafitin şeklidir. Gri dökme demirde grafit lamel şeklinde iken KGDD' de küresel biçimindedir. Eriyik halde dökme demire ilave edilen Ce ve Mg, grafitin küresel şekilde oluşmasını sağlar (Yalçın 1997). KGDD' ler diğer dökme demir türlerine göre yüksek mukavemet, süneklik, tokluk, iyi işlenebilirlik, düşük ergime sıcaklığı, iyi akışkanlık ve dökülebilme özelliklerine sahiptir. Bu açıdan hem gri dökme demirin başlıca avantajları hem de çeliğin mühendislik yönünden avantajlarına sahiptir (Hasırcı 2000).

2.2 Küresel Grafitli Dökme Demirler

Küresel grafitli dökme demir (KGDD); perlitik, ferritik ve ya ikisinin karışımından (ferrit-perlit) meydana gelmiş matris içerisinde dağılmış halde bulunan grafit kürelerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Küresel grafitli dökme demir mikro yapı fotoğrafı.

KGDD, mekanik özellikleri yönünden diğer dökme demir malzemelerle karşılaştırıldığında çok daha üstün mekanik özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2.2). Bu üstün mekanik özelliklerin elde edilebilmesinde KGDD'e ilave edilen alaşım elementlerin tür ve miktarları; sementit oluşumu, grafit küreselleşme ve dağılımı ile matris yapı türünü etkilendiği için büyük önem taşımaktadır (Hasırcı 2000).



Şekil 2.2 KGDD'in diğer dökme demirler ile karşılaştırılması (Hasırcı 2000).

Küresel grafitli dökme demirin düşük ergime derecesi, iyi işlenebilme yeteneği ile birlikte, çeliğin yüksek mukavemet, süneklik ve tokluk gibi özelliklerini birleştiren bir dökme demir türüdür. Tablo 2.1' de Küresel grafitli dökme demirlerin mekanik özellikleri görülmektedir. KGDD aynı matris yapılı gri dökme demirin iyi dökülebilme, iyi işlenebilme gibi özellikleri ile daha iyi mekenik özellikleri bir arada bulundurmaktadır. KGDD' in darbe direnci malzemenin yapısı ve bileşimine göre değişiklik gösterir. Matris ferrit yapıya doğru gittikçe malzemenin tokluğu artmakta, perlit yüzdesinin artması ile tokluk azalmaktadır (Sağın 1999). KGDD' lerde küre sayısı istenilen mekanik özellikleri elde etmek için mümkün olduğu kadar yüksek (150-250 küre/mm²) tutulmalıdır (Hasırcı 2000). Küresel grafitli dökme demirler çeliklere göre %10 daha hafiftirler, daha ucuzdur, KGDD' den yapılan dişliler, çeliklerden daha sessiz çalışmaktadır (Şen U. 1997).

Kısa Gösterilişi	Mikroyapı	Çekme day. (Kg/mm ²)	Akma dav. (Kg/mm ²)	Uzama (%)	Sertlik (HB) (Kg/mm ²)
DDK 40	Daha çok ferritik	42	28	12	140-201
DDK 50	Ferrit+ perlit	50	36	7	170-241
DDK 60	Perlit + ferrit	60	40	3	192-269
DDK 70	Daha çok perlitik	70	45	2	229-302
DDK 80	Perlitik	80	50	2	248-352
DDK 35.3	Ferritik	35	22	22	
DDK 40.3	Ferritik	40	25	18	_

Tablo 2.1. TS (526/1977) standardı KGDD malzemeler (Hasırcı 2000).

Küresel grafitli dökme demirlerin özelliklerinden de anlaşılacağı üzere oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle otomotivde ve mimaride uygulanmaktadır. Krank milleri, ön teker destek kolları, direksiyon bağlantılarının kompleks şekilleri, fren diskleri, motor bağlantı rotları, serbest kollar, tekerlek poyraları, güç iletim bağlantıları, turbo yuvaları ve manifoltları için yüksek sıcaklık uygulamaları ve bir çok uygulama için yüksek güvenlik valfleri sayılabilir (Şen U. 1997).

2.3 Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Östemperlenmesi

Östemperleme işlemi ilk kez Davenport ve Bain tarafından geliştirilmiş ve 1930' larda çeliğe uygulanmıştır (Harding 1993). Kısa bir süre sonra metalurjistler Gri dökme demire Ni, Mo, Cu ve Mn gibi alaşım elementlerini ilave ederek perlitik dönüşümü kısmen de olsa engellenmişler ve bu günün östemperlenmiş yapısına benzer asiküler yapıyı elde etmişlerdir. KGDD'in geliştirilmesinden hemen sonra hem alaşım elementi ilavesiyle hem de östemperleme ısıl işlemiyle benzer yapı bu malzemelerde de sağlanmıştır (Fuller 1984, Keouguh 1995).

KGDD' lere östemperleme 1sıl işlemi 1970'li yılların ortalarında ilk kez Finlandiya'daki 'Kymi Kymmene Mühendislik şirketinde ve daha sonrada başta ABD, Finlandiya, Norveç, İngiltere ve Belçika gibi ülkelerde uygulanmıştır (Hasırcı 2000, Sağın 1999). ASTM standardında beş ÖKGDD sınıfı yer almakta ve her sınıfta minimum çekme, akma mukavemeti, % uzama, minimum çentiksiz darbe ve Brinell sertlik değerleri verilmektedir (Tablo 2.2).

Sınıf	Min. Çekme Muk.(MPa)	Min. Akma Muk. (MPa)	Minimum % uzama	Min. Çentiksiz Darbe Enerjisi (J)	Sertlik (HB)
850/550/10	850	550	10	100	296-321
1050/700/7	1050	700	7	80	302-363
1200/850/4	1200	850	4	60	341-444
1400/1100/	1400	1100	1	35	388-477
1600/1300/	1600	1300	-	-	444-555

Tablo 2.2 ÖKGDD için ASTM A 897M-90 (metrik) Standardı (Aşkun 2001)

Östemperleme 1sıl işlemi sonucunda, ösferritik matris yapısına sahip ÖKGDD'lerin çekme dayanımı ve tokluk özellikleri daha da iyileşmektedir (Şekil 2.3) (Hasırcı 2000, Sağın 1999). KGDD diğer dökme demir türlerine göre daha yüksek dayanım, süneklik, tokluk ve işlenebilirlik özelliklerine sahiptir. ÖKGDD üstün mekanik özelliklere sahip olmasını bu 1sıl işlem sonucu elde edilen matris yapı (ferrit+yüksek karbonlu östenit) sağlamaktadır.



Şekil 2.3 KGDD, ÖKGDD ve çelik malzemelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması (Hasırcı 2000).

Östemperleme ısıl işlem aşamalarını şu şekilde sıralayabiliriz (Sağın 1999):

- 850-950 °C sıcaklıklar arasında en az bir saat östenitleme. Bu işlem yüzeyde oluşabilecek dekarbürizasyonu önlemek için kontrollü atmosferik veya gazlı fırınlarda yada tuz banyolarında yapılabilir.
- Parçaların fırınlardan alınması ve hızlı bir şekilde 250-450 °C sıcaklıklar arasında tuz banyosunda hızlı soğutma. Su verme oranı, östemperleme sıcaklığına soğuma sırasında perlit reaksiyonunu önleyecek kadar yüksek sıcaklık olmalıdır.
- Östemperleme sıcaklığında bekleme. Bu sıcaklıkta östenit izotermal bir dönüşümle beynitik ferriti oluşturur. Östemperleme sıcaklığında bekleme süreleri demirin alaşım elementi miktarına, östenitleme süresine ve sıcaklığına bağlı olarak değişir.
- 4. Oda sıcaklığında suda veya havada soğutma. Tipik bir ısıl işlem ve bu işlem sırasında oluşabilecek muhtemel yapılar Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 Tipik bir östemperleme ısıl işleminin sıcaklık ve süreye bağlı olarak çevrimi ve oluşabilecek muhtemel yapılar (Hasırcı 2000, Smith 2000).

Östemperleme prosesi iki aşamalı reaksiyon sonucu gerçekleşmektir (Şekil 2.4) (Bayati ve Elliot 1995). Bu aşamalar;

1. Aşama : Östenitin beynitik ferrit ve karbonca zengin östenite ayrışması

 $\gamma \rightarrow + \alpha \text{ (iğnesel)} + \gamma_{yk}$

2. Aşama : Yüksek karbonlu östenitin ferrit ve karbüre ayrışması

 $\gamma_{yk} \rightarrow \alpha + karbür$

Şekil 2.4' den de takip edilebileceği gibi östemperleme sıcaklığına su verme (Şekil 2.4 C'den D'ye) işlemi beynitik yapının elde edilmesi için ferritik ve perlitik dönüşüme izin vermeyecek derecede hızlı olmalı ve martensit başlama (Ms) sıcaklığına varmadan kesilmelidir (Janovak ve Gudlanch 1985). Küresel grafitli dökme demirlerin östemperlenmesinde izotermal reaksiyon çeliklerdekinden farklıdır. KGDD' in östemperlenmesinde ilk olarak beynitin (ferrit ve karbür) yerine östenit ve ferrit (ösferrit) oluşur (Smith 2000). Şekil 2.4 'te D' den E' ye östenitte ferrit plakaları yani; ösferrit yapı oluşur ve bu plakalar tarafından atılan karbon bitişik komşu östenite difüz eder. Yüksek karbonlu östenit oldukça kararlıdır, yüksek dayanım ve tokluğa sahiptir. Östemperlemenin devamında; östenit ferrit ve karbüre ayrışır. Ferrit ve karbür sünekliği ve tokluğu düşürür. Bu nedenle izotermal dönüşüm E' de son bulmalıdır (Smith 2000).

Östemperleme proses zaman aralığında (I. Reaksiyonun tamamlandığı, II. Reaksiyonun başlamadığı) östemperlenmiş yapı dengededir. Ve KGDD optimum mekanik özellikleri bu aralıkta verir. I. Aşamada martensitin, II. Aşamada ise, karbürün oluşumu mekanik özellikleri (tokluk ve süneklik) olumsuz yönde etkiler.



Şekil 2.5 Alaşımsız KGDD'de (a) üst beynit ve (b) alt beynit dönüşümleri için östemperleme süresiyle mikroyapıdaki değişimlerin ve proses aralığının şematik gösterimi (Bayatı ve Elliot 1995).

Östemperleme sıcaklığı yaklaşık 330 °C (235-330 °C) nin altında bulunduğunda ferrit iğnelerinin büyüme hızı, karbonun difüzyon hızı ile nispeten düşüktür. Bu nedenle beynitik ferrit karbona doymuş vaziyettedir. Östemperleme işleminin ilk kademelerinde karbon, ferriten atılmakta ve \mathcal{E} -karbür (Fe₂C) olarak ferrit iğnelerinde çökelmektedir ve bu genellikle "beynitik karbür" olarak adlandırılır (Sağın 1999, Yalçın 1997).

Kalıntı östenitten beynitik ferrite çok az karbon atılması ile dönüşüm sürekli ilerlemekte ve oda sıcaklığına soğumayı takiben yapıda çok az kalıntı östenit bulunmaktadır. Bu yapı "alt beynitik" olarak adlandırılır (Şekil 2.6a) (Sağın 1999).

Yüksek östemperleme sıcaklıklarında (330-450 °C) farklı bir dönüşüm mekanizması vardır. Karbon difüzyonu çok hızlı olmaktadır. Bu nedenle karbonunun önemli bir miktarı büyümekte olan ferrit levhalarının dışına doğru difüzyona uğramakta ve büyüyen ferrit levhaları arasındaki kalıntı östeniti zenginleştirmektedir. Bu yapı "üst beynit" olarak adlandırılır (Şekil 2.6 b) (Harding ve Gilbert 1986).

Üst beynit (a) ve alt beynit (b) mikro yapı olarak aynı bileşenlerden oluşmaktadır (Şekil 2.5). Ancak üst beynitte I. ve II. reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleştiği için proses aralığı olukça dar sınırlar içindedir ve üst beynitte yüksek karbonlu östenit daha fazla oranda elde edilmektedir. Ayrıca alt beynitte bir miktar karbürün oluşabileceği görülmektedir.



Şekil 2.6 Alt ve Üst beynitin oluşum mekanizması (Harding ve Gilbert 1986).

2.4 ÖKGDD'lerin Mikro Yapı ve Mekanik Özellikleri

2.4.1 Östenitleme sıcaklık ve süresinin etkisi

Östenitleme; östemperleme ısıl işleminin ilk aşamasıdır. Genel olarak 850-950 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Bu işlem yüzeyde oluşabilecek dekarbürizasyonu önlemek için, kontrollü atmosferli ve ya gazlı fırınlarda ya da tuz banyolarında yapılabilir (Sağın 1999). Bu kademede mikro yapısal değişim çekirdeklenme ve büyüme ile olur. Östenit tercihen ferrit / sementit ve/veya ferrit / grafit arayüzeyinde çekirdeklenir. Östenit çekirdeğinin büyümesi karbon difüzyonuna bağlıdır. Bu nedenle difüzyon mesafesi daha az olan tamamen perlitik matriste östenitleme daha çabuk gerçekleşir (Bahmani ve Elliot 1994).

Östenitleme sıcaklığı arttıkça, östenitin karbon oranı artar ve östenitlenecek parça yüksek sıcaklıkta yeterli bir süre tutulursa, östeniti arzu edilen karbon oranına ulaşılır (Sağın 1999). Östenitleme sıcaklığı matris karbon içeriğini belirleyen en önemli parametredir. Aynı zamanda östenitin karbon içeriği, östenitleme sıcaklığı ve silisyum miktarına bağlı olarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir (Voight ve Loper 1984).

$$C \gamma^{\circ} = \frac{T \gamma}{420} - 0.17 \quad (\% Si) - 0.95 \tag{2.1}$$

Bu bağıntıda T γ , ^o C olarak östenitleme sıcaklığıdır. Östenitleme sıcaklığının artması östenit matrisinin karbon içeriğini (C γ^{o}) (Şekil 2.7) ve östenitin tane boyutunu arttırır. Karbon miktarının artması martensitin başlama sıcaklığını (Ms) oda sıcaklığının altına indirerek östenitin östemperleme esnasında dönüşümünü önler. Sonuç olarak artan karbon miktarı ve östenit tane boyutu östemperlenebilirliği arttırarak reaksiyonu yavaşlatır ve kalıntı östenit miktarının artmasına neden olur (Yalçın 1991).

Eğer yapıda yeterince alaşım elementi varsa östenitleme sıcaklığı 850 °C civarında olabilir . Östenitin kararlı olabilmesi için % 1,5-1,7 C içermesi gerekir.

Yüksek östenitleme sıcaklığında (925 °C' nin üzerinde); oluşan iri östeniti kararlı kılacak karbon miktarı sağlanamaz. Bu durum dönüşmemiş östenitin miktarını arttırır. Östenit yapısı tamamen kararlı olmadığından, izotermal ekleme sıcaklığına hızlı soğuma sırasında, yapıda bir miktar martensit oluşabilir. Bu da sünekliğin azalması gibi mekanik özellikleri olumsuz yönde etkiler. Düşük östenitleme sıcaklığında ise (900 °C' nin altında) ise; malzemenin yapısına bağlı olarak östenitlemenin tamamlanmamasına neden olabilir. Bu ise yapıda serbest ferritin bulunmasına, tüm özeliklerde genel bir kötüleşmeye neden olacaktır (Sağın 1999, Blackmore ve Harding 1984). Östenitleme sıcaklığının darbe direncine etkisi östemperleme sıcaklığına bağlı olarak değişir (Holmberg ve Matthews 1994).



