

2092

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ - FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR YAVINIMIYLA
ÇELİKLERDE YÜZEY SERTLEŞTİRME

DOKTORA TEZİ

Yük.Müh.Nazım BOZKURT

Tezin Fen Bilimleri Ens.Verildiği Tarih: 22.5.1984

Tezin Savunulduğu Tarih : 11.9.1984

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof.Dr.Recep A.SAFOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Veli AYTEKİN

Doç.Dr.Emel GEÇKİNLİ

İ.T.Ü.KİMYA-METALURJİ FAKÜLTESİ OFSET ATÖLYESİ

İSTANBUL, EYLÜL 1984

T. C.
Yükseköğretim Kurulu

- İ Ç İ N D E K İ L E R -

ÖZET	I
SUMMARY	IV
SEMBOLLER	XI
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ	4
2.1. Bor Mineralleri Hakkında Genel Bilgi	4
2.2. Saf Bor'un Fiziksel Özellikleri	6
2.3. Çeliklerde Bor Bileşikleri	7
2.3.1. Çeliklerde Bor Eriirliği	7
2.3.2. Çeliklerde Borür ve Bor-Karbürler	7
2.4. Çeliklerde Alaşım Elementi Olarak Bor	10
2.5. Borlu Tabakanın Özellikleri	11
2.5.1. Sertlik	11
2.5.2. Aşınma	13
2.5.3. Korozyona Karşı Dayanıklılık	16
2.6. Borlama Metodları	19
2.6.1. Katı Ortamda Borlama	19
2.6.2. Sıvı Ortamda Borlama	20
2.6.2.1. Normal Sıvı Ortamda Borlama Metodu	21
2.6.2.2. Elektroliz Metodu	22
2.6.3. Gaz Ortamda Borlama	23
2.7. Borlu Tabakanın Yapı ve Bileşimi	25
2.7.1. Borür Tabakası	25
2.7.2. Geçiş Zonu	26
2.8. Borlu Tabakanın Kalınlığı	27
2.9. Borlanabilen Malzemeler	28
2.10. Alaşım Elementlerinin Bor Yayınımına ve Borür Tabaka Geometrisine Etkisi	28

2.11. Borür Tabakasındaki Kalıntı Gerilmeler	32
2.12. Borlu Malzemelerin Isıl İşlemi	35
2.13. Bor'un Borlama Ortamından Çeliğe Yayınımı	36
2.13.1. Bileşik Haldeki Bor Atomunun Serbest Hale Geçmesi	36
2.13.1.1. Borlama Ortamının Katı Olması Halindeki Reaksiyonlar	36
2.13.1.2. Borlama Ortamının Sıvı Olması Halindeki Reaksiyonlar	37
2.13.1.3. Gaz Ortamda Borlama Esnasında Oluşan Reaksiyonlar	40
2.13.2. Serbest Bor'un Çeliğe Yayınımı	40
2.14. Çeliklerde Bor'un Miktar ve Dağılımının Tesbiti	45
2.14.1. Otoradyografi Prensibi	46
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	48
3.2. Borlama Banyosu Bileşenleri	50
3.3. Deneyde Kullanılan Gereçler	51
3.4. Çeliklere Bor Yayındırma Deneylerinin Yapılış Şekli	52
3.5. Metalografik Etüd	53
3.6. Sertlik Ölçme	53
3.7. X-Işınları Analizi	53
3.8. Otoradyografik Etüd	54
3.9. Bor Yayınım Kinetiğinin Çalışma Metodu	55
3.10. Deney Sonuçları	57
3.10.1. Borlama Ortamının Borür Tabakısan Etkisi	57
3.10.2. Banyo Bileşenleri ve Oranları Değişiminin Borlamaya etkisi	59

3.10.2.1.	Banyo Bileşimindeki "Boraks/Ferro-Silis" Oranının Borür Tabaka Kalınlığı ve Faz Yapısına Etkisi	59
3.10.2.2.	Boraks, Ferro-Silis ve Kalsine Borik Asit Oranlarının Borür Tabaka Kalınlığı ve Faz Yapısına Etkisi	61
3.10.3	Banyo Bileşimine Bağlı Olarak Oluşan Bor'lu Tabakanın Özellikleri	66
3.10.3.1.	Borür Tabakasındaki Fazlar ve Mikro Yapısı	67
3.10.3.2.	Geçiş Zonundaki Fazlar ve Mikro-Yapısı	69
3.10.3.2.1.	Geçiş Zonundaki Alaşım Elementlerinin Dağılımı	69
3.10.3.2.2.	Geçiş Zonunun Otoradyografik Metodla İncelenmesi	72
3.10.3.3.	Çeşitli Çeliklerin Borlanabilirliği ve Elde Edilen Borür Tabakasının Sertliği	74
3.10.3.4.	Isıl İşlemin Bor'lu Tabakaya Etkisi	77
3.10.3.5.	Korozyon Deneyi	84
3.10.3.6.	Borlu Tabakanın Yayınma Kinetiği	85
3.10.3.6.1.	Borür Tabakasının Yayınma Kinetiği	85
3.10.3.6.2.	Geçiş Zonu Tabakasının Yayınma Kinetiği	92
4.	SONUÇLARIN TARTIŞMASI	97
5.	GENEL SONUÇLAR	101

6. EKLER	103
7. YARARLANILAN KAYNAKLAR	104

TEŞEKKÜR

ÖZGEÇMİŞ



ÖZET-

Bor ve bileşikleri, çelik sanayinde curuf yapıcı alaşım elementi ve yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de bol miktarda bulunan bor minerallerinin metalurjide değerlendirilmesine yönelik olan bu çalışmada özelliklerle bor bileşikleriyle çeliklerde yüzey sertleştirme "BORLAMA" işlemi üzerinde durulmuştur.

Borla yüzeyi sertleştirilmiş çelik grubu malzemeler, borlu tabakanın çok sert (~ 2000 vikers), aşınmaya dayanıklı ve sürtünme katsayısının çok düşük olması nedeniyle endüstride bir çok kullanım alanı bulmuşlardır. Borlu malzemelerin korozyon direnci, HCl asitde ve Al, Zn, Pb metallerinin sıvı banyolarında oldukça yüksektir.

Bor ile yüzey sertleştirme, esas olarak borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayılımı olayıdır. Bor kaynağının fiziksel durumu sıvı, gaz veya katı olabilir. Borlama banyosu ana bileşeni herhangi bir bor bileşiğidir. (B_4C , $Na_2B_4O_7$, B_2H_6 gibi). Bor yayılımı genel olarak çeliğin borlama ortamında $850-1000$ °C sıcaklıkta 2-6 saat bekletilmesiyle gerçekleşmektedir.

Borlu tabakanın özellikleri; Borlanan çeliğin bileşimi başta olmak üzere, borlama sıcaklığı ve süresi ile ilave ısı işlemlere bağlıdır.

Borlamanın endüstriyel uygulaması için tek fazlı (Fe_2B) yapı veren ve bor yayındırma potansiyeli yüksek olan borlama ortamları gereklidir. Son senelerde uygulamaya konulan bu tür banyo bileşimleri genellikle patentlerle korunmaktadır. Ülkemizde mevcut bor kaynaklarıyla borlama banyo-

sunun tesbiti bu çalışmanın ilk aşamasını oluşturmaktadır.

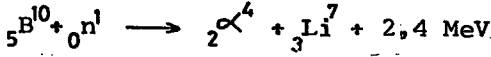
Deneysel çalışmalarda, borlama metodu olarak "sıvı ortam borlaması" ve borlama ana bileşeni olarak da "boraks" seçilmiştir. Tez, "Ülkemiz kaynaklarıyla borlama banyosu tesbiti" ve "elde edilen borlu tabakanın özellikleri" çerçevesinde sunulmuştur.

Deneysel çalışmaların birinci bölümünde, ana banyo bileşeni olan "Boraks"a, "Ferro-silis" ve "Ferro-silis+kalsine borik asit" ilavelerinin borlu tabaka faz yapısı ve kalınlığına etkisi araştırılmıştır. Deneysel, 940 °C sıcaklıklı banyolarda AISI 1042 çeliğinin 5 saat süreyle borlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. "Boraks+Ferro-silis" bileşimli banyolarda tek fazlı borür tabakası (Fe_2B) elde edilmiş ve banyodaki Ferro-silis miktarı arttıkça borlu tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiştir. "Boraks+Ferro-silis" sistemine kalsine borik asit ilavesi ise, borür tabaka kalınlığının 3-4 misli artırmıştır. "Boraks+Ferro-silis+kalsine borik asit" bileşimli banyolarda elde edilen borür tabakası faz yapısının sistemdeki kalsine borik asit miktarıyla ilgili olduğu; %18'den fazla kalsine borik asit ilavesinin borür tabakasında Fe_2B yanında FeB fazını da oluşturduğu tesbit edilmiştir.

Borlu tabaka faz yapısı ve çalışma koşulları bir arada gözönüne alındığında, borak'sa ilave edilen Ferro-silis'in %25'i ve kalsine borik asidin de %18'i geçmemesi önerilmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında borlu tabakanın özellikleri araştırılmıştır. Borlu tabakanın borür tabakası ve geçiş zonundan oluştuğu tesbit edilmiştir. Geçiş zonu varlığı, otoradyografi metodundan faydalanılarak

aydınlığa kavuşturulmuştur.



reaksiyonuna dayanan otoradyografi metodunda α partiküllerini tesbit için selüloz asetat butirat (SAB) kullanılmıştır. Nötron ışınlamasından sonra SAB malzemesi, 60 °C sıcaklıktaki % 28'lik KOH banyosunda 10-25 dakika süreyle dağlanmıştır. Bu metodla geçiş zonundaki borun mikroskobik dağılımı SAB üzerine çıkarılmıştır. Alaşımli ve yüksek karbonlu çeliklerde optik mikroskopla tesbit edilemeyen geçiş zonu, otoradyografi metoduyla tesbit edilebilmiştir. Yine bu metodla bor yayınımlının, malzeme haddelene yönüne paralel bir yönlenme gösterdiği de gözlenmiştir.

AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu ile ilgili diğer bir bulgu ise, borun bu zonda çeliklerde alaşım elementi olarak gösterdiği etkileri göstermesi olmuştur.

Deneysel çalışmaların son bölümünde borlu tabakanın kinetiği araştırılmıştır. Bu seri çalışmalarda farklı iki banyo kullanılarak borür tabakası ve geçiş zonu kinetiği ayrı ayrı incelenmiştir. Farklı bileşimdeki banyoların borür tabakası büyüme kinetiği açısından büyük farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Önerilen optimum banyo kompozisyonunda AISI 1042 çeliğinin borlanmasıyla elde edilen borür tabakasının ait aktivasyon enerjisi değerinin 31 k.kal/mol K⁰ olduğu belirlenmiştir. "Geçiş zonu tabaka kalınlığı zaman" bağıntısının ise logoritmik eksenlerde doğrusal (lineer) olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT

Boron and its compounds can be used as an alloying element, slag maker and case hardener in the steel industry. Aim of this work primarily depends on the utilization of the Turkish boron mineral resources from metallurgical aspect, particularly boronizing of steel.

Boronizing results in some important improvements in the surface properties of steel. Among the advantages of boronizing, the increase in various engineering properties such as surface hardness up to around 2000 HV and a high resistance to frictional wear, oxidation, and corrosion can be particularly mentioned.

Boronizing is a diffusion process analogous to carburizing. However, unlike carburizing (in which there is a gradual transition) (in composition between the carbon-rich surface and the substrate) in boronizing, double- or single-phase boride layers of definite compositions having a characteristic morphology are formed. Boron source in the boronizing process can be either solid, liquid or gaseous. Main component of boronizing bath can be any boron compounds of minerals such as B_4C , $Na_2B_4O_7$, B_2H_6 etc. Boronizing of steels generally can be done at $850-1000^{\circ}C$ for 2-6 hours depending on the desired depth of the boride layer. Properties of boronized layer primarily depends on the chemical composition of steel, boronizing temperature, time and applied additional heat treatment after process.

For industrial applications of boronizing, the boronizing medium must have high boron diffusion potential which results in single-phase boride layer of Fe_2B . In past years, chemical composition of the boronizing baths are generally patented in the industry. Initial part of this work was carried on the optimization of bath composition by using the indigenous boron resources. For this purpose, molten borax baths with additives were chosen. Specimens were prepared from an AISI SAE 1042 steel rod 20 mm in diameter. They are boronized at $940^{\circ}C$ for 5 hours. Influence of addition of NaCl, SiC, B_2O_3 and Ferrosilicon in to the borax bath on the boride layer was systematically reported.

It is observed that addition of ferro silicon up to 30 % into the borax bath gives the single-phase boride layer of Fe_2B and thickness of the layer increases as the amount of ferro silicon increased. On the other hand, addition of calcine boric acid in to the borax and ferro silicon system caused an increase in boronized layer thickness about 3-4 times. Addition of calcine boric acid more than 18 % caused the appearance of FeB layer beside the Fe_2B was reported.

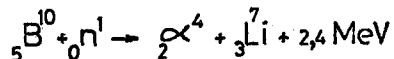
As the required boride phase and optimum working conditions are concerned, addition of not more than 25 % ferro silicon and 18 % calcine boric acid was recommended.

Second part of this work was mainly concerned with the search of the properties of boride layer and its underneath. To do this, hardness measurements, optical metallography, x-ray micro-analysis and α -autoradiography of cross sections of the borided samples were studied. Under the borided layer, the presence of a transition zone as much as an order of magnitude thicker than the borided layer was

observed. The micro structure and hardness of this zone are found to be sensitive to the cooling rates after boronizing. The other remarkable point in the transition zone was the presence of large grains (ASTM grain size No 2) than those in the core region (ASTM grain size 7)

The distribution of silicon over a cross section of the sample starting 60 μm below the surface through the core region was also studied. Although the boronizing bath used contains silicon, it was found that the silicon level is essentially the same across the sample and equal to the silicon level of the original material. From these observations it is concluded that the diffusion of silicon is negligible during the boronizing process.

Although boronized outer layers are visible under the optical microscope, the boron distribution in the sublayers cannot be determined non-destructively by conventional methods (such as microprobe analysis) because of the low atomic number of boron. The tracing of boron and its compounds in the steel matrix requires detection using methods which have a high sensitivity and a high resolution and are on a microscopic scale. The best technique for the solution of this α -autoradiography which is based on the well-known nuclear reaction



If an emitted α particle loses its energy in a solid nuclear track detector material, it leaves behind a latent track which can easily be revealed by chemical etching.

Although this technique has been employed previously in order to determine the boron distribution in some steels, no work has been found in the literature on the application of a solid state nuclear track detector in the study of boronized steel. In contrast, the physical mechanism of boron diffusion and the effects of boron on the solid state transformations remain unknown and have not been explained yet. This work aims at providing some data on the distribution, and hence the role, of boron in boronized steel.

Boronized specimens were mounted in a cold-setting resin with hard filler and were then fine polished. As a low background detector material for the detection for α particles released from the interaction of boron (^{10}B) nuclei with thermal neutrons, cellulose acetate butyrate (CAB) was selected. A piece of CAB film (a commercial product of Agar Aids, G. Britain) 100 μm thick is applied gently on the polished specimen surface which had been wetted with butanol. Care was taken to avoid trapping any bubbles which impair image quality. Replicated samples were dried under room conditions for 2 days. For neutron irradiation, specimens were enclosed in a water-proof aluminium capsule and irradiated in the revolving cavity of the reflector of the TRIGA Mark II reactor operated by the Institute for Nuclear Energy, Technical University of Istanbul. A thermal fluence of approximately 10^{15} nvt proved to be quite satisfactory in producing reproducible results with low background levels. After a cooling period of 2 days, the detector material was peeled off the irradiated specimen and etched in a 29% KOH bath at 333 K with intermittent rinsing and inspection under an optical microscope to avoid overdeveloping which increases the background. Under the given conditions the proper etching stage is reached at approximately 12 min, beyond 25 min,

overetching occurs.

Each specimen was accompanied by another unboronized steel specimen to observe the background effects of other radiation. The α tracks in the detector materials were studied by optical metallography, and the track densities were assessed by a Quantimet 720 system.

An autoradiography clearly show the presence of a large amount of boron segregation in addition to a fine distribution of boron in the transition zone. However, because of the low resolution of the optical microscope, the presence of ultrafine precipitation cannot be detected.

From the microscopic examination of solid state nuclear track detector replicas by comparing the track contrast of the well-identified FeB and Fe₂B layers with that of large unknown segregations of boron compounds in the transition zone, the latter is predicted to be Fe₂B. At present this technique does not permit the proper identification of fine boron precipitates, i.e whether they are boride or any other boron compounds.

The last part of this work is concerned about the influence of the bath composition on the kinetics of boronising. In these series of experiments two different boronizing bath one contain "66% borax, 14% calcine boric acid and 20% ferro silicon" and second contain "66% borax, 14% calcine boric acid and 20% SiC" was used and systematic information has been obtained on the rate of boronisation. Diffusion parameters were also calculated from the experimental data, for boride layer.

The findings of this investigation can be summarized as follows :

- 1) Optimum composition of the boronizing bath was found to be FerroSilicon 25%, calcine boric acid 18%, rest borax for boronizing at 940°C for 5 hours. The activation energy for boron diffusion at the boride layer was found to be 31 Kcal/Mole °K for AISI 1042 steel with recommended optimal bath composition.
- 2) Molten borax bath containing ferro silicon causes the formation of the single-phase of Fe₂B.
- 3) Addition of calcine boric acid in the borax-ferro silicon system increases the thickness of the boride layer about 3-4 times. However addition of more than 18% causes the appearance of FeB beside the Fe₂B.
- 4) There is a transition zone under the borided layer of boronized AISI-SAE 1042 steel. The microstructure and hardness of this zone are sensitive to the cooling rates after boronizing.
- 5) Boron can diffuse homogeneously into the regions underneath the borided surface layer, boron is present mainly in solid solution but also as excess boron precipitates (borides and / or borocarbides) at fault sites. This behaviors has been attributed to the presence of a marked boron-vacancy interaction.
- 6) The formation of the transition zone is typical of the effect of boron in solid solution, and the distribution

- X -

of boron compounds in this zone does not affect the transformation kinetics of austenite.

- 7) Although the boronizing bath contains silicon, the diffusion of silicon during the boronizing process is negligible.

SEMBOLLER

- t : Zaman
d : Borür tabakası yayının derinliği
dg : Geçiş zonu kalınlığı
D : Yayınım katsayısı (cm^2/sn)
 c_o : Bor verici ortamın bor konsantrasyonu
 D_o : Frekans faktörü (cm^2/sn)
Q : Aktivasyon enerjisi (K. Kal/mol)
R : Gaz sabiti (1,987 K. Kal.Mol K^o)
T : Mutlak sıcaklık (K^o)
k ve n : Sabit
K : En küçük kareler metodunda doğruların noktalara uygunluk derecesini gösteren korelasyon katsayısı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz bor mineralleri bakımından zengin devletler arasında yer almaktadır. Doçal bor cevherlerinin rafinasyon ve kimyasal işlemlere tabi tutulmasıyla elde edilen mamüller, sanayinin birçok dalında kullanılmaktadır. Bor cevherlerinden elde edilen en önemli iki ürün "boraks" ve "borik asit" dir. Gelişmiş ülkeler, bu iki mamülden yüzden fazla bileşik elde ederek pekçok alanda kullanmaktadırlar.

Bor cevher rezervi yönünden yerkürede ön sıralarda yer almamıza rağmen, bu cevherlerin değerlendirilmesinde yeterli durumda olduğumuz söylenemez. Yurdumuzda bor minerallerinden boraks, borik asit ve sodyum perborat üretilmektedir. Bu ürünlerden yeni bileşikler elde etme şöyle dursun, kullanımları klasik kimya ve cam sanayinden ileri götürülememiştir. Aslında bor bileşiklerinin nükleer alanda ve jet-roket yakıtından seramik sanayiine kadar kullanım alanı vardır.

Gelişmiş ülkeler son senelerde bor ve bileşiklerini çelik sanayiinde kullanmaya başlamışlardır. Bu sahada, bor başlıca üç kullanım alanı bulmuştur;

- a) Çelik üretiminde cüruf yapıcı olarak,
- b) Çeliklerde alaşım elementi olarak,
- c) Çeliklerde yüzey sertleştirici olarak,

Bu çalışmanın esas hedefi, Türkiye'de bol miktarda bulunan bor minerallerinin metalurjide değerlendirilmesine yöneliktir. Bu amaçla özellikle bor bileşikleriyle çeliklerde yüzey sertleştirme, "BORLAMA" işlemi seçilmiştir.

Bor ile yüzey sertleştirme termo-kimyasal bir işlem olup esas olarak borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınıdır. Bor kaynağı olarak (Borlama banyosu veya ortamı) herhangi bir bor bileşiği olabilir. Örneğin B_4C , $Na_2B_4O_7$, B_2H_6 , BCl_3 gibi. Borlama ortamı diğer ilavelerle birlikte sıvı, katı veya gaz halinde kullanılabilir. Çeliklere bor yayındırma ile genellikle çelik yüzeyinde tek fazlı demir borür (Fe_2B) tabakası elde si hedeflenir. Borlanacak çelik ve borlama ortamının bileşimi konusundaki araştırmalar devam etmektedir.

Konunun 70-80 yıllık mazisi olmasına rağmen, ancak son senelerde endüstriyel uygulama alanı bulmuştur.

Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert (~ 2000 Vickers) olmasının yanısıra, sürtünme katsayısının düşük olması, bazı asit, baz, metal eriyikleri ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaşım sız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük teşkil etmektedir.

Literatür incelendiğinde, endüstriyel banyo bileşimlerinin patentlerle korunduğu, akademik çalışmalardaki borlama ortamları bileşimlerinin ise ülkemizde üretilmeyen bir pahalı kaynaklardan (B_4C , Ferro-bor, amorf bor) oluştuğu görülmektedir. Gaz ve katı ortam borlama metodlarında kullanılan bileşikler (B_4C , BCl_3 , B_2H_6) yurdumuzda temini mümkün olmamıştır. Sıvı ortamda elektroliz metodu da pahalı ve henüz endüstriyel uygulaması olmayan bir işlemdir. Bu nedenle söz konusu borlama metodları çalışma alanı dışında bırakılmıştır. Sıvı borlama ortamının ana bileşeni olan "boraks" ülkemizde üretildiğinden borlama metodu olarak, "Normal sıvı ortam borlaması" seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, özellikle ülkemiz kaynaklarını kullanarak borlama banyosu bileşimi tesbit etme, elde edilen tabakanın özelliklerinin araştırılması ve borlama kinetiği ile ilgili parametrelerin tesbitidir.



2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ

2.1. Bor Mineralleri Hakkında Genel Bilgi

Bor, yer kabuğunun bileşimine giren elementler içinde nadir olup doğada daha çok boratlar halinde bulunur. Tabiatta 60 kadar bor minerali olmasına rağmen, bunlardan sadece kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) cevherlerinden ekonomik olarak bor ürünleri elde edilebilmektedir.

Dünya bor rezervi 1,6 milyar ton civarındadır ve bu rezervin % 60'ı ülkemizdedir (1).

Günümüzde dünya borat üretiminin % 70'ini A.B.D. % 18'ini Türkiye ve % 12'sini de diğer ülkeler sağlamaktadır (2).

Boratlardan boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), asit borik (H_3BO_3) ve sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) olmak üzere üç ana ürün elde edilmektedir. Bu ürünlerin ülkelere göre üretim kapasiteleri dağılımı tablo 2.1'de verilmiştir. Gelişmiş ülkeler bu ana mamüllerden yüzün üzerinde bor bileşiği elde ederek sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadırlar. Bu ürünlerden en önemlileri: Bor trioksit (B_2O_3), saf bor (B), Bor-karbür (B_4C), Bor-nitrür (BN), Di-boron (B_2H_6) ve Ferro-bor dur.

Tablo 2.1 - Dünya bor ürünleri üretim kapasiteleri.
x1000 ton/yıl (3).

Ülke	Boraks	Borik asit	Perborat
A.B.D.	550	280	55
Batı Avrupa	50	135	650
Türkiye	55	25	20
Hindistan	20	--	10
Arjantin	15	--	--
Doğu Bloku	--	90	--
Diğerleri	30	15	--

Üretilen bor ve ürünlerinin % 30'unu A.B.D. ve % 64'ünü Avrupa, Japonya ve S.S.C.B. tüketmektedir (2). Bor ve ürünlerinin belli başlı tüketim alanları tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2 - Bor ve ürünlerinin tüketim sahaları ve % tüketim miktarları (1).

Tüketim Sahası	% Tüketim Miktarı
Cam ve Seramik Sanayii	50
Sabun ve deterjan Sanayii	10
Metalurji ve Emaye Sanayii	7
Tarım	6
Diğerleri	27

2.2. Saf Bor'un Fiziksel Özellikleri

Element olarak periyodik sistemin III. grubunda bulunan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,82, Atom çapı $1,78 \text{ \AA}$ (4) ve ergime noktası $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'tir.

Bor, $2,33 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluklu kristal ve $2,3 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluklu amorf olmak üzere iki şekilde bulunur (5). Kristalin borun kristal şekilleri ve kafes parametreleri Tablo 2.3 de verilmiştir.

Tablo 2.3. - Kristalin borun yapısı ve kafes parametreleri (5).

Kristal Şekli	Kafes parametreleri (\AA)	
	b	c
Tetragonal	8.13	8,57
Hegzagonal	9.54	11,98

Tabii bor elementi % 18,83 oranında B^{10} ile % 81,17 oranında B^{11} izotoplarının karışımıdır.

Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. - Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri (5).

Malzeme	Mohs Sertlik
Bor	9,3
Bor Karbür (B_4C)	9,32
Bor Nitür (BN)	1,2
Elmas (Standart)	10,0

2.3. Çeliklerde Bor Bileşikleri

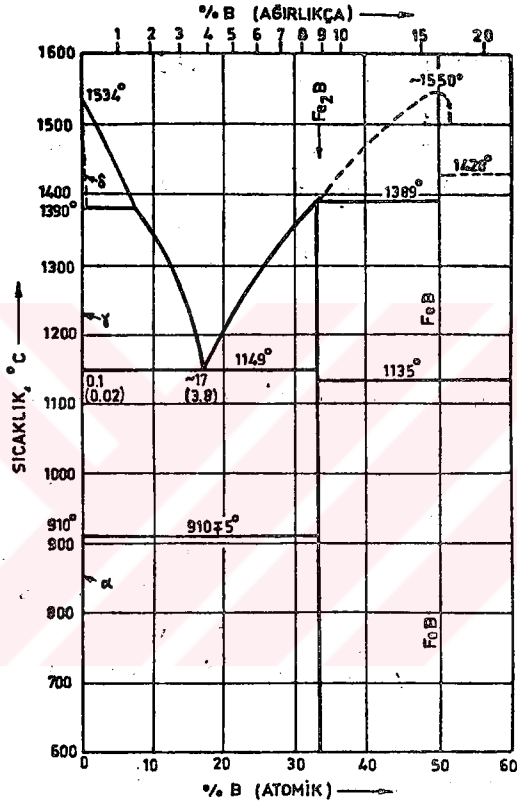
2.3.1. Çeliklerde Bor Erirliği

Borun atom çapı demirden % 25 daha küçük olduğundan bu elementte katı eriyik yapar (6). Demirde sıcaklığa bağlı olarak bor erirliği 20-80 ppm. ostenitte ise 55-260 ppm. kadardır (7). Bor ostenitte arayer katı eriyiği, α demirde ise yer alan katı eriyik yapar (7).

2.3.2. Çeliklerde Borür ve Bor-Karbürler

Çeliklerde alaşım elementlerine bağlı olarak birçok borkarbür oluşur. Bor bileşiklerinin oluşumunda, atom çapı faktörü valans faktöründen daha etkindir (7). Neşeni de, borun atom çapının diğer arayer atomlarından (C,N,H) daha büyük oluşudur. Çeliklerde bor konsantrasyonu yeterli ise B-B bağı oluşur ve bu bağı konfigürasyonu borür fazının kristal yapısını kontrol eder.

Şekil 2.1'de Fe-B ikili denge diyagramı görülmektedir. Fe ile B arasında Fe_2B (% 8,83 B), FeB (%16,23 B) bileşikleri ve 1149 °C ta, % 3,8 B bileşiminde bir ötektik nokta oluşmaktadır. Tablo 2.5. te Fe_2B ve FeB 'ye ait bazı özellikler verilmiştir.



Şekil 2.1. - Fe-B ikili denge diyagramı (8).

Tablo 2.5. - Fe_2B ve FeB 'nin bazı özellikleri (9-12).

Özellik	BORÜR	
	Fe_2B	FeB
Ergime Noktası ($^{\circ}C$)	1390	1550
Mikro Sertlik (Vikers)	1600-1800	1800-2400
Uzama katsayısı (1000 $^{\circ}C$)	$8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$	$10-16 \times 10^{-6} K^{-1}$
Termal iletkenlik (1000 $^{\circ}C$)	0,2-0,3 W/cm $^{\circ}C$	0,1-0,2 W/cm $^{\circ}C$
Küri (Curie) noktası ($^{\circ}C$)	742	325
Kristal Sistemi	Tetragonal Hacim Merkezli	Ortorombik
Kafes parametreleri (A°)	a: 5.075 b: 4.249	a: 4.053 b: 5.495 c: 2.946
Yoğunluk (gr/cm^3)	7.32	-

Yüksek karbonlu çelik ve dökme demirlerde $Fe_3(B,C)$ ve $Fe_{23}(B,C)_6$ formülündeki bor karbür fazları oluşabilir. Bu fazlarda C ve B oranı değişebilmektedir (11). $Fe_3(B,C)$, Fe_3C' ye benzer olup ortorombik sistemdedir.

Alaşımli çeliklerdeki borlu tabaka, latisteki Fe atomunun yerini alan alaşım elementlerini içerir (11). Bu tür çelikler yukardaki bileşikler yanında, alaşım elementlerine bağlı olarak Cr_2B , CoB , CoB_2 , TiB_2 , NiB_2 ve latis parametresi $10.62 \pm 0.02 A^{\circ}$ olan kübik yapıllı $M_{23}(B,C)_6$ (M: metal) bileşiklerini de içerirler. Bor aynı zamanda çelik içinde bulunan V_4C_3 , NbC gibi karbürlerde de eriyik halde bulunabilir. Ni ve Cr, Fe_2B 'de Fe atomlarının yerini alarak erir (13).

2.4. Çeliklerde Alaşım Elementi Olarak Bor

Az alaşımli çeliklerdeki bor, ostenitin dönüşümünü önemli derecede yavaşlatarak sertleşme kabiliyetinin yükselmesine; ve çelik bünyesinde ince dağılımış olan AlN portiküllerini azalması sonucu ise ostenit tane irileşmesine neden olur. Borlu çeliklerin özellikleri, bor elementinin bünyedeki dağılım şekli ve diğer alaşım elementleriyle olan etkileşiminin bir fonksiyonudur. Borun çeliklerdeki optimum miktarı 3-30 ppm. dir (14).

Borlu çelikler, düşük alaşımli (örneğin DIN 43CrMo4, 42CrMo4) çeliklerle kıyaslandığında:

- Düşük fiyat
- İyi sertleşme kabiliyeti
- Sıcak şekillendirmeden sonra (dövme, haddeme) sertliği düşük olduğundan talaş kaldırma işlemi için ilâve ısı işleme gerek olmaması
- İyi darbe direnci
- İyi kaynak kabiliyeti gibi üstünlükleri vardır, fakat buna mukabil
- Temperleme esnasında yumuşamaya karşı direnç
- Daha yüksek ostenitleme sıcaklığı
- İstensedeki belli bir sertleşme kabiliyetinden ileri gidememe ve bunun sonucu boyut kısıtlanması gibi sakıncaları mevcuttur.

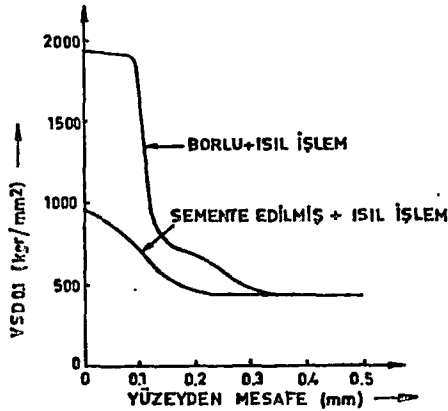
Ayrıca ostenitik paslanmaz çelik ile bazı süper alaşımlara az oranda bor ilavesinin (0-50 ppm), malzemelerin yüksek sıcaklık davranışlarına olumlu yönde etki ettiği bilinmektedir. (14)

2.5. Borlu Tabakanın Özellikleri

Borlama; demir grubu malzemelerin kopma ve akma mukavemetlerini % 10-20, yorulma dayanımını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 artırmasına karşılık plastisite özelliklerini azaltır (11). Borlu tabaka özelliklerine ait çalışmalar daha ziyade sertlik, aşınma ve korozyon özelliklerine yöneliktir.

2.5.1. Sertlik

Borlamadaki en büyük kazanç sertliktir. Sertlik ölçme, mikro sertlik şeklinde ve tabaka kalınlığına bağlı olarak genellikle 25-200 gr.'lık yüklerle yapılır. Sertlik, ana malzeme cinsine ve yüzeyde oluşacak FeB veya Fe_2B fazlarına bağlıdır. FeB fazı Fe_2B 'den daha sert ve daha gevreklerdir. Borlama ile elde edilen sertlik çeliklerde 2000, titanyumda ise 3000 vikerstir (15). Şekil 2.2'de borlu tabaka ve sementasyonlu tabakadaki sertlik dağılımları kıyaslanmıştır.



Şekil 2.2 - Borlu ve sementasyonlu tabakalardaki sertlik dağılımları (12).

Tablo 2.6'da borlama ve diğer metodlarla sertleştirilmiş tabakaların sertlik kıyaslamaları yapılmıştır.

Tablo 2.6. - Yüzeji borla sertleştirilmiş malzemelerin diğer işlemlerle elde edilen sertliklerle kıyaslanması (5,16).

MALZEME	MİKRO SERTLİK (kg/mm ²)
Nitrürlenmiş yüzey	610-940
Gaz ile karbürize edilmiş yüzey	700-820
Sert krom kaplı yüzey	950-1100
WC+% 13 Co Sinter malzeme	1300
Borlu karbon çeliği	1600
Borlu AISI H13 çeliği	1800
" " A2 "	1900

Sertlik yönünden borlu tabakanın bir özelliği de, müteakip ısı işlemlerle bu sertliğini muhafaza etmesidir. Sementasyon ve borlama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 çeliğinin daha sonra farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulduktan sonra sertlik durumları tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7. - Yüzey işleminde sonraki ısıtma işleminde tabaka sertliğine etkisi. Numuneler söz konusu sıcaklıklara kontrollü atmosferde ısıtılmış ve 30 dakika bu sıcaklıklarda bekledikten sonra havada soğutulmuştur. Sertlikler oda sıcaklığında 30 gr.'lık yüklerle vikere olarak alınmıştır (9).

Sıcaklık (C°)	AISI 1010 Çeliği	
	Sementasyonlu tabaka sertliği	Borlu tabaka sertliği
200	680	1680
400	380	1500
600	330	1600
800	220	1575
1000	200	1565

Tablo 2.7'den anlaşıldığı gibi yüzey işleminde sonraki ısıtma işlemi, sementasyon tabakasını yumuşatırken borlu tabaka sertliğinin etki etmemektedir. Borlu tabaka sertliğini 900°C' lara kadar muhafaza etmektedir (17).

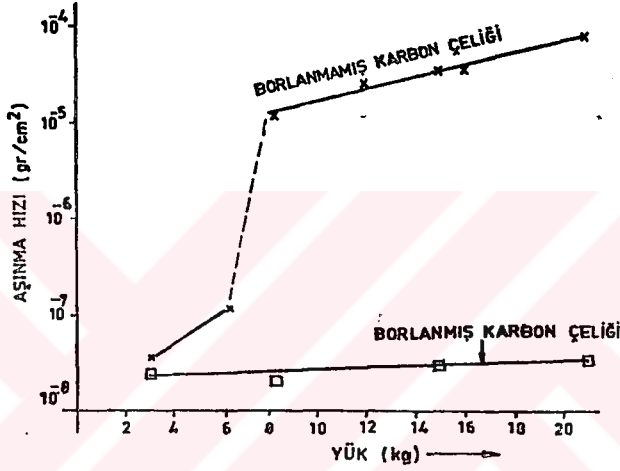
2.5.2. Aşınma

Aşınma direnci için, malzemenin aşındırıcıdan daha sert ve sürtünme katsayısının düşük olması istenir (18). Borlama ile bu özellikler geniş ölçüde sağlanabilmektedir. Borlu yüzeylerde teflona yakın sürtünme katsayısı elde edilebilmektedir (19). Tablo 2.8'de sürtünme katsayısı yönünden borla yüzeyi sertleştirilmiş bazı malzemelerin borsuz durumlarıyla kıyaslanmıştır.

Tablo 2.8. - Bazı malzemelerin sürtünme katsayılarının kıyaslanması (19).

MALZEME	SÜRTÜNME KATSAYISI	
	BORLU	BORSUZ
Düşük Karbonlu çelik	0.17-0.19	0.585-0.595
Takım çeliği	0.07-0.04	0.16-0.18
WC + Co Sinter malzeme	0.1939-0.2335	0.2617-0.2773

Darbesiz aşınmanın yer aldığı uygulamalarda, borla yüzeyi sertleştirilmiş malzemeler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Borlu takım çeliğinin, su ile sertleştirilmiş durumdan 3 defa daha aşınmaya dayanıklı olduğu söylenmektedir (20). Paslanmaz çelik için derin çekme kalıbı (Drawing Punch) 60 Rc sertlik ve yüzeyi 0,005-0,008 mm sert krom kaplı AISI A6 çeliğinden yapıldığında tahrip olmadan 2000 parça; aynı çelik, yüzeyi borla sertleştirilmişken 50 000 parça ürettiği iddia edilmektedir (21). Diğer bir araştırmada ise (22), düşük karbonlu çeliklerin derin çekme işleminde borlu kalıpların ömürlerinin borsuzdan 85 defa daha yüksek olduğu ileri sürülmektedir. Standart "Pim-disk" aşınma makinasında (standart pin-disc machinery) pim olarak borlu AISI 1116, disk olarak AISI E4340 çeliğiyle borlu ve borsuz durumların aşınma kıyaslanması Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. - Yüzeyi borlu ve borsuz AISI 1116 çeliğinin yüke karşı aşınma davranışı (18).

Şekil 2.3'deki borsuz malzemede, 7 kg'lık yüke kadar oksidasyon, 7 kg'dan sonra ise adhezyon aşınması hakim olduğundan eğride bir kırıklık görülmektedir. Borlu malzemede ise, aşınma son derece az olmakta ve eğride bir kırıklık görülmemektedir.

Sinterlenmiş "WC+Co" sinter malzemesinden yapılmış tel çekme kalıbı borlanınca ömrü yaklaşık 10 kat arttığı iddia edilmektedir (18). Kalıbın ömrü geniş ölçüde tel çekilecek malzemenin cinsine de bağlıdır. Tablo 2.9'da tel çekmede kullanılan WC+Co sinter malzemesinin ömrüne borlamanın etkisi görülmektedir.

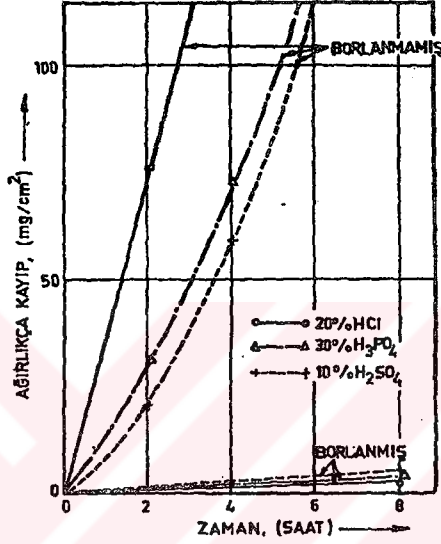
Tablo 2.9. - "WC+Co" sinter malzemesinden yapılmış tel çekme kalıbı ömrüne borlama ve tel cinsinin etkisi (18).

TEL CİNSİ	KESİT DARALMASI (%)	KALIP TAHRİP OLMADAN ÇEKİLEBİLEN TEL BOYU (km)	
		Borlanmamış kalıp	Borlanmış kalıp
% 0,5 C'lu çelik	21	230	1320
AISI 316 Paslanmaz Çelik	17	132	1205

Bor'un oksijene anfinitesi fazla olduğundan yüzeyde koruyucu ince bir oksit filmi oluşturmakta, bu oksit filmi yüzeyde yağlayıcı vazifesi görerek, sürtünmeli aşınma esnasında sürtünme katsayısını düşürürken, yüzeylerin birbirine kaynamasını da önler (18). Kaymalı sürtünmelerde açığa çıkan ısı, semente edilmiş tabakanın yumuşamasına neden olurken borlu tabakaya etki etmez (9).

2.5.3. Korozyona Karşı Dayanıklılık

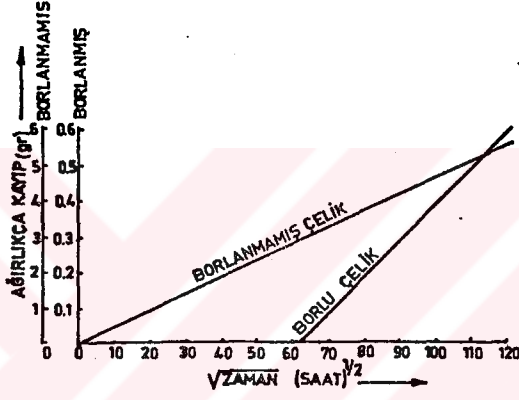
Demir grubu malzemelerin borlanması, atmosferik korozyona karşı az, fakat bazı asit ve sıvı metallere karşı büyük dayanıklılık kazandırır. Özellikle HCl asit, Al, Pb ve Zn metallerinin sıvı banyolarında borlu malzemelerin korozyon direnci çok yüksektir. Borlanmış ve borlanmamış AISI 1045 çeliğinin 56 °C'teki değişik asit ortamlarındaki korozyonu Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. - AISI 1045 çeliğinin 56 °C'taki % 20 HCl, % 30 H₂PO₄ ve % 10 H₂SO₄ asitlerinde zamana bağlı korozyon durumu (23).

Yüksek Cr'lu çeliklerde borlama ile koruyucu krom oksit yerine daha az koruyucu olan Cr-borür meydana gelmektedir. Bu bakımdan yüksek alaşımli malzemelerin borlanmasıyla daha iyi korozyon özelliği her zaman elde edilmeyebilir.

Borlu malzemeler bazı sıvı metal korozyonuna karşı da başarıyla kullanılmaktadır. Şekil 2.5'de, sade karbonlu bir çeliğin borlanmış ve borlanmamış haliyle sıvı Zn banyosundaki korozyon kıyaslanması görülmektedir.



Şekil 2.5! - Borlanmış ve borlanmamış sade karbonlu çeliğin sıvı çinko banyosundaki korozyonu (8).

2.6. Borlama Metodları

Borlama esas olarak yayınma işlemidir. Bor kaynağının fiziksel durumu sıvı, gaz veya katı olabilir. Genel olarak çelik, borlama ortamında 850-1000 °C sıcaklığında 2-6 saat bekletilerek borlama işlemi gerçekleştirilir. Borlama ortamı, bor kaynağı (B_4C , $Na_2B_4O_7$, H_2B_6), aktivator (KBF_4), dolgu veya deoksidantlardan oluşur. Aktivatörler tabakanın büyümesi düzenliliğine etki eder. Dolgu ve deoksidantlar, borlama sıcaklığında oksijeni tutarak redükleyici bir ortam oluştururlar, ayrıca borlama maddelerinin ana malzemeye yapışmasını önlerler. Bor kaynağının fiziksel durumuna göre borlama işlemi aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

2.6.1. Katı Ortamda Borlama

Yüzeyi borlanacak malzeme, toz halindeki bor verici ortam içine genellikle 900-1000 °C sıcaklıklarda 4-10 saat bekletilerek borlama işlemi yapılır. Bir tür kutu sementasyonuna benzeyen bu metod soy gaz atmosferinde yapılabileceği gibi sıkı kapatılmış kutularda olmak şartıyla normal atmosferde de yapılabilir. Sistem ucuzdur ve özel teknik gerektirmez.

Borlama ortamının ana bileşeni bor karbür (B_4C), amorf bor ve Ferro-bor'dur. B_4C diğerlerine nazaran ucuz olduğundan tercih edilir. Tablo 2.10'da bu maddelerin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.10. - Katı ortam borlamasında kullanılan maddelerin bazı özellikleri (2).

Malzeme	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor miktarı (%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Amorf Bor	10.82	95-97	2050
Ferro-Bor	-	17-19	-
Borkarbür	55.29	77.28	2450

Ana borlayıcı kaynağa ilave olarak NH_4Cl , BaF , NaBF_4 , NH_4F , Na_2CO_3 , KBF_4 ve Na_2AlF_6 gibi aktivatörler kullanılır.

Çeşitli araştırmacılar aşağıdaki banyo bileşimlerini kullanarak katı ortamda borlama çalışmaları yapmışlardır.

Ferro-bor + % 10-15 NBF_6	(24)
% 50 amorf bor + % 1 Amonyum biflorid + % 49 Al_2O_3	(16)
% 5 NaF + % 95 B_4C	(25)
% 20 Na_2CO_3 + % 80 B_4C	(26)
% 33 Amorf Bor + % 2 NH_4Cl + % 65 Al_2O_3	(12)
% 80 B_4C + % 20 Magnetit	(27)
% 98-99 B_4C + % 1-2 florur (NaF , KBF_4 , NH_4F)	(11)
% 100 B_4C	(27)
B_4C + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	(28)
Amorf Bor + HCl (gaz)	(28)
% 84 B_4C + % 16 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + % 1,5 NaCl + % 1,25 NH_4Cl	(27)

2.6.2 Sıvı Ortamda Borlama

Borlama şartlarında ortam sıvıdır. Borlanacak malzeme, 800-1000 °C sıcaklıktaki bu ortamda 2-6 saat bekletir.

lerek bor yayınımlı gerçekleştirilir. Banyonun esas bileşenleri ve özellikleri tablo 2.11'de verilmiştir.

Tablo 2.11. - Sıvı ortam borlamasında kullanılan ana bor kaynakları ve özellikleri (12).

Malzeme	Formül	Molekül ağı.	Teo.Bor mikt.(%)	Ergime sıcak.(°C)
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.42	11.35	-
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201.26	21.50	741
Metabor asidi	HBO_2	43.83	24.69	-
Sodyum bor florid	NaBF_4	109.81	9.85	-
Borik oksit	B_2O_3	69.64	31.07	450
Borkarbür	B_4C	55.29	78.28	2450

Sıvı ortama elektrik akımı (elektroliz) uygulanarak da borlama işlemi yapılabilir. Buna göre sıvı ortamdaki borlama "Elektroliz" ve "normal sıvı ortam borlaması" olmak üzere ikiye ayrılır.

2.6.2.1. Normal Sıvı Ortam Borlama Metodu

Ortamın esas bileşeni boraktır. Aktivatör olarak B_4C , SiC , Zr , B kullanılır. İşlem ucuzdur ve fazla ihtisas istemez. Termal şok, borlamadan sonra parçanın temizlenmesi, büyük boyutlu ve kompleks parçalara uygulanamaması metodun kötü yönleridir. Çalışma sıcaklığı 800-1000 °C ve borlama süresi 2-6 saattir.

Aşağıdaki banyolar kullanılarak demir grubu malzemelerde borlama çalışmaları yapılmıştır.

% 10 Boraks + % 40 B_4C	(29)
% 73-79 Boraks + % 15 - 20 NaCl + % 6-7 B	(24)
% 70 $Na_2B_4O_7$ + % 30 SiC	(30)
% 65 (%85 $Na_2B_4O_7$ + % 55 NaCl) + % 35 Kalsit	(30)
NaCl + $BaCl_2$ + B_4C	(28)
NaCl + B_4C	(28)
NaCl + $NaBF_4$ + B_4C	(28)

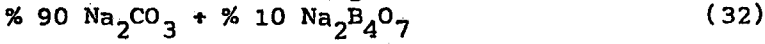
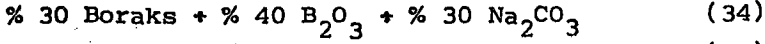
2.6.2.2. Elektroliz Metodu

İşlem, yüksek sıcaklıkta tuz banyosu elektrolit kullanılarak yapılan bir elektroliz uygulamasına benzer. Katot olarak iş parçası, anot olarak grafit kullanılır. Akım yoğunluğu $0,2-0,7 A/cm^2$, voltaj 2-14 volt olarak uygulanır. (24, 31, 17). Normal sıvı ortam borlama metodunun olumsuz yönlerine ilaveten tesisat pahalıdır ve karışık şekilli parçalarda homojen kalınlıklı tabaka elde etme zorluğu vardır. İşlem $800-1000 C^0$ sıcaklıklarda 0,5-5 saat süreyle yapılır.

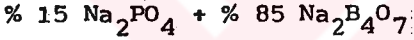
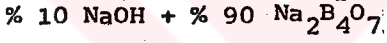
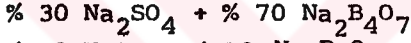
Elektrolitin ana bileşeni boraks ve borik asittir. (32). Ana bileşene ilaveten aşağıdaki aktivatörler kullanılır. NaF, NaCl, NaF + B_2O_3 (8); B_2O_3 + Na_2CO_3 (24); Na_2PO_4 , Na_2SO_4 , NaOH (31); B_4C + B_4C + NaCl (32); B_2O_3 + MF, B_2O_3 + MOH, B_2O_3 + M_2CO_3 (M=L, Na, K) (33).

Bu aktivatörlerden ayrıca banyonun akışkanlığını artırması istenir.

Çeşitli araştırmacılar aşağıdaki banyoları kullanarak elektroliz metoduyla borlama çalışmaları yapmışlar.



Lyakhovich L.S ve arkadaşları (31) aşağıdaki banyo bileşimlerini, $0,2 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu, $600-700 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 2-6 saat şartlarını kullanarak sade karbonlu çelikte 15-70 μm kalınlıklı borlu tabaka elde etmişlerdir.



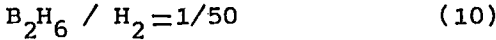
2.6.3. Gaz Ortamda Borlama

Bor taşıyabilen gazlar, bor halojenürleri veya bor hidrürleridir. Bunlardan di-boran (B_2H_6), H_2 ile beraber uygulanırsa çok olumlu neticeler verir, fakat zehirli ve patlayıcıdır. Trimetil bor (CH_3)₃ B ise; borlama ile birlikte C yayılımına da sebep olarak tabaka kalitesini bozar. Ortamın zehirliliği, patlama tehlikesi ve tesisatın pahalı oluşu prosesin kötü yönleridir. Tablo 2.12'de gaz halindeki borlayıcı bileşikler ve bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.12. - Gaz halindeki bor bileşikleri ve bazı özellikleri (12).

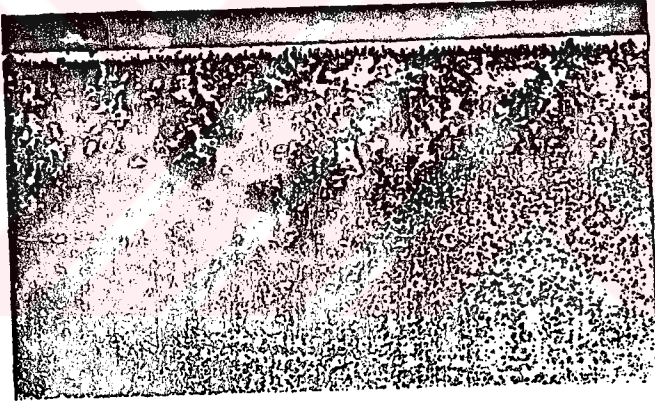
Malzeme	Formül	Molekül ağırlığı	Teorik Bor mik.	Donma noktası (°C)
Bor triflorid	BF ₃	67.82	15.95	-128.8
Bor triklorid	BCl ₃	117.9	9.23	-107.3
Bor tribromid	BBr ₃	250.57	4.32	-46
Di-boran	B ₂ H ₆	26.69	39.08	-165.5
Bor trimetil	(CH ₃) ₃ B	55.92	19.35	-161.5
Bor trietil	(C ₂ H ₅) ₃ B	98.01	11.04	-94

Gaz ortamın bileşimi, basıncı ve gazın tanktan akış hızı borlamayı etkiler . Aşağıdaki bileşimler kullanılarak borlama çalışmaları yapılmıştır.



2.7. Borlu Tabakanın Yapı ve Bileşimi

Borlu tabakanın özellikleri, borlanan malzemenin bileşimi başta olmak üzere, borlama ortamı, sıcaklık, zaman ve ilave ısıl işlemlere bağlıdır. Çeliklerde borlama ile başlıca iki tabaka oluşmaktadır; a) Borür tabakası ve b) Geçiş zonu. Şekil 2.6'da bu iki tabakanın mikro yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6. - AISI-SAE 1042 çeliğinin borlamadan sonraki kesit mikro yapısı 16X,(36).

2.7.1. Borür Tabakası

Borür tabakası alaşımsız çeliklerde borlama şartlarına bağlı olarak FeB ve/veya Fe_2B den oluşur. Alaşımlı çeliklerde ise, borür tabakası 2.3.2'de açıklanan bileşiklerden biri veya bir kaçını ihtiva edebilir.

2.7.2. Geçiş Zonu

Düşük konsantrasyonlardaki bor'un analiz zorluğu ve geçiş zonu optik mikroskopta görülememesi nedeniyle bu tabaka bir çok araştırmacı tarafından fark edilememiş, varlığını tesbit edebilen araştırmacılar da söz konusu tabaka hakkında tam bir görüş birliğine varamamışlardır. Geçiş zonu hakkındaki bazı bilgiler aşağıda derlenmiştir.

Lovshenko F.G. ve arkadaşları (37), geçiş zonu borür tabakasından 3-3,4 defa daha kalın olduğu ve ana malzemeye göre daha fazla perlit içerdiğini ileri sürmüştür.

Bu zonu oluşumu ile ilgili görüşler, karbonun borür tabakasından içeriye doğru itilmesini kapsamaktadır (37-38).

% 0,38 C'lu çelikte borür tabakası altında % 100 perlitik yapıda bir tabakanın olduğu görülmüştür. Bu, borlama esnasında karbonun borür tabakasından matrikse doğru yayınmasından kaynaklandığına inanılmaktadır (13).

Permyakov V.G (20), DIN 1.1625 ve U12^x çeliğindeki C'nin bor tarafından derine itilerek geçiş zonunda B' ile Fe₃ (B, C) bileşiği yaptığı iddia edilirken; Epik A.P (11) ve Witold Liliental (38) ise, Geçiş zonu esas yapısının içinde B erimiş demir olduğu ileri sürülmüştür.

POK V.I. (39), söz konusu tabaka için "Karbonca zengin zon" tabiri kullanarak bu tabakanın kalınlığının alaşım elementi arttıkça azalacağı görüşünü savunmuştur.

x SSCB. Standardı (%1,15-1,24C, %0,15-0,35 Si ve Mn, %0,0035max.P, 0,00305 max., %0,20 Cr, %0,25 Ni, %0,25 Cu)

Von G.W (40) tarafından ise, Borür tabakasının altında % 0,003-0,005 B içeren çözülmüş bir difüzyon bölgesi olduğu fakat bu bölgenin metalografik olarak ispat edilemediğini açıklamıştır.