Şekil 2.7 Fe-C-%2.5 Si denge diyagramı (Rundman vd. 1988).

Östenitlenen sıcaklık ve süresinin mekanik özellikler üzerine etkisini inceleyen az sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların birinde (Janovak ve Gudlanch 1983); çekme mukavemetinin östenitleme sıcaklığından fazla etkilenmediği, buna karşılık % uzamanın, yüksek östemperleme sıcaklıklarında, östenitleme sıcaklığının azalmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık diğer bir çalışmada (Blackmore ve Harding 1984) ise ; östenitleme sıcaklığının % uzamayı fazla etkilemediği, çekme mukavemeti ve % 0,2 akma mukavemetinin artan sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir.

Yapılan araştırmalarda, alaşımlı ve alaşımsız KGDD' lerin östemperlenmesinde, östenitleme sıcaklığı arttıkça hem sertlik hem de darbe direnci azalmaktadır. Östenitleme süresi arttıkça sertlik azalırken, darbe dayancında artış gözlenmektedir (Özel ve Kısakürek 1990). Şekil 2.8' de östenitleme ve östemperleme sıcaklıklarının sertliğe etkisi verilmektedir.



Şekil 2.8 Östenitleme ve Östemperleme sıcaklıklarının sertliğe etkisi (Yalçın 1997).

2.4.2 Östemperleme sıcaklık ve süresinin etkisi

Östemperleme 1sıl işlemiyle elde edilecek sonuçlar, 1sıl işlem şartlarıyla bağlantılıdır. Eğer 1sıl işlem proses aralığı (I. Reaksiyon) içinde tamamlanırsa, optimum özellikler elde edilmiş olur. I. reaksiyonu kontrol eden en önemli parametrelerden biri karbon gradyantıdır. Yani kalıntı östenit içindeki karbon miktarı (C γ) ve matris karbon miktarı (C γ ⁰) arasındaki fark, reaksiyon hızını doğrudan etkilemektedir. Östemperleme sıcaklığının düşmesi ile C γ artar. Çünkü ($\gamma + \alpha$)/ γ faz sınırında karbon çözünürlüğü düşük sıcaklıklarda daha yüksektir (Yalçın 1997). Oluşan karbürler oldukça küçüktür ve optik mikroskopta görülememektedir. Bununla birlikte x-ışınları yardımıyla dolaylı olarak karbür oluşup oluşmadığını tahmin etmek mümkündür. Bu amaçla karbonun kütle balans denkleminden yararlanılmaktadır (Rouns ve Rundman).

$$C\gamma^{o} = X_{\alpha}C_{\alpha} + X\gamma C\gamma + X_{c}C_{c} + X_{m}C_{m}$$
(2.2)

Burada; $C\gamma^{\circ}$: toplam matriks karbon miktarı, X: fazların hacim oranı, C: fazların karbon miktarıdır. Alt indisler; γ : östenit, c: karbür, ve m: martensiti sembolize etmektedir. Bu bağıntıya göre matris karbonunun tamamının östenit içinde bulunması halinde $C\gamma^{\circ} = X\gamma C\gamma$ olmalıdır. $C\gamma^{\circ} > X\gamma C\gamma$ durumunda karbonun bir kısmının karbür oluşturması söz konusu olmaktadır.

Östemperleme işleminde izotermal bekleme sıcaklığı ve süresi ele alındığında oluşan mikro yapıların süre ve sıcaklıktan etkilendiği görülmektedir. Kısa östemperleme süreleri sonunda östenit karbon içeriği düşük olacağından dönüşmemiş östenit miktarı yükselir. Bu dönüşmemiş östenit oda sıcaklığına soğutma esnasında martensite dönüşür. Östemperleme süresi arttıkça karbon difüzyonu nedeniyle, martensit oluşumu azalır ve zamanla kararlı östenitin ferrit ve karbüre ayrışmasına neden olur (Yalçın 1997, Sağın 1999).

Yapılan bazı çalışmalarda (Harding ve Gilbert 1986) alt beynitik oluşumlarda elde edilen mekanik özelliklerin, üst beynitik oluşumlardan farklı olduğu savunulmuştur. Buna göre, KGDD östemperlendiği zaman, yapıda alaşım elementi olsun veya olmasın, alt beynitik oluşumlarda yüksek mukavemet-düşük süneklik, üst beynitik oluşumlarda ise, düşük mukavemet-yüksek süneklik elde edilmiştir. Fakat bunu karşılık, bir başka araştırmada, düşük Mn içeren KGDD' lerin üzerinde yaptıkları çalışmada, düşük östemperleme sıcaklıklarında, mukavemetin belirgin olarak azaldığına dikkat çekilmiştir (Hamid 1994). Şekil 2.9 ve 2.10' da KGDD' lerde östemperleme şartlarının mekanik özelliklere etkisi verilmiştir.

240-260°C aralığında martensit miktarının artmakta ve ince ösferritik yapı oluşmaktadır. Bunun sonucunda ise darbe direnci ile % uzamada azalma olurken, çekme mukavemeti ve sertlik artmaktadır. Sıcaklığın 325 °C' ye çıkarılmasıyla birlikte martensit miktarı azaldığı östenit (γ_{yk}) + ferrit karışımı bir yapı oluşmaktadır (Hasırcı 2000, Aşkun 2001).

Yüksek sıcaklıklarda (350 °C' nin üzerinde) oluşan kaba ösferritik yapı yüksek süneklik ve darbe direncine sahip olabilmekte, ancak çekme mukavemetindeki artış ise ince ösferritik yapıya göre daha az olmaktadır. 400 °C gibi sıcaklıklarda martensit oluşmakta ve bu durum mekanik özellikleri kötüleştirmektedir (Şekil 2.9). Sıcaklığın artması çekme mukavemetini azaltmakta ve γ_{yk} miktarının artmasıyla birlikte darbe direnci ve % uzama da artışı teşvik edilmektedir. Çünkü % 40' a yakın dönüşmüş östenit meydana gelmesi martensit başlama sıcaklığını (Ms) azaltmaktadır. Neticede bu yapının yüksek kırılma tokluğu ve % uzamalar vermesinin nedeni bu γ_{yk} 'ten kaynaklandığı belirtilmektedir (Hasırcı 2000, Aşkun 2001).

Yapılan çoğu çalışmada (Özel 1988) maksimum darbe direnci 350-375 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Ancak bu değerler östemperleme süresine bağlıdır ve östemperleme sıcaklığı arttıkça maksimuma daha kısa sürede ulaşmaktadır. Oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ise darbe direncinde önemli azalmalar gözlenmiştir (Özel 1994).

Alaşımlı ve alaşımsız bütün KGDD' lerde östemperlenme süresi attıkça, sertlik düşmektedir. Ayrıca alt beynitik yapıdan üst beynitik yapıya doğru sertlik azalma göstermektedir (Sağın 1999) ve artan östemperleme sıcaklığı ile % uzama artarak bir maksimum değere ulaşmaktadır (Şekil 2.10). Sıcaklığın daha fazla artışı ile sünekliğin önemli ölçüde düşüşüne sebep olmaktadır. Çalışmalar, maksimum sünekliğin elde edildiği sıcaklığın östemperleme süresi ve malzeme bileşimine bağlı olarak 375 °C ile 400 °C arasında değiştiğini göstermektedir (Janovak ve Gudlanch 1983, Blackmore ve Harding 1984). Aynı şekilde östemperleme süresinin 325 °C nin üzerinde çekme mukavemetine 325 °C nin altında ise sünekliğe etkisinin olmadığı görülmektedir (Harding ve Gilbert 1986).

Bununla birlikte östemperleme sıcaklığının artması ile yorulma mukavemetinin belirli bir östemperleme sıcaklığından sonra düştüğü (Harding 1986) ve artan östemperleme sıcaklığı ile aşınmanın arttığı (Prado vd. 1995) söylenmektedir.



Şekil 2.9 ÖKGDD' lerde östemperleme sıcaklık ve süresinin akma ve çekme dayancına etkisi (Morgan 1987).



Şekil 2.10 ÖKGDD' lerde östemperleme sıcaklık ve süresinin sertlik ve birim uzamaya etkisi (Morgan 1987).

2.4.3 Kimyasal bileşim ve segregasyonun etkisi

Kimyasal bileşim KGDD' lerin yapısında önemli rol oynar. Başlangıçtaki kimyasal bileşim istenen sonuç özelliklere uygun olarak seçilmeli ve karbür içermeyen bir döküm yapısı elde edilmelidir. Eş dönüşümlerin sağlanmasıyla segregasyon minimum olmalıdır. Beynitik ikinci reaksiyondan kaçınmak için proses aralığını büyüten alaşım elementleri tercih edilmelidir. Özellikle Ni ve Mo alaşım elementleri, ikinci reaksiyonu geciktiren ve proses aralığını genişleten elementlerdir (Sağın 1999).

KGDD 'de segregasyon alaşım elementlerinin meydana getirdiği karbürler şeklinde ve ya katı çözeltide alaşım elementlerinin yüksek bölgesel konsantrasyonu şeklinde oluşabilmektedir. KGDD'in katılaşması sırasında Si, Cu, Ni gibi elementlerin grafit kürelerine yakın yerlerde segrage oldukları belirlenmiştir (Şekil 2.11). Buna ilaveten Mn, Mo, Cr, Ti, V gibi elementler ise tane sınırlarında birikme eğilimi göstermektedirler. Bu nedenle uygun ve homojen bir döküm matrisin elde edilmesinde küre sayısının önemi artmaktadır. Katılaşma hızının artması, homojen yapısal dağılımı arttırmakta ve özellikle zararlı etkiye sahip taneler arası karbürlerin oluşumunu önlemede etkili olmaktadır (Forrest 1988). Eğer uygun döküm tasarımı yapılmamış ise kesit kalınlığı artarken katılaşma hızı azalmakta ve segregasyon oluşumu artış göstermektedir (Hasırcı 2000, Aşkun 2001).



Şekil 2.11 Alaşım elementlerinin segregasyon eğilimleri (Janovak ve Gudlanch 1983).

Segregasyonu azaltmanın en etkili yolu dökme demirde küre sayısını arttırarak dentrit kolları arasındaki mesafeyi azaltmak (Forrest 1988, Janovak ve Gudlanch 1983) ve/veya alaşım elementleri miktarını sınırlamaktır (Forrest 1988).

2.5 ÖKGDD' lerin Avantajları ve Kullanım Alanları

<u>ÖKGDD' lerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz</u> (Harding 1993, Holmberg ve Matthews 1994, Sağın 1999, Yalçın 1997);

- 1. Aynı boyuttaki dövme çelik malzemeden %10 daha hafiftir.
- Yapıda bulunan grafitler titreşim sönümleyici etkileriyle kullanım yerine sessiz çalışmayı sağlar.
- 3. Yüksek çekme özellikleri yanında iyi tokluk, süneklik ve yorulma mukavemetine sahiptir.
- Aşınma ve çizilmeye karşı direnci yüksektir. Sürtünme katsayısı düşüktür. Yağlama etkisinin zayıf olduğu kullanım yerlerinde bile aşınma ömürleri dövme çelik malzemeden yüksektir.
- 5. ÖKGDD' lerin elastisite modülü aynı matris yapıdaki çeliğin elastisite modülünün % 70-80' i kadardır.
- 6. Geri dönüştürülebilme özelliğine de sahiptir. Hatalı östemperlenen parçalar tekrar östemperlenebilir.
- Ham malzeme maliyeti düşüktür. Kolay işlenebilen ve işleme maliyeti düşük olan bir malzemedir.
- Dişli imalatında dövme çelik malzemeye göre, ÖKGDD malzemenin üretim maliyeti %50 daha düşüktür.
- 9. Östemperleme ısıl işlemi daha basit ve kısadır.
- 10. Östemperlemeden önce (hatta bazı durumlarda sonra) işlenebilirliği iyidir.
- 11. Hassas kalıplama yöntemleri kullanıldığı zaman, yüzey işlemesi gerekmeksizin kullanıma alınabilir.

<u>Bunun yanında ÖKGDD' lerin bazı sınırlamaları vardır (</u>Yalçın 1997); en büyük problem östemperlemeden sonra işlenebilirliğin kötüleşmesidir. Çelikten daha düşük elastik modüle sahiptir. Östemperleme nispeten küçük parçalar için çok uygundur. Kalın kesitli parçalar alaşımlama gerektirdiğinden fazla ekonomik değildir. Diğer KGDD' ler gibi kaynak yapılabilir. Fakat eriyen ve ısının tesiri altındaki bölgeler, karbür ve martensit içerir. Her ikisi de sert ve kırılgan olduğundan malzemenin mekanik özelliklerini bozar. ÖKGDD kabul edilebilir darbe ve kırılma tokluğu değerlerine sahip olsa da dövme çeliklerinki kadar yüksek değildir. Servis şartlarında östemperleme sıcaklığına çıkacak olursa matris yapısının dönüşümü söz konusu olur ve bu mekanik özellikleri bozar.

ÖKGDD' ler yukarıda saydığımız özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler:

- Otomotiv ve kamyonlarda; krank mili, ekzantrik mili, tekerlek mili, kumanda mili çatalı, zaman dişlileri, ayna ve pinyon dişlisi, diferansiyel kutusu, direksiyon yatağı, direksiyon kolu, krank kolu, irtibat kolu, kontrol kolu, kavrama kolları, dingil, süspansiyon kolları, zincir baklaları, tahrik flanşları, kamyon tekerlek göbeği, yay askı dayanağı, amorsitör, fren parçaları ve dizel piston başı olarak kullanılmaktadır (Yalçın 1997).
- ÖKGDD' lerin otomotiv endüstrisi dışında da uygulama alanları vardır. Buzdolabı kompresörlerinin krank milleri, tank makinelerinde kullanılan saban, tırmık gibi kazıcılar, yükleyici ağır hizmet iş makinelerinin kepçe dişleri kullanım alanlarının diğer örnekleridir Demiryollarında; vagonların ve maden arabalarının tekerleri, lokomotiflerde fren pabuçları olarak kullanımlara da rastlanmaktadır (Çelik vd. 1991).
- Askeri uygulamalar da ise; roket gövdeleri,motor rotorları, kamyon gövdesi ve ayaklarında, kullanılmakta, ayrıca süspansiyon sistemleri, kamyon parçalan ve silahlarda uygulanabilirliği denenmektedir (Hasırcı 2000). Ayrıca tekstil makinelerinde kullanılmaktadır (Yalçın 1997).

3. BOR KAPLAMALAR

3.1 Borlama İşlemi

Bor ürünleri, günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Ülkemiz, dünyada en çok bor rezervine sahip (Oğuz 1994) ülkeler arasında ilk sırayı almaktadır ve dünya üzerindeki rezervlerinin % 63' üne sahiptir. Onu sırasıyla % 13,7 ile Rusya, % 10,3 ile ABD ve % 4 ile Şili izlemektedir. Türkiye dışındaki ülkelerde dünyanın ancak 50-60 yıllık ihtiyacını karşılayacak olan bor rezervleri bulunurken, Türkiye' de ki bor, dünyanın hiçbir yerinde üretim yapılmasa bile dünyaya 350 yıl yetecek kapasitededir. Bu açıdan bor, Türkiye için stratejik konumda bir maddedir. Bor tabiatta serbest halde bulunmaktadır. Bor elementi doğada değişik oranlarda boroksit ve 150 den fazla mineral yapısı içinde yer almaktadır (Acaroğlu 2003).