Bir başka çalışmada ise (41), borlama esnasında ana metal bünyesindeki elementlerin yer değiştirdiği ve C'nin yüzeyden alta sürüklenerek borür tabakası altında geçiş zonu oluşturduğu kaydedilmiştir.

2.8. Borlu Tabakanın Kalınlığı

Teorik olarak tabaka kalınlığı sınırsızdır. Bu da işlem süresinin ve/veya sıcaklığın artması sayesinde olur. İşlem sıcaklığının Fe-B denge diyagramındaki ötektik sıcaklığının (1149 °C) altında olması gerekir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar lokal erimeler yaparak malzeme yüzeyinin bozulmasına neden olur. Zaman faktöründe ekonomik yönden mantikî bir değeri geçemeyeceği aşikârdır. Kalınlığın artmasını sınırlayan diğer bir faktörde kırılgenliktir. Borlanmış tabakanın kırılgenliği, kalınlık arttıkça artar (15). Dolayısıyla çelik esaslı malzemeler için 20-200 µm.'lik kalınlık, kullanma şartlarına, su verilip verilmeme ve borlanan malzeme cinsine göre ayarlanır. Kırılgenlik yönünden alaşımlı çeliklerde maksimum 100 µm alaşımsız çeliklerde 150-200 µm kalınlığa; hatta darbesiz aşınmaya maruz kalacak parçalarda su vermeme koşulu ile 400 µm.'lik kalınlığa kadar çıkılabilmektedir.

Borlama sıcaklığının artması tabaka kalınlığını arttırmaması yanında poroziteyi de artırarak tabakanın gevrek olmasına neden olur (20).

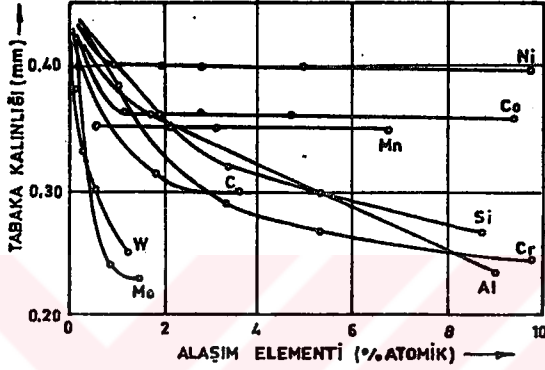
2.9. Borlanabilen Malzemeler

Borlama işlemi gerek toz ve gerekse diğer metodlarla üretilen bütün ferro alaşımlara uygulanabilmektedir. Refrakter metaller (W, Ta, Mo, Zr, Hf, Nb), karbürler (özellikle Co ile bağlı WC) ve Ni esaslı alaşımlara başarı ile uygulanarak özel yapıda borlu tabakalar elde edilebilmektedir. (42, 43). Ti ve Ti esaslı alaşımlara bor yayınımlı ile aşınma dayanıklı TiB_2 tabakası elde edilebilmektedir (42, 44).

Yeni geliştirilen metodlarla Cu ve alaşımlarına da tatbik edilebilmektedir, fakat düşük ergime sıcaklığına sahip Zn ve Al'a uygulanamamaktadır.

2.10. Alaşım Elementlerinin Bor Yayınımlı ve Borür Tabaka Geometrisine Etkisi

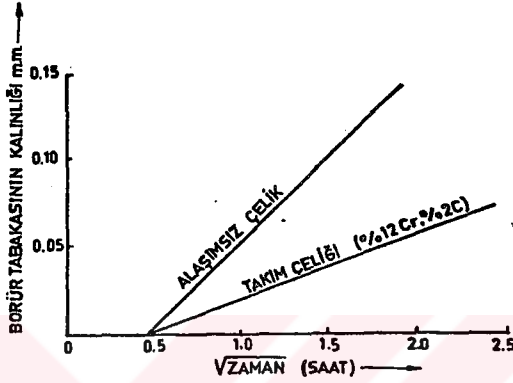
Genel olarak alaşım elementleri çelikteki bor difüzyonunu yavaşlatarak tabaka kalınlığını azaltmaktadır (9, 10, 28, 29). Şekil 2.7'de %'de alaşım elementi miktarının borür tabakası kalınlığına etkisi görülmektedir.



Şekil 2.7. - % Alaşımlama elementleri miktarının borür tabakası kalınlığına etkisi (29).

Alaşımlama elementlerinin diğer bir etkisi de, borür tabakasının sertliğini artırması (20) ve Fe-B denge diyagramındaki ötektik noktayı aşağıya kaydırmasıdır. Fe-B sisteminde, %1 C ötektik sıcaklığını 50 °C kadar düşürmektedir (12).

Çelik içinde C ve Si miktarı arttıkça FeB stabilitesi azalmakta, % 1,2-1,25 C'lu çelikte FeB tamamen yok olmaktadır (20, 45). Periyodik tablonun aynı bölgesinde yer alan Si, P, N, Ti, V, Nb, Ta'da karbon gibi etki etmektedir (20). V'nin % 0,15'i geçmemesi istenir (46), Cr, Mo, W, Mn, Ni'nin FeB ve Fe₂B'ye etkisi aynıdır ve alışıla gelmiş konsantrasyonları için bor difuzyonuna etkisi ihmal edilebilir. Ayrıca bu alaşımlama elementlerinden W, Mo ve Cr'un miktarı çelik içinde arttıkça borlanmış parçanın yüzey pürüzlülüğü azalır (45). Şekil 2.8'de eşit şartlarda borlama işlemiyle, alaşımlı (takım çeliği) ve alaşımsız çeliklerde elde edilen tabaka kalınlığı grafik olarak görülmektedir.



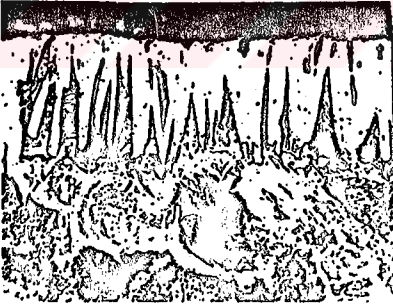
Şekil 2.8 - Alaşımlı ve alaşımsız çeliklerde eşit şartlarda borlama ile elde edilen borür tabaka kalınlıkları (8).

Alaşımlı çeliklerin borlanması sırasında alaşım elementlerinden Cr, Ni ve Mn'nin Fe_2B 'de konsantre olduğu saptanmıştır (39).

Dikkati çeken bir nokta da, borür tabakasının karbon içermemesi ve silisyum çözünürlüğünde çok düşük olmasıdır. Borlama esnasında Si ve C, borür tabakası tarafından içeri doğru itilerek geçiş zonunda C ve Si zenginleşmesine yol açtığı ileri sürülmüştür (40). % 1'in üzerinde Si içeren çeliklerde borür tabakası altında silisyumca zengin bir tabaka görülmekte ve bu ferrit çukuru olarak adlandırılmaktadır. Özellikle darbe ve lokal basınçlara maruz kalan borlanmış parçalarda Si içeriği % 0,7'nin altında olması istenir (40).

Alaşım elementleri, tabaka kalınlığını azaltırken tabaka geometrisinide değişikliğe uğrattırlar. Bor'un ostenit fazı kristallerinin c eksenini yönündeki yayınımlı diğer eksenlerden daha hızlıdır (16,22,27).

Bu anizotropik davranış, c eksenine paralel bir yönelme oluşturarak $FeB-Fe_2B$ ve Fe_2B -ana metal arasındaki sınırı girintili çıkıntılı (testere dişi şekli) yapar. Bu tür yayınma, borür tabakasının ana metale bağlantısını kuvvetlendirirken, sınırdaki kalıntı gerilmenin daha geniş bir alana yayınmasını sağlar (16, 9). Çelik bünyesindeki alaşım elementleri özellikle C, Ni ve Cr, bor difuzyonunun tercihli yönelmesini etkileyerek tabaka-ana metal arayüzeyini çizgisel şekle sokar. Şekil 2.9'da alaşımlı ve alaşımsız çeliklerde borür tabakasının geometrisi görülmektedir.



Alaşımsız Çelik



Alaşımlı Çelik

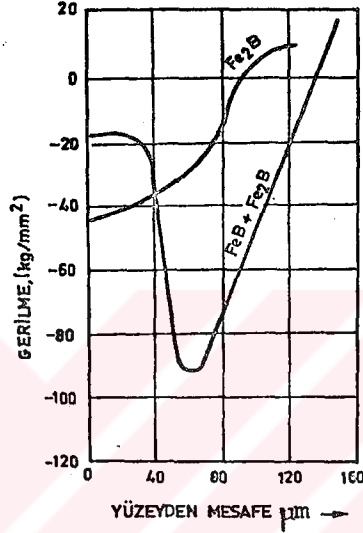
Şekil 2.9 - Alaşımlı ve alaşımsız çeliklerde borür tabakasının geometrisi 240x (47).

Borür tabakası ile ana malzeme arasındaki ideal bağlanma olan girintili çıkıntılı arayüzey, alaşımsız ve az alaşımlı çeliklerde olabilmektedir.

2.11. Borür Tabakasındaki Kalıntı Gerilmeler

Borür tabakasının mekanik özellikleri kalıntı gerilme ile ilgilidir. Isıl işlem, malzeme cinsi ve borlama şartlarına bağlı olarak, borür tabakası ve tabaka-ana metal ara yüzeyinde iç gerilmeler oluşur. Tabakanın faz yapısı (çift fazlı $Fe_2B + FeB$, tek fazlı FeB) ve geometrisi (girintili çıkıntılı veya düz oluşu), iç gerilmelerin tabakada yapacağı hasara etki eder. İdeal tabaka için tek faz (Fe_2B) ve iç gerilmenin daha geniş bir alana yayılması için tabaka geometrisinin girintili çıkıntılı olması arzu edilir. Tabakanın Fe_2B yanında FeB de içermesinin sakıncası, iki tabakada da farklı yönlenmiş iç gerilmelerin oluşmasıdır. İç gerilmeler

Fe_2B 'de basma, FeB 'de ise çekme gerilmesi şeklindedir (23). Fe_2B ile FeB arasında -90 kg/mm^2 kadar bir basma gerilmesi oluşabilmektedir (48). Bu tür gerilmeler tabakanın çatlamasına ve FeB tabakasının dökülerek malzeme yüzeyinin bozulmasına neden olur. Tek fazlı ve çift fazlı borür tabakasındaki iç gerilme dağılımları Şekil 2.10'da verilmiştir. İç gerilmenin nedeni FeB , Fe_2B ve ana malzemenin termal uzama katsayılarının farklılığındandır (48, 49). Bazı malzemelerin termal uzama katsayıları Tablo 2.13'de verilmiştir.

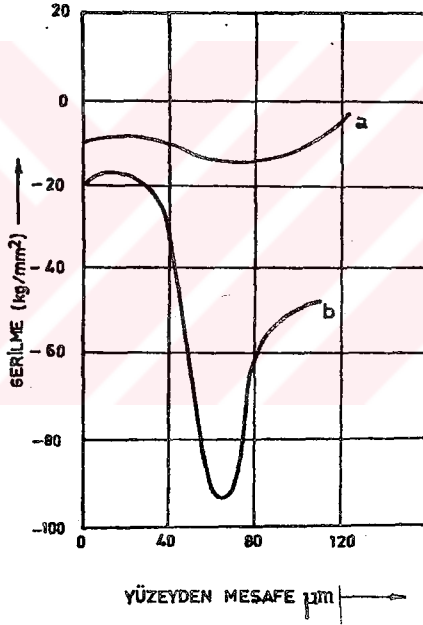


Şekil 2.10 - Tek ve çift fazlı borür tabakasındaki kalıntı gerilme dağılımı (48).

Tablo 2.13. - Borür tabakasındaki fazlarla, çelik ve saf demirin değişik araştırmacılar tarafından verilen termal uzama katsayıları

MALZEME	Termal Uzama Katsayısı		
Fe ₂ B	$7.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$8.7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$8.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
FeB	$23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$11.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$10-16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Saf Demir	$15.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	-	-
Çelik	-	$12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	-
Referans	(49)	(48)	(9)

Borlamayı müteakip uygulanan ısıtma işlemi borür tabakasının iç gerilme durumuna etki etmektedir. Soğuma hızı arttıkça iç gerilmeler azalmakta ve en yüksek iç gerilme borlamadan sonra fırında soğutma ile meydana gelmektedir. Şekil 2.11'de borlamadan sonraki soğutma hızının iç gerilme dağılımına etkisi görülmektedir.



Şekil 2.10. - AISI 1045 çeliğinde borlamadan sonraki ısıtma işleminin borür tabakasındaki iç gerilmelere etkisi. a) 840 C⁰ den suda soğutulmuş b) 840⁰C dan oda sıcaklığına fırında soğutulmuş (48).

Olayın açıklaması; borlamadan sonraki soğuma hızının sonucu ana yapının martensite dönüşmesiyle oluşan hacimsel değişik-

likler, tabakadaki iç gerilmeleri dengeleyerek bu gerilme değerlerinin düşmesine neden olduğu sanılmaktadır (48).

Permyakov V. G. ve arkadaşlarına (20) göre de, borür tabakasının yüzeyinde $20-30 \text{ kg/mm}^2$ olan basma gerilmesinin değeri, içe doğru 60 kg/mm^2 'ye erişmektedir. Su verme ile yüzeydeki basma gerilmesi $30-40 \text{ kg/mm}^2$ 'lik çekme gerilmesine dönüşmekte ve bu değer yüzeyden içeriye doğru giderek azalmaktadır.

2.12. Borlu Malzemelerin Isıl İşlemi

Borür tabakasının (Fe_2B) genleşme katsayısı çelik grubu malzemelerin ortalama genleşme katsayılarına yakın olduğundan, bu tür malzemelere borür tabakasına hasar vermeden alışılabilir metodlarla ısıl işlem uygulanabilmektedir (20, 8, 30, 23). Ostenitleme, 1150°C 'in üstüne çıkmama koşuluyla, nötr atmosferde yapılmalıdır.

Yüksek basınçlara maruz kalacak borulanmış parçalar ısıl işleme tabi tutulmadan kullanılamaz. Borlu tabakanın altı (ana yapı) yumuşaksa, lokal basınçlar yüzünden tabaka çökmesi ve dökülmesi olabilir.

Bütün difüzyon yöntemlerinde olduğu gibi borür tabakasının oluşumunda da bir hacim artışı olmaktadır. Boyut değişimi, tabaka kalınlığı ve kullanılan malzemeye bağlıdır. Boyut artışı genel olarak tabaka kalınlığının % 20'si kadardır (8, 16). Alaşımlı çeliklerde ise bu değer % 80'e kadar çıkabilmektedir.

2.13. Borun, Borlama Ortamından Çeliğe Yayınımı

Borun çeliğe yayınımı iki kademede gerçekleşmektedir.

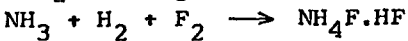
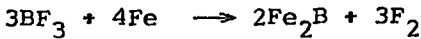
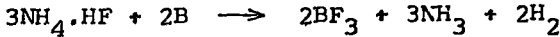
- a) Bileşik haldeki bor'un (B_4C , $Na_2B_4O_7$, B_6H_6 ...) serbest hale geçmesi
- b) Serbest (atomal) bor'un çeliğe yayınımı

2.13.1. Bileşik Haldeki Bor Atomunun Serbest Hale Geçmesi

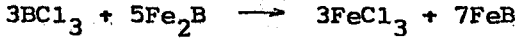
Borlama ana kaynağı ile aktivatörler ve ana malzeme yüzeyi arasındaki reaksiyonlar sonucu, bor serbest hale geçer. Borlamanın ilk safhasında, serbest haldeki borun yayınımı ve metal yüzeyi ile reaksiyonu sonucu yüzeyde birkaç atom kalınlığında demirborür oluşur. Banyoya ilave edilen aktivatörlerin genel olarak deoksidantlar gibi vazife gördüğüne inanılmaktadır. Bu konudaki bazı araştırma, gözlem ve oluşabilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

2.13.1.1. Borlama Ortamının Katı Olması Halindeki Reaksiyonlar

SINGHAL, S.C. (16), "% 50 Amorf bor + % 1 $NH_4F.HF$ % 49 Al_2O_3 " banyosunda $815^\circ C$ 'ta aşağıdaki reaksiyonların yer aldığını belirtmiştir.

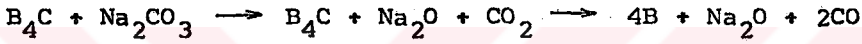


Aynı tür bileşikleri içeren banyoda FeB'nin oluşması, önce BCl_3 oluşunu, daha sonra;



reaksiyonu ile gerçekleştiğini, artık gazlarda $FeCl_3$ bulunmasıyla izah edilmiştir (12).

Banyoda B_4C yanında Na_2CO_3 bulunduğunda;

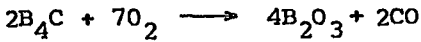


reaksiyonuna göre B serbest hale geçmektedir (32).

B_4C 'nin metalle doğrudan temasıyla;



reaksiyonları meydana gelmektedir. Sistemde oksijen olması halinde;

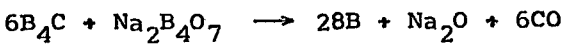


reaksiyonu oluşmaktadır (8).

2.13.1.2. Borlama Ortamının Sıvı Olması Halindeki Reaksiyonlar

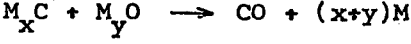
a) Normal Sıvı Ortam Uygulaması

Sıvı boraksa B_4C ilave edildiğinde bor

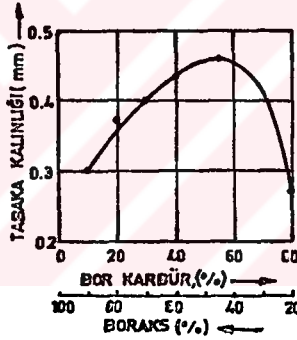


reaksiyonu gereğince bor aktif duruma geçer (9).

Karbür (M_xC) ve oksid (M_yO) den oluşan sıvı banyoda;



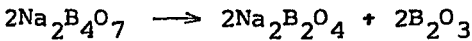
şeklinde reaksiyon olarak M(metal) aktif duruma geçer. Boraks ve B_4C sisteminde benzer reaksiyon vuku bularak bor'un aktif duruma geçtiğine inanılmakta (29). "Boraks + B_4C " sisteminde çalışmada banyo aktivitesinin "%40 Boraks % 60 B_4C " bileşiminde en yüksek olmaktadır. B_4C 'nin daha yüksek oranlarında ise, banyonun viskozitesi arttığından aktivite azalmaktadır. Boraks/ B_4C oranı değişiminin banyo aktivitesine etkisi şekil 2.12'de de gösterilmiştir.



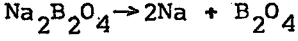
Şekil 2.12. - Banyo bileşiminin borür tabaka kalınlığına etkisi(Ticari saflıktaki demir 1000 C^o'ta 5 saat süre ile borlanmış) (29).

b) Elektroliz Metoddaki Reaksiyonlar

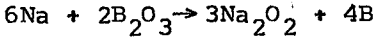
Thechev, V.N. ve arkadaşları (33), boraks banyosuyla elektroliz metoduyla yapılan borlama işleminde aşağıdaki reaksiyonların yer aldığını ileri sürmüşlerdir. Sıcaklık etkisiyle boraks,



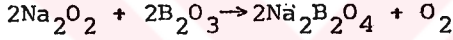
şeklinde, sodyum metaborat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$) da elektrolitik olarak



şeklinde parçalanmaktadır. Sodyum katotta deşarj olur ve bor oksid ile

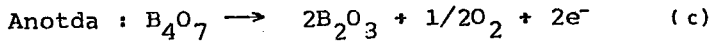
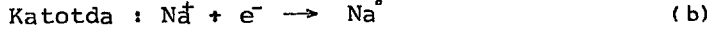


şeklinde reaksiyona girerek sodyum peroksit ve atomik bor oluşturur. Bor katotta toplanmakta ve daha sonra malzemenin yüzeyine yayılmaktadır. Bu esnada sodyum peroksit de bor oksidin fazlasıyla

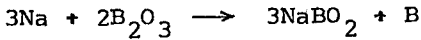


şeklinde reaksiyona girmektedir. B_2O_4 iyonu ise, anotda deşarj olarak oksijen ve bor oksit oluşturmaktadır.

SEONG HOHAN ve JOHN S.CHUN (32), "% 90 Na_2CO_3 + % 10 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ " sisteminde, 800 °C ve 0.5 A/cm² şartlarında aşağıdaki reaksiyonlar sonucu bor'un serbest hale geldiğini ileri sürmüşlerdir.



(c) 'de oluşan B_2O_3 (a) ve (b) 'de oluşan sodyum ile



şeklinde reaksiyona girerek B serbest hale geçmektedir.

"Boraks + NaCl" sisteminde de aynı araştırmacılar (32) benzer reaksiyonların olduğunu ileri sürmektedirler.

2.13.1.3. Gaz Ortamda Borlama Esnasında Oluşan Reaksiyonlar

CASADESUS,P. (50), yüksek sıcaklıkta dengesiz di-boran'ın (B_2H_6) ısı etkisiyle



şeklinde parçalanarak bor'un serbest hale geldiğini ifade etmiştir.

2.13.2. Serbest Bor'un Çeliğe Yayınımı

Bor'un çeliğe yayınımı, zaman ve sıcaklık şartlarının yanısıra bor kaynağının ve borlanacak malzemenin bileşimi ile ilgilidir.

II.Fick yayılım kanunu, yüzeyde oluşan her bir faza ayrı ayrı uygulamak koşuluyla, yayılım katsayısı hesabında aşağıdaki şekliyle kullanılır (51).

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2 \sqrt{Dt}} \right) \quad 2.1$$

t : zaman (sn)

d : yayılım derinliği (cm)

c_0 : Bor verici ortamın bor konsantrasyonu

c : t (sn) sonra yüzeyden d(cm) derinlikte oluşan bor konsantrasyonu

D : yayılım katsayısı (cm^2/sn)

2.1 formülünde ana malzemedeki bor konsantrasyonu sıfır kabul edilmiştir.

Borlama ile malzeme yüzeyinde FeB ve/veya Fe₂B bileşiği oluşmakta, bor bu tabakayı geçerek çeliğe yayılmaktadır. Bor'un FeB'deki difuzyon katsayısı Fe₂B'den daha yüksek olduğundan reaksiyon Fe₂B'deki bor yayılımı ile kontrollüdür (52). Fe₂B bileşiğinin, kristal yapısı ana metalden tamamen farklı olup yeni bir faz olarak büyür. Bu fazda "tabaka kalınlığı-zaman" ilişkisi reaktif difuzyon kanunlarına uyar, dolayısıyla paraboliktir (9, 53, 54). Bu bağıntı II. Fick kanununun özel bir çözümü olan

$$d^2 = 2Dt \quad 2.2$$

d = Tabaka kalınlığı (cm)

t = zaman (sn)

şeklindedir.

Difuzyon katsayısı ile sıcaklık bağıntısı

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad 2.3$$

şeklindedir.

D = Difuzyon katsayısı (cm²/sn)

D₀ = Frekans faktörü (cm²/sn)

Q = Aktivasyon enerjisi (K.Cal/mol)

R = Gaz sabiti (1.987 K.Cal/mol K⁰)

T = Mutlak sıcaklık (K⁰)

Borlama süresine bağlı olarak çeşitli araştırmacılar tarafından saptanan borür tabaka kalınlığı Tablo 2.14' de verilmiştir.

Tablo 2.14. - Çeşitli araştırmacılar tarafından tespit edilen "borür tabaka kalınlığı (d) - zaman (t) ilişkisi"
T: Sıcaklık (k°), R: Gaz sabiti,

No	Borlama Şartları	"Borür tabaka kalınlığı-zaman,,bağıntısı	Ref. No
1	% 20 NaCl+%10B ₄ C+%70Boraks 800 °C'ta elektroliz metod (0.5A/cm ²) çelik AISI 1015	$d=10^{3.72t^{0.56}}$	(32)
2	%10KBF ₄ +%90 (potasyum-lityum ötektiği) 800 °C'ta elektroliz metod, Nitrasyon çeliği	$d=40t$	(52)
3	Ferro-bor+%10-15 NaBF ₄ (veya KBF ₄) toz metod, malzeme çelik	$d=100.e^{-1800/RT}$	(24)
4	ZrB ₂ +KBF ₄ (%0.3-5), Toz metod 1000-1100 °C'ta 4 saat, Armko demir	$d=43.21e^{\frac{13710}{RT}}$	(55)

"FeB + Fe₂B" tabakası tek tabaka gibi düşünülür ve bor konsantrasyonu yüzeyden içeriye doğru lineer olarak değiştiği kabul edilmek koşuluyla; Tablo 2.15'de çelik cinsi ve sıcaklık değişkenlerine karşı "B₄C + Boraks" sisteminde borlamada elde edilen yayılım katsayıları verilmiştir.

Tablo 2.15. - Borür tabakasına ait difüzyon katsayıları (51)

Sıcaklık (C°)	D (cm ² .sn ⁻¹)		
	Armco Demir	AISI 1010	AISI 1095
750.	3.7x10 ⁻¹⁰	4.54x10 ⁻¹¹	8x33x10 ⁻¹²
800	1.13x10 ⁻⁹	8.33x10 ⁻¹⁰	1.33x10 ⁻¹⁰
850	3.33x10 ⁻⁹	3x32x10 ⁻⁹	8.33x10 ⁻¹⁰
900	9.25x10 ⁻⁹	6.69x10 ⁻⁹	2.80x10 ⁻⁹
950	1.82x10 ⁻⁸	1.69x10 ⁻⁸	7.50x10 ⁻⁹
1000	3x70x10 ⁻⁸	3.70x10 ⁻⁸	2.08x10 ⁻⁸
1050	5.79x10 ⁻⁸	5.79x10 ⁻⁸	3.34x10 ⁻⁸
1100	1.13x10 ⁻⁷	1.20x10 ⁻⁷	-

Bonomi, A. ve arkadaşlarının (52) yaptığı çalışmada 800 °C ta Fe₂B ye ait difüzyon katsayısı :

$$\text{Armco demirde } D_B^{800} = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sn},$$

$$\% 1 \text{ karbonlu çelikte } D_B^{800} = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sn}$$

olarak bulunmuştur.

Banyo şartlarına bağlı olarak aktivasyon enerjisi değerleri değişmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından bulunan aktivasyon enerjisi değerleri tablo 2.16'da verilmiştir.

Tablo 2.16. - Çeşitli borlama banyolarında elde edilen borür tabakasına ait aktivasyon enerjisi değerleri

Borlama Ortamı	Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	Ref. No
Katı ortamda borlama	50	(8)
Elektroliz metot borlama	44	(8)
ZrB ₂ + KBF ₄ (%0.5-3), Armco demir	13,7	(55)
Bor içeren ortam 970 °C	21	(57)
Ferro-bor + % 10-15 NaBF ₄	36	(58)
a) Armco demirde	42.4	} (51)
"B ₄ C + Boraks" b) AISI 1010	46	
c) AISI 1095	65	

Kunst, H. ve Schaaber, O. (51), "B₄C + Boraks" sistemiyle yaptıkları çalışmada D_O (frekans faktörü) için tablo 2.17'deki değerleri bulmuşlardır.

Tablo 2.17. - "B₄C + Boraks" sistemiyle borür tabakasına ait D_O (frekans faktörü) değerleri (51)

MALZEME	D _O (cm ² /sn)
ArmcoDemir	0.71
AISI 1010	3.74
AISI 1095	3.0x10 ³

Geçiş zonuna ait kinetik çalışması ise çok kısıtlı olup, hemen hemen konu hakkındaki tek çalışma diyebileceğimiz değerler tablo 2.18'de verilmiştir.

Tablo 2.18. - Geçiş zonuna ait difüzyon katsayıları (51)

Sıcaklık (C°)	Difüzyon Katsayısı (cm ² /sn)		
	Armco Demir	AISI 1010	AISI 1095
750	6.03.10 ⁻⁸	5.04.10 ⁻⁸	3.70x10 ⁻⁸
800	8.08.10 ⁻⁸	7.00.10 ⁻⁸	5.54.10 ⁻⁸
850	1.04x10 ⁻⁷	9.91.10 ⁻⁸	9.30.10 ⁻⁸
900	1.45x10 ⁻⁷	1.30.10 ⁻⁷	9.97.10 ⁻⁸
950	1.53.10 ⁻⁷	1.48.10 ⁻⁷	1.20.10 ⁻⁷
1000	1.99.10 ⁻⁷	1.97.10 ⁻⁷	1.68x10 ⁻⁷
1050	2.70.10 ⁻⁷	2.45.10 ⁻⁷	2.18.10 ⁻⁷
1100	3.53.10 ⁻⁷	3.03.10 ⁻⁷	

Geçiş zonuna ait aktivasyon enerjisi ise, tablo 2.18'de bahsedilen çelikler için $Q = 14000-16000$ cal/gr.atom olduğu tesbit edilmiştir (51).

2.14. Çeliklerde Bor'un Miktar ve Dağılımının Tesbiti

Çeliklerde az oranda (20-50 ppm) bulunan bor'un, başta sertleşme kabiliyeti olmak üzere, sıcak şekillendirme ve sürünme özelliklerine olumlu yönde etki ettiği bilinmektedir. Bu özellikler, bor miktarına bağlı olmakla beraber, bor'un mikroskobik dağılımına da (segregasyon, katı eriyik, bileşik halde bulunması) bağlıdır.

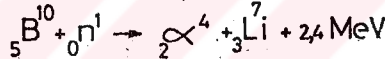
Atom ağırlığının düşük oluşundan dolayı bor'un miktar ve dağılımını saptamada bir takım zorluklar vardır. Mikroprob, bor'un milyonda bir kısım (ppm) mertebesindeki konsantrasyonunu tesbit edememektedir. Spektrografik veya sulu kimyasal analiz metodlarıyla

1 ppm'e kadar analiz yapılabilen fakat bu metodlarla yapılan bor dağılımı makroskobik seviyede kalmaktadır. Bor dağılımının saptanmasında en hassas yöntem ise OTORADYOGRAFI'dir.

2.14.1. Otoradyografi Prensipli

Etüd edilecek numune, metalografik parlatmadan sonra 100 μm 'den daha ince bir dedektörle (solid state nucleer Tract detector) kaplanmaktadır. Dedektör selüloz nitrat veya selüloz asetat butirattan yapılmıştır. Dedektör malzemesi yüksek enerjili partiküllerle (örneğin α) hasara uğratılabilirse dağlama ile bu hasarlar optik mikroskopta görülebilmektedir.

Yüzeyi dedektörle kaplı bor içerikli malzeme, nötron ışınlamasına tabi tutulduğunda



reaksiyonu sonucu bor'un bulunduğu yerlerden 1.47 mev enerjili partikülleri çıkmaktadır. Malzemeden açığa çıkan bu partiküller, yine malzemeye yapışık olan dedektör malzemesini tahrip eder. Anstrong mertebesindeki hasar, kimyasal bağları kopararak aktif yüzeyler oluşturma şeklindedir. Neticede, dedektörün bor atomlarıyla temas eden noktalarında molekül ağırlığı azalmış ve kimyasal aktivite artmıştır. Bu hasarlar ancak elektron mikroskobuyla görülebilir. Optik mikroskopta görülebilmesi için, nötron radyasyonundan sonra hasarlı dedektörün kimyasal dağlama işlemine tabi tutulması gerekir. Dağlama sonucu hasarlı yerlerde oyuklar oluşur. Oluşan bu oyuklar malzemedeki B miktarı ve dağılımını simgeler. Özet ola-

rak, otoradyografik yöntemle malzemedeki bor dağılımının optik mikroskopta görülebilir bir haritası dedektör üzerine çıkarılmaktadır.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Borlamanın endüstriyel uygulaması için, tek fazlı tabaka (Fe_2B) veren ve aktif (birim zamanda elde edilen borür tabaka kalınlığı) olan borlama ortamları gereklidir. Son senelerde uygulamaya konulan bu tür banyo bileşimleri genellikle patentlerle korunmaktadır.

Ülkemiz kaynaklarıyla yukarıda sözü edilen türde banyo eldesi arayışı tezin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Borlama banyosunun ana maddesi olarak boraks seçilmiş ve buna silisyum karbür (SiC), Ferro-Silis, kalsine borik asit ve $NaCl$ ilavesiyle optimum bir banyo bileşimi tesbit edilmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın bundan sonraki bölümünde, bulunan optimum bileşimli banyo ile elde edilen borlu tabakanın özellikleri (korozyon, sertlik), kinetiği ve ısı işleme karşı davranışı incelenmiştir. Ayrıca çeşitli metotlarla (Metalografi, X-Işınları, Spektral ve Otoradyografi) borlu tabakanın faz yapısı araştırılarak konuya açıklık getirilmiştir.

3.1. Deneylerde kullanılan Malzemeler

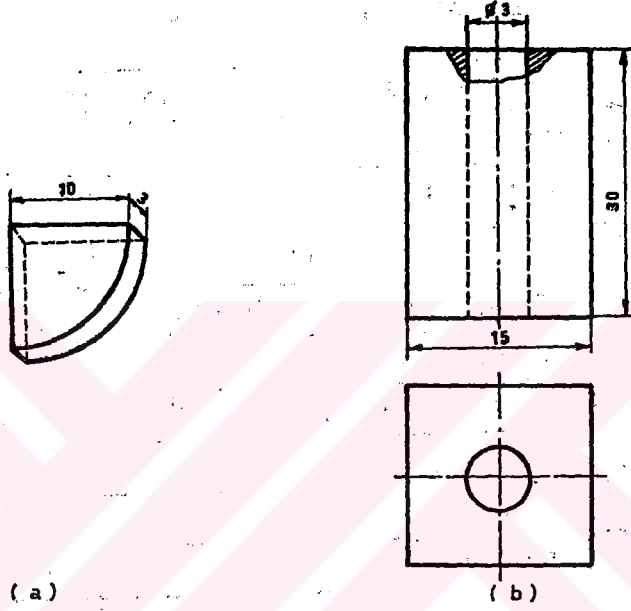
Borlama deneylerinde Tablo 3.1'de bileşimleri verilen çelik numuneler kullanılmıştır.

Tablo 3.1. - Deneysel çalışmalarda kullanılan çelik numunelerin AISI no ve analizleri^x

AISI No	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%W	%Co	%V	%Mo
SAF DEMİR (Elektrolitik)										
Armco demir	0,012									
1020	0,15	0,37	0,09	0,007	0,024	-	-	-	-	-
1030	0,25	0,66	0,16	0,012	0,036	0,04	-	-	-	-
1042	0,42	0,65	0,25	0,014	0,02	0,03	-	-	-	0,01
1084	0,84	0,77	0,24	0,012	0,037	0,12	-	-	-	-
W1	1,1	0,38	0,32	0,024	0,017	0,09	-	-	-	-
T1	0,70	0,30	0,30	-	-	4	18	-	-	-
H11	0,35	0,25	0,9			5			0,4	1,5
D2	1,7	0,33	0,39	0,024	0,013	11	-	-	-	0,52
W + CO Sinter Metali										

x: Analizler Asil Çelik Fabrikaları T.A.Ş.'de Spektrometre ile yapılmıştır.

Kinetik ve korozyon çalışmalarda kullanılan numunelerin biçim ve boyutları Şekil 3.1'de verilmiştir. Isıl işlem ve X-ışınlarına tabi tutulacak numuneler ise silindirik (3mm yükseklik, 20 mm çap) seçilmiştir.



Şekil 3.1. - Borlama Deneylerinde Kullanılan Numunelerin Boyut ve Şekilleri.

- a) Kinetik çalışmalarında kullanılan numuneler.
- b) Korozyon deneylerinde kullanılan numuneler.

Deney öncesi, istenilen boyutlara kesilen numunelerin tüm yüzeyleri 600 No'lu zımparaya kadar zımparalandıktan sonra alkolle temizlenmiştir.

3.2. Borlama Banyosu Bileşenleri

BORAKS ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) : Etibank'ın Bandırma Boraks Fabrikalarından temin edilen ticari saflıktaki sulu boraksın

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 300°C 'ta bir saat bekletmeyi müteakip 600°C 'ta 3 saat tutularak kristal suyunun uçurulmasıyla elde edilmiştir. Ergime noktası 741°C 'tır.

KALSİNE BORİK ASİT : Deneysel çalışmalarda kullanılan kalsine borikasit, borik asitin (H_3BO_3) 110°C 'ta 3 saat bekletmeyi müteakip 400°C 'a kadar çok yavaş ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Borik asit Etibank boraks fabrikaları mamülüdür ve ticarî saflıktadır.

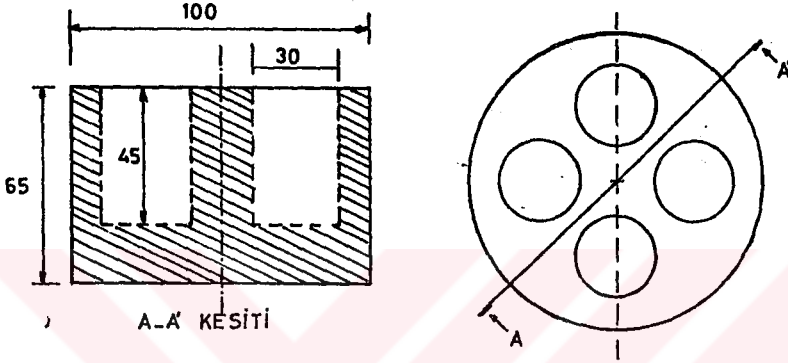
FERRO-SİLİS : Ticarî saflıkta olan Ferro-Silisin bileşimi : % 70 Si, % 0,1 C, % 1 Al, % 0,05 P, % 0,04 ve kalan Fe'dir ve 100 mesh elek altı boyutundadır.

SİLİSYUM KARBÜR : (SiC) : 50 μm tane boyutlu olan SiC ticarî saflıktadır ve C oranı stokiometriktir.

3.3. Deneylerde kullanılan Gereçler

Gerekli sıcaklık, maksimum 1200°C 'a çıkabilen ve $\pm 5^\circ\text{C}$ hassasiyetli elektrik direnç tipi fırından temin edilmiştir.

Borlama banyo bileşimi ile ilgili deneylerde, ark ocağı elektrot artıklarından 4 gözlü olarak imal edilmiş potalar kullanılmıştır. Pota boyutları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Diğer tür deneylerde ise normal 1,5 no.lu grafit potalar kullanılmıştır.



Şekil 3.2. - Borlama banyosu bileşimi ile ilgili deneylerde kullanılan 4 gözülü potaların boyutları

3.4. Çeliklere Bor Yayındırma Deneylerinin Yapılış Şekli

Borlama banyosu miktarı, borlanacak çelik numunelerin her cm^2 'si başına 35 gr olacak şekilde tesbit edilmiştir. Ayrı ayrı 48 meş altına öğütülmüş banyo bileşenleri, istenilen formülü verecek oranlarda tartıldıktan sonra birbirlerine iyice karıştırılmıştır. Uygun bir potaya yerleştirilen bu karışım önceden çalışma sıcaklığına ısıtılmış fırına konmuştur. Pota içindeki karışımın fırın sıcaklığına erişmesi ve erimesi için 15 dakika beklendikten sonra banyo iyice karıştırılmayla beraber numuneler banyoya daldırılmıştır. Deney süresince banyo her 0,5 saatte bir karıştırılmış ve her deneyde yeni pota ve banyo kullanılmıştır. Borlama işleminden sonra numuneler oda sıcaklığına istenilen hızda (fırında, havada, yağda, suda) soğutulmuştur. Borlanan numuneler,

yüzeylerine bulaşmış banyo kalıntılarının temizlenmesi için kaynayan suda bir saat kadar tutulmuştur.

3.5. Metalografik Etüd

Borlanmış numuneler tek yüzden elmas taşla taşlanarak 2mm aşındırılmıştır. Elde edilen bu yüzey, son parlatma kademesinde 1µm kalınlıklı elmas toz aşındırıcı kullanmak kaydıyla, normal metalografik metodla parlatılmıştır. Dağlamalar % 3'lük nital ile yapılmıştır.

Metalografik olarak hazırlanan numuneler Leitz marka optik mikroskopunda incelenmiştir. Yüzeye yakın FeB ile bunun altındaki Fe₂B fazları dağlama ile elde edilen renk farkından (FeB koyu) ayırt edilmiştir.

Tabaka kalınlık ölçümleri 400 büyütme de µm olarak yapılmıştır.

3.6. Sertlik Ölçmeleri

Sertlik ölçümleri mikro sertlik cihazında (WILSON TUKON Marka) vikers uç kullanarak 50-400 gr.'lık yükler altında yapılmıştır.

3.7. X-Işınları Analizi

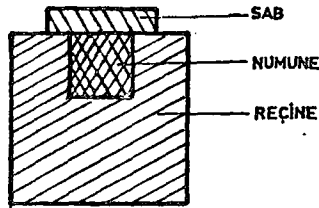
Borlu numunelerde yüzeyden merkeze doğru 50 µm aralıklarla X-Işınlarıyla faz analizi yapılmıştır.

3.8. Otoradyografik Etüd

Bor elementinin çeliklerde çok az oranlarda bulunuşu (50 ppm'in altında) ve düşük atom no'suna sahip olması (Z:5) nedeniyle, söz konusu elementin çeliklerdeki durumunu (katı eriyik, segregasyon, bileşik hallerinde bulunuşu) araştırma problem arz etmektedir. Borlu çeliklerin mikro yapılarını araştırmanın en iyi yolu otoradyografi metodudur.

Termal nötronların B^{10} 'u etkileşmesiyle üretilen α partiküllerini tesbit edebilen dedektör malzemesi olarak "selüloz esetat butyrat" (SAB) seçilmiştir. 35 μ m kalınlıklı SAB zarının (Ticarî olarak AGAR Aids, U.K. tarafından üretilmiş) yüzeyi metalografik olarak parlatılmış ve metil etil ketonla ıslatılmış numuneye arada hava kabarcığı kalmayacak şekilde tamamen yapışması sağlanmıştır.

Şekil 3.3'de SAB'ın numuneye yapışmış hali gösterilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında iki gün bekletilerek kurumaları sağlanmıştır.



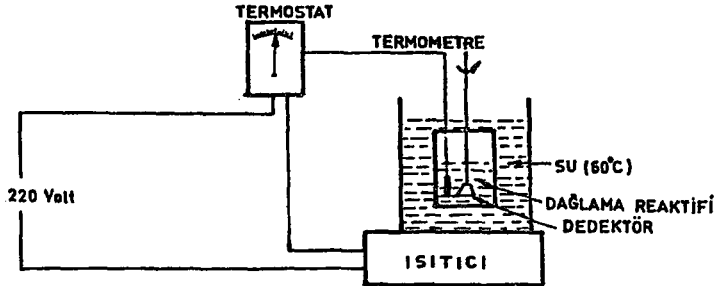
Şekil 3.3. - Selüloz asetat butyratın metalografik numunedeki konumu.

Havada kurutulmuş SAB'li numuneler Al tüplere yerleştirilerek İ.T.Ü.Nükleer Enerji Enstitüsü TRIGA MARK II reaktöründe ışınlanmıştır. Işınlama esnasındaki "fon etkisini" minimuma indirmek amacıyla her borlanmış numuneyle beraber bir de borlanmamış numune ışınlanmıştır. Deneme-yanılma yolu ile bulunan integrale akı 10^{15} nvt ($n = \text{cm}^3$ 'deki nötron sayısı, $v = \text{hız}$ (cm/sn), $t = \text{zaman}$ (sn)) en uygun şart olarak tesbit edilmiş ve bütün ışınlamalar bu şartlarda yapılmıştır. Işınlamaya tabi tutulan numuneler aktivitelerini kaybetmeleri için iki gün kadar bekletilmiş ve daha sonra dedektör malzemesi (SAB) dikkatlice numune yüzeyinden sıyrılmıştır. Işınlanmış dedektör, Şekil-3.4'deki deney düzeni kullanılarak dağlanmıştır.

Dağlama ortamının, süre, bileşim ve zamanı değiştirilerek, optimum şartları 60°C sıcaklıklı % 28'lik KOH solusyonunda minimum 12 dakika olduğu tesbit edilmiştir. Dağlamanın 12 dakikasından sonraki kademeler adım adım optik mikroskopta incelenerek aşırı dağlamadan kaçınılmıştır.

3.9. Bor Yayınım Kinetiğinin Çalışma Metodu

Borür tabakası (Fe_2B) ve geçiş zonu için hesaplamalar ayrı ayrı yapılmıştır. Borür tabakasına ait yayınım katsayısı (D).



Şekil 3,4 - Nötron radyasyonuna tabi tutulan dedektörlerin dağlama aparatı.

$$d^2 = 2Dt$$

d = Borür tabakası kalınlığı (cm)

t = Zaman (sn)

D = Difüzyon katsayısı (cm²/sn)

formülünden;

Aktivasyon enerjisi (Q) ve frekans faktörü (D₀)' ise

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$$

D = Yayınım katsayısı (cm²/sn)

D₀ = Frekans faktörü (cm²/sn)

Q = Aktivasyon enerjisi (kal/mol.K⁻¹)

R = Gaz sabiti 1,987 (cal/mol.K⁰)

T = Sıcaklık (K⁰)

formülünden bulunmuştur.

Geçiş zonunda ise,

$$d = kt^n$$

d = Tabaka kalınlığı

k ve n sabit

t = Zaman (sn)

şeklindeki "tabaka kalınlığı-zaman" bağıntısının k ve n sabitleri tesbit edilmiştir.

Hesaplamalarda, ilgili noktalardan doğrular en küçük kareler metodu ile geçirilmiş, ayrıca doğruların noktalara uygunluk derecesini gösteren korelasyon katsayısı (K) hesap edilmiştir. *

(K = 1 için mükemmel doğrusal bağıntı)

* = Hesaplamalar bilgisayar programıyla yapılmış, söz konusu program Ek:1'de verilmiştir.

3.10. Deney Sonuçları

3.10.1. Borlama Ortamının Borür Tabakasına Etkisi

Bu seri deneylerde evvela ön çalışmalar yapılmış, daha sonra sistematik çalışmalara geçilmiştir. Ön çalışmalar, hangi banyo bileşenleri üzerinde çalışılacağını kabaca tesbit etmek amacıyla yapılmıştır.

Ön deneyler, literatürden faydalanmanın yanında daha ziyade deneme yanılma yoluyla yapılmıştır.

Bu tür deneylerde AISI 1042 çeliği 950 °C'ta 5 saat süreyle çeşitli banyo bileşimlerinde borlamaya tabi tutularak, borür tabakasının oluşup oluşmadığına ve banyo aktivitesine (birim zaman ve sıcaklıkta elde edilen borür tabaka kalınlığı) bakılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. - Farklı bileşimdeki borlama banyolarının AISI 1042 çeliğinin borlanmasına etkisi.

(Borlama koşulları : 950 °C ve 5 saat)

BANYO NO	BANYO BİLEŞENLERİ (%)					SONUÇ Borür tabakasının varlığı
	Boraks	NaCl	SiC	Kalsine Borikası	Ferrosilis	
1	100	-	-	-	-	YOK
2	70	30	-	-	-	YOK
3	70	-	30	-	-	VAR
4	70	-	20	10	-	VAR
5	70	-	-	-	30	VAR
6	70	-	-	10	20	VAR

Tablo 3.2.'den görüldüğü gibi, 1 no.lu banyo bileşimlerinde borür tabakası elde edilememiştir. 3 no.lu banyonun bileşimi literatürden (30) alınmıştır. 4 no.lu ve 3. no.lu banyolar arasında, banyo aktivitesi yönünden bir fark olmasına karşın, 4 no.lu banyonun 3 den biraz daha akışkan olduğu tesbit edilmiştir.

Banyo bileşimi yalnız "boraks" veya "Boraks+NaCl" olduğunda, borür tabakasının oluşmadığı görülmüştür. Bu durumun borun ortamdaki oksijen tarafından bağlanmasıyla ilgili olduğu sanılmaktadır. Banyo bileşimi "Boraks+SiC" veya "Boraks + Ferro-Silis" olduğunda ise, bor çeliğe yayınarak borür tabakası oluşmuştur. Burada Silisyumun oksijeni bağlayarak boru serbest hale getirdiği tahmin edilmektedir. "Boraks+Ferro-Silis" sistemine ayrıca kalsine borik asit ilave edildiğinde banyo aktivitesi artmıştır. "Boraks+SiC" sistemindeki banyoya kalsine borür asit ilave edildiğinde ise banyo aktivitesinde bir değişim olmadığı görülmüştür.

6 no.lu banyonun diğer banyolardan daha aktif oluşu, bundan sonraki çalışmalarını "Boraks+Ferro-Silis+Kalsine borik asit" sistemi üzerine yöneltilmiştir.

Benzer deneyler boraks yerine kolemanit ($Ca_2B_4O_7$) kullanılarak tekrarlanmış, fakat banyonun ergime sıcaklığının $950^{\circ}C$ 'ın üzerinde olduğu ve eriyiğin akışkanlığının az olduğu tesbit edilerek bu tür deneylerden vaz geçilmiştir.

3.10.2|. Banyo Bileşenleri ve Oranları Değişiminin Borlamaya Etkisi

Bu seri deneylerde sıcaklık (940 °C), borlama süresi (5 saat) ve çelik bileşimi (AISI 1042) sabit tutularak, banyo bileşenleri (boraks + ferro-silis + kalsine borik asit) oranlarının borür tabaka kalınlığına ve faz yapısına etkisi araştırılmıştır. Numuneler, borlama işleminden sonra borlama sıcaklığından oda sıcaklığına havada soğutulmuştur.

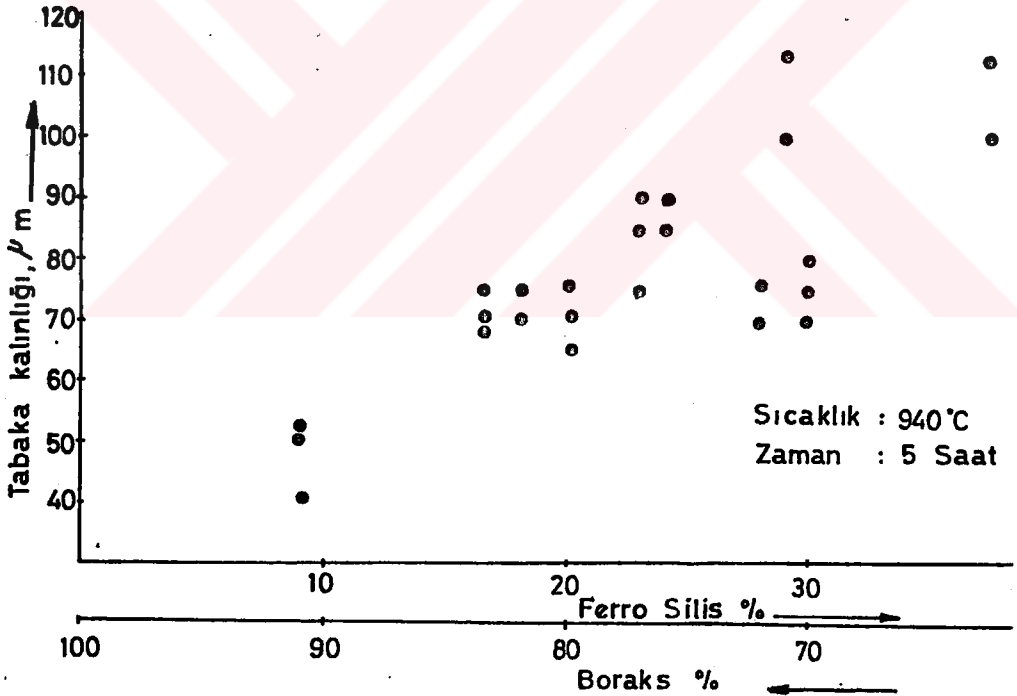
3.10.2.1. Banyo Bileşimindeki "Boraks/Ferro-Silis" Oranının Borür Tabaka Kalınlığı ve Faz Yapısına Etkisi

Banyo bileşimindeki "boraks ve ferro-silis" oranları değişimin, borür tabaka kalınlığı ve faz yapısına etkisi Tablo 3.3 ve Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. - Farklı oranlarda "Boraks/Ferro-Silis" içeren borlama banyosunda, AISI 1042 çeliğinin 940 °C'ta 5 saat borlanmasıyla elde edilen borür tabakası faz yapısı.

% BORAKS	% FERRO-SİLİS	BORÜR TABAKASININ YAPISI
100	-	-
91	9	Fe ₂ B
84	16	"
82	18	"
80	20	"
77	23	"
76	24	"
72	28	"
70	30	"

Tablo-3.3'den de görüldüğü gibi "Boraks + Ferro-Silis" bileşimli banyolarla tek fazlı borür tabakası (Fe_2B) elde edilmiştir. Bu da borür tabakasının faz yapısının "Boraks/Ferro-Silis" oranı değişiminden etkilenmediğini göstermektedir. Söz konusu tabakanın (Fe_2B) kalınlığı (banyo aktivitesi) ise, Şekil 3.5'de görüldüğü gibi Ferro-Silis miktarı arttıkça artmaktadır. Diğer taraftan banyo akışkanlığı ise, Ferro-Silis miktarıyla orantılı olarak azalmaktadır. Dolayısıyla banyoda ki Ferro-Silis oranı % 25'i geçtiğinde çalışma şartları zor-



Şekil 3.5. - Boraks'a ilave edilen Ferro-Silisin borür tabakası kalınlığına etkisi.

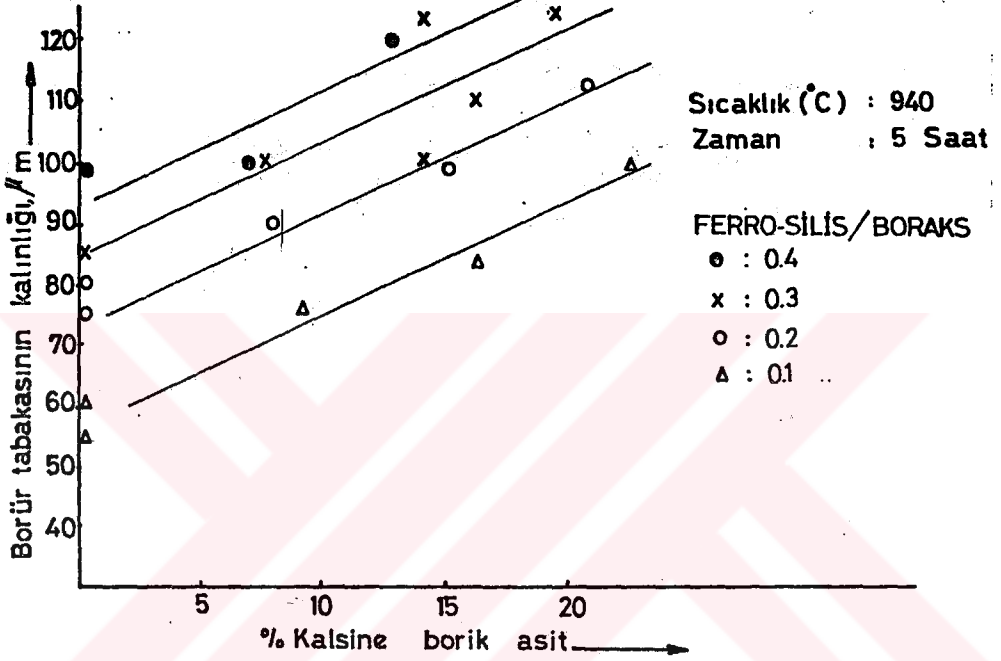
laşmakta ve tabaka homojenliği bozulmaktadır. Şekil 3.5'deki eçrinin yüksek Ferro-Silis bölgelerinde noktaların saçılması, söz konusu şartların sonucudur.