Simgesi "B" olan borun atom sayısı; 5, atom ağırlığı; 10.82, ergime noktası; 2092 °C , kaynama noktası; 2550 °C olup periyodik sistemin 3A grubunda yer almaktadır. Atom çapı 1,78 A°, yoğunluğu; 2,3 g/cm³, atom ve iyon yarı çapları sırasıyla; 0,46 A° ve 0,23 A° olup valansı +3' tür. Bor elementi genellikle tetrogonal ve hegzegonal olarak hem kristal yapıda hem de amorf yapıdadır (Bindal 1991). Bor, rombohedral kristal yapısına sahiptir ve latis parametreleri sırasıyla a=1.093 nm ve c=2.381 nm' dir (Şen Ş. 1998).

Üstün özelliklere sahip bor bileşikleri bir çok araştırmanın konusu olmuştur. Kaplama yapılarak malzemenin matrisine ve yüzeyinde oluşacak bor tabakasına ait özellikleri birleştirilerek; aşınma, korozyon direnci ve üstün mekanik özelliklere sahip malzemeler elde edilmektedir.

Borlama; yüksek sıcaklıkta ana metalin yüzeyinde bor atomlarının difüzyonuyla, borür tabakası oluşturma işlemidir (What is Boronising? 1995). Borlama, karbürizasyon ve nitrürasyona benzeyen bir işlem olup, sadece metallere değil, sermet (Sinha 1991) ve seramik malzemelere de uygulanmaktadır. Bor kaplama, yüzeyde bileşik oluşturacak şekilde bor atomlarının difüzyonu olarak da bilinmektedir (Şen U.1997).

Borlama işlemi; 700-1000 °C sıcaklık aralığında, 1-10 saat sürelerde, katı pasta sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir. Son teknolojik gelişmelerle birlikte gaz ortamında termokimyasal borlama metotlarının dışında, plazma borlama ve akışkan yatakta borlama gibi yeni tekniklerde kullanılmaktadır. Ayrıca termokimyasal olmayan fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir (Sinha 1991).

3.2 Borlama İşleminin Avantaj ve Dezavantajları

Borlama işleminin avantajları :

Borlamanın diğer sertleştirme yöntemlerinden ayıran en önemli üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert (1450-5000 HV) olmasıdır. Bunun yanında yüksek ergime sıcaklığına, yüksek aşınma ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncine sahiptir. Demir esaslı malzemelerde kaplama tabakasının sertliği alt kritik sıcaklığa (650°C) kadar kalıcıdır. Sade karbonlu çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının sertliği, diğer geleneksel sertleştirme yöntemleri olan sementasyon ve nitrürasyona göre çok daha yüksektir. Borür tabakasının yüksek sertlik değeri ve düşük sürtünme katsayısı değerlerine sahip olması, aşınma direncinin oldukça yüksek olmasını sağlamaktadır. Borlama işlemi ile; tungsten karbürün, elektrolit sert krom kaplamaların ve sertleştirilmiş takım çeliklerinin sertlik değerlerine ulaşılabilmektedir (Sinha 1991, Şen Ş. ve Bindal 1997, What is Boronising? 1995). Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması Tablo 3.1' de verilmiştir.

Malzeme	Mikrosertlik	
	(Kg/ mm ² veya HV)	
Dealer mag annuagh, aglile	1600	
Bortaniniş yunuşak çenk	1000	
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800	
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900	
Su verilmiş çelik	900	
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600	
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 kalıp	630-700	
Yüksek hız çeliği BM42	900-910	
Nitrürlenmiş çelik	650-1700	
Sementastonlu düşük alaşımlı çelik	650-950	
Sert krom kaplama	1000-1200	
Sementit karbürler, WC+Co	1160-1820(30kg)	
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ seramikler	1480(30kg)	
Al $_2O_3$ + TiC+ ZrO $_2$ seramikler	1730(30kg)	
Sialon seramikler	1768(30kg)	
TiN	2000	
TiC	3500	
SiC	4000	
B ₄ C	5000	
Elmas	~10000	

Tablo 3.1 Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması (Sinha 1991).

Borür tabakasının özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz (Sinha 1991, What is Boronising? 1995);

a) Yüksek sıcaklıklarda (550°C-600°C) borür tabakasının sertliği korunmaktadır.

b) Borlama, özellikle sertleşebilir bir çok çelik gurubuyla kıyaslanabilir yüzey özellikleri elde edilebilmektedir.

c) Borlama işlemi demir esaslı malzemelerin oksidan olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon direncini arttırmaktadır.

d) Borlanmış yüzeyler çok yüksek sıcaklıklarda (850°C) orta özellikte oksidasyon direncine ve oldukça yüksek ergimiş metal korozyon direncine sahiptir.

e) Borlanan parça, oksidan ve korozif ortamlarda üstün bir yorulma ömrüne sahiptir.

f) Borlama işlemi, yağlayıcı kullanımın azaltmakta, soğuk birleşme eğilimini ve sürtünme katsayısını düşürmektedir.

Borlama işleminin avantajları yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar (Sinha 1991, Şen Ş. 1998)<u>:</u>

- Borlama işlemi esnek değildir. Gaz ortamında sementasyon ve plazma nitrürasyon gibi diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine göre maliyeti daha yüksektir. Gaz karbürizasyonu ve nitrürasyonu daha esnek tekniklerdir. Bu teknikler daha az işçilik ve daha düşük maliyetler gerektirir. Ayrıca, bu işlemlerin kısa sürede ve daha kolay gerçekleşmesi, borlamaya göre avantajlar sağlamaktadır. Bu sebeple yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve korozyon direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilir.
- Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabaka kalınlığının % 5-20' si oranında boyutsal olarak artış gözlenmektedir. Çok hassas toleranslarla çalışmak gerektiğinde, elmas takımlarla kaplamanın işlenmesi mümkündür. Zira yüzeyin geleneksel tekniklerle işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır. Bu da kaplama kalitesinde bozulmalara ve çatlamalara neden olmaktadır.
- Genelde borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özellikleri yüksek basınçlı yüzeylerde (2000 N) nitrürasyonla kıyaslandığı zaman, çok zayıftır. Borlamanın bu özelliği sebebiyle, dişli üretiminde bir sınırlama söz konusudur. Takımlar borlandıktan sonra çoğu zaman bir sertleşmeye ve temperlemeye tabi tutulmaktadır. Bu işlemler de, bor tabakasının özelliklerinin korunması için inert atmosfer veya vakum gerekmektedir.

3.3 Borlama Yöntemleri

Borlama işlemi, teknolojide iki grupta toplanan yöntemlerle yapılmaktadır (Sinha 1991):

- 1. Termokimyasal yöntemler; gaz borlama, sıvı borlama, pasta borlama ve kutu borlama.
- 2. Termokimyasal olmayan yöntemler; fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey kaplama v.b. yöntemler.

Bu yöntemlerden termokimyasal yöntem daha çok tercih edilir. Termokimyasal bor kaplama işlemi; sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak, bor atomunun metale difüzyonu şeklinde gerçekleşir. Termokimyasal bor kaplama işlemi dört grupta toplanmaktadır (Sinha 1991).

3.3.1 Gaz borlama

Gaz borlama işleminde kullanılan bor taşıyabilen gazlar; bor halojenler ve bor hidrürlerdir. Gaz borlama da en çok kullanılan ortamlar aşağıda verilmektedir (Sinha 1991);

- Diborana (B_2H_6) H_2 karışımı
- Bor halid- H_2 / veya (75:25 N₂-H₂) gaz karışımı
- $(CH_3)_3B$ ve $(C_2H_5)_3B$ gibi organik bor bileşikleri

 $(B_2H_6)-H_2$ karışımı zehirli ve patlayıcı olması sebebiyle ticari olarak kullanılmamaktadır. Organik malzemeler kullanıldığı taktirde borür ve karbür bileşikleri birlikte oluşmaktadır. BBr₃; çok pahalı ve suyla olan kuvvetli reaksiyonu sebebiyle ve de yüksek sıcaklıkta kararlılığının ayarlanması için BF₃' e ihtiyaç duyulması nedeniyle kullanım açısından tercih edilmemektedir. BCl₃; gaz borlama işlemi için en çok tercih gören maddedir (Sinha 1991).
3.3.2 Sıvı borlama

Borlama işlemi 670-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir.Borlama banyosu sıvı haldedir. Sıvı ortamda borlama; elektrolitik sıvı borlama ve elektrolizle sıvı borlama olarak iki grupta toplanır (Sinha 1991). Bu yöntemlerin bir çok dezavantajları vardır (Pengsun 1992, Sinha 1991). Bunlar;Tuz kalıntılarının malzeme üzerinde kalması ve ortamda reaksiyona girmeyen borun varlığı zaman ve para kaybına yol açar. Borlama işleminin başarıyla yürütülebilmesi için banyo vizkozitesinin arttırılmaması gereklidir ve bu sebeple tuz ilavesi yapılmaktadır. Bu da işlemin maliyetini arttırmaktadır. İşlem için malzemeyi korozif ortamlardan koruyacak fırınlara ihtiyaç vardır.

<u>Elektrolitik sıvı borlama;</u> demir esaslı malzemelerin elektrolitik sıvı borlama işlemi, 900-950 °C sıcaklık aralığında, boraks esaslı eriyiklere % 30 B₄C ilavesi yapılarak gerçekleştirilmektedir. Borlama işlemi aynı zamanda, % 55 boraks, % 40-50 ferrobor ve % 4-5 ferro alüminyum ilavesiyle de yapılmaktadır (Sinha 1991). Sıvı borlama ayrıca, boraks, ferro-silis, borik asit (Bozkurt 1984, Çakır 1993) ve sodyum sülfat (NaSO₄) (Özsoy ve Yaman 1993) esaslı tuz banyolarında da gerçekleştirilmektedir.

<u>Elektrolizle sıvı borlama; e</u>lektrolizle tuz banyosunda borlama işleminde katot olarak, borlanacak demir esaslı malzeme ve anot olarak, grafit elektrot kullanılmakta, elektrolit olarak ise; boraks kullanılmaktadır. Borlama işlemi; 900-950°C sıcaklık aralığında 4-6 saat süre ile 0.15-0.20 A/cm² akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmektedir. Parçanın her tarafında homojen bir kaplama kalınlığı elde etmek için, parça elektroliz sırasında döndürülmektedir (Sinha 1991, Şen U. 1997). Yapılan araştırmalar bor tabaka kalınlığının borlama süresi, borlama sıcaklığı ve akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Ancak tabakanın yapısal karakteri bu durumdan etkilenmemektedir. Elektrolizle sıvı borlama işlemi sırasında, ergimiş halde tetroborat, borik asit ve elementel oksijene dönüşmektedir (Eşitlik 3.1) (Sinha 1991);

$$B_4O_7 + 2e^- \longrightarrow 2B_2O_3 + O \tag{3.1}$$

Sodyum iyonları sayesinde katodun yanında normalize işlemi sonrası borik asit bor iyonlarını oluşturmaktadır (Eşitlik 3.2);

$$6Na + B_2O_3 \longrightarrow 3Na_2O + 2B \tag{3.2}$$

Böylece katoda yakın bölgede bol miktarda bor oluşmaktadır. Benzer şekilde iyi sonuçlar veren elektrolit bileşimleri aşağıda verilmiştir (Sinha 1991);

- KBF₄ LiF NaF KF karışımı 600-900°C arasında,
- 20KF 30NaF 50LiF 0.7BF₂ karışımı (mol olarak) 800-900 °C arasında 90 azot 10 hidrojen ortamında,
- 9:1 (KF LiF) KBF₄ karışımı argon atmosferinde,
- 90 (30LiF + 70KF) 10KBF₄ karışımı 700-850°C 'de,
- $80Na_2B_4O_7 20NaCl$, $800-900 \degree C$ 'de oluşmaktadır.

3.3.3 Pasta borlama

Pasta borlama, kutu borlamanın zor ve daha pahalı olduğu ve ya fazla zaman aldığı durumlarda kullanılır. Bu yöntemde, % 45 B₄C (200-40 mesh tane boyutu) ve % 55 kriyolit (Na₃AlF₆, flaks ilavesi) veya geleneksel borlama toz karışımı B₄C + SiC + KBF₄ iyi bir bağlayıcı ajan ile (Bütil asetatta çözünmüş nitroselüloz, metil selülozun sulu çözeltisi veya hidrolize edilmiş etil silikat) gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan borlayıcı karışım malzemenin yüzeyine püskürtülerek 1-2 mm civarında tabaka oluşturmakta ve kurutulmaktadır. İşlem, demir esaslı malzemelere geleneksel fırınlarda 800-1000 °C sıcaklık aralığında 5 saat uygulanmaktadır. Bu işlemde koruyucu atmosfer olarak Argon, NH₃ veya N₂ kullanılmaktadır. 20 dakika süreyle, 1000 °C' de yapılan Pasta borlama işlemi sonunda 50 µm kaplama kalınlığına ulaşılabilmektedir. Büyük parçaların ve seçilmiş alanların borlanması için oldukça elverişlidir (Sinha 1991).

3.3.4 Kutu borlama

Kutu borlama işlemi, malzemenin toz karışımı şeklinde bor verici ortam içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Kaplanacak parçanın etrafı yeteri miktarda borlama tozu ile kaplanarak, üst kısma dolgu malzemesi (SiC olabilir) doldurulup kapakla hava girişi engellenecek şekilde kapatılır (Bozkurt 1984). Proses kutulamayı, ısıtmayı ve temizlemeyi içermektedir. Kutu borlama elle kolayca gerçekleştirilebilmesi, emniyetli olması, faz bileşenlerinin fazla değişikliğe uğramaması ve özel ekipmana gerek duyulmaması nedeniyle çok kullanılan bir tekniktir (Sinha 1991).

Yaygın olarak kullanılan bor sağlayıcılar; bor karbür (B₄C), ferrobor (Fe-B), ve amorf bor (B)' dur. Ferro bor ve amorf bor çok iyi bor sağlayıcılardır ve kalın karbür tabakası oluştururlar. Ayrıca bor karbürden çok daha pahalıdır. Katı ortamlarda bor sağlayıcıların bazı özellikleri Tabla 3.2'de verilmiştir. SiC ve Al_2O_3 reaksiyonda yer almaz ve akıskanlık sağlayarak, dolgu malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca SiC; bor miktarını kontrol eder ve borlama ajanlarının kaybını önler. Aktivatör olarak; NaBF4, KBF4, (NH4)3BF4, NH4Cl, Na2CO3, BaF2 ve Na₂B₄O₇ kullanılmaktadır. Bu malzemelerin haricinde bazı ticari bor sağlayıcılar (örneğin Ekobor tozu gibi) da borlayıcı ortam olarak kullanılmaktadır (Bozkurt 1984, Sinha 1991). Amorf bor ve Al₂O₃ ile yapılan borlamalarda tabaka kalınlığı düşük fakat her tarafa homojen olmaktadır. Bor karbür kullanılması durumunda, bor karbürle birlikte kalsiyum klorür, baryum klorür, borik asit ilave edildiği zaman kaplama elde edilememekte, sodyum klorür, HCl, amonyum klorür ve özellikle boraks kullanıldığı zaman kaplama gerçekleştirilebilmektedir (Şen U. 1997). Klor içeren ilaveler miktarlarına bağlı olarak aktif bor atomlarını serbest hale geçirmektedirler (Eşitlik 3.3) (Sinha 1991).

$$B_4C + MeCl \longrightarrow BCl_3 + Me+C \longrightarrow B + Cl_2 + MeC$$
(3.3)

Boraks içeren katı bor bileşenlerinde ise serbest bor Eşitlik 3.4' deki gibi gerçekleşmektedir.

$$B_4C + Na_2B_4O_7 \longrightarrow B + CO + Na_2O$$

$$(3.4)$$

Araştırmalar sonucunda % 16 boraksın optimum değerleri sağladığı görülmüştür .