3.10.2.2. Boraks, Ferro-Silis ve Kalsine Borik Asit Oranlarının Borür Tabaka Kalınlığı ve Faz Yapısına Etkisi

Bu seri deneylerde AISI 1042 çeliğinin belli sıcaklık (940 °C) ve belli sürede (5 saat) "boraks+ferro-silis+kalsine borik asit" oranları değişken tutulan banyolarda borlanmasıyla elde edilen borür tabaka kalınlığı (banyo aktivitesi) ve faz yapısı araştırılmıştır. Kullanılan farklı banyo bileşimleriyle elde edilen borür tabaka kalınlığı ve faz yapısı Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. - AISI 1042 çeliğinin, 940 °C'ta 5 saat süreyle farklı oranlarda "Boraks/Ferro-Silis/Kalsine Borik Asit" içeren banyolarda borlanmasıyla elde edilen Borür tabaka kalınlığı ve faz yapısı

BAN- YO NO	BANYO BİLEŞENLERİ					BORÜR TABAKASININ	
	Bileşenler % Miktarı			Bileşenler Oranı		KALIN- LIĞI µm	FAZ YAPISI
	BORAKS	FERRO- SİLİS	KALSİNE BORİK ASİT	FERRO- SİLİS/ BORAKS	KALSİNE BORİK ASİT/ BORAKS		
B1	70	30	0	0,4	0	75,85	Fe ₂ B
B2	65	28	7	"	0,1	100,80	"
B3	61	26	13	"	0,2	125,120	"
B4	57	25	18	"	0,3	125,128	Fe ₂ B+ FeB
B5	76	24	0	0,3	0	85	Fe ₂ B
B6	70	23	7	"	0,1	100	"
B7	65	21	14	"	0,2	100,125	"
B8	60	20	20	"	0,3	125	Fe ₂ B+ FeB
B9	82	18	0	0,2	0	75	Fe ₂ B
B10	76	16	8	"	0,1	90	"
B11	70	15	15	"	0,2	100	"
B12	65	14	21	"	0,3	112	Fe ₂ B+ FeB
B13	90	10	0	0,1	0	40,50	Fe ₂ B
B14	82	9	9	"	0,1	65	"
B15	76	8	16	"	0,2	100	"
B16	70	7	23	"	0,3	110	Fe ₂ B FeB
B17	80	20	0	0,2	0	60,55	Fe ₂ B
B18	79	10	11	0,1	0,14	70	"
B19	69	20	11	0,3	0,16	80	"
B20	59	20	11	0,5	0,18	115	"
B21	72	14	14	0,2	0,20	120	"
B22	64	20	16	0,3	0,25	110	"
B23	48	20	32	0,4	0,66	120	Fe ₂ B+ FeB
B24	32	20	48	0,6	1,5	120	"
B25	83	17	0	0,2	0	40	Fe ₂ B

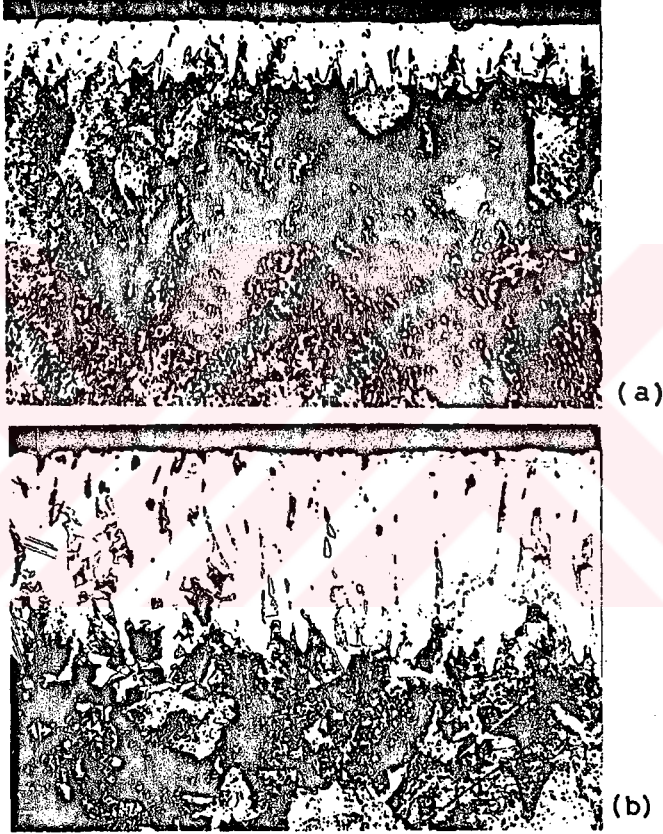


Şekil 3.6. - Banyo Bileşimindeki Boraks, Ferro-Silis ve Kalsine Borik Asit oranlarının Borür tabakası kalınlığına etkisi.

AISI 1042 çeliğinin Tablo 3.4'deki B21 ve B25 no.lu banyolarla borlanmasıyla elde edilen borür tabakası mikro yapı resimleri Şekil 3.7'de, B12 no.lu banyo ile elde edilmiş borür tabakası ise (Fe_2B+FeB) Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

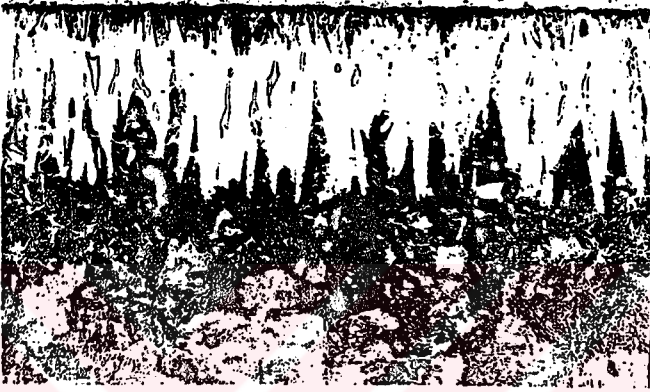
Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi "Boraks+Ferro-Silis" sistemine kalsine borik asit ilavesi, borür tabaka kalınlığını 3-4 misli artırmaktadır. Sabit Ferro-Silis/Bo-

raks oranları için borür tabaka kalınlığının, sisteme ilave edilen kalsine borik asit miktarıyla orantılı olarak arttığı da Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.7. - Zaman (5 saat), sıcaklık (940°C) ve çelik bileşimini (AISI 1042) sabit tutmak koşuluyla farklı banyo bileşimleriyle elde edilen borür tabakası mikro yapı fotoğrafları. 320 X

- a) "%83 Boraks+%17 Ferro-Silis" ortamında borlanmış (Banyo No: B25)
- b) "%64 Boraks+ %20 Ferro-Silis+%16 Kalsine Borik Asit" ortamında borlanmış (Banyo No:B22)



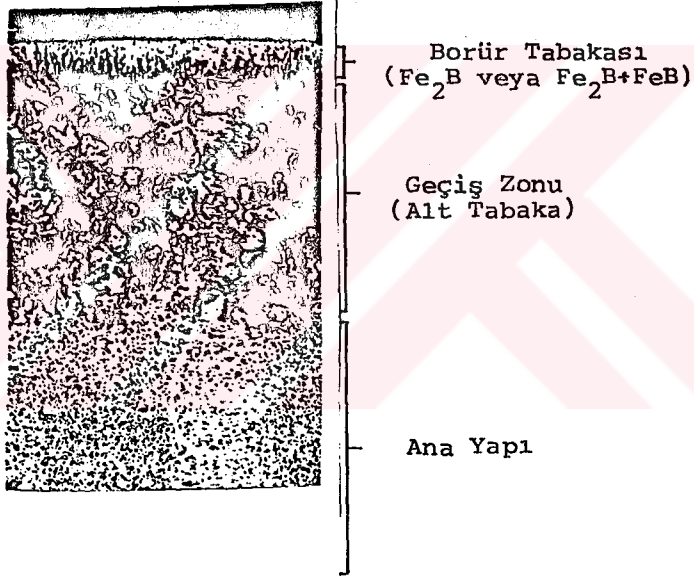
Şekil 3.8. - AISI 1042 çeliğinin 940 °C'ta 5 saat süreyle B12 no.1u banyoda (% 65 Boraks+% 14 Ferro-Silis+ % 21 Kalsine borik asit) borlanmasıyla elde edilen borür tabakasının kesit mikro yapısı.200 X

Borür tabaka kalınlığının banyodaki kalsine borik asit miktarıyla orantılı olarak artmasına rağmen; % 18 üzerindeki kalsine borik asit miktarları, borür tabakasında Fe_2B yanında FeB fazının da oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum şekil 3.8'de görülmektedir.

İdeal bir borür tabakası (FeB 'siz tabaka) oluşturacak banyo bileşiminin; çalışma şartları, banyo vizkozitesi ve borür tabakasının faz yapısı göz önüne alındığında, Ferro-Silisi maksimum % 25'e ve kalsine borik asit maksimum % 18'e kadar olabileceği tesbit edilmiştir.

3.10.3. Banyo Bileşimine Bağlı Olarak Oluşan Bor'lu Tabakanın Özellikleri

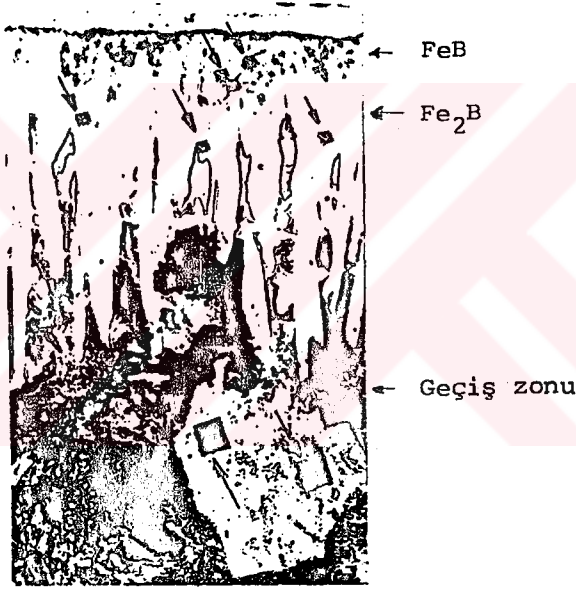
AISI 1042 çeliğine bor yayınmasıyla yüzeyde göbeğe doğru başlıca iki tabaka oluşmaktadır. Bu tabakalar Borür tabakası ve "Geçiş" zonedur. AISI 1042 çeliğinde, Tablo 3.4'deki B16 No'lu banyo ile elde edilen bor'lu tabakanın kesit mikro yapısı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. - AISI 1042 çeliğinin 940 °C'daki B16 No'lu banyoda (% 70 Boraks + % 7 Ferro-Silis + % 23 kalsine borikasit) saat süreyle borlanmasıyla elde edilen tabakanın kesit mikro yapısı. Numune borlama ortamından oda sıcaklığına havada soğutulmuştur. 80X

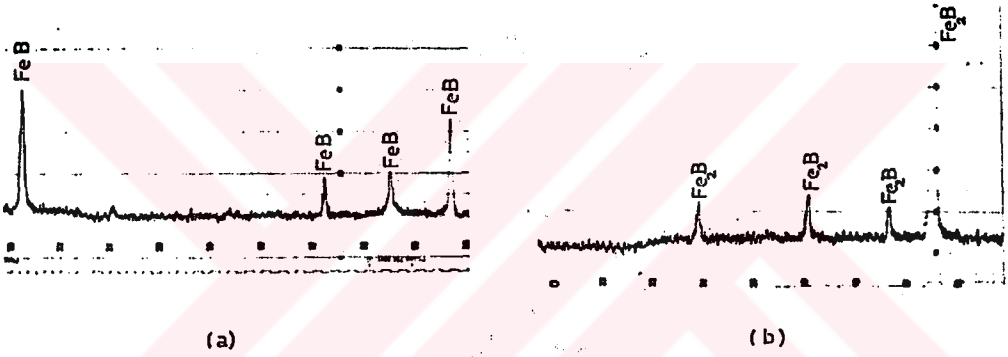
3.10.3.1. Borür Tabakasındaki Fazlar ve Mikro Yapısı

Borür tabakası, borlama ortamına bağlı olarak " Fe_2B " veya " $Fe_2B + FeB$ " fazlarından oluşmaktadır. Tablo 3.4'teki B15 No.lu banyo ile elde edilen borür tabakasının kesit mikro yapısı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. - AISI 1042 çeliğinin, $940^{\circ}C$ 'daki (% 70 Boraks + % 7 Ferro-Silis + % 23 Kalsine Borikasit) bileşimli banyoda 5 saat süreyle borlanmasıyla elde edilen tabakanın kesit mikro yapısı. Mikro sertlik izleri okla işaretlenmiştir. 400X

Borür tabakasındaki fazlar ayrıca X-Işınlarıyla araştırılmıştır. Tablo 3.4'deki B16 No.lu banyoda borlanan AISI 1042 çeliğinin yüzeyden ve FeB altından çekilen X-Işınları diyagramı Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. - AISI 1042 çeliğinin (% 70 Boraks+% 7 Ferro-Silis+% 23 Kalsine Borik Asit) ortamında borlanmasıyla elde edilen borür tabakasına ait X-Işınları diyagramları.

- a) FeB tabakası kaldırılmadan yüzeyden alınmış,
- b) Dış yüzey (FeB) aşındırıldıktan sonra yüzey altından elde edilen pikler.

Optik Metalografik incelemede koyu olarak görülen en dıştaki fazın FeB ve bunun altındaki fazın Fe_2B olduğu X-Işınlarıyla da tesbit edilmiştir.

Borlama banyo ortamındaki Si'un çeliğe yayınıp yayınmadığını anlamak için borür tabakası, yüzeyin 60 um derinliğinden itibaren göbeğe kadar Taramalı Elektron Mikroskobuna bağlı Enerji - Dispersiv X - Ray Analiz Sistemiyle araştırılmıştır. Çelikteki Si seviyesinin kesit boyunca değişmediği ve ana malzeme seviyesinde olduğu tesbit edilmiştir.

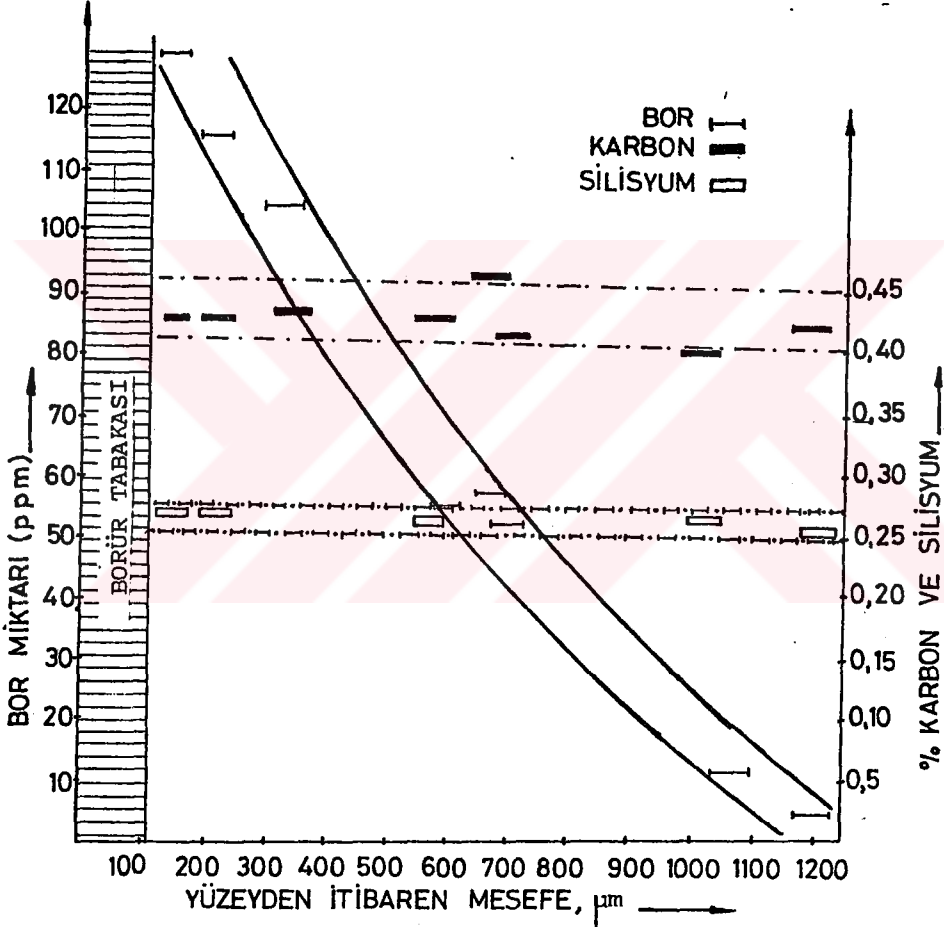
3.10.3.2. Geçiş Zonundaki Fazlar ve Mikro Yapısı

Borlanmış AISI 1042 çeliğinin kesidi optik mikroskopta incelendiğinde, söz konusu çelikte geçiş zonunun ana yapıdan daha fazla perlit içerdiği görülmüştür. Tipik bir geçiş zonu Şekil 3.9'da görülmektedir. Orta karbonlu çeliklerde perlitçe zengin görünümüyle ayırt edilebilen geçiş zonu diğer çeliklerde örneğin (alaşımli çelikler, yüksek ve düşük karbonlu sade çelikler) optik mikroskopta ana yapıdan ayırt edilememektedir.

3.10.3.2.1. Geçiş Zonundaki Alaşım Elementlerinin Dağılımı

Metalografik olarak perlitçe zengin görülen geçiş zonunun birçok araştırmacının ileri sürdüğü gibi bu bölgenin karbonca zenginleşmesi sonucunu olduğu yoksa başka alaşım elementlerinin varlığından mı kaynaklandığını aydınlatmak için; geçiş zonu optik metalografi, otoradyografi ve spektral analiz metodlarıyla incelenmiştir. Dış yüzeyden derine doğru spektral analiz metoduyla banyo ortamında bulunan bor, silisyum ve karbon'un kesit boyunca dağılımı tesbit edilmiştir. Elde edilen alaşım elementleri dağılımı Şekil 3.12' de verilmiştir. Karbon ve silisyumun geçiş zonundaki seviyesinde olduğu, bor miktarının ise dıştan içe doğru azal-

diği söz konusu şekilden görölmektedir.



Şekil 3.12. - AISI 1042 çeliğinin Tablı 3.4'deki B21 nolu banyoda borlanmasıyla elde edilen geçiş zonuna ait alaşıım elementleri (C, B, Si) dağılıımı.

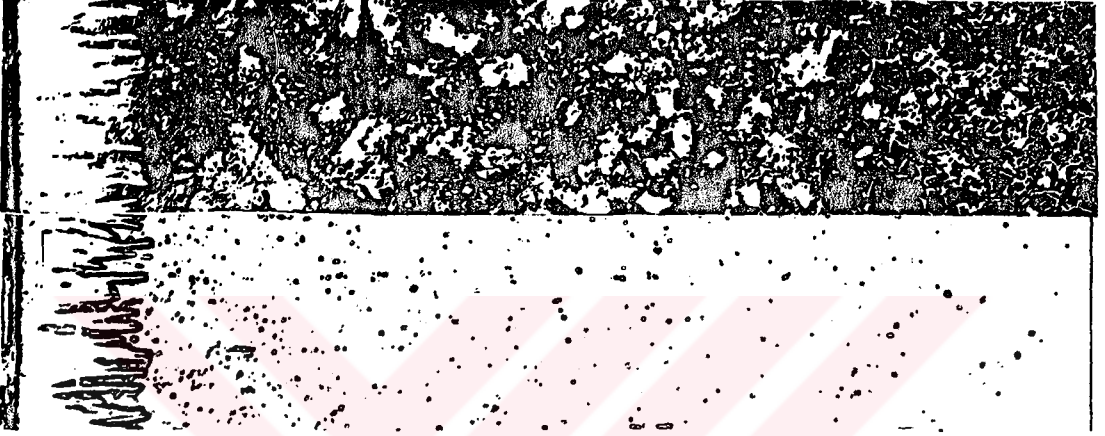
3.10.3.2.2. Geçiş Zonunun Otoradyografik Metodla İncelenmesi

Geçiş zonundaki bor elementinin mikroskobik dağılımlını tesbit için borlanmış malzemeler, 3.8'de tariflenen şekilde otoradyografik etüde tabi tutulmuşlardır. AISI 1042 çeliğinin borlu tabakasına ait kesit mikro yapısı ve aynı bölgenin bor dağılımlını gösteren otoradyografı fotoğrafları Şekil 3.13'de, AISI 1084 çeliğine ait otoradyografı fotoğrafları ise Şekil 3.14'de verilmiştir.

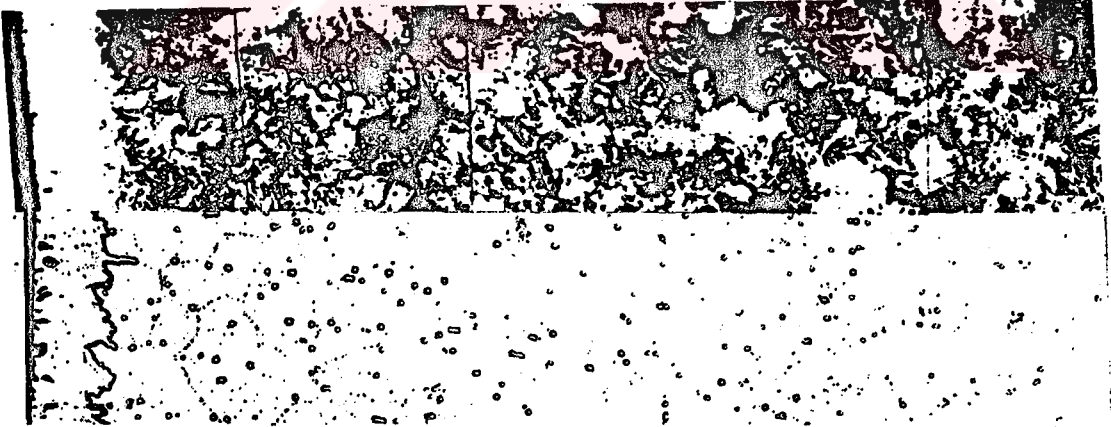
Aynı bölgeye ait optik mikro yapı, otoradyografı ve spektral analiz sonuçları birbiri ile uyumlu olarak geçiş zonuun Bor'un varlığından dolayı olduğunu göstermiştir. Söz konusu bölgede karbon yayınmasına rastlanmamıştır.

Geçiř zonundaki borun mikroskobik dağılımlı, Őekil 3.13-3.15'lerden de görüldüğü gibi çelik cinsine geniş ölçüde bağlı olmaktadır. Borun AISI 1084 çeliğinde, konsantrasyonun yüksek olduğu (yüzeeye yakın kısım) ostenit tane hududunda çökeldiği, AISI 1042 çeliğinde ise homojen dağılarak konsantrasyonun dıştan iče doğru devamlı azaldığı, Őekil 3.13 ve 3.14'de görülmektedir. Őekil 3.16'da bor dağılımlının bir fonksiyonu olan dağılama izlerinin dağılım yüzdeleri verilmiştir.

Geçiş zonundaki bor dağılımlı ile ilgili diğer bir gözlemde; bor dağılımlının, malzeme haddeme yönüne paralel olarak yönlenme göstermesidir. Durum Şekil 3.13 ve Şekil 3.15 a da ağıkça görülebilmektedir. Alaşımlı çeliklere ait otoradyografı fotoğrafları Şekil 3.15'de verilmiştir.



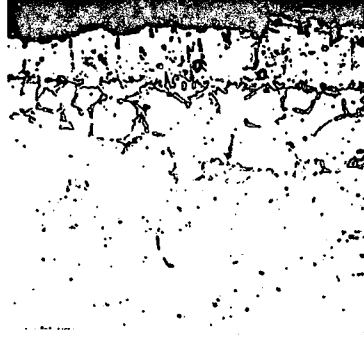
Şekil 3.13. - SAE 1042 çeliğinin B21 nolu banyoda 940 °C'ta 6 saat borlamadan sonraki kesit mikro yapısı (üstte) ve aynı bölgenin otoradyografisi (altta). Malzeme borlama sıcaklığından oda sıcaklığına havada soğutulmuştur. 125X



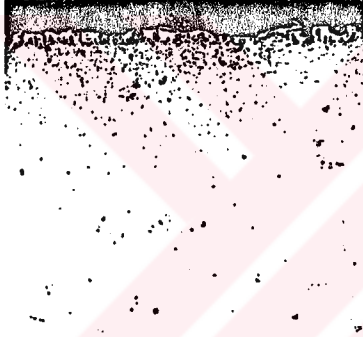
Şekil 3.14. - SAE 1084 çeliğinin B21 nolu banyoda 940 °C'ta 6 saat borlamadan sonraki kesit mikro yapısı (üstte) ve aynı bölgenin otoradyografisi (altta). Malzeme borlama sıcaklığından oda sıcaklığına havada soğutulmuştur. 125X



(a)

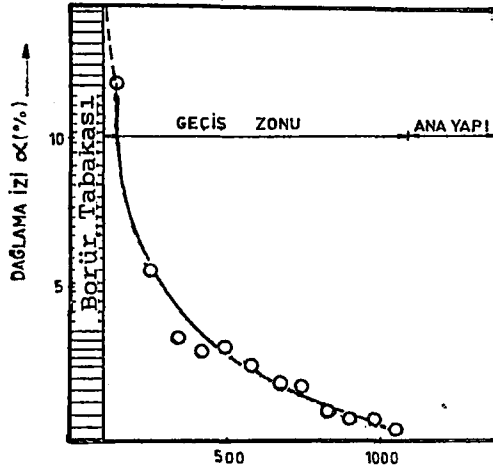


(b)



(c)

Sekil 3.15. - Çeşitli çeliklerin 940 °C'taki B21 No.1u banyoda 6 saat borlanmasıyla elde edilen otoradyografı fotoğrafları. 270X
a) AISI H11 çeliği b) W1 çeliği
c) AISI T1 çeliği



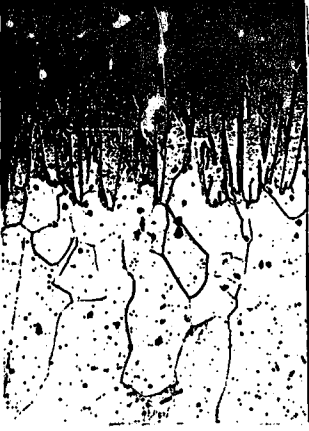
Şekil 3.16. - Geçiş zonunda α -dağlama izlerinin dağılımı. Ölçümler Şekil 3.13'den alınmıştır.

3.10.3.3. Çeşitli Çeliklerin Borlanabilirliği ve
Elde Edilen Borür Tabakasının Sertliği

Bileşimleri Tablo 3.1'de verilen çelik numuneler, 940 °C'taki B21 no.lu banyoda (Tablo 3.4) 6 saat süreyle borlamaya tabi tutulmuştur. Elde edilen borür tabakasının sertliği ve kalınlıkları Tablo 3.5'de, mikro yapıları ise Şekil 3.17'de ve 3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.5. - Çeşitli çeliklerin 940 °C sıcaklıktaki (% 72 Boraks+% 14 Ferro-Silis+% 14 Kalsine Borik Asit) bileşimli banyoda 6 saat süreyle borlamadan sonra elde edilen borlu tabakanın bazı özellikleri (Sertlikler 100 gramlık yükte vikere uçla mikro sertlik olarak alınmıştır).

Numune AISI No	Borür tabakası kalınlığı µm	Geçiş zonu optik mikroskopta gö- rülüp görüleme- diği	Borür tabaka sert- liği (VSD 0,1)
Saf demir	180	Ayrıtedilemiyor	1682, 1532
Armko demir	170-180	Ayrıtedilemiyor	1682, 1854
1020	150-160	Görülüyor	1682, 1854
1025	140	Görülüyor	1532, 1854
1042	130-140	Görülüyor	2054, 1854
1084	120-130	Ayrıtedilemiyor	1554, 2054
W1	120	Ayrıtedilemiyor	
D2	50	Ayrıtedilemiyor	2054, 1854
T1	55,70,60	Ayrıtedilemiyor	1682, 2054
H11	40,45	Ayrıtedilemiyor	1854, 1680
WC+CO			
Sinter Metal	0	-	-



Saf demir



AISI 1025 çeliği

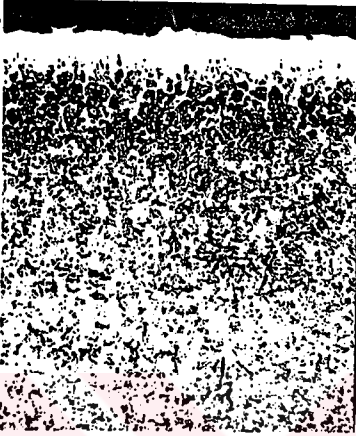


AISI 1042 çeliği



AISI 1084 çeliği

Şekil 3.17. - Çeşitli sade karbonlu çeliklerin (% 72 Boraks + %14 Ferro-Silis+% 14 Kalsine borik asit) banyosunda 940 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle borlanmasıyla elde edilen borür tabakasına ait kesit mikroyapıları. Borlamadan sonra numuneler havada soğutulmuştur. 210 X



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.18. - Çeşitli alaşımlı çeliklerin Tablo 3.4'deki B21 no.lu banyoda 940°C 'ta 6 saat süreyle borlanmasıyla elde edilen tabakanın kesit mikro yapıları. 210X.

- a) $0,7\text{C}+4\text{Cr}+18\text{W}$ (AISI T1 çeliği),
b) $0,35\text{C}+5\text{Cr}+0,4\text{V}+1,5\text{Mo}$ (AISI H11 çeliği),
c) $1,7\text{C}+11\text{Cr}$ (AISI D2 çeliği)

Borlamadan sonra numuneler havada soğutulmuştur.

Şekil 3.17 ve 3.18'den de görüldüğü gibi karbon ve diğer alaşım elementleri, bor difüzyonunu yavaşlatır yönde etki etmektedir. Aynı zamanda alaşım elementleri borür tabakası morfolojisini de değiştirmektedir. Çeliklerde alaşım elementleri arttıkça, borür tabakasının ana metale tutunum sınırı düzleşmektedir.

Geçiş zonunun optik mikroskopla görülebilmesi çelik cinsine bağlıdır. Alaşımız ortakarbonlu çeliklerde geçiş zonu optik mikroskopta perlit zenginleşmesi şeklinde görülürken (AISI 1042, 1030), alaşımız ve alaşımız yüksek ve düşük karbonlu çeliklerde ise geçiş zonu optik mikroskopla bariz olarak ayırt edilememektedir. Söz konusu çeliklerdeki geçiş zonu, otoradyografi ile tesbit edilebilmektedir.

Tablo 3.5'den de anlaşılabilirceği gibi farklı çeliklerdeki (alaşımız-alaşımız) borür tabakası sertliği, bariz farklılıklar göstermemiştir.

3.10.3.4. Isıl İşlemin Borlu Tabakaya Etkisi

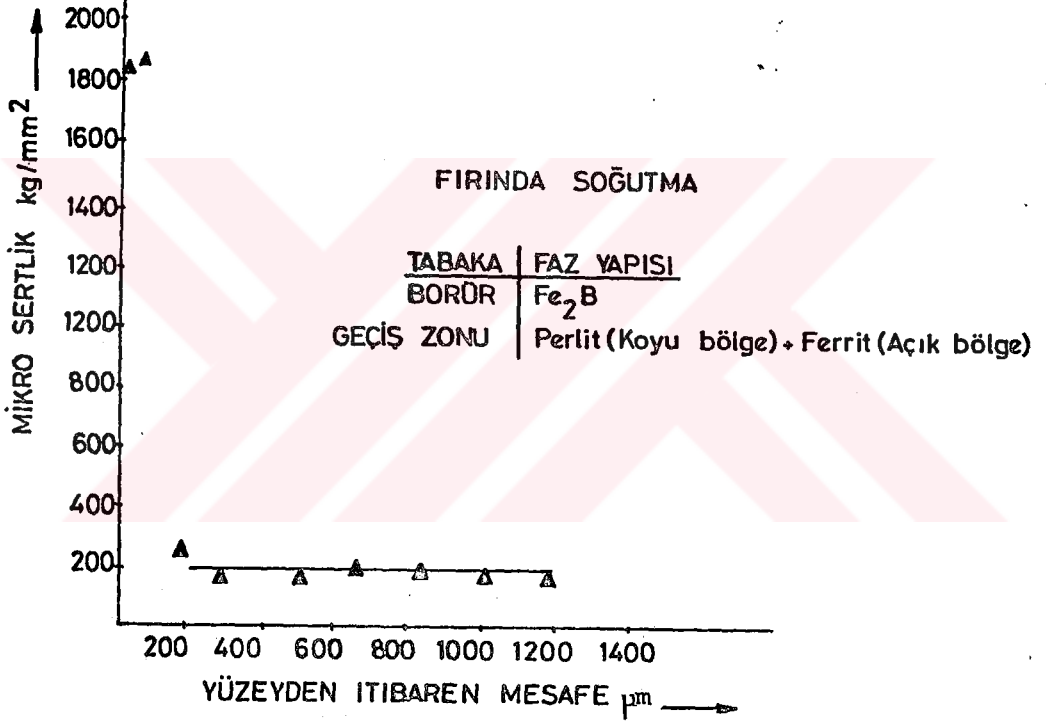
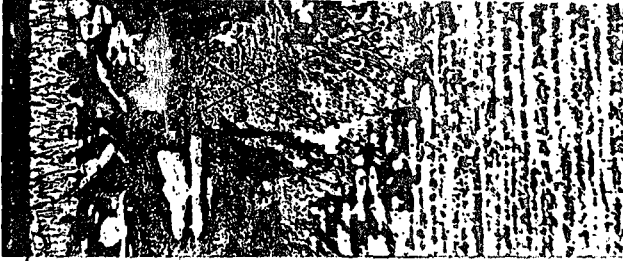
Bu seri deneylerde AISI 1042 çeliği, 915 °C sıcaklıktaki banyoda 5 saat süreyle borlandıktan sonra, söz konusu malzemenin borlama banyosundan oda sıcaklığına soğutma hızının (fırın, hava, yağ ve su), borlu tabaka sertliği, faz yapısı ve fiziki durumuna (çatlama olup olmadığı) etkisi araştırılmıştır. Söz konusu şartlarda soğutulan AISI 1042 çeliğinin kesit mikro yapı ve sertlik dağılımları Şekil 3.19' da verilmiştir.

Yüksek karbonlu AISI 1084 çeliğinde tek fazlı borür tabakası oluşturacak ortamda borlandıktan sonra, malzemenin borlama banyosundan oda sıcaklığına suda soğutulmasıyla elde edilen borlu tabakanın kesit mikro yapısı Şekil 3.20'de gösterilmiştir. $FeB + Fe_2B$ fazı oluşturacak ortamda (Tablo 3.4'de B16 no.lu banyo) borlanan AISI 1042 çeliğinin borlama banyosundan oda sıcaklığına havada soğutulduktan sonra elde edilen tabakanın kesit mikro yapı fotoğrafı ise Şekil 3.12'de verilmiştir.

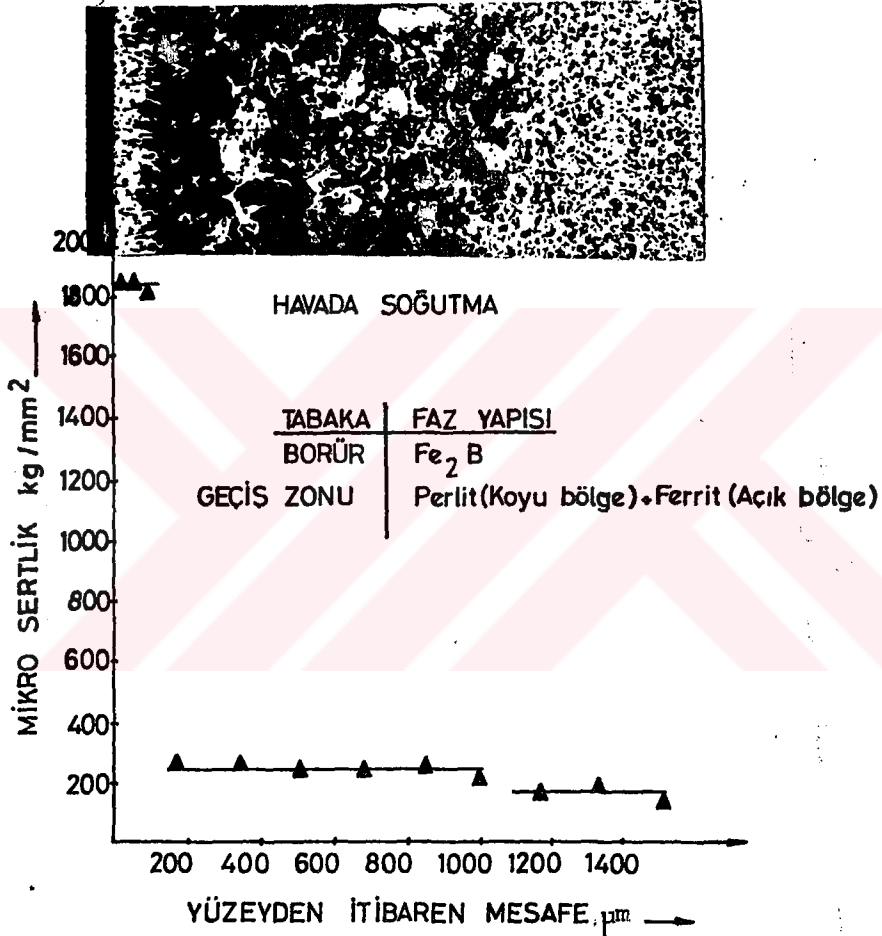
AISI 1042 çeliğinin borlama banyosundan oda sıcaklığına soğuma hızının, borür tabakası sertliğine bariz bir etkisi görülmemiştir. Geçiş zonu faz yapısı ve sertliği ise, borlama ortamından oda sıcaklığına soğutma hızına geniş ölçüde bağlı olmaktadır. Şekil 3.19'dan da görüldüğü gibi fırında ve havada soğutma perlitik, yağda soğutma perlit + beyritik, suda soğutma ise martensitik yapı oluşturmaktadır. Bu bölgenin sertliği de mikro yapıya paralel olarak değişmektedir.

Geçiş zonuna ait diğer bir gözlemede bu zondaki tane boyutunun ana malzemededen daha büyük oluşudur. Ana malzeme de tane boyutu yaklaşık ASTM 7 olmasına karşın geçiş zonunda bu değer 2'dir.

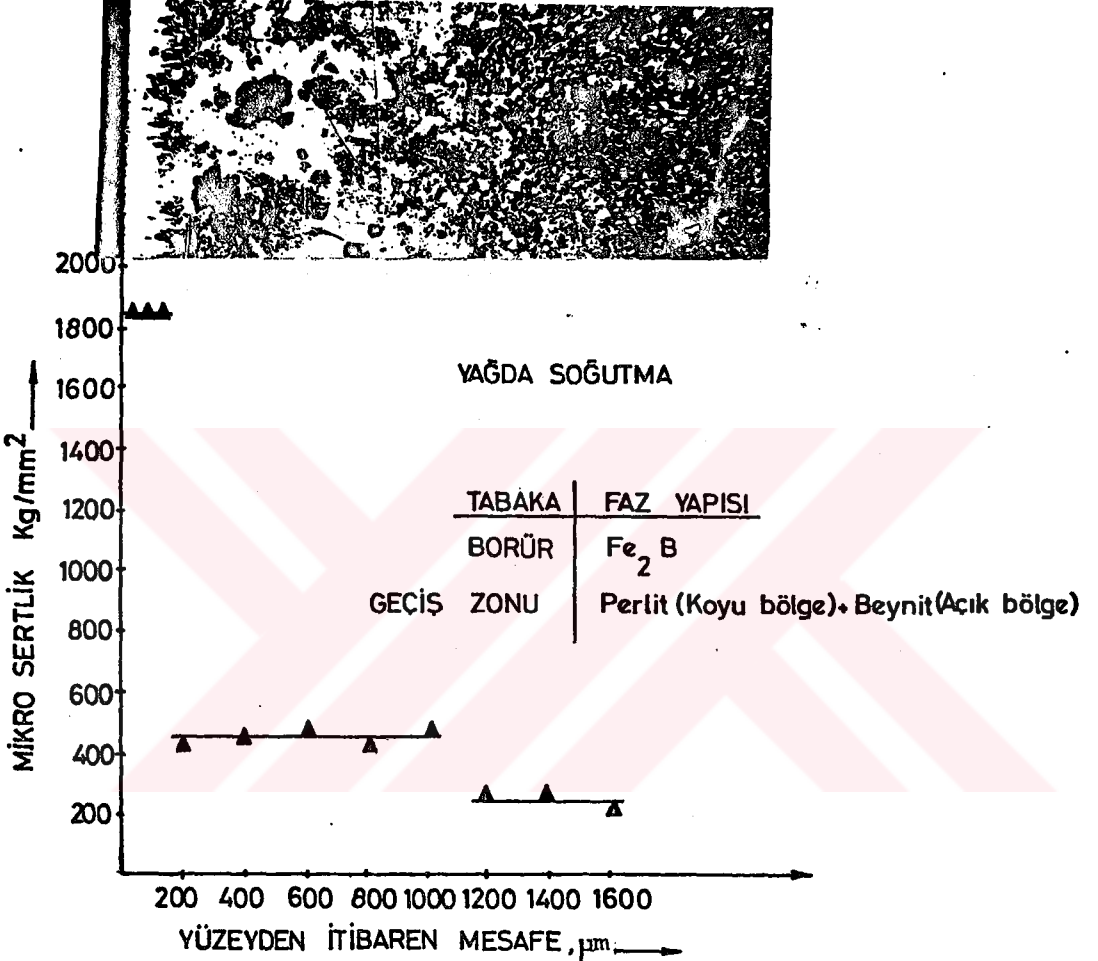
Numunelerin borlama ortamından oda sıcaklığına soğutma hızı arttıkça tek fazlı borür tabakalarında (Fe_2B) dikine çatlaklar (Şekil 3.20) raslanmaktadır. Çift fazlı (Fe_2B+FeB) tabakalarda ise, havada soğutma dahi, fazlar arası sınır boyunca yüzeye paralel çatlaklara neden olmaktadır. Şekil 3.21 çift fazlı borür tabakasındaki çatlakları göstermektedir.



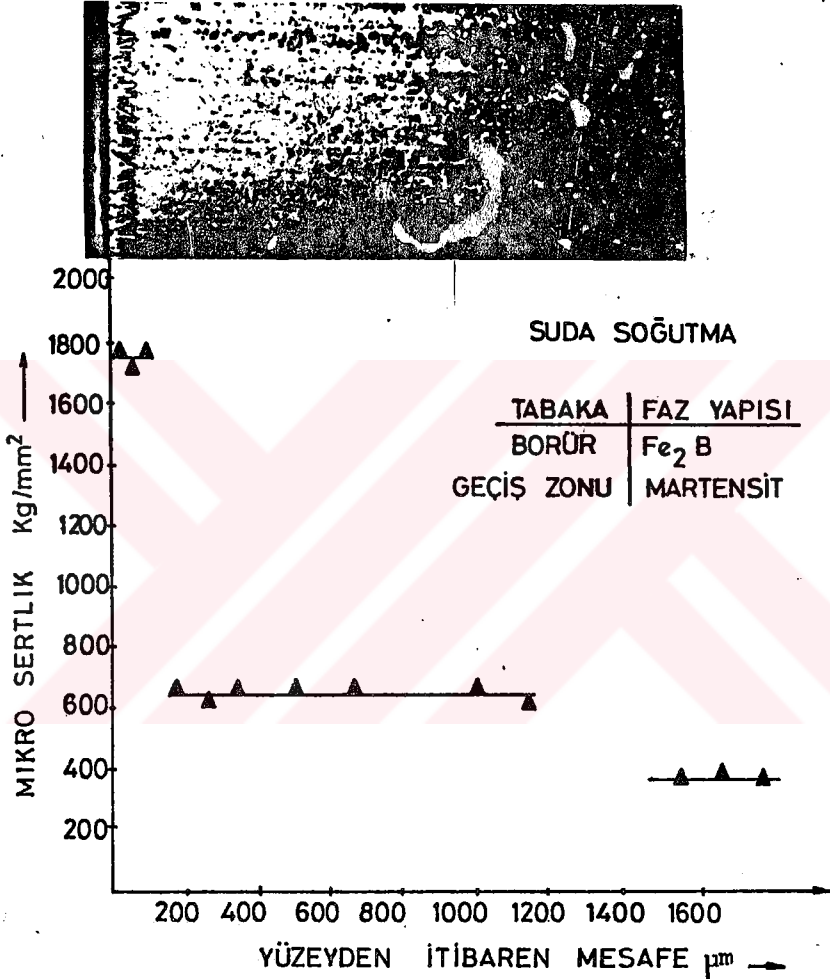
Şekil 3.19-a)- AISI 1042 çeliğinin B21 No'lu banyoda 915 °C' da 5 saat borlamadan sonra; borlama ortamından oda sıcaklığına fırında soğutulmasıyla elde edilen sertlik dağılımları ve mikroyapı görünüşleri.75X



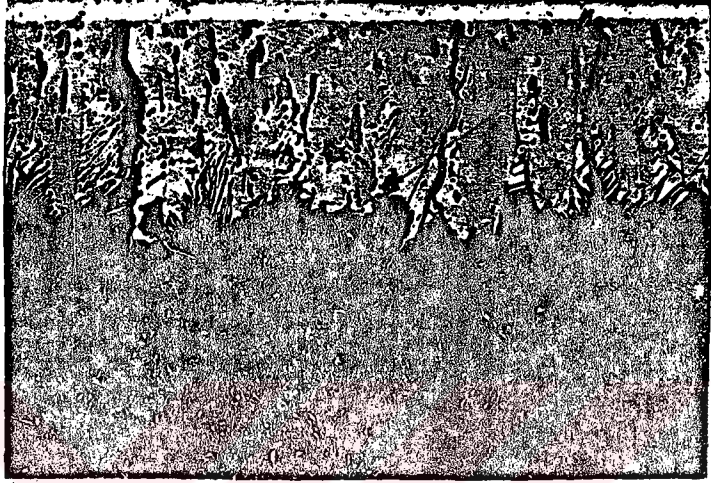
Şekil 3.19-b)- AISI 1042 çeliğinin B21 No'lu banyoda 915 °C' da 5 saat borlamadan sonra; borlama ortamından oda sıcaklığına havada soğutulmasıyla elde edilen sertlik dağılımları ve mikroyapı görünümleri. 75X



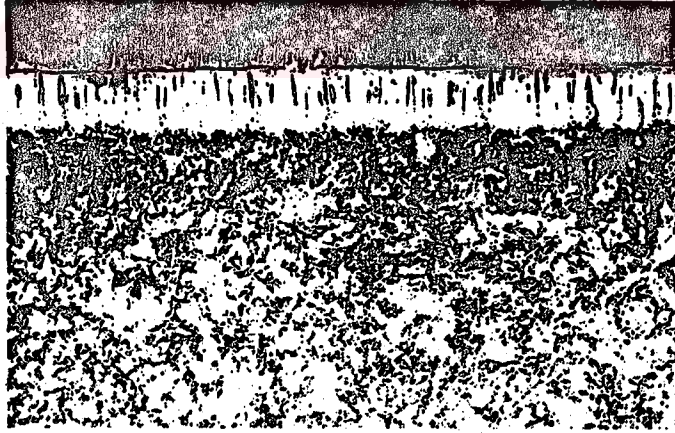
Şekil 3.19-c)- AISI 1042 çeliğinin B21 No'lu banyoda 915 °C' da 5 saat borlamadan sonra; borlama ortamından oda sıcaklığına yağda soğutulmasıyla elde edilen sertlik dağılımları ve mikroyapı görünüşleri.75X



Şekil 3.19-d)- AISI 1042 çeliğinin B21 No'lu banyoda 915 °C'da 5 saat borlamadan sonra; borlama ortamından oda sıcaklığına suda soğutulmasıyla elde edilen sertlik dağılımları ve mikroyapı görünüşleri.75X



Şekil.3.20. - AISI 1084 çeliğinin, 940 °C sıcaklıktaki "%72 Boraks + %14 Ferro-Silis + %14 Kalsine Borikası" banyosunda 5 saat borlama işleminden sonra oda sıcaklığına suda soğutulması sonucu borür tabakasında (Fe_2B) oluşan dikine çatlaklar. 320X



Şekil 3.21. - AISI 1042 çeliğinin, 940 °C sıcaklıktaki "%70 Boraks + %7 Ferro-Silis + %23 Kalsine Borikası" (Banyo No B16) banyosunda 5 saat borlama işleminden sonra oda sıcaklığına havada soğutma sonucu, borür tabakasını oluşturan FeB ve Fe_2B sınırı boyunca oluşan enine çatlaklar. 150X

3.10.3.5. Korozyon Deneyi

Şekil 3.1'de boyutları verilen AISI 1042 çeliği 6 saat süreyle "% 72 Boraks + % 14 Ferro-Silis + % 14 Kalsine Borik Asit" ortamında borlanmışdır. Borlama işleminden sonra, tek yüzdeki borlu tabaka taşlamayla kaldırılmışdır. Daha sonra sözü edilen parça 80 °C'daki "% 50 HCl + % 50 su" banyosunda 90 dakika süreyle bekletildikten sonra elde edilen parça Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi söz konusu koroziv ortam ana malzemeyi büyük ölçüde tahrip ederken, borlu (borür) tabaka tahrip olmadan kabuk şeklinde kalabilmiştir.



Şekil 3.22. - 80 °C'taki (% 50 HCl + % 50 Su) ortamının, AISI 1042 çeliğindeki borlu tabaka (Fe_2B) ve ana malzemeye yaptığı etki.

3.10.3.6. Borlu Tabakanın Yayınma Kinetiği

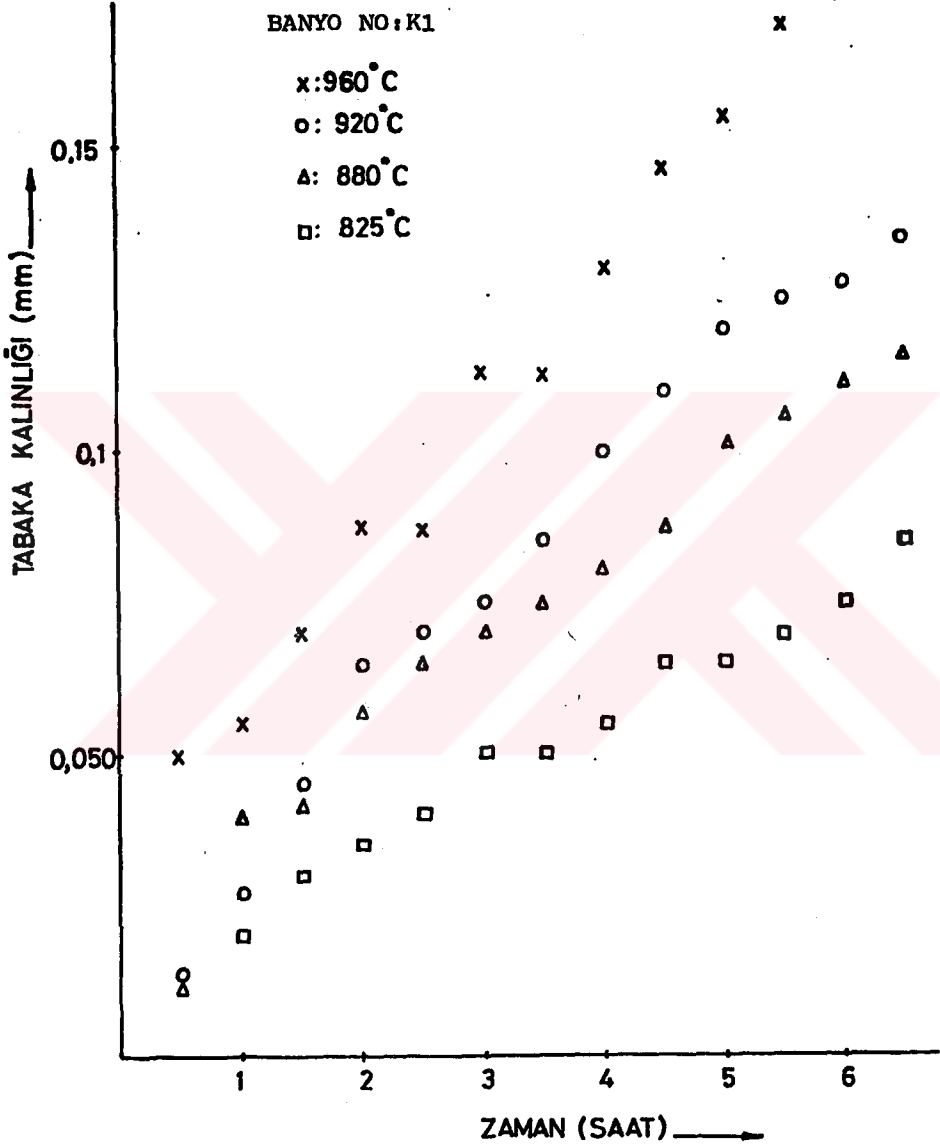
Bu seri deneylerde AISI 1042 çeliği, bileşimleri Tablo 3.6'de verilen iki farklı borlama banyosunda, farklı süre ve sıcaklıklarda borlanarak; borür ve geçiş zonu tabakalarının yayınım kinetiği ayrı ayrı incelenmiştir. Borlama işleminden sonra numuneler havada soğutulmuşlardır.

Tablo 3.6. - Kinetik çalışmalarında kullanılan banyo bileşimleri.