Tablo 3.2 Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin özellikleri (Graf ve Matushcka 1977).

İsim	Formül	Molekül Ağırlığı (Gr.)	Teorik Bor Miktarı(%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Amorf Bor	В	10.82	95-97	2050
Ferro-Bor	-	-	17-19	-
Bor Karbür	B_4C	55.29	77.28	2450

Tipik ticari borlama toz karışımlarının bileşimleri aşağıda verilmektedir (Sinha 1991):

a) % 5 B_4C , % 90 SiC, % 5 KBF ₄	e) % 84 B_4C , % 16 $Na_2B_4O_7$
b) % 50 B ₄ C, % 45 SiC, % 5 KBF ₄	f) Amorf bor (% 95-97)
c) % 85 B_4C , % 15 Na_2CO_3	g) % 97Amorf bor, % 5 KBF ₄
d) % 79 B_4C , % 16 $Na_2B_4O_7$, %5 KBF_4	h) % 95 B_4C , %5 $Na_2B_4O_7$

3.4 Borlanabilen Malzemeler ve Borürlerin Genel Özellikleri

Borlama işlemi; sade karbonlu çelikler, düşük alaşımlı çelikler, takım çelikleri ve paslanmaz çelikler gibi bir çok çelik grubuna, dökme demirlere ve bunlara ilaveten; nikel, kobalt, molibden ve titanyum esaslı alaşımlara uygulanmaktadır. Ayrıca, sinterlenmiş karbürlerin yüzeyleri borlanarak, aşınma dirençleri arttırılabilmektedir. Yumuşak nikel ve kobalt bağlayıcıların yüzeylerinde borür fazları oluşturmak mümkün olup, son yıllarda seramiklere de bor kaplamak mümkündür (Şen Ş. 1998, Şen U. 1997, What is Boronising? 1995).

Alüminyum, silisyum ve azotlu yatak çelikleri; kırılgan borür fazları oluşturmaları sebebiyle borlama için uygun malzemeler değildir. Benzer şekilde, içerdikleri kükürt ve kurşun gibi alaşım elementlerinin borür tabakasının kalkmasına ve çatlamasına sebep olması nedeniyle bu çeliklerin borlanması tavsiye edilmemektedir (Çelebi 2004, Sinha 1991).

3.5 Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması

Borlama işlemi demir esaslı malzemelerin yüzeylerinin sertleştirilmesi konusunda ilk çalışmalar, Moissan tarafından 1895 yılında yapılmış ve daha sonra devam etmiştir. Hızla gelişme gösteren borlama işlemi günümüzde aşınmaya dirençli yüzey oluşturmak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Graf ve Matushcka 1977). Endüstriyel olarak borlama işlemi; alüminyum ve silisyum içeren yatak çelikleri haricinde yüzeyi sertleştirilmiş, temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklere, döküm çeliklerine, Armco(ticari saflıkta) demire, gri ve küresel grafitli dökme demirlere, sinterlenmiş demir ve çeliklere uygulanabilmektedir. Borlama işleminde hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın, karbon çeliklerinde yüzeyde iki çeşit borür fazı oluşabilmektedir. Bunlar en dış yüzeyde FeB fazı ve FeB fazı ile matris arasında oluşan Fe₂B fazı şeklindedir. Borlama sırasında oluşabilecek fazların Fe-B denge diyagramları incelenerek görmek mümkündür (Şen U. 1997).

3.5.1 Fe-B ikili denge diyagramı

Alaşımlarda, alaşım elementlerinin yer alan katı eriyiği veya ara yer katı eriyiği olarak davranacakları Hume-Rothery kuralları çerçevesinde belirlenebilmektedir. Bu kurallar içerisinde en önemlisi; atomik boyut faktörüdür (Yılmaz ve Şen U. 1996). Fe-B sisteminde borun atom çapı, demire kıyasla % 27 oranında daha küçük olması, bu elementle katı eriyik yapma imkanını sağlamaktadır. Demir

alaşımlarında bor elementinin yer alan veya ara yer katı eriyikleri yapabilecekleri iç sürtünme deneyleri ile belirlenmektedir (Hayashi 1970).

Fe-B ikili denge diyagramının α -Fe fazına yakın bölgesi, son 50 yıl içerisinde bir çok defa değişikliğe uğramış, ancak yapılan son çalışmalarda; borun α -Fe ve γ -Fe fazları içerisinde % 0.5 B (a/o) kadar çözündüğü tespit edilmiş, δ -Fe fazı içerisindeki çözünürlüğü ise tam olarak tespit edilememiştir (Liao ve Spear).



Şekil 3.1 Fe-B ikili denge diyagramı (Liao ve Spear).

Fe-B denge diyagramı incelenecek olursa (Şekil 3.1), yaklaşık olarak %17 B (a/o) bileşiminde α-Fe ile Fe₂B arasında 1174°C' de bir ötektik reaksiyon, 1389 °C' de sıvı-FeB arasında bir peritektik reaksiyon ve %33,3 (a/o) bileşiminde Fe₂B intermetalik bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. %50B (a/o) bileşiminde ise FeB intermetalik bileşiğinin yer aldığı görülmektedir. Ayrıca diyagramda görülmeyen dengesiz Fe₃B ve FeB₂ gibi intermetalik bileşiklerin de oluşabildiğine ve Fe₂B fazının ergime sıcaklığının 1389-1410 °C arasında ve FeB fazının ise 1540-1657 °C arasında yer aldığı görülmektedir (Şen U. 1997, Liao ve Spear).

3.5.2 Fe₂B ve FeB fazlarının özellikleri

Borürler yüksek ergime sıcaklığı, elastisite modülü ve sertlik değerlerine sahiptir. Bir borürün oluşması sırasında, dış yörünge elektronları, dağınık sp² ve sp³ elektron konfigürasyonlarında yerleşebilmektedir. Bu durum kuvvetli kovalent bağ yapısının oluşumunda önemli bir faktördür. Bağlardaki kovalentlik derecesi arttığı zaman borürleri ergime sıcaklığı, elastik modülü ve sertliği artmaktadır. Çoğu metal borürler yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptir (Şen Ş. 1998). Borürlerin ısıl iletkenlik katsayıları, termal şok dirençleri yüksektir ve iyi elektriksel dirence (5-80µ Ω –cm) sahiptir (Cutler 1991).

Tek fazlı Fe₂B fazı, çift fazlı ve Fe₂B + FeB fazlarına göre daha çok tercih edilir. Çünkü; Fe₂B difüzyon yönüne bağlı olarak kolonsal yapı sergiler. Aynı şekilde tek fazlı Fe₂B tabakası çift fazlı Fe₂B + FeB tabakasına göre daha üstün özelliklere sahiptir. Çift fazlı borür tabakalarında yüzeyin hemen altında porozite oluşumu mümkündür. Bor kaplamalarda, borür tabakasının ince olması durumunda, porozite oluşumu ve tabakanın kalkma riskinin düşük olduğu düşünülmektedir. Eğer çift fazlı Fe₂B + FeB tabakası, vakum ve tuz banyosunda 800 °C sıcaklık civarında, uzun süre ısıl işleme tabi tutulursa, tek fazlı Fe₂B fazı elde edilmektedir (Sinha 1991). Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri Tablo 3.3' de verilmektedir (Liao ve Spear, Sinha 1991).

Özellik	Fe ₂ B	FeB
Kristal yapı	Hacim merkezli	Ortorombik
Latis parametresi(A°)	a=5.078, c=4.28	a=4,053, b=5,495,c=2,946
Mikrosertlik (Gpa)	18 - 20	19 - 21
Elastisite Modülü (Gpa)	280 - 295	590
Bor içeriği (% Ağırlıkça)	8,83	16,23
Yoğunluk (gr/cm ³)	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı (ppm/°C)	7,65(200-600°C) 4.25(100-800°C)	23 (200-600°C)
Ergime sıcaklığı (°C)	1389 - 1410	1540-1657
Termal iletkenlik (W/m. °K)	30,1 (20°C)	12,0 (20°C)
Elektriksel direnç (10^{-6} c.cm)	38	80
Renk	Gri	Gri

Tablo 3.3 Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri (Liao ve Spear, Sinha 1991).

3.5.3 Borür tabakasının yapı ve bileşimi

Borür tabakasının özellikleri borlanacak malzemenin bileşimine, borlama metoduna, borlama ortamına ve işlem şartlarına (zaman, sıcaklık vs.) önemli ölçüde bağlıdır. Çeliklerde, borlama işlemi sonucunda başlıca iki tabaka meydana gelmektedir. Bunlar; borür tabakası ve geçiş zonudur. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi geçerli olabilecek bir sınıflandırma yapılmıştır (Graf ve Matushcka 1977). Genellikle erozif aşınmaya maruz kalan tabakaların kalın, adhesiv aşınmaya maruz kalan tabakaların ince kaplanmış olması istenmektedir (Sinha 1991).



Şekil 3.2 Borür tabakalarının türleri; a)FeB, b) Fe₂B, c) Geçiş Zonu (Ullmans 1990).

Şekil 3.2 malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabakasının kolonsal yapılı oluşu hakkında bize bilgi vermektedir, ancak kaplama yapısının özelliklerini belirlemek mümkün değildir. Yapılan bu sınıflandırma borür tabakanın görünüşünü karakterize etmek ve borlama işleminin uygun olup olmadığına karar vermememize olanak sağlar (Mathuschka 1987).

E ve F grubu borürler, endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Mineraller tarafından aşınmaya maruz kalınması durumunda D tipi borür tabakası istenmektedir. Yüksek silisyum ve alüminyum içeren çeliklerde, bu elementlerin kaplama-matris yüzeyinde birikerek yumuşak ferrit fazı oluşturmaları nedeniyle, G tipi borlama tercih edilmemektedir. Tek fazlı borür tabakası (Fe₂B) bir çok avantaja sahiptir. Bunlardan bir kaçı; kırılgan olmaması, borlama sonrası ısıl işlem sırasında kaplama tabakasının matrise iyi yapışma mukavemetine sahip olması ve

kaplamanın özellikleri yer almaktadır. Gerçekte FeB ve Fe₂B fazları birbirine çekme ve basma gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler, iki faz arasında yüzeye paralel ve dik ilerleyen çatlaklar oluşturmaktadır. Genellikle FeB ve Fe₂B ara yüzeyinde, FeB fazının çekme gerilmelerine, Fe₂B fazının basma gerilmelerine maruz kaldığı görülmektedir. Bu yüzden termal şok ve mekanik etkiler altında ayrılmalar ve tabaka halinde kalkmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple minimum FeB içeriğine sahip kaplama tabakaları elde edilmeye çalışılmaktadır (Graf ve Mathuschka 1977, Ullmans 1990, Sinha 1991).

3.5.4 Demir borürlerin büyüme mekanizmaları

Karbon çeliklerinde, borlama işlemi sonucunda yüzeyde iki çeşit borür fazı oluşabilmektedir. Bunlar en dış yüzeyde FeB fazı ve FeB fazı ile matris arasında oluşan Fe₂B fazı şeklindedir. Borlama yöntemlerinin tümünde bu fazlar görülmektedir. Genel olarak oluşan borürlerin kolon şeklinde büyüdüğü görülmektedir. FeB fazı ile Fe₂B ve Fe₂B ile matris ara yüzeyindeki yapının kolonsal olduğu bilinmektedir (Şekil 3.3). Ancak yüksek alaşımlı çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabakası ve büyüme mekanizmasına etkisinden dolayı, ara yüzey yapısının kolonsal yerine düz ve kompakt olduğu belirtilmektedir (Özsoy ve Yaman 1993). Alaşım elementlerinin matris ve borür tabakası içerisindeki çözünürlüklerine bağlı olarak, matrisin yakınında oluşturdukları bileşiklerin borlama mekanizmasını etkilemesinden dolayı borür değişmektedir. Alaşım elementleri genellikle borun tabakasının yap1s1 difüzyonunu engellemektedir (Şen Ş. 1998).



Şekil 3.3 Borür tabakasının şematik olarak gösterilişi (Ullmans 1990).

Borlama işlemi sonucunda oluşan borür fazları; borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamaktadır. Bir çok araştırmada hacim merkezli tetragonal yapıya sahip Fe₂B fazının, çoğu zaman yüzeye dik olan (001) yönünde borun, en kolay şekilde difüze olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan kuvvetli bir kolonsal büyümenin (002) düzleminde ortaya çıktığı açıklanmıştır (Palombarini ve Carbucicchio 1984).

Yapılan araştırmalar; ilk oluşan borür fazının Fe₂B olduğu ancak en dış yüzeyde FeB_{1+x} fazının ve Fe₂B fazı üzerinde FeB fazının oluştuğu Mössbauer spektroskobu ile belirlenmiştir. Bu durumda bor difüzyonunun Fe₂B ile matris ve FeB ile Fe₂B arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kaplama yüzeyinden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe₂B fazının varlığı artmaktadır. Bu durum, yüzeyden belirli oranlarda tabaka kaldırılarak yapılan x- ışınları analizi ile ispatlanmaktadır (Palombarini ve Carbucicchio 1987).

Difüzyon esaslı büyüme mekanizması; bor kaynağından borür ve ana metal ara yüzeyine sürekli olarak yayılan bor atomlarının bor tabakasına dik doğrultuda Fe₂B kristallerini oluşturması ve bu kristallerin kolonsal bir şekilde içeriye doğru ilerlemesiyle gerçekleşmektedir. Fe₂B fazı kuvvetli bir şekilde tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen, Fe₂B/ Fe ara yüzeyindeki düşük veya ihmal edilebilir bir kolonsallaşma görülmektedir. Bu yüzden kolonların ucunda büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir. Uçtan büyüme mekanizmasına göre; ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak, başlangıçta oluşan Fe₂B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyümekte ve bor gradyantı boyunca ilerlemektedir. Bu durumda Fe₂B çekirdeğinin ucu etrafında oluşan bölgesel yüksek gerilim alanları ve distorsiyonları, tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlamaktadır (Palombarini ve Carbucicchio 1984).

FeB fazının büyüme mekanizması Fe₂B fazı ile benzerlik göstermektedir. FeB/ Fe₂B ara yüzeyindeki kolonsallık Fe₂B/matris ara yüzeyindekine göre daha azdır. FeB/ Fe₂B ara yüzeyindeki kolonsallığın az olma nedeni; Fe₂B fazının nispeten sünek olan bir malzeme üzerinde büyüyen bir faz olması, ancak FeB fazının daha sert bir tabaka üzerinde büyümesidir. Böylece daha sert bir FeB fazı elde edilmiştir (Şen Ş. 1998, Şen U. 1997). Şekil 3.4'de borür tabakası ve matris içerisindeki bor dağılımını görmek mümkündür (Wiezchon 1983). Borürler; kristallo-kimyasal olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır (Pradelli 1989, Cutler 1991); Düşük bor konsantrasyonuna sahip borürler; M₄B, M₃B, M₂B, M₃B₂, MB ve M₃B₄ gibi (M:metal) ve Yüksek bor konsantrasyonuna sahip borürler; MB₂, MB₄, MB₆, MB₁₂, MB₄₉, MB₆₆₋₁₀₀ gibi.



Şekil 3.4 Gaz ortamında borlama işlemine tabi tutulan bir malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabakası ve matris içerisindeki B ve Fe dağılımı (Wiezchon 1983).

3.5.5 Borür tabakasının büyüme kinetiği

Kaplama işlemlerinde difüzyonun gerçekleşmesi için itici güç önemlidir. Bu özellik hem ana metalin hem de kaplama tabakasının yapısına bağlıdır. Bu temel özellikler difüzyonla metal kaplama işlemelerinde, kaplama kinetiğinin temelini teşkil eder. Dislokasyonlar, tane sınırları, yüzeyler ve ara yüzeyler gibi başlıca malzeme yapı hataları ile difüzyon olayı arasında yakın bir ilişki mevcuttur. Matris malzemede, tane sınırları ve dislakasyonlar boyunca kütle taşınımının hızlı olduğu söylenmektedir (Şen Ş. 1998). Demir ve demir esaslı malzemelere borlama işlemi yapıldığında; malzeme yüzeyi üzerinde borür fazı başlangıçta çekirdeklenmelidir. Kaplama en dış yüzeyde; (Fe,M)B ve daha iç kısımda yani matrisin hemen üzerinde; (Fe,M)₂B fazlarını içeren iki farklı borür tabakasından oluşmaktadır. Difüzyon işlemi, bor atomlarının FeB ve Fe₂B fazlarının içerisinde difüzyonu ile kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalarda borlama işlemi sırasında bor konsantrasyonlarının yüzey ve ara yüzey boyunca değişiklik göstermedikleri kabul edilerek, aşağıdaki bağıntılar geliştirilmiştir (Brakman vd. 1989):

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

$$C_{\text{FeB}} = D_{\text{FeB}} \left(C_{\text{s}} - C_{\text{a}} \right) \tag{3.5}$$

$$C_{Fe2B} = D_{Fe2B} (C_b - C_c)$$
 (3.6)

Konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi Şekil 3.5' de verilmektedir (Brakman vd. 1989). C_{FeB} ve C_{Fe2B} ' nin sıcaklığa bağımlılığı D_{FeB} ve D_{Fe2B} difüzyon katsayılarından kaynaklanmaktadır. $C_s - C_a$ ve $C_b - C_c$ sıcaklığa önekli ölçüde bağlı değildir. Bu sebeple;

$$C_{\text{FeB}} = K_{\text{FeB}} \exp(-Q_{\text{FeB}} / RT)$$
(3.7)

$$C_{Fe 2B} = K_{Fe 2B} \exp(-Q_{Fe 2B} / RT)$$
 (3.8)

şeklinde yazılabilir. Burada K_{FeB} ve K_{Fe2B} sabit değerlerdir. Her iki tabaka birbirine bağlı olarak büyümektedir. Bu yüzden FeB ve Fe₂B fazlarının büyümesi ile ilgili kinetik parametrelerin belirlenmesinde her iki tabaka için verilerin bulunması gerekmektedir. In C_{FeB} ve In C_{Fe2B} ile sıcaklık (1/T) arasında çizilen eğriler yardımıyla ordinatı kesim noktasından K sabiti ve eğiminden bor difüzyonu için gerekli olan Q aktivasyon enerjisi bulunabilmektedir (Brakman vd. 1989).



Şekil 3.5 Bor konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı larak değişimi (Brakman vd. 1989).

Araştırmacılar tarafından FeB ve Fe₂B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin aynı değere sahip olacağı ileri sürülmektedir. FeB ve Fe₂B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri arasında çok az bir fark vardır (Tablo 3.4). Bu fark B ile Fe atomları arasındaki bağlanma farklılığından kaynaklanmaktadır. Fe-B arasındaki en kısa mesafe Fe₂B fazına nazaran FeB fazında biraz daha küçük olduğundan (0.215 nm' ye karşılık 0.218 nm), Fe-B bağının kovalent karakteri ve dolayısıyla mukavemeti, FeB fazı için daha büyük olabilir. Ayrıca FeB içerisinde en kısa B-B mesafesi B atomunun kovalent yarı çapının yaklaşık iki katıdır. Buna karşılık aynı değer Fe₂B fazı içerisinde daha belirgin olarak daha büyüktür (0.180 nm' ye karşılık 0.212 nm). Ayrıca; bor atomlarının en yakın bor atomları ile arasındaki bağın kopması FeB fazı içerisinde Fe₂B fazına nazaran daha zor olduğu belirtilmektedir (Brakman vd. 1989, Şen Ş. 1998, Şen U. 1997).

Malzeme	Q _{FeB}	QFe ₂ B	Q _{FeB} / QFe ₂ B	
	kJ/mol	kJ/mol		
Fe	175	157	1.11	
Fe-0,8C	176	154	1.14	
Fe-0,5Cr	177	155	1.14	
Fe-4Cr	289	210	1.38	
Fe-4Ni	311	178	1.75	
Fe-10Ni	286	157	1.82	

Tablo 3.4 FeB ve Fe_2B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri (Brakman vd. 1989).

Borun Fe₂B fazı içerisinde difüzyonu; (001) düzlemine dik ve [001] yönünde zincir oluşturarak, FeB fazı içerisinde ise; [001] yönünde bir zikzak çizerek mümkün olmaktadır. Kristallografik veriler doğrultusunda, B atomunun Fe₂B fazı içerisinde (001) düzlemine dik bir yol boyunca difüzyonu sırasında, Fe ve B atomları arasında katedilen en kısa mesafe yaklaşık olarak 0,191 nm olarak tespit edilmiştir. Bu durumda B atomu 4 Fe atomu ile çevrili durumdadır (Şen Ş. 1998, Şen U. 1997).

Difüzyon katsayısı atomik sıçrama mesafesinin karesi ve sıçrama frekansı ile orantılıdır. Burada sıçrama frekansı olarak belirtilen faktör, aktivasyon enerjisi ile exponansiyal sıcaklık bağımlılığını da içermektedir. FeB içerisinde borun zikzak şeklindeki difüzyonu için her bir atomun sıçrama yolu aşağıdaki gibi verilmektedir (Brakman vd. 1989) [hmk];

$$h=(1-4u)/a^2$$
 (3.9)

$$k = 1/b^2$$
 (3.10)

$$l = (-16uv + 4u + 4v - 2) / c^{2}$$
(3.11)

Burada; u=0.125, v=0.18 değerindedir. Borun atomik sıçraması; 2° ' lik bir sapma ile düzleme dik olarak meydana gelmektedir. Burada (hkl) düzlemi;

$$h = 2 / (4v-1) \tag{3.12}$$

$$k = h / (1-4u)$$
 (3.13)

$$k + l = 2$$
 (3.14)

şeklindedir. Borun FeB fazı içerisindeki difüzyonu sırasında, Fe ve B atomları arasındaki en kısa mesafe belirtilen sıçramadan meydana gelmektedir ve ≈ 0.197 nm' ye eşittir. Fe ve B atomları arasında sınırlanmayan en kısa mesafe; ≈ 0.125 nm' dir (Brakman vd. 1989).

3.5.6 Borür tabakası ve arayüzey morfolojisine alaşım elementlerinin etkisi

Alaşım elementleri borür tabakasının özelliklerine önemli derecede etkilidir.

<u>Karbon</u>: Kaplama/matris ara yüzey morfolojisi ve kaplama tabaka yapısına etki etmektedir. Çeliklerde C miktarının artışı, borür tabakasındaki Fe₂B fazının kararlılığını arttırır. C elementi kaplama tabakası içerisinde çözünmeyip, matrise doğru difüze olmaktadır ve kaplama tabakasının hemen altında Fe₃C, Cr₂₃C₆, Fe₆C₃ gibi karbürlerin biriktiği (Özsoy 1991) belirtilmektedir. Karbon miktarının artışı Fe₂B fazının karalılığını artırken FeB fazının karalılığını azaltmaktadır. Buna bağlı olarak, tabaka kalınlığında bir azalmanın olduğu ve bu azalmaya FeB fazının kararlılığının azalmasının neden olduğu söylenmektedir. Çeliklerde borür tabakasında oluşan FeB ve Fe₂B fazlarının sertlikleri karbon yüzdesinin artışına bağlı olarak değişmektedir. Karbon konsantrasyonunun artması kaplama tabakasının sertliğini artırmıştır (Şen Ş. 1998, Şen U. 1997).

<u>Krom</u>: Borür tabakasının hem morfolojisini hem de kalınlığını etkilemektedir. Matriste krom miktarı arttıkça; borür tabakası/matris ara yüzeyi kolonsallıktan düz hale gelmektedir. Bunun sebebi; alaşım elementinin borür tabakası içerisinde demir atomlarının yerini almasıdır (Şen Ş. 1998).

Krom miktarının artışı FeB fazının kararlılığını arttırmakta ve kaplama tabakasının dış kısmı iç kısmına göre daha az yoğun olmaktadır. Buna karşılık Fe₂B fazının miktarı da azalmaktadır (Sinha 1991). Krom konsantrasyonu, Fe₂B fazına nazaran FeB fazında daha düşüktür. Kromlu alaşımların borlanmasında borür tabaka sertliği ve kırılganlığı artmaktadır. (Şen Ş. 1998, Şen U. 1997).

<u>Nikel:</u> Yüksek oranlarda bulunmasıyla, borür tabakasındaki etkisi ortaya çıkmaktadır. Borür tabakasında nikel miktarının artması; kolonsal yapının azalmasına ve porozitenin artmasına neden olmaktadır (Şen Ş. 1998). Ayrıca kaplamanın mekanik özelliklerini de kötü yönde etkilemektedir. <u>Manganez</u>: Kroma benzer şekilde tercihli olarak borür tabakasına girerek, yüzeye doğru yayınmaktadır. Manganez, borür tabakasının kalınlığını düşürmektedir (Tsipas 1987). Aynı şekilde artan manganez oranı ile kaplama/matris ara yüzeyinin düzleştiği (Özsoy 1991), buna karşılık kolonsallığın daha da arttığı belirtilmektedir (Carbucicchio vd. 1984).

<u>Silisyum ve diğer elementler</u>: Silisyum ve alüminyum karbon elementi gibi borür tabakası içerisinde çözünmemektedir, borlama işlemi sırasında çeliğin iç kısımlarına itilerek borür tabakası ve metal ara yüzeyinde $FeSi_{0.4}B_{0.6}$ ve Fe_4SiB_2 bileşiklerinin oluşmasına neden olur. Silisyum genellikle difüzyon bölgesinde bulunarak ferrit fazı meydana getirir. Bunun da aşınma direncini azaltması nedeniyle bu elementleri fazla içeren çelikler kullanılmamaktadır (Sinha 1991). Bu yüzden, borür tabakasının mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler.

Belirtilen bu alaşım elementlerinin dışında; W, Mo ve V borür tabakasının kalınlığını azaltmaktadır. Ti, Co, S ve P elementlerinin etkisi ise henüz araştırılmamıştır. Ancak, Co/ Fe₂B çiftinde sistemin çok karışık olduğu belirtilmektedir. (Co, Fe)₂B ve(Co, Fe)₃B şeklinde borür bileşikleri oluştuğu görülmektedir (Frans vd. 1989).

3.6 Borlamanın Endüstriyel Uygulamaları

Borlanmış yüzeyler üç temel aşınma alanında avantaj sağlar (Özsoy 2004);

- 1. Metalden metale temasın olduğu takımlarda, soğuk kaynağa karşı direnç gerektiren uygulamalarda,
- 2. Abrasiv aşınma durumlarında,
- Sülfirik asit ve hidroklorik asit gibi oksitleyici olmayan asitlere karşı direncin gerektiği durumlar.

Borlama işlemi çeşitli endüstriyel uygulama alanlarına sahiptir (Özsoy 2004, Karaman 2003);

- Tekstil endüstrisinde; iplik klavuzlarında, silindirik içi tamburlarda,
- Plastik endüstrisinde; exrüder mil ve kovanlarında, konveyör parçalarında,
- Cam endüstrisinde; koniler, cam imali ve cam işleme endüstrisinde kullanlan kalıplar ve takımlarda,
- Seramik endüstrisinde; pres diskleri ve kesme kalıplarında,
- Otomotiv endüstrisinde; içten yanmalı motor parçaları, yağ pompa dişlilerinde, pistonlarda, demiryollarında; vagon bojilerinin süspansiyon parçalarında,
- Kalıp endüstrisinde; boru kelepçesi imalatında kullanılan kalıplarda, sinter karbür tel çekme kalıplarında, araba aksesuar parçalarında delme işleri için kullanılan zımba uçlarında,
- Özel değirmenlerde kullanılan öğütme disklerinde, her çeşit taneli malzemelerin sevk edildiği pnömatik sistemlerde, kum püskürtme lülelerinde kullanılmaktadır.

3.7 Korozyon

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilirler. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşmek eğilimindedirler. Doğada bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halidir. Bu mineraller özel metalurjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilirler. Ancak metallerin çoğu termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Değişik metaller i çinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar (Yalçın ve Koç 1995).

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal olarak yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir (Aksüt 1982). Korozyona uğramış metalin görüntüsü de farklıdır. Genel bir sınıflama yapacak olursak korozyon olaylarını sekiz grup altında toplanmıştır (Yalçın ve Koç 1998): Genel korozyon, Çukur korozyonu, Gerilim-çatlama korozyonu, Taneler arası korozyon, Yorulmalı korozyon, Erozyon korozyonu, Kaynak korozyonu, Hidrojen kırılması korozyonu, Metal çifti korozyonudur.

3.7.1 Korozyon hızı

Korozyon hızı; metalin birim zamanda çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması da yüzey alanı ile ilgilidir. Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir (Üneri 1998). Bazı korozyon hızı belirleme yöntemlerini şöyle sıralayabiliriz:

Lineer polarizasyon yöntemi: Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akımpotansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stren-Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p}\right) = \frac{B}{R_p}$$
(3.15)

Burada i_{cor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin ($\Delta I/\Delta E$) tersi ise Rp polarizasyon direncidir (Erbil 1987).

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi: Potansiyostatik ve galvonastatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstropole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir (Erbil 1987).



Şekil 3.6 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Erbil 1987).