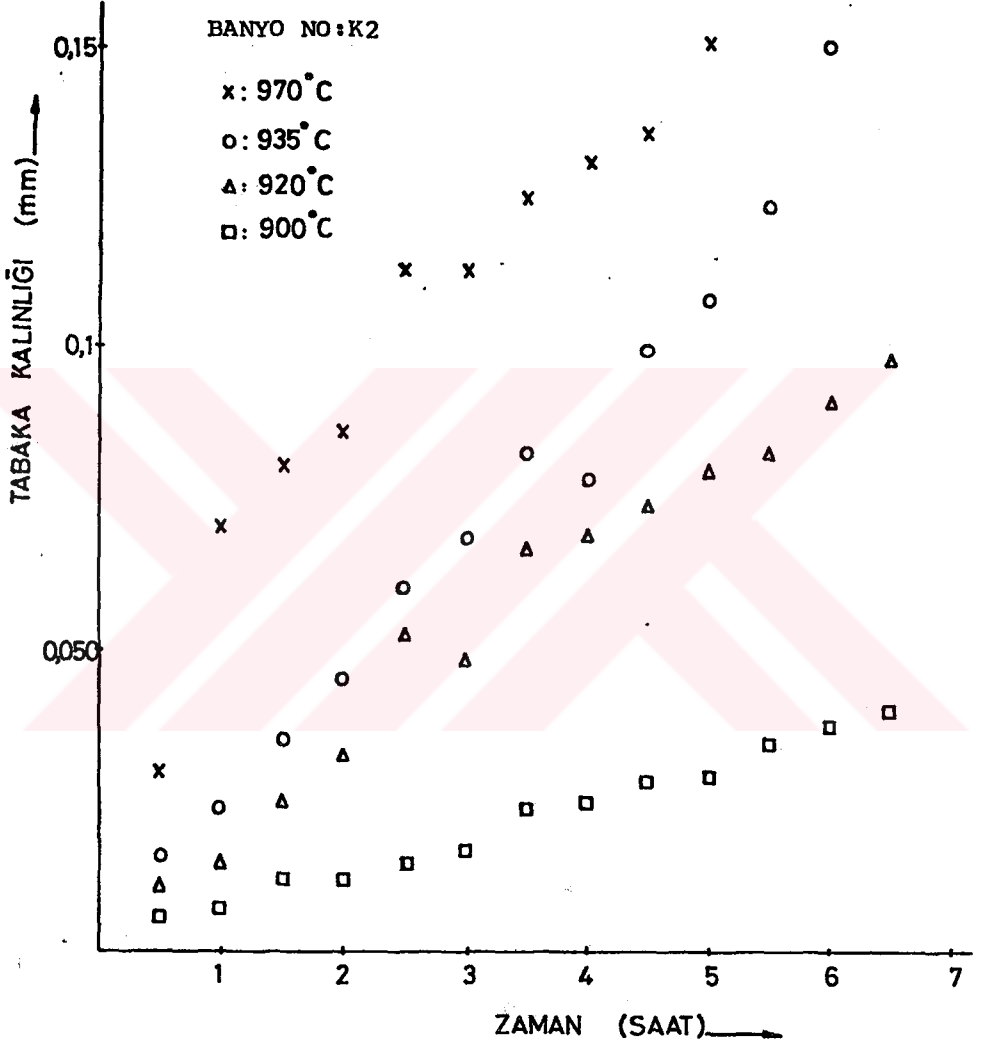
Banyo No	BANYO BİLEŞİMİ %			
	Boraks	Kalsine Borikasit	SiC	Ferro-Silis
K1	66	14	-	20
K2	66	14	20	-

3.10.3.6.1. Borür Tabakasının Yayınma Kinetiği

Tablo 3.6'da bileşimleri verilen ortamlarda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen borür tabakası kalınlığının, zamana göre değişimi Şekil 3.23 ve 3.24'de gösterilmiştir.

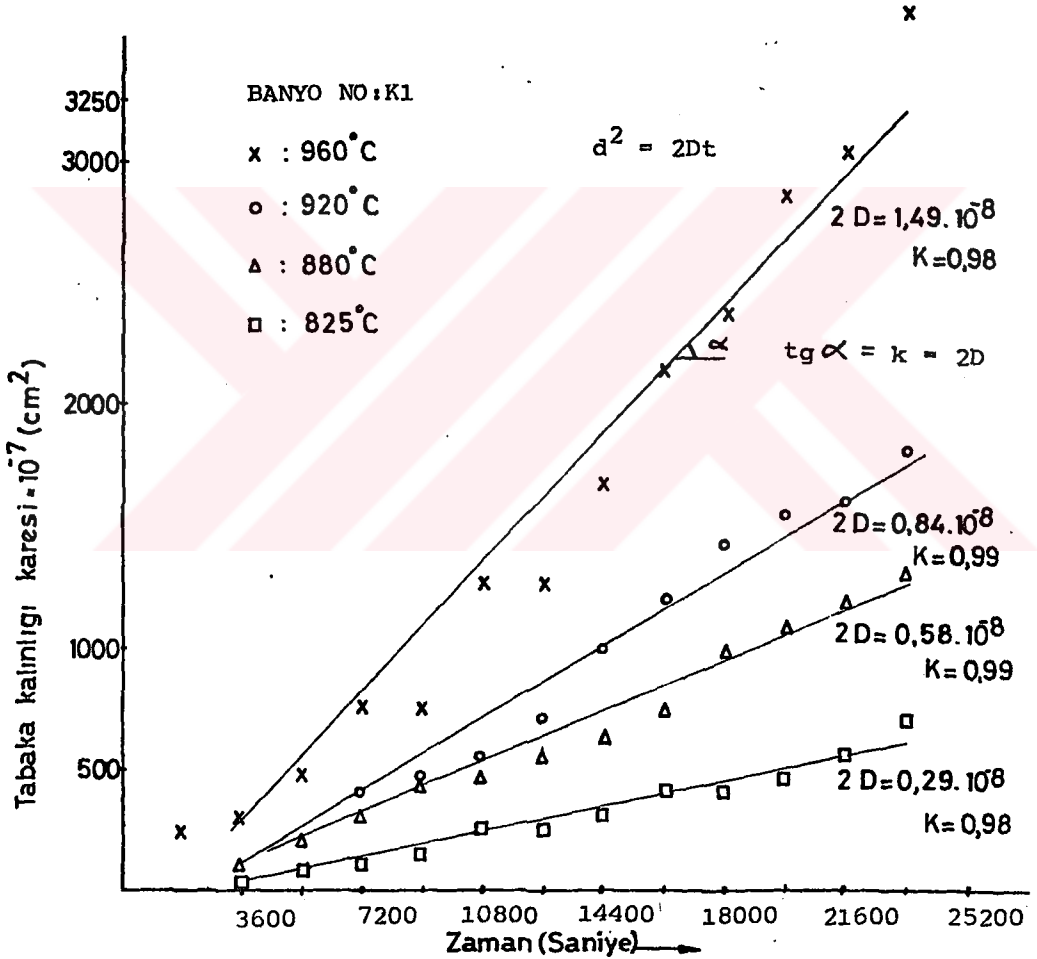


Şekil 3.23. - Tablo 3.6'daki K1 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen borür tabakası kalınlığının borlama süresine göre değişimi.

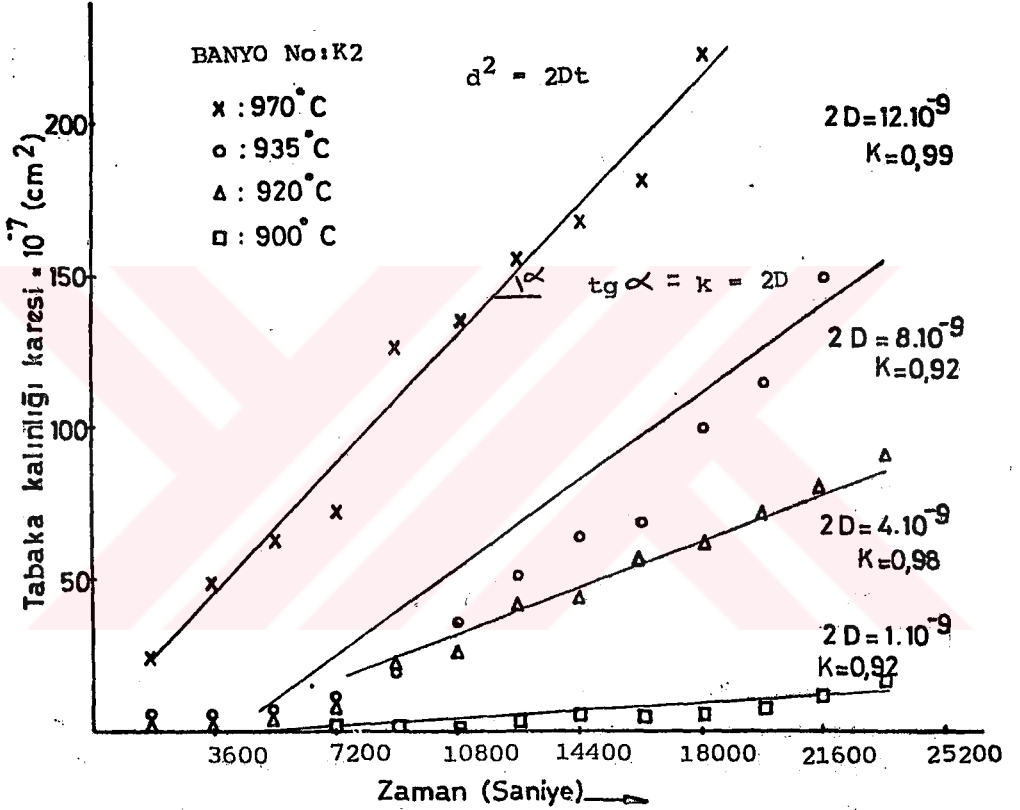


Şekil 3.24. - Tablo 3.6'daki K2 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen borür tabakası kalınlığının borlama süresine göre değişimi.

Her iki banyoya ait "Borür tabakası kalınlığı karesi (cm^2) - zaman (sn)" grafikleri Şekil 3.25-3.26'da verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen difüzyon katsayıları değerleride Tablo 3.7'de ve 3.9'da verilmiştir.]



Şekil 3.25. - K1 No.lu banyoda elde edilen "borür tabakası kalınlığı karesi - zaman" grafiği



Şekil 3.26. - K2 No.lu banyoda elde edilen "borür tabaka kalınlığı karesi - zaman grafiği.

Tablo 3.8. - K1 No.lu banyo ile farklı sıcaklıklar için elde edilen borür tabakası difuzyon katsayısı değerleri.

Sıcaklık (°C)	D (cm ² /sn)	Korelasyon (K)
960	7,5.10 ⁻⁹	0,98
920	7,2.10 ⁻⁹	0,99
880	2,8.10 ⁻⁹	0,99
825	1,45.10 ⁻⁹	0,98

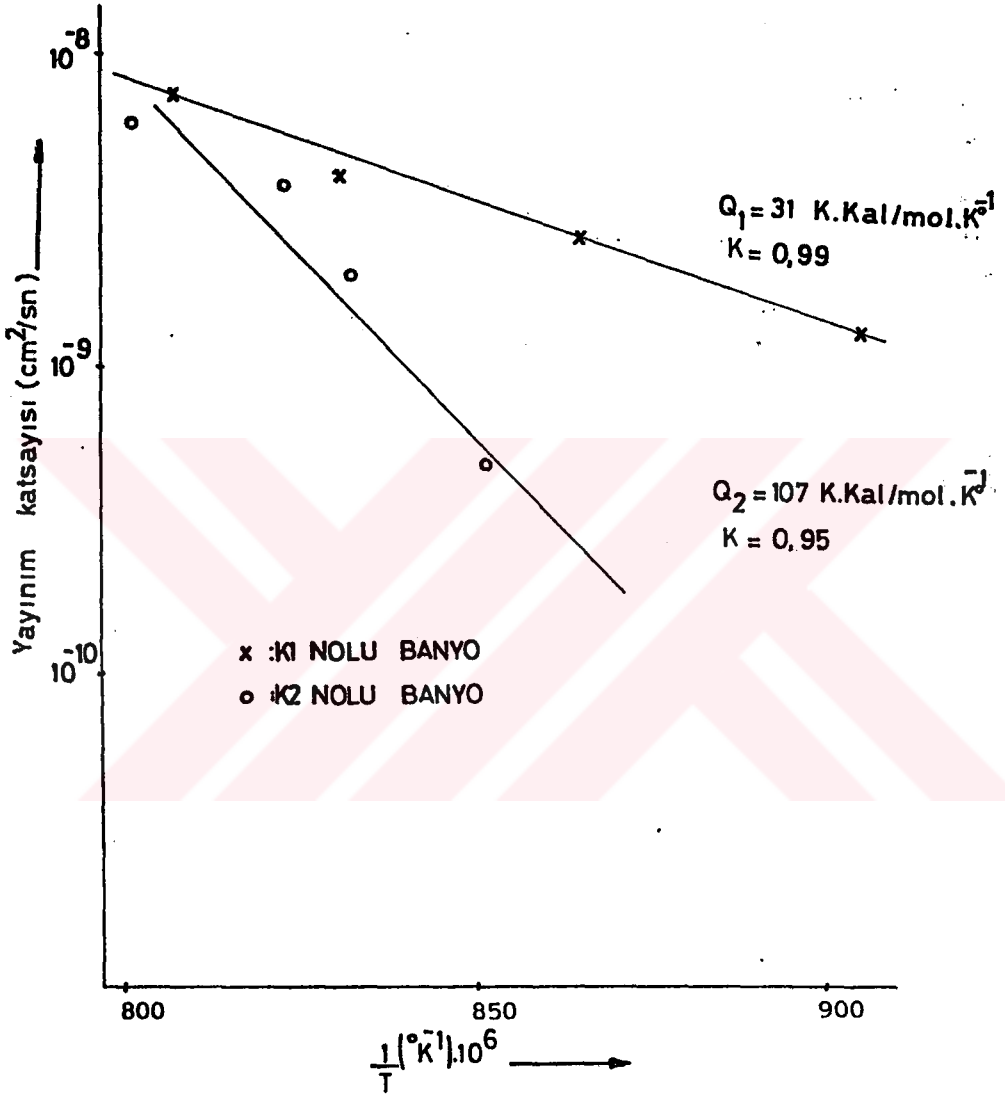
Tablo 3.9. - K2 No.lu banyo ile farklı sıcaklıklar için elde edilen borür tabakası difuzyon katsayısı değerleri.

Sıcaklık (°C)	D (cm ² /sn)	Korelasyon (K)
970	6.10 ⁻⁹	0,99
935	4.10 ⁻⁹	0,92
920	2.10 ⁻⁹	0,98
900	0,5.10 ⁻⁹	0,92

Şekil 3.27'de her iki banyo için difuzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Bu diyagramdan yararlanarak hesaplanan, borür tabakasının yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. - Farklı banyolarda elde edilen borür tabakasına ait aktivasyon enerji ve frekans faktörü değerleri

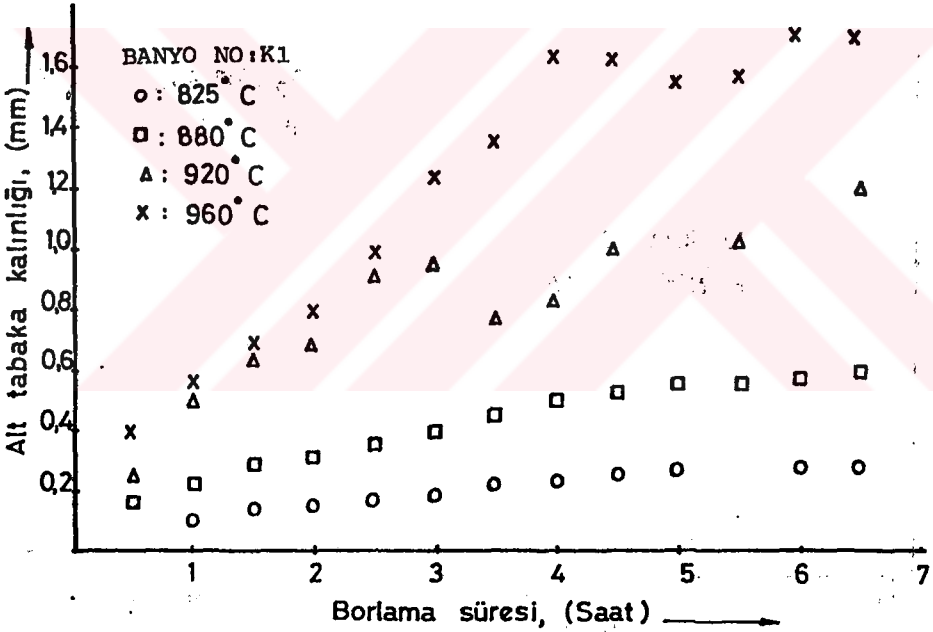
Banyo No	Aktivasyon Enerjisi (Q)
K1	31 K.Cal/mol/°K
K2	107 K .Cal/mol/°K



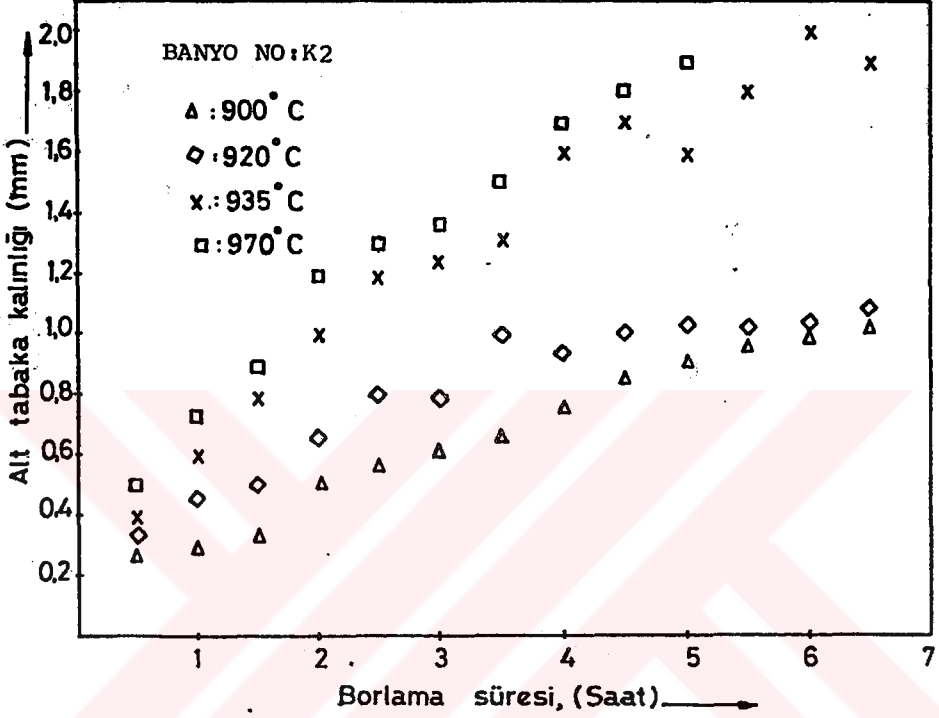
Şekil 3.27. - AISI 1042 çeliğinde K1 ve K2 no.lu banyoların elde edilen borür tabakasına ait "yayınım katsayısı-sıcaklık ilişkisi" (düşey eksen 10-garitmik alınmıştır.)

3.10.3.6.2. Geçiş Zonu Yayınım Kinetiği

Tablo 3.7'de bileşimleri verilen ortamlarda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu tabaka kalınlığının zamana göre değişimi Şekil 3.28 ve 3.29'da verilmiştir.

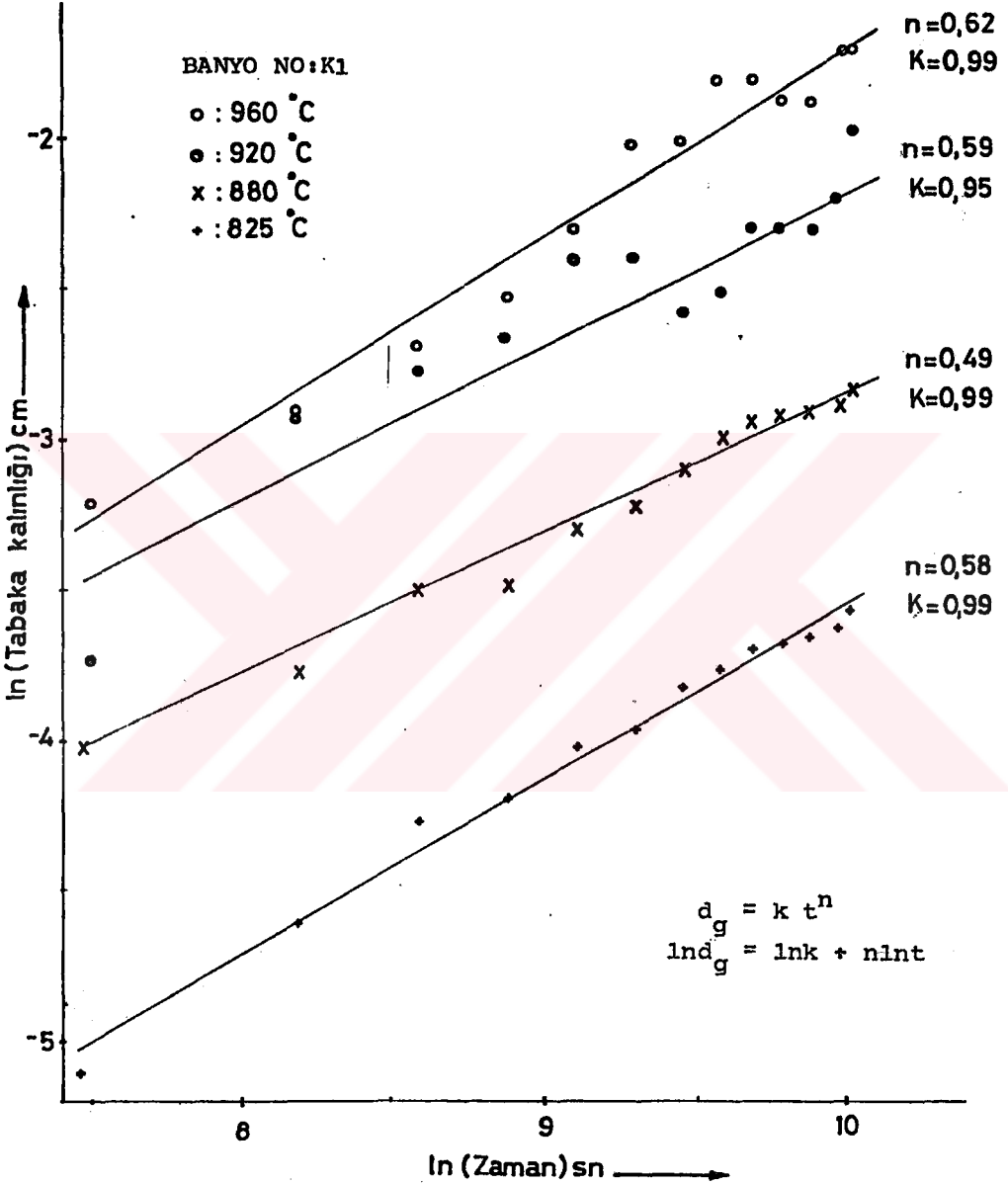


Şekil 3.28. - Tablo 3.7'deki K1 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi.

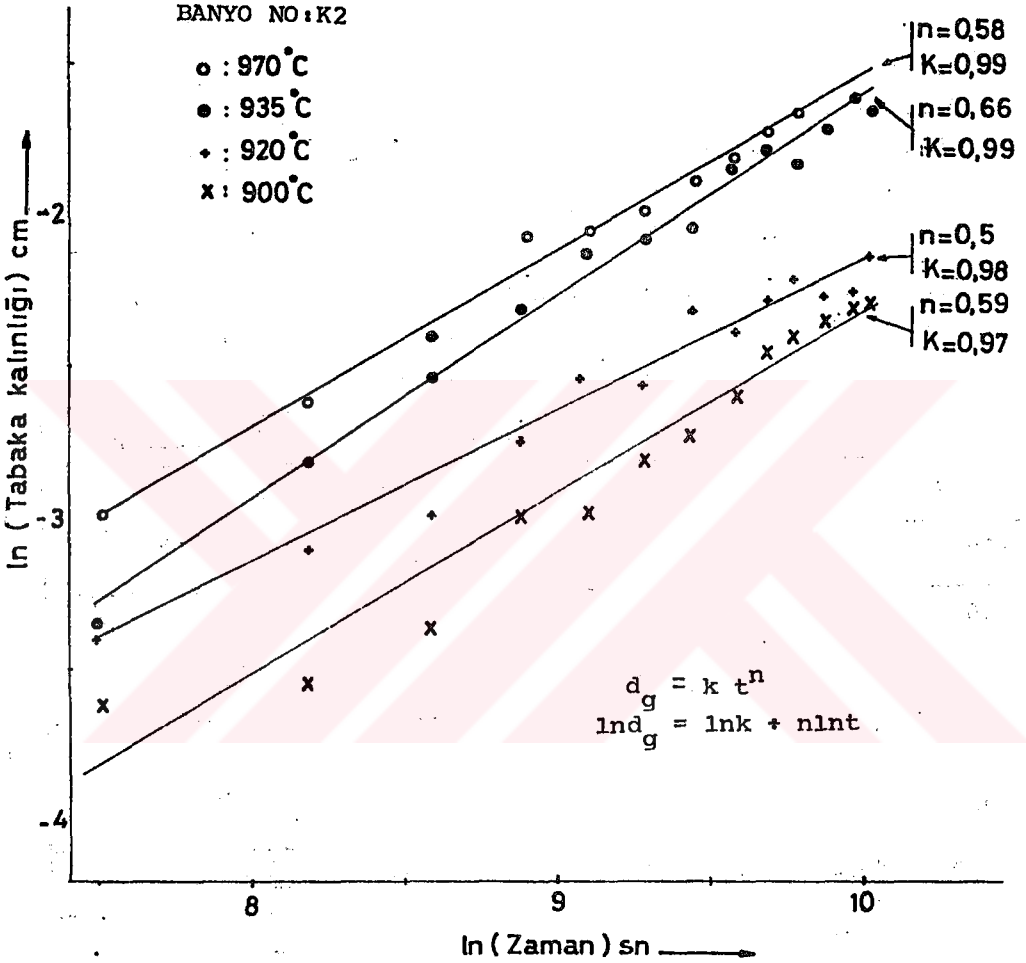


Şekil 3.29. - Tablo 3.7'deki K2 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi.

Söz konusu çelik ve banyolarla elde edilen geçiş zonu "tabaka kalınlığı-zaman" ilişkisinin logaritmik eksenlerde gösterilim şekli Şekil 3.30 ve 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.30. - Tablo 3.7'deki K1 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişiminin logaritmik eksenlerde gösterilmesi.



Şekil 3.31. - Tablo 3.7'deki K2 no.lu banyoda farklı sıcaklıklarda borlanan AISI 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişiminin logaritmik eksenlerde gösterilimi.

Şekil 3.30 ve 3.31'den de görüldüğü gibi, logaritmik eksenlerde geçiş zonu tabaka kalınlığı ilişkisi lineerdir. Farklı banyolarda değişik sıcaklıklarda elde edilen "tabaka kalınlığı-zaman" bağıntıları Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11. - Farklı banyolarda değişik sıcaklıklar için elde edilen "geçiş zonu tabaka kalınlığı (cm) - zaman (sn)" bağıntıları.

Sıcaklık (°C)	Tabaka kalınlığı "dg" (cm) - zaman "t" (sn) bağıntısı	
	Banyo No: K1	Banyo No: K2
970	$dg=3.71 \times 10^{-4} t^{0.62}$	$dg=6.43 \times 10^{-4} t^{0.58}$
960	$dg=6.05 \times 10^{-4} t^{0.52}$
935	$dg=2.57 \times 10^{-4} t^{0.66}$
920	$dg=4.25 \times 10^{-4} t^{0.49}$	$dg=7.84 \times 10^{-4} t^{0.5}$
900	$dg=2.55 \times 10^{-4} t^{0.59}$
880	$dg=4.25 \times 10^{-4} t^{0.49}$
825	$dg=8.1 \times 10^{-5} t^{0.59}$

4. Sonuçların Tartışması

Sıvı borlama ortamının ana bileşeni olan "Boraks" ülkemizde üretildiğinden borlama metodu olarak "normal sıvı ortam borlaması" seçilmiştir.