3.7.2 İnhibitörler

İnhibitörler, belirli derişimlerde korozif ortama ilave edildiklerinde anodik veya katodik prosesi ya da her ikisini de önleyerek korozyon hızını önemli ölçüde azaltan maddelerdir (Saraç ve Sezer 1995). İnhibitörlerin etkinliği, ancak ortamda sürekli bir şekilde bulunmaları şartıyla ortaya çıkar. Genellikle inhibitörler çok düşük derişimlerde etkili olurlar (Şengil 1992). Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak metal ve çevresindeki reaksiyon hızını yavaşlatır (Hoşhan 2003). İnhibitörlerin korozyonu azaltmasının esas nedeni metal ile ortam arasında bir direnç artışı oluşturmasıdır. Bu direnç artışının oluşum mekanizması inhibitörden inhibitöre değişmektedir. Bazen inhibitör bizzat bir koruyucu film oluşumunu sağlarken bazen de katalizör rolü oynayarak bu tabakanın oluşmasına

yardımcı olur. Bir metalin korozyonunu önleyen bir inhibitör başka metal için aynı etkiyi göstermeyebilir. Bu nedenle, inhibitör terimi metalin yapısına ve bulunduğu ortama göre kullanılır (Şengil 1992).

İnhibitörler, elektrot reaksiyonuna göre anodik, katodik veya karma inhibitörler olarak; yapılarına göre inorganik, organik inhibitörler veya etkime şekillerine göre pasifleştirici, çöktürme, buhar fazı, nötürleştirici ve adsorpsiyon inhibitörleri olarak sınıflandırılırlar. İnorganik inhibitörlerden anodik inhibitörler korozyon potansiyelini soylaştırırken; katodik inhibitörler daha aktif yapmaktadır (Erbil 1984).

Bir inhibitörün etkinliği korozyon hızının azalmasıyla ölçülür. Bu nedenle bir inhibitörün yüzde etkinliği, çeşitli korozyon hızı ölçme yöntemleriyle bulunan korozyon hızlarından aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$\% etkinlik = \left[1 - \frac{i_{kor}(inhibit \ddot{o}rl\ddot{u})}{i_{kor}(inhibit \ddot{o}rs \ddot{u}z)}\right] x 100$$
(3.16)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Çalışma Programı

Günümüzde artan talep üzerine özellikle malzemelerin aşınma ve korozyon dirençlerini arttırmak için yüzey modifikasyon teknikleri alanında büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Birçok endüstriyel uygulamada servisteki bileşenlerin ömürleri yüzey özellikleri ile belirlenmektedir. Yüzey sertleştirme özel bir işlem olup, bir metalin iç kısmının nispeten yumuşak kalmasına karşılık, yüzeyin belirli bir kalınlıkta sertleştirilmesi işlemidir (Çelebi 2004). Borlama yüksek yüzey sertliği ve düşük sürtünme katsayısıyla aşınma dayanımını arttırması yanında birçok korozif ortamda da dayanıklılık gösteren bir kaplama işlemidir (Atik 2001). Demir esaslı malzemelerin termo-kimyasal olarak kaplanması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Borlama işlemi endüstriyel olarak daha çok çelikler üzerine uygulanmaktadır. Ancak, dökme demirler üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır.

Literatürde Küresel Grafitli Dökme Demirlerin borlanabilirliği hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır (Şen U. 1997). Bu tez çalışmasının amacı, borlama ve östemperleme ısıl işleminin aynı anda uygulanabilirliğini araştırmak, neticede elde edilen ve bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demir (BKGDD) olarak isimlendirilecek malzemenin mikroyapısal ve mekanik özellikleri ile korozyon davranışını belirlemektir. Ayrıca sadece borlanan ve sadece östemperlenen numune özellikleri ile karşılaştırma yapmak da bu çalışmanın kapsamında olacaktır.

Bu bölümde, yukarıda sayılan amaçların gerçekleştirilebilmesi için yapılan deneysel çalışmalar verilmiştir. Deneysel malzeme ve numuneler tanıtıldıktan sonra deneysel cihazlar ve yöntemler aktarılmıştır.

4.2 Deneysel Malzemeler ve Numuneler

a) Deneylerde kullanılan malzemeler: Deneysel döküm malzemeler, DÖKTAŞ A.Ş. tarafından Tablo 4.1' deki bileşimde Keel blok şeklinde dökülerek üretilmiştir. Döküm malzemenin optik mikroyapısı Şekil 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1 Döküm malzemelerinin kimyasal bileşimleri .

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Cu
3,64	2,52	0,38	0,051	0,10	0,084	0,26



Şekil 4.1 Döküm malzemenin optik mikro yapı fotoğrafı.

Deney numuneleri: Deneylerde kullanılan darbe ve korozyon numuneleri Şekil 4.2' de verilmektedir. Darbe numuneleri ASTM A 327-72 standartlarına uygun olarak hazırlanmıştır. Korozyon numuneleri ise 5 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda silindirik olarak işlenmiş ve 10 mm'lik bağlama kısmına M5 vida açılmıştır.



Şekil 4.2 Deneysel numuneler a) Darbe deneyi numunesi, b)Korozyon numunesi.

4.3 Deneysel Cihazlar ve Yöntemler

4.3.1 Isıl işlem fırınları

Borlama ve östemperleme fırınları resistanslı kuyu tipi ve atmosfere açık fırınlardır. Borlama fırını hassasiyeti ± 1 °C, östemperleme fırını hassasiyeti ise ± 5 °C'dir. Her iki fırın da PID kontrollü olup tuz banyosunun sıcaklığı ayrıca bir termokulpla kontrol edilmektedir. Isıl işlemlerin yapıldığı fırınların fotoğrafı Şekil 4.3' de görülmektedir.



Şekil 4.3 Borlama ve Östemperleme işlemlerinde kullanılan fırınların fotoğrafı.

4.3.2 Borlama işlemi

Borlama metodu olarak kutu borlama tercih edilmiştir. Borlama sırasında numune üzerinde yapışkan tabakası kalması bu tuz ve durumun östemperlenebilirliği azaltması nedeniyle ergimiş tuz banyosunda borlama tercih edilmemiştir. Borlama işlemi şu şekilde yapılmıştır. Paslanmaz çelik kutunun tabanına bir miktar ticari Ekabor-2 tozu koyulduktan sonra yerleştirilen numunelerin üzeri tamamen bor tozu ile örtüldükten sonra en üste 10 mm kadar Ekrit tozu serilerek kutu kapatılmıştır (Şekil 4.4).

Kutu, borlama fırınına yerleştirildikten sonra 900 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 ve 5 saat sürelerle tutulmuştur. Daha sonra havada ve fırında oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 4.4 Borlama işleminde, numunelerin paslanmaz çelik kutu içerisindeki konumları.

4.3.3 Bortemperleme işlemi

Numuneler, Bölüm 4.3.2' de anlatıldığı şekilde borlandıktan sonra hızla östemperleme fırınına nakledilerek 250 °C ve 375 °C sıcaklıklarda ergimiş tuz banyosunda 60 dakika temperlenmiş ve dışarı alınarak havada soğutulmuştur.

4.3.4 Östemperleme işlemi

Östemperleme klasik yöntemle yapılmıştır. Kendi talaşı içine gömülen numuneler 900 °C' de 2 ve 5 saat östenitlemeyi takiben 250 °C ve 375 °C de 60 dakika östemperlenmiştir. Yapılan tüm ısıl işlemler Tablo 4.2' de özetlenmiştir. Isıl işlemlerin sonunda tüm numuneler iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur

4.3.5 Darbe deneyi

Darbe deneyleri 30 joule kapasiteli PSd 300/150–1 Charpy cihazında (Şekil 4.5) oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir şart için üç numune kırılmış ve ortalamaları alınmıştır.



Şekil 4.5 Charpy deneyinde kullanılan cihazın şekli

	900 °C de Borlama	900 °C de Östemperleme	Temperleme Sıcaklığı	
Numune kodu	Süre, saat	Süre, saat	°C	
5BFC	5	-	-	
2BAC	2	-	-	
5BAC	5	-	-	
225BDI	2	-	250	
525BDI	5	-	250	
237BDI	2	-	375	
537BDI	5	-	375	
225ADI	- 2	2	250	
525ADI	-	5	250	
237ADI	-	2	375	
537ADI	-	5	375	
BFC: Borlanmış fırında soğutulmuş KGDD BAC: Borlanmış havada soğutulmuş KGDD BDI: Bortemperlenmiş KGDD ADI: Östemperlenmiş KGDD				

4.3.6 Sertlik deneyi

Sertlik ölçümlerinde Shimadzu HVM–2 mikro sertlik cihazı kullanılmıştır. Bor tabakasının ve matrisin sertliği 100 gr. yük altında yüzeyden matrise doğru gerçekleştirilmiştir.

4.3.7 Korozyon Deneyi

Korozyon deneyi bütün numuneler için sülfirikasit (H_2SO_4) ortamında yapılmıştır. Korozyon için silindirik teflon başlık hazırlanmış, numuneler de kalıplanarak korozyon ortamı için tornada şekildeki hale getirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Korozyon deneyi için hazırlanmış numune ve başlık şekli

Wenking PGS 2000D model potansiyostat / galvanostat, proje bilgisayar destekli programla yürütüldüğü için pentium 100 bilgisayar kullanılmıştır. Deney eğrilerini elde etmek için özel bir bilgisayar paket programı kullanılmıştır. Ayrıca deney sonuç eğrilerinin ortalaması Excel programı kullanılarak bilgisayarda çizdirilmiştir. Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamdaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri Şekil 4.7'de gösterilen hücre ve Şekil 4.8'deki deney düzeneği kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7 Korozyon deney düzeneği



Şekil 4.8 Deney hücresi

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektroduna yaklaştırılmıştır. Çalışma elektrotları deneye başlamadan önce 1200 Grid'lik zımpara kağıdı ile parlatılıp iletkenlik suyu ile yıkandıktan sonra deney çözeltisine (H₂SO₄) daldırılmış ve yaklaşık 30 dakika bekletildikten sonra akım yoğunluğupotansiyel eğrileri elde edilmiştir. Oluşan korozyon ürünlerini metal yüzeyinden uzaklaştırarak daha homojen bir ortamda çalışabilmek için ise manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 2 mV/sn'lik tarama hızında elde edilmiştir.

4.3.8 Optik Metalografi Çalışmaları

Östenitleme, borlama ve bortemperleme işleminden sonra kırılan darbe numuneleri Şekil 4.9' daki boyutlarda kesilerek metalografik olarak hazırlanmıştır. Numuneler sırasıyla 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 Grid'lik zımparalama kademelerinden geçirilmiştir. Son olarak 3 μ m' lik elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. % 2' lik Nitalle dağlanan numuneler Olympus BX-60 marka optik mikroskop ile incelenmiş ve mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 4.9 Kırılan darbe deney numunelerinden hazırlanan optik metalografi numunesi.

4.3.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Kaplama tabakalarının ve kırık yüzeylerin incelenmesinde ve nokta analizlerinde Leo 1430 VP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Taramalı elektron mikroskobu.

4.3.10 X-Işınları Difraksiyon Analizi

Numune yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının karakterizasyonu Shımadzu XRD-6000 marka X-ışınları cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler, 1.54056 °A dalga boyuna sahip CuK α radyasyonu kullanılarak 20° ile 60° 2 θ aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler dört farklı numune için yüzeyden alınmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

Bu bölümde, Tablo 4.1' de kimyasal bileşimi verilen alaşımsız KGDD malzemenin borlanması, bortemperlenmesi ve östemperlenmesiyle elde edilen yapı ve özellikler verilmiştir. İlk aşamada, mikroyapısal incelemeler sunulmuştur. Sertlik ve darbe direnci ile ilgili sonuçlar verildikten sonra kırık yüzey analizleri aktarılmıştır. Son aşamada ise korozyon deneyi sonuçları sunulup irdelenmiştir.

5.1 Metalografik İncelemeler

Borlanan ve bortemperlenen numunelere ait seçilmiş optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5.1- Şekil 5.7' de verilmiştir. Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, borlanan ve bortemperlenen bütün numunelerde, yüzeyde bir bor kaplama tabakasının oluştuğu ve tabakanın dişsel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Mikroyapısal inceleme bor tabaka kalınlığının borlama süresine bağlı olduğunu, fakat borlamadan sonra soğutma koşullarından etkilenmediğini göstermektedir. Borlanan ve bortemperlenen KGDD'lerin yüzeyinde oluşan bor tabaka kalınlığı 2 ve 5 saatlik borlama süreleri için sırasıyla 42±9 ve 65±10 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.1 900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 2BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.2 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve havada soğutulmuş 5BAC numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.3 900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve 250 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 225BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.4 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 250 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 525BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.5 900 °C' de 2 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 237BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.6 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537BDI numunesine ait optik mikroyapı fotoğrafı.



Şekil 5.7 900 °C' de 5 saat süreyle borlanmış ve 375 °C' de 1 saat süreyle temperlenmiş (Bortemperlenmiş) 537BDI numunesinin matris mikroyapı fotoğrafı.

Bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demir (BKGDD) ve ÖKGDD'in mekanik özellikleri ve matris mikroyapısı üzerine etki eden başlıca faktör izotermal dönüşüm sıcaklığıdır. Borlanan numunenin matris mikroyapısı ince perlitik yapıya sahipken (Şekil 5.1), bortemperlenen, dönüşüm sıcaklığına bağlı olarak ya alt beynitik (Şekil 5.3) veya üst beynitik (Şekil 5.5 ve Şekil 5.7) matris yapısına sahiptir.

250 °C de ferrit iğnelerinin büyüme hızı yüksek iken karbon difüzyon hızı nispeten düşüktür. Oda sıcaklığında matris ince, iğnesel ferrit, az miktarda kalıntı östenit ve çok ince karbürlerden oluşan alt beynittir. Yüksek sıcaklıkta (375 °C) üst beynit oluşumuyla sonuçlanan farklı bir dönüşüm mekanizması mevcuttur. Karbon difüzyonu daha hızlıdır ve böylece karbonun çoğu beynitik ferrit plakalarının dışına yayınabilir. Neticede üst beynit yapısı, nispeten kaba, tüylü, karbürsüz ferrit plakaları ve yüksek miktardan kalıntı östenitin bir karışımından oluşmaktadır.

5.2 X-Işınları Difraksiyon Analizi

900 °C' de 2 ve 5 saat süreyle bortemperlenen ve borlanan numunelerde borür tabakasında oluşan fazlar x-ışınları difraksiyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sırasında Cu-K_{α} ışın demeti kullanılmıştır. 900 °C' de yapılan işlemler neticesinde bütün numunelerde FeB ve Fe₂B fazları saptanmıştır. Bu iki fazdan dış yüzeyde oluşan FeB ve bunun altında oluşan borür fazının Fe₂B fazı olduğu daha önceki araştırmalarda belirtilmektedir (Graf ve Matushcka 1977). 900 °C' de 2 ve 5 saat süreyle bortemperlenen ve borlanan 537BDI, 237BDI, 2BAC, 5BAC numunelerinin x-ışınları difraksiyon paterni Şekil 5.8' de verilmektedir.



Şekil 5.8 900 °C de 2 ve 5 saat borlanan ve bortemperlenen numunelerin yüzeyinden alınan XRD analizi.

Borlama ve bortemperleme ısıl işlemi ile az oranda FeB fazı bulunmasına rağmen baskın olarak Fe₂B den oluşan bir tabakanın meydana geldiği görülmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada (Şen U. 2004) tuz banyosunda borlanan KGDD'in yüzeyinde çift tabakanın oluştuğu kaydedilmektedir. Aslında, Fe₂B'den oluşan tek bor tabakası daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü, FeB ve Fe₂B fazları sırasıyla çekme ve basma kalıntı gerilmeler altında oluşur. Çift faz tabaka arayüzeyinde sık sık çatlak oluşumu gözlenmiştir. Bu çatlaklar, mekanik zorlama uygulandığında pul pul dökülmelere neden olabilmektedir (Sinha 1991).

5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Borlanmış ve bortemperlenmiş numunelerin seçilmiş taramalı elektron fotoğrafları Şekil 5.9- Şekil 5.13' de verilmiştir.



Şekil 5.9 2BAC numunesine ait SEM-BE görüntüsü



Şekil 5.10 5BAC numunesine ait SEM-BE görüntüsü



Şekil 5.11 237BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü



Şekil 5.12 537BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü


Şekil 5.13 225BDI numunesine ait SEM-BE görüntüsü.

SEM fotoğrafları incelendiğinde bor kaplama tabakası ve matris yapılar ayrı ayrı görülebilmekte ve kaplama tabakalarının yer yer çatlaklar içermesi dikkat çekmektedir. Şekil 5.14 537BDI numunenin kesitinden alınmış SEM-BE fotoğrafını ve fotoğraf üzerinde görülen üç ayrı noktadan alınmış EDX analiz sonucunu göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi BKGDD'in kesitinde üç farklı bölge oluşmaktadır. Bunlar: (i) Fe₂B ve küresel grafitlerden oluşan kaplama tabakası, (ii) silisyumca zengin ara bölge ve (iii) matris (ısıl işlem türüne bağlı olarak, alt beynit, üst beynit veya ince perlit).

EDX analiz sonuçları borür dişleri ve matris arasında silisyumca zengin bir bölgenin (B noktası) varlığını göstermektedir. Silisyum demir borürlerde hemen hemen hiç çözünmemektedir (A noktası). Borlama işlemine tabi tutulan numuneler üzerinde yapılan çizgisel analizlerde karbon ve silisyumun borür tabakası boyunca matrise doğru ötelenerek, kaplama-matris arayüzeyinde biriktiği görülmüştür. Aynı şekilde silisyum içeren çeliklerde de benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Şen U. 1997).



Şekil 5.14 537BDI numunesinin kesitinden alınan SEM-BE fotoğrafı (a) ve A, B ve C noktalarından alınan EDX analizi (b).

5.4 Sertlik ve Darbe Tokluğu

Bütün numuneler için yüzey ve matris sertliği ile çentiksiz darbe tokluğu değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Borlanmış ve bortemperlenmiş KGDD'ler için yüzeyden içeriye doğru mikrosertlik değerlerindeki değişim Şekil 5'15 de görülmektedir. Borür tabakasının sertliği 1305-1602 HV arasında değişmektedir. Borür tabakasının sertlik değerindeki bu dalgalanmalar yapısal kusurların (porozite, çatlaklar, vs.) varlığına bağlanabilir.

Numune kodu	Matrisin sertliği (HV _{0,1})	Yüzeyin sertliği (HV _{0,1})	Çentiksiz darbe tokluğu, J
Döküm	195	195	26,5
2BAC	285	1602	23
5BAC	308	1591	23
225ADI	475	475	27
525ADI	460	460	25
237ADI	310	310	120
537ADI	295	295	36
225BDI	458	1585	26,5
525BDI	380	1595	19
237BDI	300	1597	44
537BDI	285	1580	79

Tablo 5.1 Tüm numunelerin sertlik ve darbe tokluğu değerleri

Şekil 5.15' den de görülebileceği gibi borür tabakasının sertliği herhangi bir matrisin (alt beynit, üst beynit ve perlitik yapı) sertliğinden üç veya dört kez daha yüksektir. Alt beynitik yapıya sahip 225ADI ve 225BDI numuneleri sırasıyla 475 HV ve 458 HV olmak üzere en yüksek sertliğe sahiptir. Düşük miktardaki kalıntı östenit ve yüksek miktardaki iğnesel ferrit ile karbür yüksek sertlik ve düşük darbe tokluğuna neden olmaktadır. Artan izotermal dönüşüm sıcaklığı ile kalıntı östenit miktarının artması darbe tokluğunu büyük ölçüde artırmakta, fakat sertliği azaltmaktadır (Voight ve Loper 1984).



Şekil 5.15 Borlanmış ve bortemperlenmiş KGDD'lerin yüzeyinden matrise doğru mikrosertliklerinin değişimi.

Borlama süresinin artmasına bağlı olarak darbe enerjisinde bir düşüş görülmüştür. Borlama işleminden elde edilen kaplama tabakalarında genellikle FeB ve Fe₂B fazları mevcut olup, FeB fazı, Fe₂B fazına nazaran daha sert ve gevrektir. Artan süreye bağlı olarak darbe enerjisindeki azalmanın muhtemelen yüzeyde oluşan FeB miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı durum sıcaklık için de söz konusudur (Şen Ş. 1998).

Döküm ve ısıl işlem görmüş KGDD'lerden elde edilen darbe tokluğu ve yüzey sertlik değerleri Şekil 5.16'da aynı grafik üzerinde verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta ÖKGDD ve BKGDD'in tokluğu üzerine tutma süresinin etkisi farklıdır. Maksimum darbe tokluğu hem östemperlemede hem de bortemperlemede 375 °C de elde edilmiştir. Bununla birlikte östemperlemede maksimum tokluk 2 saat östenitleme ile elde edilirken bortemperlemede 5 saatlik borlama ile elde edilmiştir.



Şekil 5.16 Isıl işlem görmüş KGDD'lerin çentiksiz darbe tokluğu ve yüzey sertlik değerleri.

Hem östemperlenmiş hem bortemperlenmiş numuneler 250 °C de oldukça düşük darbe tokluğu değerlerine sahiptir. Şekil 6'dan görülebileceği gibi optimum özellikler sadece 900 °C de 2 saat borlama ve 375 °C de 1 saat temperleme ile elde edilebilmektedir. Bu sonuçlar en iyi mekanik özelliklerin yüzeyi borür tabakasıyla kaplanmış üst beynitik bir matris yapı veren bortemperleme şartları ile sağlanabileceğini göstermektedir. Darbe tokluğu ve mikrosertlik sonuçları, bortemperlemenin borlamaya göre daha yüksek darbe tokluğu, östemperlemeye göre ise daha yüksek yüzey sertliği kazandırdığını göstermektedir.

Şekil 5.17- Şekil 5.21 döküm, borlanmış ve bortemperlenmiş KGDD numunelerin darbe deneyinden sonra kırık yüzeylerinden alınan seçilmiş SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 5.17'de görüldüğü gibi ısıl işlem görmemiş döküm malzeme önemli bir bölgesel plastiklik göstermeden klivaj karakterde kırılmıştır. Bu malzeme ferrit tarafından çevrelenen grafit ve perlitik matristen oluşan bir içyapıya sahiptir. Bunlar perlitik alanlarda nehir desenlerine (river patterns) sahip çoğunlukla gevrek kırılma sergilerler.

5 saat borlandıktan sonra havada soğutulan 5BAC numunesinin kırık yüzey SEM fotoğrafi incelendiğinde dökümünkinden çok farklı olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.18). Bununla birlikte, dökümle karşılaştırıldığında, borlanmış 5BAC numunesinin daha ince bir tane yapısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.17 İşlem görmemiş döküm malzemeye ait SEM görüntüsü.



Şekil 5.18 900°C' 5 saat borlanmış 5BAC numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.19 900°C' 2 saat borlanmış, 250 °C de 1 saat bortemperlenen 225BDI numunesinin SEM görüntüsü.

Şekil 5.19'da 2 saat borlamayı takiben 250 °C de 1 saat bortemperlenen 225BDI numunesinin karakteristik kırılma yüzey fotoğrafını göstermektedir. Bu numune daha az kalıntı östenit içermekte, daha düşük darbe tokluğuna sahip ve daha az sünek kırılma karakteristiği sergilemektedir. Ancak, borür tabakası ile matrisin kırılma biçiminin faklı olması dikkat çekmektedir.

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21' den görülebileceği gibi borür tabakalarının kırık yüzey görünüşleri gevrek kırılmaya benzemektedir. Şekil 5.20'de borür tabakası kolonsal taneler boyunca kırılırken, Şekil 5.21a 'da eşeksenli taneler boyunca kırılmıştır. Genel olarak seramik bir karaktere sahip borür tabakaları gevrek kırılma göstermektedir. Şekil 5.21b, 537BDI numunesinin çekirdeğinden (matris) alınan SEM fotoğrafını göstermektedir. 375°C gibi yüksek bortemperleme sıcaklığında önemli oranda plastik deformasyonun varlığı ve grafit küreleri arasında bir hayli sünek kırılmanın izleri görülebilmektedir. Bunun, yüksek orandaki kalıntı östenitin varlığından ileri geldiği düşünülmektedir (Voight).



Şekil 5.20 900°C' 2 saat borlanmış, 375 °C de 1 saat bortemperlenen 237BDI numunesinin SEM görüntüsü.





Şekil 5.21 900 °C' 5 saat borlanmış, 375 °C de 1 saat bortemperlenen 537BDI numunesinin a) borür tabakası, b) matris SEM görüntüsü.

5.5 Korozyon Davranışı

Tablo 5.2'deki % inhibisyon değerleri Bölüm 3' de Korozyon konusunda geçen eşitlik 3.16' dan hesaplanmıştır. Numunelerin korozyon hızları Tafel extrapolasyonu (T.E) yöntemiyle bulunmuştur. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri; korozyon hızı (i_{cor}), korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve yüzde inhibisyon değerleridir. Korozyon hızı, yarı logaritmik akım yoğunluğupotansiyel eğrilerinin katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline (E_{cor}), ekstrapolasyonundan belirlenmiştir. % inhibisyon değerleri ise ; i_{cor} kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% inhibisyon = \left[1 - \frac{i_{cor}(inhibit \ddot{o}r l\ddot{u})}{i_{cor}(inhibit \ddot{o}r s \ddot{u}z)}\right] x100$$
(3.16)

Numune	Ecor (mV)	$\begin{array}{c} \beta_c \\ (mV) \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta_a \\ (mV) \end{array}$	i _{cor} (mA/cm ²) T.E.	% İnhibisyon (θ)
5 BFC	-550	100	1520	1,12	93,0
5 BAC	-584	280	2190	1,25	92,2
537 BDI	-465	190	340	1,58	90,1
525 BDI	-620	310	3600	1,77	89,0
237 BDI	-504	1010	320	3,98	75,0
225 BDI	-440	3750	2010	5,62	65,0
AS CAST	-624	750	2360	15,84	

Tablo 5.2 Isıl işlem görmüş KGDD'lere H_2SO_4 ortamındaki korozyon karakteristikleri

H₂SO₄ ortamındaki korozyon deneyi sonucunda, as cast ve diğer numuneleri karşılaştırdığımızda korozyonun daha yüksek potansiyale kaydığı (Şekil 5.22) ve icor değerlerinin düştüğü görülmektedir (Şekil 5.23). Anodik inhibitörlerin korozyon potansiyelini soylaştırıdığından bahsetmiştik. Anodik inhibitörler metallerin pasif film oluşturduğu ortamlarda etkilidirler. Burada da H₂SO₄ çözeltisinin bu numuneleri anodik inhibitör olarak etkilediğini göstermektedir. Sülfat iyonunun varlığı bu inhibisyonu desteklemiştir. Sülfat gibi bazı anyonlar metal yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığını önemli derecede arttırır (Paez vd. 1996, Crossland vd. 1999, Zhou 1999). Metal yüzeyinde oluşabilecek sülfat tuzunun çözünürlüğünün az olması da, oksit filminin inhibitör etkinliğinin artmasına neden olmaktadır (Foley ve Nguyen 1982).

Tablo 5.2 ve Şekil 5.23-24' den borlama süresinin korozyon hızını etkilediği görülmektedir. Borlama süresinin artması kaplama kalınlığını arttırır. Bu da korozyon direncini olumlu yönde etkilemektedir. 2 saat süreyle borlanan numunelerin korozyon hızı, 5 saat borlanan numunelerin korozyon hızından daha yüksek olduğu görülmektedir . Buna bağlı olarak 2 saat borlanan numunelerin % inhibisyon değerleri düşüktür.



Şekil 5.22 Bütün numunelerin H_2SO_4 ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Yüksek sıcaklıkta (375 °C) üst beynitik oluşumla sonuçlanan dönüşüm neticesinde korozyon hızı daha düşük, 250 °C' de oluşan alt beynitik yapı neticesinde korozyon hızı daha yüksek çıkmıştır. Özellikle, yavaş soğutulmuş ferritik yapıya sahip 5 BFC numunesi, dikkat çekici derecede düşük korozyon hızına sahiptir. Bununla birlikte havada soğutulmuş, perlitik yapıya sahip, 5 BAC numunesi de benzer şekilde oldukça düşük korozyon hızı göstermektedir. Bunlar % inhibisyon değerleri ile de uyumludur (Tablo 5.2). β a ve β c anodik-katodik tafel eğimlerine bakıldığında yüksek sıcaklıkta ve yavaş soğuma eğim değerleri daha küçük bulunmaktadır. Değerlere bakılarak en düşük korozyon hızı 5BFC numunesine ait olması nedeniyle, optimum şartların yüksek borlama süresi ve yavaş soğuma şartlarıyla elde edileceği söylenebilir.



Şekil 5.23 Bütün numunelere ait İcor değerleri



Şekil 5.24 Bütün numunelere ait % İnhibisyon değerleri.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- 1. Bortemperleme ısıl işlemi küresel grafitli dökme demire başarıyla uygulanabilmektedir.
- 2. Borlanan ve bortemperlenen küresel grafitli dökme demir yüzeyinde az miktarda FeB ve baskın olarak Fe₂B fazlarını içeren borür tabakası oluşmuştur. Hem borlanmış hem bortemperlenmiş numunelerin bor tabaka kalınlığı 2 ve 5 saatlik borlama süreleri için sırasıyla 42±9 ve 65±10 µm olarak ölçülmüştür. Matris mikroyapısı borlamadan sonraki soğutma koşullarına bağlı olarak perlitik, alt beynitik veya üst beynitik yapıda oluşmaktadır.
- Bor tabakasının sertliği 1305-1602 HV arasında değişirken, çekirdek sertliği ise matris mikroyapısına bağlıdır ve 285-475 HV arasında değişmektedir.
- 4. Bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demirin çentiksiz darbe tokluğunu öncelikle izotermal dönüşüm sıcaklığı etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda, alt beynitik yapı oluşmaktadır. Bu mikroyapı, daha yüksek sertlik ve daha düşük darbe tokluğuna sahiptir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklarda oluşan üst beynit yüksek bir darbe tokluğuna ve nispeten düşük sertlik değerlerine sahiptir.
- 5. Optimum özellikler bortemperleme ısıl işlemiyle elde edilmektedir. 900°C de 5 saat borlanıp 375 °C de 1 saat tutulan bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demir 79 J çentiksiz darbe tokluğu ve 1580 HV yüzey sertliğine sahiptir. Bortemperleme, küresel garfitli dökme demire borlamadan daha yüksek darbe tokluğu ve östemperlemeden daha yüksek yüzey sertliği kazandırmaktadır.

- 6. Üst beynitik matris yapısına sahip bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demirin kırık yüzey görünümü, alt beynitik ve perlitik-ferritik matris ile karşılaştırıldığında sünek kırılmayı karakterize eden daha fazla gamzeler (dimples) içermektedir. Bununla birlikte seramik bor tabakaları kolonsal tabakalar oyunca veya eşeksenli taneler şeklinde bir kırılma göstermiştir. Darbe test sonuçları, borlanmış ve bortemperlenmiş küresel grafitli dökme demirin darbe tokluğunun sert bor tabakasından ziyade daha çok matris özellikleri ile ilgili olduğunu göstermektedir.
- 7. Bortemperleme şartları korozyon direncini etkilemektedir. Artan borlama süresi ve artan temperleme sıcaklığı korozyon direncini artırmaktadır. Hem borlanan hem bortemperlenen numunelerin korozyon direnci işlemsiz KGDD'e göre daha yüksektir. Bununla birlikte, sadece borlanan numuneler, bortemperlenenlere göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2003, 'Alternatif Enerji Kaynakları'', Atlas Yayın Dağıtım, sayfa 283-284, İstanbul, Temmuz.
- Aksüt, A.A., 1982, "İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizması", Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 249,18.
- Aşkun, Y., 2001, "Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerin İşlenebilirliğinin Kesme Kuvvetleri ve Yüzey Pürüzlülüğü Açısından Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Temmuz.
- Atik, E., 2001, "Farklı Bir Yüzey Sertleştirme Yöntemi: Borlama", Makine & Metal, Sayı 117, Eylül.
- Bahmani, M., Elliot, R., 1994, "Isotermel Transformation Diagrams for Alloyed Ductile Irons", Materials Science and Technology, Vol. 10, pp. 1050-1056, December.
- Bayati, H., Elliot, R., 1995, "Austempering Precess in High Manganese Alloyed Ductil Cast Iron", Materials Science and Technology, Vol. 11, pp. 118-129, February.
- Bindal, C., 1991, "Az Alaşımlı ve Karbon Çeliklerinde Borlama ile Yüzeye Kaplanan Borürlerin Bazı Özelliklerinin Tespiti", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos.
- Blackmore, P. A., Harding, R. A., 1984, "The Effect of Metallurgical Process Variables on the Properties of Austempered Ductil Iron", J.Heat Treating, Vol. 3, No.4, pp. 310-325, December.
- Bonetti, R., 1981, "Hard Coating for Improved Tool Life", Metal Progress, pp. 44-47.
- Bozkurt, N., 1984, "Bor Yayınımı ile Çeliklerde Yüzey Sertleştirme", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül.
- Brakman, C.M., Gommers, A.W.J., Mittemeijer, E.J., 1989, "Boriding of Iron and Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ni Alloys: Boride Layer Growth Kinetics", J. Mater. Sci. Res., Vol. 4, No. 6, pp. 1354-70, Nov/ Dec.
- Carbucicchio , M., Palombarini , G., Sambogna, G., 1984, "Composition and Structure of Boride Layers Grown on Low-Manganese Ternary Iron Alloys", J. Mater. Sci., 15, pp. 4035-39.

- Cast Iron vs. Steel, 1985, "The Difference in Austempering", Heat Treating, May.
- Crossland, A.C., Thompson, G.E., Smith, C.J.E., Habazaki,H., Shimuzu, K., Skeldon, P., 1999, "Formation of Manganese-rich Layers During Anodizing of Al-Mn alloys", Corrosion Science, pp. 2053-2069.
- Cutler, R.A., 1991," Engineering Properties of Borides", Engineering Materials Handbook, Vol. 4, Ceramic and Glasses, ASM International, pp. 787-803, Dec.
- Çakır, A.F., 1993, "Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Yüzey Kaplama", Metalurji Dergisi, sayfa 14-29.
- Çelebi, G., İpek, M., Bindal, C., 2004, "Borlanmış AISI 8620 Çeliği Yüzeyinde Oluşan Bor Tabakasının Bazı Mekanik Özellikleri", 1. Ulusal Metalurji ve Malzeme Günleri Bildiri Kitabı, Osmangazi Üniversitesi Basımevi, Eskişehir.
- Çelik, O.N., Komaç, O.Ş., Kınıkoğlu, N.G., 1991, "Santrifüj Döküm Yöntemi İle Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demir Kullanılarak Vagon Tekeri Üretimi", 2. Raylı Taşıt Sempozyumu, sayfa 160-168, Eskişehir, Kasım.
- Erbil, M., 1984, "Korozyon I", Segem Yayınları, sayfa 270, Ankara.
- Erbil, M., 1987, "Alternatif akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi", Doğa, sayfa 100-111.
- Ersümer, A., 1981, "Demir Döküm", Birsen Kitabevi, İstanbul.
- Foley, R.T., Nguyen, T.H., 1982, "The Chemical Nature of Aluminium Corrosion", J.Electrochemical Society, pp. 464-467.
- Forrest, R.D., 1988, "The Challenge and Opportunity Presented to the SG Iron Industry by the Development of Austempered Ductile Iron", The Foundryman, pp. 168-181, April.
- Frans, J.J., Van, L., Johan, A., Van, B., 1989, "Reactions and Phase Relations in the Systems Fe-Ni-B and Fe-Co-B", Z. Met., Bd. 80, H.4, pp. 245-250.
- Fuller, A.G., 1984, "Austempered Ductile Irons-Present Applications", Materials & Desing, Vol. 6, No. 3, pp. 127-130, June/July.
- Graf, A., Matushcka, W., 1977, "Borieren Carl Hanser Verlag", München, Wien, pp. 1-87.

- Hamid A.A. S., Uzlou, K. I., Darwish, N., Elliot, R. E., 1994, "Austempering of Low Manganese Ductil Irons", Part 4: Relationship Between Mechanical Properties and Microstructure, Metarials Science and Technology, Vol. 10, pp. 35-40.
- Harding, R.A., Gilbert, G.N., 1986, "Why the Properties of Of Austempered Ductil Iron Should Interest Engineers", The British Foundayman, F 1553, pp. 489-496.
- Harding, R.A., 1993, "Opening up the Market for Foundryman", pp. 197-208, June.
- Harding, R.A., 1986, "The Use Of Austempered Ductil Iron For Foundries", Modern Casting, pp. 35-37, August.
- Hasırcı, H., 2000, "Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Alaşım Elementleri (Cu ve Ni) ve Östemperleme Süresinin Mikroyapı ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Şubat.
- Hayashi, Y., Sugeno, T., 1970, "Nature of Boron in an Iron", Acta Metallurgica, Vol. 18, pp. 693-697, June.
- Holmberg, K., Matthews, A., 1994, "Coatings Tribology", Elsevier Science B.V., pp. 45-74.
- Hoşhan, P., 2003, "Korozyon İnhibitörlerinin Potansiyostat / Galvanostat Cihazı İle Elektrokimyasal Ölçüm Teknikleri Uygulanarak Değerlendirilmesi", Korozyon, Vol.11, sayfa 3-8
- Janovak, J.F., Gudlanch, R.B., 1983, "Development of Ductil Iron Commercial Austempering", AFS Transactions, pp. 377-388.
- Janovak, J.F., Gudlanch, R.B., 1985, "Approaching Austempered Ductile Iron Properties by Controlled Cooling in the Foundry", J.Heat Treating, Vol.4, No.1, pp. 25-31, June.
- Karaman, Y., 2003, "Endüstriyel Borlama ve Tekstil Endüstrisinde Bir Uygulama", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Keouguh, J.R., 1995, "An Market Primer, Foundry Management and Technology", pp. 28-31, October.
- Liao, P. K., Spear, K.E., "B-Fe (Boron-Iron) Binary Diagrams of Binary Iron Alloys", pp. 41-47.

- Mathuschka, A. G., 1987, "Boronising, Carl Hanser Verlag", Münhen, pp.100,1-84.
- Morgan, H.L., 1987, "Indraduction to Foundry production and Control of Austempered Ductil Irons", The British Foundryman, pp. 98-108.
- Oğuz, A., 1994, "Hafif Dirençli ve Dayanıklı Bor Cevheri", Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, sayfa 319, Haziran.
- Öğel, B., 1988, "Metal Yüzeylere Uygulana İşlemler", Yöntem ve Malzeme Seçimi, Metalurji Dergisi, sayfa 5-10.
- Özel, A., Kısakürek Ş.E., 1990, "Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Östemperleme Isıl İşleminin Darbe Direnci ve Sertlik Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi", 6. Metalurji Kongresi, 2, sayfa 428-442.
- Özel, A., 1994, "GGG 40-80 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Östemperleme Isıl İşleminin Darbe Direnci ve Darbe Geçiş Sıcaklığına Etkisinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül.
- Özel, A., 1988, "Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Bir Östemperleme Çalışması", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat.
- Özsoy, A., 2004, "Borlamanın Endüstriyel Uygulamaları", 1. Ulusal Metalurji ve Malzeme Günleri Bildiri Kitabı, Osmangazi Ün. Basımevi, Eskişehir.
- Özsoy, A., Yaman, Y. M., 1993, "The Effect of Thermocycling Liquid Boronising on the Thickness of the Boride Layer and Transition Zone", Scripta Met. Vol. 29, pp. 231-236.
- Özsoy, A., 1991, "Çeliğin Borür Tabakası, Geçiş Zonu ve Ana Matris Özelliklerinin İyileştirilmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Paez, M.A., Foong, T.M., Ni, C.T., Habazaki, H., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G.E., Wood, G.C., 1996, "Barrier-type Anodic Film Formation on an Al-3.5 wt. % Cu Alloy", Corrosion Science, pp. 59-72.
- Palombarini, G., Carbucicchio, M., 1987, "Growth of Boride Coating on the Iron", J. Mater. Sci. Let., pp. 415-16.
- Palombarini, G., Carbucicchio, M., 1984, "On the Morphology of Termochemically Produced Fe₂B/Fe Interfase", Journel of Materials Science Letter, 3, pp. 791-94.
- Pengsun, Y., 1992, "Gaseous Boronising With Solid Boron-Yielding Agents", Thin Solid Films, 214, pp. 44-47.

- Pradelli, G., Gianoglia, C., Elezi, D., Badini, C., Cocchis, F., 1989, "Indurimento Superviciale Di Acciai Mediante Borocarburazione", La Matallurgia Italiane, Vol. 81, No. 6, pp. 527-32.
- Rouns, T. N., Rundman, K. B., "Constitution of Austempered Ductil Iron and Kinetics Austempering", AFS Transactions, pp. 851-864, 87-116.
- Rundman, K. B., Moore, D. J., Haayrynen, K. L., Dubensky, W. J., Rouns, T. N., 1988, "The mlcro-Structure and Mechanical Propeties Of Austempered Ductil Iron", J. Heat Treating, Vol. 5, No. 2, pp. 79-95.
- Sağın, A., 1999, "Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirden Dişli Üretimi ve Yorulma Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilimdalı, İstanbul.
- Saraç, S.A., Sezer, E., 1995, "Korozyon ve Önlenmesi", Kimya Mühendisliği TMMOB- Kimya Mühendisleri Odası, Vol.148, 14-18.
- Sinha, A. K., 1991, "Boriding (Boronising)", ASM Handbook, Vol. 4, J. Heat Treating, pp. 437-447.
- Smith, W. F., 2000, "Smith Structure and Properties of Engineering Alloy", University of Centeral Florida, Second Edition, Çeviri: Erdeğen, M., Nobel Yayınları, Ankara.
- Şen, Ş., Bindal, C., 1997, "AISI 8620 Sementasyon Çeliğinin Bor Kaplanması",
 9. Uluslar Arası Metalurji ve Malzeme Bildiriler Kitabı, Cilt 1, pp. 419-424,
 11-15 Haziran.
- Şen, Ş., 1998, "Termokimyasal Borlama İşlemiyle AISI 5140, AISI 4140 ve AISI 4340 Çeliklerinin Yüzey Performansının Geliştirilmesi", Doktora Tezi, SA.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran.
- Şen, U., 1997, "Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Borlanması ve Özellikleri", Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık.
- Şen, U., Şen, Ş., Yılmaz, F., 2004, "Structural Characterization of Boride Layer on Boronized Ductile Irons", Surface and Coatings Technology, 176, pp. 222-228.
- Şengil, A., 1992, "Korozyon", Sakarya Mühendislik Fakültesi Yayınları, sayfa 494, İstanbul.
- Tsipas, D.N., Rus, J., 1987, "Boronising of Alloyd Steels", J. Matter. Sci. Let., 6, pp. 118-120.

- Ullman's, 1990, "Encyclopaedia of Industrial Chemistry", Vol. A6, pp. 66-75, Germany.
- Üneri, S., 1998, "Korozyon ve Önlemesi", Korozyon Derneği Yayınları, sayfa 413, Ankara.
- Voight, R.C., Loper, C. R., 1984, "Austempered Ductile Cast Iron-Process Control and Qality Assurance", J. Heat Treating, Vol.3, No:4, pp.291-309, December.
- Voight, R.C., "Microstructural analysis of Austempered Ductile Cast Iron Using the Scanning Electron Microscopy", AFS Transactions, pp. 83-89, 253-262
- What is Boronising?, 1995, "Lindberg Heat Treating Company Ceramik Consulting Group".
- Wiezchon, T., Pokrasen, S., Karpinski, T., 1983, "Plasma Borieren- Faktoren Die Keimbildung der Boridschicht Auf Stahl Bedingen", HTM, 38, 2, pp. 57-62.
- Yalçın, H., Koç, T., 1995, "Korozyon ve Katodik Koruma", sayfa 246, Ankara.
- Yalçın, H., Koç, T., 1998, "Mühendisler İçin Korozyon", TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.
- Yalçın, Y., 1997, "ÖKGDD Dişli Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz.
- Yalçın, Y., 1991, "Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Bakır Miktarı-Mikroyapı İlişkisi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yalçın, Y., Yenihayat, Ö. F., Özel, A., Bindal, C., 1995, "Östenitleme Sıcaklığının Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Darbe Direncine ve Sertliğine Etkisi", 6. Denizli Malzeme Sempozyumu, sayfa 87-94, Nisan.
- Yılmaz, F., Şen, U., 1996, "Alaşımların Yapı ve Özellikleri", SA.Ü. Matbaası, Adapazarı.
- Zhou, X., Shimizu, K., Thompson, G.E., Skeldon, P., Wood, G.C., Habazaki, H., 1999, "Film Formation and Detachment During Anodizing of Al-Mg Alloys", Corrosion Science, 41(8), pp.1599-1613.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardım ve ilgisini esirgemeyen ve her konuda bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yılmaz Yalçın' a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam sırasında çeşitli öneri ve bilgilerinden yararlandığım değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Şükrü Taktak' a ve Yrd.Doç.Dr. Aysel Büyüksağiş'e de teşekkür ederim.

Her şeyden önemlisi tez çalışmamda ve tüm hayatım boyunca her zaman bana sabırla destek olan aileme ayrıca teşekkür ederim.

Ayşe Mutahhara Yazıcı OCAK 2006

ÖZGEÇMİŞ

19.02.1981 yılında Afyon' un Bolvadin ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bolvadin' de tamamladı. 1998 yılında girdiği, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Model Öğretmenliği Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2003 -2004 öğretim yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı Metal Eğitimi bölümünde başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.