İlk çalışmalarla "boraks'a" Ferro-Silis ilave edildiğinde çeliklere bor yayıldığı tesbit edilmiştir. Banyodaki ferro-silis miktarı arttıkça borlu tabaka kalınlığının arttığı, fakat banyo akışkanlığının azaldığı gözlenmiştir. Akışkanlık ve çalışma koşulları gözönüne alındığında ferro-silis'in maksimum olarak % 25 ilave edilebileceği bulunmuştur. "Boraks+Ferro-Silis" sistemine kalsine borik asit ilavesi ise, Şekil 3.7'de de görüldüğü gibi borlu tabakanın kalınlığının 3-4 misli arttırmıştır. Borür tabakası borlama koşullarına bağlı olarak tek fazlı (Fe_2B) veya çift fazlı (Fe_2B+FeB) olabilmektedir. Borlu tabakanın tek fazlı (Fe_2B) olması, mekanik özellikler yönünden istenen bir durumdur. "Boraks+Ferro-Silis+Kalsine Borik Asit" sistemiyle elde edilen borür tabakası faz yapısının sistemdeki kalsine borik asit miktarı ile ilgili olduğunun tasbiti, tezin önemli bir bulgusu olmuştur. Ülkemiz kaynakları, borür tabakasının faz yapısı ve çalışma koşulları bir arada gözönüne alındığında optimum banyo bileşimi olarak, "% 66 Boraks % 20 Ferro-Silis % 14 Kalsine Borik Asit" bileşimli banyo önerilmiştir.

Bu banyo ile AISI 1042 çeliğinde elde edilen borür tabakasına ait aktivasyon enerjisi 31 k.kal/mol/K olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer Tablo 2.16'da verilen değerlerle kıyaslandığında, (8, 51, 58) nolu literatürde verilen 36-65 K.kal/mol $^{\circ}K$ değerlerinden oldukça düşük, (55) (57) ve (57) nolu literatürde verilen 13, 21 K.kal/mol

değerinden yüksek olduğu görülmüştür.

Borlu tabaka özellikleriyle ilgili en önemli tesbit, borür tabakası (Fe_2B) altındaki geçiş zonunun varlığı ve bu zonun oluşum nedeninin çeşitli metotlarla (metalografi, spektral analiz, otoradyografi) aydınlığa kavuşturulması olmuştur. Geçiş zonu, (37) no.lu literatürün iddia ettiği gibi borür tabakasından 3-4 misli değil, 10-15 misli daha kalın bulunmuştur. Bir çok araştırmacı geçiş zonunun varlığının farkına varamazken, bazı yazarlar da (13, 37, 38, 39, 41) söz konusu tabakanın optik mikroskoptaki perlitçe zengin görünümüne dayanarak bu tabakanın borür tabakasından alta yayınan karbon varlığından ileri geldiğini iddia etmişlerdir. Bazı araştırmacılar (38, 40) ise, borür tabakası altında borun demirde eriyiği olan bir bölgenin bulunabileceğini ileri sürmüşlerdir. Si, C ve B'nin kesit boyunca yapılan analiz neticeleri, Şekil 3.12'de verilmiştir. Si ve C'nin geçiş zonunda değişmediği (ana malzemedeki seviyesini koruduğu), bor'un ise dıştan içe doğru tedrici olarak azaldığı anlaşılmıştır. Aynı bölgenin optik mikroyapı, otoradyografi ve spektral analiz sonuçları gayet uyumlu olarak geçiş zonunun bor'un varlığından oluştuğunu göstermektedir. Borür tabakası ve bu tabakadaki fazlar (FeB ve Fe_2B) metalografik olarak rahatlıkla tesbit edilebilmektedir. Şekil 3.10 Von G.V. (40) geçiş zonunun metalografik olarak ispat edilemediğini ileri sürmüştür. Bu çalışmada geçiş zonu, orta karbonlu çeliklerde perlitçe, zengin görünümüyle metalografik olarak; düşük karbonlu, yüksek karbonlu ve alaşımlı çeliklerde ise otoradyografik olarak tesbit edilebilmiştir.

Geçiş zonu ile ilgili diğer bir bulgu ise bor'un bu zonda, çeliklerde alaşım elementi olarak gösterdiği et-

kileri göstermesidir. Geçiş zonunun ısıl işleme hassas olması (Bor varlığından sertleşme kabiliyetinin artması), bor'un ostenit dönüşümünü yavaşlatması sonucudur. Ayrıca bu zonda gözlenen ostenit tane irileşmesi de, bor'un alaşım elementi olarak çeliklerde gösterdiği tipik özelliklerdendir.

Geçiş zonu ile ilgili diğer bir gözlem de, bu zonda bor yayınımasının malzeme haddeleme yönüne paralel bir yönelme göstermesidir. Şekil 3.13 ve 3.15. Bu durum bor'u atom boşluklarına yerleştiğini göstermektedir. Bu konuda literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Uygulanan deney sıcaklıkları için geçiş zonu kalınlığı - zaman bağıntısının logaritmik eksenlerde doğrusal ($d_g = kt^n$) ve $n = 0,5 - 0,6$ mertebesinde olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada önerilen banyo ile elde edilen borür tabakası, Şekil 3.9 ve 3.10'da görüldüğü gibi, orta ve düşük karbonlu çeliklerde ana metale zik-zaklı bir şekilde tutunmuştur. Alaşımli ve yüksek karbonlu çeliklerde ise, bu tutunumun düz bir hat boyunca olduğu Şekil 3.17 ve 3.18'de görülmektedir. Bu tür borür tabaka geometrisi, literatürde rastlanan tipik görünümüdür.

Literatür (9, 10, 28, 29), çeliklerdeki alaşım elementleri miktarı ve karbonun artmasıyla bor yayınımasının yavaşladığı konusunda hemfikirdir. Bu araştırmada da benzer durumun varlığı Şekil 3.17 ve 3.18'de görülmektedir.

Isıl işlemin borür tabaka sertliğini değiştirmedığı (9) no.lu literatürle uyumlu olurken, alaşımli çeliklerin borür tabakası sertliği ile alaşımatsız çeliklerin borür tabakası sertliği arasında bariz bir fark elde edilememesi

(20) no.lu literatürün iddialarına ters düşmektedir.

Bor'un malzemelerin borlama ortamından oda sıcaklığına soğutulma hızı, borür tabakasının fiziksel durumunu etkilemektedir. Çift fazlı (Fe_2B+FeB) tabakalarda havada soğutma dahi, fazlar arası sınır boyunca yüzeye paralel çatlaklar oluşturmaktadır. Bu durum farklı fazlardaki farklı iç gerilmelerden kaynaklanmaktadır. Tek fazlı bor tabakasına sahip malzemelerde borlama ortamından oda sıcaklığına hızlı soğutma (suda) borür tabakasında dikine çatlaklara neden olmaktadır. Bu durum Şekil 3.20'de görülmektedir.

5. Genel Sonuçlar

Ülkemizde bulunan hammaddelerle borlama banyosu bileşimlerini tesbit etme ve bulunan banyolarda elde edilen borlu tabakaların özelliklerini araştırma amacıyla olan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1- Çeliklere bor yayınımlı, "Boraks + Ferro-Silis" karışımından oluşan ortamlardan (banyolardan) gerçekleştirilebilmektedir. Banyodaki Ferro-Silis miktarı arttıkça borlu tabaka kalınlığının arttığı, çalışma koşulları ve tabaka homojenliğinin ise bozulduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, Boraks'a maksimum % 25 Ferro-Silis ilavesi uygun görülmüştür.

2- "Boraks + Ferro-Silis"den oluşan banyolarda elde edilen borür tabakası, tek fazlıdır (Fe_2B).

3- "Boraks + Ferro-Silis" sistemine kalsine borik asit ilavesi, borlu tabaka kalınlığını 3-4 kat artırmaktadır.

4- Borür tabaka kalınlığının banyodaki kalsine borik asit miktarıyla orantılı olarak artmasına rağmen, % 18' den fazla kalsine borik asit ilavesi, borür tabakasında Fe_2B fazı yanında FeB fazının da oluşmasına neden olmaktadır.

5- Ülkemiz kaynakları, Borür tabakasının özellikleri ve çalışma şartları bir arada gözönüne alındığında optimum banyo bileşimi olarak;

"%66 Boraks+%20 Ferro-Silis+%14 Kalsine Borik asit" karışımı en uygun görülmüştür.

Önerilen bu banyo ile elde edilen borür tabakası yayılım aktivasyon enerjisi değeri 31 K.kal/mol K^{-1} olarak bulunmuştur.

6- Borlu tabaka, borür tabakası (Fe_2B veya $Fe_3B + FeB$) ve geçiş zonundan oluşmaktadır. SAE 1042 çeliğinde elde edilen geçiş zonu, Borür tabakasından 10 - 15 kat daha kalındır.

7- Geçiş zonu, orta karbonlu çeliklerde perlitçe zengin görünümüyle metalografik olarak kolayca; düşük karbonlu, yüksek karbonlu ve alaşımlı çeliklerde ise otoradyografik olarak sağlıklı bir biçimde tesbit edilebilmektedir.

8- Geçiş zonu bor'un varlığından oluşmaktadır. Bor, bu zonda dıştan içe doğru tedrici olarak azalmaktadır. Söz konusu zonda bor'un mikroskobik dağılımı, ısıl işlem şartları ve çelik cinsine göre değişmektedir.

9- Geçiş zonundaki bor, çeliklerde alaşım elementi olarak gösterdiği tipik özellikleri bu zonda da göstermektedir.

10- Geçiş zonundaki bor yayılımı, malzeme haddeleme yönüne paralel bir yönelme göstermektedir.

11- Borür tabaka sertliği, ısıl işlemle değiştirilememektedir.

12- Alaşımlı çeliklerin borür tabaka sertliği ile alaşımsız çeliklerin borür tabaka sertliği arasında bir fark görülememiştir.

13- Borür tabakasının fiziksel durumu (çatlama), ısıl işlemden etkilenmektedir. Banyo ortamın oda sıcaklığına hızlı soğutmalar tabakada çatlamalara neden olmaktadır

6. - EKLER

EK-1

DOSYA: BD

FORTAN

05/16/84

17:17:43

ITU - MAÇKA

```

C*****
C* BU PROGRAM, N SAYIDAKI (X,Y) NOKTASINDAN EN KUCUK KARELER *
C* METODUYLA Y=AO+AX SEKLINDE GECIRILEN DENKLEMIN AO VE A1 *
C* KATSAYILARINI BULUR.VERILEN X DEGERLERINI BULUNAN DENKLEMDE *
C* YERINE KOYARAK Y DEGERLERINI BULUR. AYRICA DOGRUNUN NOK- *
C* TALARA UYGUNLUK DERECESI OLAN KORELASYONU(K) HESAP EDER. *
C* (KORELASYON(K)=1 DURUMUNDA DOGRUNUN NOKTALARA %100 UYGUN- *
C* LUGUNU GOSTERIR.) *
C* BU PROGRAM 1983 SENESINDE NAZIM BOZKURT TARAFINDAN HAZIR- *
C* LANMISTIR. *
C*****
DIMENSION X(100),Y(100),YI(100),XX(100),YY(100)
READ(5,11)NM
DO 6 IJK=1,NM
READ(5,11)N
DO 8 L=1,N
READ(5,1)XX(L),YY(L)
X(L)=ALOG(XX(L))
Y(L)=ALOG(YY(L))
1  FORMAT(2F20.12)
8  CONTINUE
11  FORMAT(I2)
CALL KARMET(X,Y,N,A1,A0,R,YI)
20  WRITE(6,7)
WRITE(6,9) (X(I),Y(I),I=1,N)
WRITE(6,999)A1,A0,R
WRITE(6,77)
WRITE(6,99) (X(I),YI(I),I=1,N)
7  FORMAT(3X,'VERILER: ',/,7X,'X',9X,'Y',/,6X,'---',8X,'---',/)
77  FORMAT(3X,'BULUNAN DENKLEMDE X E KATII GELEN Y DEGERLERI: ',/,7X,'X
'.7X,'Y',/,6X,'---',3X,'---',/)
9  FORMAT(1X,F18.9,2X,F20.12,/)
999  FORMAT(3X,'DENKLEMIN KATSAYILARI: ',/,3X,'A1=',F20.12,3X,'A0=',F18.
+12.4X,'KORELASYON=',F10.3,///)
99  FORMAT(1X,F20.9,2X,F20.9,/)
6  CONTINUE
STOP
END
SUBROUTINE KARMET(X,Y,N,A1,A0,R,YI)
DIMENSION X(1),Y(1),YI(1)
TX=0.0
TY=0.0
TXK=0.0
TYK=0.0
TXY=0.0
DO 1 K=1,N
TY=TY+Y(K)
TX=TX+X(K)
TYK=TYK+Y(K)**2
TXK=TXK+X(K)**2
1  TXY=TXY+Y(K)*X(K)
V=N
A1=(V*TXY-TX*TY)/(V*TXK-TX**2)
A0=(TY-A1*TX)/V
R=((TXY-((TX*TY)/V))/SQRT((TXK-((TX**2)/V))*(TYK-((TY**2)/V))))
DO 3 I=1,N
3  YI(I)=AO+A1*X(I)
RETURN
END

```

7. YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Bor Hakkında Rapor, Etibank İşletmeler Dairesi Başkanlığı, Nisan 1982, ANKARA
2. ÖZPERKER, I.,
"Bor'un Kullanımı, Tüketimi ve Ulusal Gelire Katkı Olanağı", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik III. Kongresi, 21-24 Şubat 1973, ANKARA
3. Brifing Dosyası, Etibank Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları İşletme Müessesesi, BANDIRMA
4. KRISTAL, M.A.,
Diffusion Processes in Iron Alloy
Moskov 1963, Translated from Russian
Copyright 1970, Israel Program for Scientific Translation Ltd., IPST Cat No; 5677
5. FİLYAND, M.A., SEMENOVA E.I.,
"Handbook of the Rare Elements, Vol.2, Refractory Elements"
Macdonald Technical and Scientific,
49 Poland Street, London W.1.
6. MAL, k.K., and TARKAN, S.E.,
"Diffused Boron Ups Hardness, Wear Resistance of Metals",
Materials Engineering, 77(1973), 70-71

7. KEOWN, S.R.- PICKERING, F.B.,
"Some Aspects of the Occurrence of Boron in Alloy Steels"
Metal Science, 26, 7, 1977, 225-234
8. BIDDULPH, R.H.,
"Boronising"
Heat Treatment of Metals, 1, 3, 1974, 95-97
9. EYRE, T.S.,
"Effect of Boronising on Friction and Wear of Ferrous Metals", Wear, 34 (1975), 383-397
10. LAKTIN, Y.,
"Engineering Physical Metallurgy"
6nd Edition, Moskov, English Translation,
Mir Publishers, 1977
11. EPIK, A. P.,
"VI. Boride Coatings",
Protective Coatings on Metals, Vol.2
(Consultants Bureau, New York 1970), 598-611
12. A. GRAF, VON, MATUSCHKA,
"Borieren"
Carl Hanser Verlag München Wien, 1977
13. GOEURIOT, P. Y., FILLIT P., THEVENOT F., DRIVER S. H.,
BRUYAS H.,
"The Influence of Alloying Element Addition on the Boriding of Steels"
Mat. Sci. and Eng., 55(1982), 9-19

14. BANERJI, S.K., MORALL, J.E.
"Boron in Steel"
International Symposium, Milwaukee, Wisconsin,
September 18, 1979,
Publication of the Metallurgical Society of AIME
15. BAZILLE, P.,
"Connaissances Actuelles Sur La Boruration",
Traitement Thermique, 111(1977),31-38
16. SINGHAL, S.C.,
"A Hard Diffusion Boride Coating for Ferr Materials",
Thin Solid Films, 45, (2), 1977, 321-329
17. GELLER, YU.,
Tool Steels, 1 nd Edition, Moskov, English Translation,
Mir Publishers, 1978
18. BIDDULPH, R.H.,
"Boronizing For Erosion Resistant"
Thin Solid Films. 45, (2), 1977, 341-347
19. LINIAL, A.V., LAVELLA J.P.,
"New Processes for Obtaining Increased Metal Hardness
and Reduce Friction Properties by Boronizing.-I"
Industrial Heating, December 1974, 10-14
20. PERMYAKOV, V.G., LOSKUTOV V.F., TRUSH I. KH., PISARENKO V.N.,
"Boriding of Tool Steels In Commercial Boron Carbide"
Met. Sci. Heat Treat. 16, (1-2), 1974, 160-162

21. ANDREW, V. LINIAL,
"New Processes for Obtaining Increased Metal Hardness
and Reduced Friction Properties by Boronizing"
Part III, Industrial Heating, December 1974, 36-40
22. FIEDER, H. C., SIERASKI R. J.,
"Boriding Steels for Wear Resistance"
Metal Progress, February 1971, 101-107
23. FICHTL, W.,
"Über Neue, Erkenntnisse Auf Dem Gebiet Des Oberflächen
Borierens"
Harterei-Technische Mitteilungen, 29(1974 Heft 2/Juni,
113-119
24. VENKATASUBRAMANIAN, S.R., IYER, K.J.L.,
"Boranising of Steel"
Tool Alloy Steel, 11, (12), 1977 453-455
25. ALIMOV, YU. A.,
"Distribution Between the Diffusion Layers of Borided
KhVG-Type High-Carbon Steels",
Zashchitnye Pokrytiya na Metallakh, 1974, (8), 48-49.
(Met. Abst. Sept. 1975, 56-0536 no. daki özeti)
26. NOBORU, Y., NOBUYUKI, K., and HONDA, H.,
"Boriding of Iron Surface by Treating with B₄C in
Powdered State. Super-Hardening Methods for Steel
Surfaces-I."
J. Metal Finishing Soc. Japan, Sept. 1973, 24, (9),
517-521, (Met. Abst. April 1974, 56-0086'nodaki özeti)

27. YAKHNINA, V.D., KOZLOV, A.M., LUK'YANITSA, A.I.,
"Physicochemical Characteristics of Powder Boronizing",
Theory and Technology of Sintering, Thermal, and
Chemicothermal Treatment Processes, Plenum Publishing
Corporation, 1979,
28. KUNST, H., SCHAABER, O.,
"Beobachtungen Beim Oberflächenborieren Von Stahl.-
III Borierverfahren.", HTM., 22(1967) Heft 4.
275-284
29. BLANTER, M.E., BESEDIN N.P.,
"Rate of Diffusion of Boron in Iron-Base Alloys"
Metallovedenie i Obrabotka Metallov., 1, (6). 1955,
3-9 Henry Bratcher Metallurgical Translations, ASM
Metals Information, Metals Park, Ohio 44073
30. LYAKHOVICH, L. S.
"Liquid Boriding"
Met.Sci. Heat Treat., 18, (7-8), July-Aug. 1976,
647-648
31. LYAKHOVICH, L.S., KOSACHEVSKIĬ, L. N., VOROSHNIŃ, L.G.,
TUROV, YU. V., KRUKOVICH, M.G., VASIL'EV, L.A.,
"Low-Temperature Boriding"
Met. Sci. Heat Treat., 16, (1-2), 1974, 158-159
32. SOONG HO HAN, CHUN JOHN S.,
"A Study on the Electroboranizing of Steel by
Superimposed Cyclic Current",
Journal of Material Science 15(1980), 1379-1386

33. THACHEV, V.N., GRIGOROV, P.K., KATKHONOV, B.B.,
"Bath for Electrolytic Boriding"
Met. Sci. Heat Treat., 17, (3-4), 1975, 348-350
34. GALUSHKO, V.P., MASAL'SKII, V.L., VARENKO, E.S., IVANCHENKO-
LIPSKII, YU. M.,
"Effect of the Composition of the Bath on the
Temperature of Electrochemical Boriding of Steel"
Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrab-
otka Metallov, No.11, pp.40-41, Nov.1965
35. SKUGOROVA, L.P., NECHAEV, A.I.,
"Investigation of the Gas Boriding Process"
Met. Sci. And Heat Treatment, 15, (11-12), 1973,
989-990
36. BOZKURT, N., GEÇKİNLİ, A.E., GEÇKİNLİ, M.,
"Autoradiographic Study on Boronized Steel"
Materials Science and Engineering, 57, 1983, 181-186
37. LOVSHENKO, F.G., ve ARKADAŞLARI
"Diffusional Boronizing of Sintered Steels",
Sov. Powder Metal. Met. Ceram., 17, (2),
Feb 1978, 113-115.
38. LILIENTAL, W., TACIKOWSKI, J.,
"Effect of Microstructure of the Boronized Layer on
Its Tribological Properties"
Proceedings of the 18th International Conference on
Heat-Treatment of Materials,
6-8 May 1980, Detroit, Michigan, from ASM.

39. POKHMURSKII, V.I., PROTSIK, V.G., MOKROVA, A.M.,
"Redistribution of Elements in the Surface Layers
of Borided Alloy Steels"
Fiz. Khim. Mekh. Mater., (2), 1980, 91-93
(Met. Abst. Nov. 1980, 56-0937'Nodaki Özeti)
40. WAHL, V. G.,
"Borieren-ein Verfahren Zur Erzeugung Harter
Oberflächen Bei Extremem Verschleiß Beanspruchung",
Sonderdruck Aus VDI-Z, 117, (1975) Nr.17, 785-789
41. POKHMURSKII, V.I., KUCHEREPA, L.M.,
"Boriding of High-Carbon Steel"
Met. Sci. Heat Treatment, 19, (12), 1977, 1048-1049
42. KRZYMINSKI, H., KUNST, H.,
"Borieren Refraktärer Metalle"
Harterei-Technische Mitteilungen, 28, (1973) Heft
2/Juni, 100-112
43.
The Borofuse Process (Pamphlet),
Materials Development Corp.,
81 Hicks Ave., Medford, Mass. 02155, 1980, pp 2
44. SINGHAL, S. C.,
"An Erosion-Resistant Coating for Titanium and Its
Alloys"
Thin Solid Films, 53(1978) 375-381

45. BLAZON, M., STANJEVIC, B., VELJKOVIC, V.,
"Effect of Alloying Elements on the Formation of
Boride Layer on Steel"
Scripta Metalurgica, 9(1975), 1153-1156
46. PERMYAKOV, V.G., YAKOVCHUK, YU. E., CHEREPIN, V.T.,
AMIRKHANOVA, T. V., MAIFET, YU. P.,
"Effect of Silicon on formation Boride Coating"
Met. Sci. Heat Treat., Sept. 1973, 251-253
47. BOZKURT, N., ÜÇİŞİK, A. H., SAFOĞLU, R. A.,
"Çeliklerde Bor ile Yüzey Sertleştirme"
3.Ulusal Metalurji Kongresi, 5-6-7 Aralık 1979,
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 545-560
48. B.V. BABUSHKIN and B.Z. POLYAKOV.,
Residual Stresses In Steel After Boriding From Melts,
Met. Sci. Heat. Treat., 15, (7-8), 1973, 577-580
49. RILE, M.,
"Reasons For The Formation Of Cracks In Boride
Coatings on Steel"
Met. Sci. Heat Treat., 16, (9-10), 1974,
836-839
50. CASADESUS, P., FRANTZ, C., GANTOIS, M.,
"Boriding With a Thermally Usstable Gas (Diborane)"
Metallurgical Transactions 10A, Nov. 1979, 1739-1743
51. KUNST, H., SCHAABER, O.
"Beobachtungen Beim Oberflächenborieren Von Stahl111"
Harterei-Techn. Mitt. 22(1967) Heft 1, 1-25

52. BONOMI, A., HABERSAAT, R., BIENVENU, G.,
"Electrochemical Boriding of Nitriding Steel in
Molten Salts",
Surface Technology, 6(1978), 313-319
53. BUGAKOV, V.Z.,
Diffusion In Metals and Alloys
Heningrad-Moskva 1949, Israel Program For Scientific
Translation Ltd., Printed in Jerusalem by Keter
Press Binding Wiener Bindery Ltd.,
Jerusalem, 1971
54. WERNER SCHATT,
"Einführung In Die Werkstoffwissenschaft"
Web Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie,
Leipzig, Berlin, Mai 1981
55. BLIZNAKOV, G., ve ARKADAŞLARI
"An Investigation on the Formation of Metal Like
Compounds in the Diffusional Layer Obtained During
Simultaneous Multicomponent Saturation of Iron
(Armco) With Boron and Zirconium"
Journal of the Less Common Metals, 67 (1979)
315-325
56. ARIMICHI FLANDA, YUSUKE UJIHIRA,
"Analysis of Layer Structure of Boronized Steel
Surface by Conversion Electron Mössbauer
Spectrometry (CEMS)"
Journal of Materials Science 18 (1983) 1887-1894

57. BRADVAROV, A., GIDIKOVA, N., SPASOVA, E.,

"Thermal-Diffusion Boriding of (Carbon) Steel St.3."

Materialoznanie i Teknol., 1973, 1, 119-129

(Met. Abst. Oct. 1974 56-0466 no'daki özeti)

58. MOON-IL KIM and WOON-KWAN YEO.,

"Study on the Boriding of Steel in Ferro-Boron and
NaBF₄ Powder Mixture"

J. Met. Finish. Soc. Korea. Oct. 1974, 8, (3), 5-11

(Met. Abst. May 1976, 56-0250 no'daki özeti)

TEŞEKKÜR

Tezimi yöneten ve beni her zaman büyük bir sabır ve anlayışla karşılayan sayın hocam Prof.Dr.Recep A. SAFOĞLU'na teşekkür ve saygılarımı arz ederim.

İlk çalışmalarımı sayın hocam Prof.Dr.A.Hikmet ÜÇİŞİK'la yaptım. Sayın hocamın ozamanlar yaptığı eleştiri ve yol göstermelerin haklılığını seneler sonra anladım. Kendisine teşekkür fırsatı bulduğum için memnunum.

Deneyisel çalışmalarımda aktif rol alarak tezin oluşmasında büyük emek ve payları olan sayın Doç.Dr.Emel GEÇKİNLİ hanıma bilhassa teşekkür ederim.

İ.T.Ü Nükleer Enerji Enstitüsündeki Reaktörün kullanılmasına izin veren Prof.N. AYBERS'e, nötron dozunun ayarlanmasında sabır ve titizlikle çalışarak otoradyografi deneylerinin başarısında katkısı olan başta Doç.Dr.Melih GEÇKİNLİ olmak üzere reaktördeki diğer seçkin personele içtenlikle teşekkür ederim.

Tezin düzenlenmesinde büyük yardımları olan sayın meslektaşım Met.Yük.Müh.Ayfer AKDENİZ'e; ilk deneylerin yapılmasındaki katkılarından dolayı Met.Yük.Müh.Dr.Ahmet ALTIŞOĞLU'na; yine çalışmaların düzenlenmesindeki katkılarından dolayı Met.Yük.Müh.Canan ÜLGÜRAY'a; analizlerdeki yardımlarından dolayı Met.Yük.Müh.Mustafa ÜRGEN ve devre arkadaşım Çemtaş İşletme Müdürü Met.Müh.Adnan GÜNEY'e; X-Işınlarındaki katkılarından dolayı Doç.Dr.Mehmet KOZ ve Öğr.Gör.Dr.Erdem DEMİRKESEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarımız değerli teknisyenlerinden Mızrap CANIBEYAZ'a ve senelerden beri laborantlığımızı yapan sayın Hüseyin VARDAR'a teşekkür etmeden geçmem.

Çok yoğun işleri arasında teknik resimlerin çizimini gerçekleştiren Mete GÜNEY ve Reyhan AYAN'a, yine daktilo işlerini gerçekleştiren Naciye ARSAL'a teşekkürlerimi ilet-
mek isterim.



ÖZGEÇMİŞ

1952 yılında Rize'de doğan Nazım BOZKURT, İlk ve Orta Okulu doğduğu yörede, Lise eğitimini ise İstanbul Atatürk Erkek Lise'sinde tamamlamıştır. 1971-1972 yılında girdiği İ.T.Ü. Maden Fakültesi'nden 1975 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun olmuştur. Daha sonra aynı Fakültede 1975-1977 yılları arasında Metalurji Bölümü Malzeme dalında Yüksek Lisans eğitimi görerek Metalurji Yüksek Mühendisi ünvanını almıştır. 1977 yılında Metalurji Bölümüne Asistan olarak giren Nazım BOZKURT, halen Kimya-Metalurji Fakülte'sinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi