

**YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN
MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE
YAŞLANDIRMA VE BORLAMA ISIL İŞLEMİNİN
ETKİSİ**

**2013
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Ergun KABADAYI

**YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN MEKANİK VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİNE YAŞLANDIRMA VE BORLAMA ISIL
İŞLEMİNİN ETKİSİ**

Ergun KABADAYI

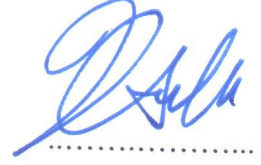
**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2013**

Ergun KABADAYI tarafından hazırlanan “YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE YAŞLANDIRMA VE BORLAMA ISIL İŞLEMİNİN ETKİSİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Hayrettin AHLATCI

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 25/ 06/ 2013

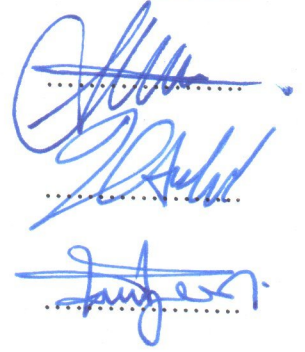
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Yavuz SUN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Naci KURGAN (KBÜ)



11/07/2013

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



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

Ergun KABADAYI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE YAŞLANDIRMA VE BORLAMA ISIL İŞLEMİNİN ETKİSİ

Ergun KABADAYI

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Hayrettin AHLATÇI

Haziran 2013, 135 sayfa

Bu çalışmada, döküm (orijinal) ve çözeltiye alma (1200 °C’de 6 saat) ısıl işlemi uygulanmış haldeki DIN 1.4849 (G-X40NiCrSiNb 38-18) kalite çelik, çeşitli koşullarda borlama ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Borlama ısıl işlemi ile oluşan borür tabakaları mikroyapı, korozyon gibi çeşitli yönlerden karakterize edilmiş ve özellikleri ortaya konmuştur. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelere uygulanan değişik borlama ısıl işlemi sürelerinin yaşlandırma özelliklerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Borlama işlemi, katı ortamda ticari Ekabor2 toz karışımı kullanılarak yapılmıştır. Borlama ısıl işlemi, farklı süre (3, 6, 9, 12 ve 15 saat) ve sıcaklıklarda (850, 950 ve 1050 °C) uygulanmıştır. Korozyon deneyleri, % 10 olan H₂SO₄ çözeltisi içerisinde taramalı potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. Borlanan numunelerin mikroyapıları optik mikroskopta metalogtafik olarak incelenmiş, X-ışınları difraksiyon analizi ile de kaplama tabakasını oluşturan fazların cinsi tespit edilmiştir. Kaplama tabakasının sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri

karakterize edilerek, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplama tabakasını oluşturan fazların mikroyapıları ve korozyon yüzeyleri incelenmiştir. Elementlerin kaplama tabakası içerisindeki dağılımları, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir.

Çözeltiye alma ısıl işlemi yapılmış numunelere uygulanan değişik borlama ısıl işlemi sürelerinde, en yüksek yaşlandırma sertliği 950 °C’de 9 saatte, en düşük yaşlandırma sertliği ise 1050 °C’de 3 saatte borlama ısıl işlemi görmüş numunelerde tespit edilmiştir. Borlama süresinin artması ile yaşlandırma sertliği artmış ve belli bir süreden sonra sabit bir seyir izlemiştir. Borür tabakası kalınlığı, işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca borlanmış numunelerin korozyon dayanımlarının da sıcaklık, süre ve yapı içerisinde çözünen element oranlarına göre değiştiği saptanmıştır. Kırılma tokluğu ölçümlerinde, sıhhatli çatlak oluşturabilmek için gerekli olan tabaka kalınlığı orijinal numunede 850 °C borlama sıcaklığında 3, 9, 12, 15 saat borlama sürelerinde, çözeltiye alınmış numunelerde ise 3 ve 9 saat borlama sürelerinde elde edilmiştir. 950 °C’de ise, orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde kırılma tokluğu ölçümü için gerekli olan tabaka kalınlığı 3, 12 ve 15 saat borlanmış numunelerde oluşmuştur. Bu numunelerin kırılma toklukları ölçülmüştür.

Borlanmış bazı numunelerde yüksek sertlik değerlerine sahip borür tabakasından çok daha yumuşak olan çekirdek sertliğine geçişin ani olmasından ve malzemede bulunan yüksek Si oranından dolayı borür tabakasından çatlaklar oluştuğu ve bu çatlakların yüzeyden pullanma şeklinde dökülmelere yol açtığı gözlemlenmiştir. Bazı parametrelerde yapılan borlama işleminde (950 °C’de 3 saat, 1050 °C’de 3 ve 15 saat) tokluğu yüksek koyu matris içerisinde, sertliği ortalama 1635 HV olan çubuksu bir yapı oluşmuştur. Bu tabaka perlitik görünümlü bir yapıya benzemektedir. Ayrıca yapılan XRD ve EDS analizleri sonucunda yapıda Fe₂B tabakasının yanısıra Fe₃B tabakasına rastlanmıştır.

Anahtar Sözcükler : Yüksek krom ve nikelli çelik, borlama ısıl işlemi, çözeltiye alma ısıl işlemi, korozyon ve yaşlandırma.

Bilim Kodu : 915.1.092

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE EFFECT OF AGING AND HEAT TREATMENT BORIDING ON MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF HIGH CHROMIUM AND NICKEL CAST STEELS

Ergun KABADAYI

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

June 2013, 135 pages

In this study, DIN 1.4849 (G-X40NiCrSiNb 38-18) quality steel in conditions of casting and solution (1200 °C for 6 hours) heat treated was boronized. Microstructure and corrosion of layers formed by Boriding heat treatment have been characterized. Aging properties of the solution heat-treated samples were investigated the duration of the boronizing heat treatment. Boronizing, commercial Ekabor2 powder mixture was used in the solid state. Boriding heat treatment was conducted in different periods of time (3, 6, 9, 12 and 15 hours) and at temperatures (850, 950, and 1050 °C). Corrosion tests were carried out by using the potentiostat in solution of % 10 H₂SO₄. Metallographic microstructure of the boronized samples was examined in optical microscope, the phases forming in the coating layer has been found X-ray diffraction method. Mechanical properties such as hardness and fracture toughness of the coating layer were examined. The phases that make up the coating microstructure and corrosion surfaces were characterized by scanning

electron microscopy (SEM). Distributions of elements in the coating layer were determined by an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

In various boronizing times applied to the solution heat treated specimens the higher aging hardness at 950 °C in 9 hours and the low aging hardness at 1050 °C for 3 hours was determined. Hardness increased with increasing aging time boriding and remained constant after a certain period of time. Borided layer thickness increases depending on boriding heat treatment temperature and time. The surface hardness of borided specimens increases as well. Also borided corrosion resistance of the samples was changed according to the boriding temperature and time. For fracture toughness measurements, the layer thickness needed to build healthy crack were obtained in original samples at boronizing temperature of 850 °C for boronizing periods of 3, 9, 12, 15-hours and from samples of the solution at 3 and 9 hours boronizing times. A layer thickness needed for healthy crack fracture toughness measurements was obtained at 950 °C of boronizing temperature for 12 and 15 hours of boronizing periods. Fracture toughness of these samples was measured.

In boronized some samples due to having a sudden transition from boride layer with high hardness values to much softer hardness of the core and the high content of Si, it is observed the boride layer cracks caused pitting and spalling from the surface. In some boronizing conditions (such as 950 °C-3 hours, 1050 °C-3 and 15 hours) a rod-shaped structure with hardness of 1635 HV occurred. This layer structure is similar to looking perlitic. Also as a result of the XRD and EDS analysis, layers consisting of Fe₂B and Fe₃B structures, respectively, were found.

Key Word : Steel with high carbon and chromium, boronizing heat treatment, solution heat treatment of receiving, corrosion and aging

Science Code : 915.1.092

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren ve şahsına hayatımın sonununa kadar derin bir saygı besleyeceğim sayın hocam Doç. Dr. Hayrettin AHLATCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi, çok kıymetli hocamlarım Prof. Dr. Mustafa ACARER ve sayın Doç. Dr. Yavuz SUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım için temin ettiğim yüksek kromlu çelik için As Çelik Döküm İşleme San. Tic. Şti.'ne ve Ekabor2 için Vezneli A.Ş.'ne teşekkürü borç bilirim.

Sevgili anneme ve kardeşime maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemediğim yanımda oldukları için tüm kabimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1.	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	3
BORLAMA İŞLEMİ VE PROSESLERİ.....	3
2.1. BORLAMA İŞLEMİ.....	4
2.1.1. Borlama İşlemi Avantajları	4
2.1.2. Borlama İşlemi Dezavantajları	5
2.2. BORLAMA YÖNTEMLERİ.....	6
2.2.1. Katı Ortamda Borlama	6
2.2.1.1. Toz Ortamda Borlama	7
2.2.1.2. Macun İle Borlama	9
2.2.2. Sıvı Borlama.....	9
2.2.2.1. Daldırma Yöntemi	10
2.2.2.2. Elektroliz yöntemi	10
2.2.2.3. Derişik çözeltide Borlama	11
2.2.3. Gaz Borlama.....	11
2.2.4. Plazma Borlama	12
2.3. BORÜRLERİ ÖZELLİKLERİ	13

	<u>Sayfa</u>
2.3.1. Demir-bor denge diyagramı	14
2.3.2. Fe ₂ B ve FeB fazlarının özellikleri	16
2.4. BORLAMA İŞLEMİNİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMA ALANLARI ...	17
2.5. BORÜR TABAKASI	19
2.5.1. Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği.....	19
2.5.2. Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması	22
2.5.3. Borür Tabakası Çesitleri	25
2.5.4. Geçiş Bölgesi.....	27
2.5.5. Tabaka Kalınlığı	28
2.5.6. Alasım Elementlerinin Borlamaya Etkisi	29
2.5.7. Borlama Sonrası Uygulanabilecek Isıl İşlemler ve Termal Çevrimli Borlama	34
2.6. BORÜR TABAKASININ MEKANİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLER ...	36
2.6.1. Sertlik.....	36
2.6.2. Kırılma Tokluğu	37
2.6.3. Borür Tabakasının Korozyon Dayanımı.....	40
 BÖLÜM 3	 42
YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLER	42
3.1. YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERDE MİKROYAPININ GELİŞİMİ	44
3.1.1. Matris	44
3.1.2. Karbürler	45
3.1.3. İntermetalikler	46
3.2. YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN SINIFLANDIRILMASI	47
3.2.1. Demir-Krom Alaşımları.....	49
3.2.2. Demir-Krom-Nikel Alaşımları.....	50
3.2.3. Demir-Nikel-Krom Alaşımları.....	52
 BÖLÜM 4	 54

	<u>Sayfa</u>
METALLERİN KOROZYONU	54
4.1. KOROZYON TANIMI VE GENEL KAVRAMLAR.....	55
4.2. KOROZYON TÜRLERİ.....	55
4.2.1. Galvanik Korozyon (Makro Korozyon)	56
4.2.2. Tanelerarası Korozyon (Mikro Korozyon)	58
4.2.3. Oyuklanma Korozyonu (Makro Korozyon)	59
4.2.4. Seçici (Selektif) Korozyon (Makro Korozyon)	60
4.2.5. Erozyon Korozyonu (Mikro+Makro Korozyon)	61
4.2.6. Gerilmeli Korozyon Çatlama (Mikro Korozyon)	61
4.2.7. Aralık Korozyonu (Makro Korozyon)	62
4.3. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ	63
4.3.1. Karbon (C)	63
4.3.2. Nikel (Ni)	64
4.3.3. Mangan (Mn)	64
4.3.4. Molibden (Mo)	65
4.3.5. Krom (Cr)	65
4.3.6. Silisyum (Si)	65
4.3.7. Tungsten (W)	66
4.3.8. Bakır (Cu)	66
4.3.9. Vanadyum (V)	66
4.4. SIVI İÇİNDE KOROZYON ÜZERİNE METALURJİK DEĞİŞKENLERİ ETKİSİ.....	67
4.5. KOROZYON TESTLERİ	70
4.6. KOROZYON HIZI ÖLÇÜMÜ	71
BÖLÜM 5	74
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	74
5.1. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER	75
5.2. ÇÖZELTİYE ALMA ISIL İŞLEMİ	75
5.3. BORLAMA ISIL İŞLEMİ.....	76

	<u>Sayfa</u>
5.4. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU	77
5.5. MEKANİK ÖZELLİK KARAKTERİZASYONU.....	79
5.6. KOROZYON DENEYLERİ.....	81
BÖLÜM 6	83
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	83
6.1. SERTLİK ÖLÇÜM SONUÇLARI	87
6.1.1. Borür Tabakasının Sertlik Değerlerinin Değişimi.....	87
6.1.2. Yaşlandırma Sonucu Sertlik Değerlerinin Değişimi	91
6.1.3. Borür Tabakasının Kırılma Tokluğu Deneyi Sonuçları.....	93
6.2. BORÜR TABAKASININ YÜZEY KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	96
6.2.1. Borlama Süresi ve Sıcaklığının Borür Tabakası Mikroyapısına ve Kalınlığına Etkisi	96
6.2.2. Borür Tabaka Kalınlığının Kinetik Açıdan İncelenmesi	107
6.3. KOROZYON DENEYİ SONUÇLARI.....	110
BÖLÜM 7.	119
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	119
KAYNAKLAR.....	122
EK AÇIKLAMALAR A. KOROZYON DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON EĞRİLERİ	131
ÖZGEÇMİŞ.....	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Katı borlama şematik resmi	7
Şekil 2.2. Gaz ortamda borlama tertibatının şematik gösterimi	12
Şekil 2.3. Plazma borlama tesisat Şeması	13
Şekil 2.4. Fe-B denge diyagramı	15
Şekil 2.5. Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi.....	20
Şekil 2.6. FeB ve Fe ₂ B içerisinde bor atomu etrafındaki demir atomu konfigürasyonu.....	21
Şekil 2.7. Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması, çekirdeklenme ve <001> oryantasyonunda büyüme.....	23
Şekil 2.8. FeB ve Fe ₂ B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi	24
Şekil 2.9. Borür tabakasının sınıflandırılması	26
Şekil 2.10. Fe ₂ B ve geçiş bölgesi kalınlığının borlama süresi ile değişimi	28
Şekil 2.11. Borür tabakası kalınlığının tanımlanması.....	29
Şekil 2.12. Nikel miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim.....	32
Şekil 2.13. Çeliklerde borür tabakası boyunca elementlerin şematik olarak dağılımı	33
Şekil 2.14. Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi.....	33
Şekil 2.15. Borlanmış AISI 304 çeliğinde sertlik değerinin, borlanan yüzeyden mesafe ile ilişkisi	37
Şekil 2.16. Borlama süresine bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğunun değişimi.....	39
Şekil 2.17. Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içerisindeki korozyon davranışları	41
Şekil 3.1. Fe-Cr-Ni üçlü faz diyagramı.....	43

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.2. Modifiye edilmiş Schaeffler diyagramı.....	43
Şekil 4.1. Çelik malzemenin korozyon çevrimi	54
Şekil 4.2. Galvanik korozyon	57
Şekil 4.3. Paslanmaz çelikte taneler arası Cr ₂₃ C ₆ çökeltisi.....	58
Şekil 4.4. 316L paslanmaz çeliğinin normal ve tanelerarası korozyona uğramış mikro yapıları.....	59
Şekil 4.5. Oyuklanma ile oluşan korozyon hücresi	60
Şekil 4.6. Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon	61
Şekil 4.7. %18 Ni içeren çelikte meydana gelen korozyonun yorulma dayanımına etkisi.....	62
Şekil 4.8. Aralık korozyonu	63
Şekil 4.9. Metallerin çözelti içerisindeki davranışları Tip I.....	68
Şekil 4.10. Metallerin çözelti içerisindeki davranışları Tip II.....	69
Şekil 5.1. Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırını.	76
Şekil 5.2. Leica marka DMILM model optik ışık mikroskobu	78
Şekil 5.3. Schimadzu marka HMV Model mikrosertlik cihazı	79
Şekil 5.4. Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi	80
Şekil 5.5. Potansiyodinamik /Polarizasyon deneylerinde kullanılan potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzeneği.....	81
Şekil 5.6. Korozyon deneylerinde kullanılan çalışma elektrotu.....	81
Şekil 5.7. Statik korozyon deney hücresi	82
Şekil 6.1. DIN 1.4849 kalite çeliğin Orijinal ve Çözeltiye alma ısıl işlemi sonrasındaki mikroyapı görüntüsü	83
Şekil 6.2. DIN 1.4849 kalite çeliğin çözeltiye alma ısıl işlemi sonrasındaki SEM görüntüsü.....	84
Şekil 6.3. Ötektik ve kütleli karbürlere ait SEM mikrofotografı ile EDS analiz sonuçları.....	85
Şekil 6.4. 850 °C 9 saat ve 1050 °C de 15 saat borlama ısıl işlemine tabi tutulmuş DIN 1.4849 kalite çeliğin XRD analiz sonuçları	86
Şekil 6.5. 850 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan Orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.....	90
Şekil 6.6. 950 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan Orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.....	91

Şekil 6.7. 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan Orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.....	91
Şekil 6.8. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan DIN 1.4849 kalite çelikte yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri	93
Şekil 6.9. DIN 1.4849 kalite çeliğin yüzeyinde borlama süresine bağlı olarak oluşan borür tabakasının kırılma tokluğundaki değişim.....	95
Şekil 6.10. Orijinal numunelerin 850, 950 ve 1050 °C’ de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlanmasıyla elde edilen bor tabakasının metalografik olarak hazırlanan kesitlerinin mikroyapı görüntüleri.....	98
Şekil 6.11. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlanmasıyla elde edilen bor tabakasının metalografik olarak hazırlanan kesitlerinin mikroyapı görüntüleri.....	99
Şekil 6.12. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850 °C’ de 3 saat, 950 °C 15 saat ve 1050 °C’ de 15 saatte borlanması sonrasındaki SEM görüntüleri.....	100
Şekil 6.13. Çözeltiye alınmış ve ardından 850 °C’de 3 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8a’da verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 1, 2 ve 4 noktalarının EDS analiz sonuçları.....	102
Şekil 6.14. Çözeltiye alınmış ve ardından 950 °C’de 15 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8b’de verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 1, 2, 3 ve 4 noktalarının EDS analiz sonuçları.....	103
Şekil 6.15. Çözeltiye alınmış ve ardından 1050 °C’de 3 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8c’de verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 5 ve 6 noktalarının EDS analiz sonuçları.....	105
Şekil 6.16. 850, 950 ve 1050 °C sıcaklıkta 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile borlanan orijinal ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin sıcaklığa bağlı olarak tabaka kalınlıklarındaki değişimi	106
Şekil 6.17. 850 °C’de borlanmış Orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde oluşan borür tabakası kalınlığının karesinin süre ile değişimi ($d^2 - t$ değişimi)	107
Şekil 6.18. 950 °C’de borlanmış orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde oluşan borür tabakası kalınlığının karesinin süre ile değişimi ($d^2 - t$ değişimi)	108
Şekil 6.19. Orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde oluşan borür tabakasının aktivasyon enerjisi	109

Şekil 6.20. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin % 10 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde borlama süresine bağlı olarak Icoor değerlerindeki değişim.....	112
Şekil 6.21. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal numunelerin % 10 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik korozyon davranışının mikroyapı görüntüleri.....	114
Şekil 6.22. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan çözeltiye alınmış numunelerin % 10 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik korozyon davranışının mikroyapı görüntüleri	115
Şekil 6.23. DIN 1.4849 kalite çeliğin çözeltiye alınmış 850 °C’de 15 saat, orijinal 850 °C’de 3 saat, orijinal 850 °C’de 15 saat, orijinal 950 °C’de 15 saat, orijinal 1050 °C’ de 3 saat ve orijinal 1050 °C’de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon yüzeylerinden alınan SEM görüntüsü.....	116
Şekil 6.24. DIN 1.4849 kalite çeliğin çözeltiye alınmış 850 °C’de 15 saat, orijinal 850 °C’de 3 saat, orijinal 850 °C’de 15 saat, orijinal 950 °C’de 15 saat ve orijinal 1050 °C’de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon yüzeylerinden alınan EDS analiz sonuçları	117
Şekil EK A.1. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050 °C’de 3 saat borlanmış orijinal çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.....	132
Şekil EK A.2. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050 °C’de 6 saat borlanmış orijinal çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.....	132
Şekil EK A.3. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050 °C’de 9 saat borlanmış orijinal çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.....	133
Şekil EK A.4. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050 °C’de 12 saat borlanmış orijinal çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.....	133
Şekil EK A.5. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050 °C’de 15 saat borlanmış orijinal çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Koruyucu gaz atmosferinin özellikleri.....	9
Çizelge 2.2. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri.....	14
Çizelge 2.3. Fe ₂ B ve FeB fazlarının tipik özellikleri.....	16
Çizelge 2.4. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları.....	17
Çizelge 2.5. FeB ve Fe ₂ B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri.....	22
Çizelge 2.6. % 0,45 C'lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısıtma işlemleriyle matris malzeme özgül hacminin değişimi	35
Çizelge 2.7. AISI W4 çeliğinde borlama süresine bağlı olarak kırılma tokluğundaki değişim.....	39
Çizelge 3.1. Yüksek Cr ve Ni'li dökme çeliklerin kompozisyonları ve bazı mekanik özellikleri	48
Çizelge 4.1. Bölgesel korozyonun sınıflandırılması.....	56
Çizelge 4.2. Korozyon türleri	56
Çizelge 4.3. Alaşım elementlerinin çeliğe etkileri.....	67
Çizelge 4.4. Metallerin elektromotif serisi (değerler 25 °C'de geçerlidir)	70
Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan DIN 1.4849 çelik malzemenin kimyasal bileşimi	75
Çizelge 5.2. Borlama ısıtma işlem parametreleri	76
Çizelge 6.1. 850 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları	88
Çizelge 6.2. 950 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları	88
Çizelge 6.3. 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları	89
Çizelge 6.4. Çözeltiye alma ısıtma işleminden sonra 850, 950 ve 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan numunelerde yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri.....	92
Çizelge 6.5. Farklı ve sürelerde oluşan sıcaklıklarda yapılan borlama ısıtma işlemi ile oluşan borür tabakalarının kırılma tokluğu ölçüm sonuçları.....	94

Sayfa

Çizelge 6.6. 850, 950 ve 1050 °C sıcaklıkta 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile borlanan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin borür tabaka kalınlıkları	106
Çizelge 6.7. 850 ve 950 °C'de borlanmış orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayıları.....	108
Çizelge 6.8. Borlanmış orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin aktivasyon enerjisi.....	109
Çizelge 6.9. DIN 1.4849 kalite orijinal çeliğin % 10 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak polarizasyon deney sonuçları.....	110
Çizelge 6.10. DIN 1.4849 kalite çözeltiye alınmış çeliğin % 10 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak polarizasyon deney sonuçları.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

H ₂ SO ₄	: Sulfürik Asit
Creş	: Krom Eşdeğerliliği
Nieş	: Nikel Eşdeğerliliği
Ni	: Nikel
B	: Bor
Si	: Silisyum
Cr	: Krom
µm	: Mikron
d	: Tabaka Kalınlığı
R	: Gaz Sabiti
H	: E – Ee İle Açıklanan Aşırı Potansiyel
Ee	: Denge Potansiyeli erf(z)
D	: Difüzyon Katsayı
D _o	: Frekans Faktörü
Q	: Aktivasyon Enerjisi

KISALTMALAR

AISI	: American Iron and Steel Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AWS	: American Welding Society
DIN	: Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)
SiC	: Silisyumkarbür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraksiyon
OM	: Işık Mikroskop

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Endüstride makine üretimi için kullanılan malzemelerin seçimi kadar bu malzemelere uygulanan yüzey işlemleri de büyük önem taşımaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu en önemli yer altı kaynaklarından birisi bor rezervleridir. Bor ve türevlerinin endüstride kullanım alanları oldukça geniş bir tutmaktadır. Bor ve bor bileşiklerinin kullanım alanlarına uygun en iyi örnekler borlama gibi termokimyasal difüzyon işlemleridir. Termokimyasal difüzyon prosesi ile yapılan bir yüzey işlemi olan "Borlama" (Boronizing), malzeme yüzeyinde istenen yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısıyla yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci ve iyi oksidasyon direnci sağlayan en elverişli yüzey sertleştirme işlemlerinden biridir [1]. Borür tabakası sahip olduğu yüksek sertlik değerini, 900-1000 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda dahi koruyabilmektedir [2].

Günümüzde geleneksel borlama tekniklerinin yanında ark plazma sinterleme, iyon implantasyon, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme gibi ileri teknoloji gerektiren yüzey işlemleri ile de borlama yapılmaktadır. [1].

Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucu borlama şartlarına bağlı olarak malzeme yüzeyinde ferrobör fazlarından Fe_2B veya (Fe_2B+FeB) meydana gelmektedir. Borlama sonucu karbonlu çeliklerde 1800-2000 HV, alaşımlı çeliklerde 2500-2800 HV ve yüksek hız çeliklerinde 2800-3300 HV yüzey sertliği elde edilmektedir [3]. Borür tabakasının sertliği oluşan fazlara göre değişir. FeB fazı, Fe_2B fazından daha sert ve gevreklerdir.

Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucu elde edilen ferrobör bileşiklerinin atmosfer şartlarında korozyon direnci az olmasına karşılık bazı asit ve sıvı metallere

karşı yüksek korozyon direnci göstermektedir. Özellikle HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ gibi asitler ve Al, Pb, Zn gibi metal eriyiklerine karşı çok iyi korozyon direnci göstermektedir [4].

Borlama ile elde edilen kabuk kararlıdır ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır, fakat bor tabakasının çift fazlı oluşması, FeB ve Fe₂B fazları arasında termal genleşme katsayılarının farklılığından dolayı bor tabakası kırılmalıdır. Kırılma önlemenin en temel yöntemi, tek fazlı veya çok bileşenli (bor karbürleme gibi) bor tabakası elde etmektir. Ayrıca yeni geliştirilen bir yöntem olarak lazer ısıl işlemi ile de bor tabakasının kırılma azaltılabilmektedir [5].

Türkiye'nin çok zengin "Bor" rezervine sahip olduğu ve bor bileşiklerinin üstün özellikleri göz önüne alındığı takdirde bazı malzemelerin bor ve bor bileşikleriyle kaplanmasının matrisin, muhtemel vazgeçilemeyecek özellikleri yanında bor bileşiklerinin aşınma, korozyon mukavemeti ile kaplama tabakasındaki bileşiğin cinsine göre üstün mekanik özelliklerinden aynı anda faydalanmak mümkün olacaktır [6].

Çelik endüstrisinde büyük yer tuttuğu bilinen "Bor" elementi ilaç sanayiine kadar uzanan kullanım alanı yanında, Ti, Zr, Cr ve Fe ile yaptığı bileşiklerin yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, üstün korozyon ve aşınma direncine sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca bor elementinin oksitlenmesinin sürtünme katsayısını düşürerek yağlama tesiri yaptığı bulunmuştur. Bor bileşiklerinin sertlikleri yanında korozyon ve aşınma mukavemetlerinin yüksek oluşu "Borlama" yoluyla katı malzemelerin yüzeylerini kaplayarak bu bileşiklerin üstün özelliklerinden faydalanma imkanına yol açmaktadır. Uygun şartlar sağlandığında metalik ve bazı metalik olmayan malzemelerde borlama uygulaması mümkün olabilir

Bu çalışmanın amacı, döküm halinde temin edilmiş DIN 1.4849 kalite çelikten hazırlanan orjinal ve çözültüye alma işlemi uygulanmış numunelere farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan borlama ısıl işlemi sonrasında, mikroyapı, korozyon ve çözültüye alınmış numunelerde borlama ısıl işlemi ile meydana gelen yaşlanma özelliklerinin incelenmesidir.

BÖLÜM 2

BORLAMA İŞLEMİ VE PROSESLERİ

Endüstriyel uygulamaların yanında akademik çalışmalarda da yüzey işlemleri konusunda çok büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Çelik malzemelerin yüzeylerine uygulanabilen kaplama yöntemleri arasında; PVD, CVD, termokimyasal uygulamalar, plazma sprey, iyon implantasyon yer alır. Bu proseslerin yanında borlama termokimyasal prosesi; geniş yelpazede endüstriyel uygulama alanı bulması ve teknik olarak gelişmiş bir proses olması sebebiyle en önemli yüzey sertleştirme uygulamalarından biridir.

Bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussc ve Jacques Thenard ile Sir. Humphry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Periyodik çizelgede B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 gram, ergime noktası 2076-2300 °C, buharlaşma sıcaklığı 2550 °C, sertliği 49000 HV, yoğunluğu 2,3 gr/cm³ (amorf) ve 2,31 gr/cm³ (tetragonal), 2,35 gr/cm³ (a-rombohedral), 2,46 gr/cm³ (a-rombohedral), 2,99 gr/cm³ (sıvı fazda), 2,13 gr/cm³ (katı fazda), elektron yapısı ise 1s²s²p¹ olup, bir geçiş elementidir. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik /hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda Borik Asit'e dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek Bor Oksit (B₂O₃), aynı koşullarda nitrojen ile Bor Nitrit (BN) oluştururlar. Bor elementi tabiatta serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerin elektrik iletkenliği azdır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [7,8].

Bor amorf ve kristal olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır; kristal bor ortorombik (FeB) ve hacim merkezli tetragonal (Fe₂B) sistemlerde kristalleşir [6].

2.1. BORLAMA İŞLEMİ

Borlama, Alman Endüstri Standardı DIN 17014'e göre "termokimyasal işlem yoluyla iş parçasının yüzeyinin bor atomlarıyla zenginleştirilmesi" olarak tarif edilen termodifüzyonel yüzey işlemidir. Yani borlama, termal enerji yoluyla bor atomlarının iş parçasının yüzeyindeki metal latisin içerisine yayılması ve orada ana malzemenin atomları ile borürlerin oluşturulmasıdır [6,9].

Borlama işlemi, genellikle 700-1050 °C sıcaklık aralığında 1-12 saat sürelerde çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Bor ortamı katı, sıvı veya gaz olup bor kaynağı (B₄C, Na₂B₄O₇, H₂B₆), aktivatör (KBF₄), dolgu malzemesi ve deoksidanlardan meydana gelmektedir [6,10].

Borlama işlemiyle, metal ve alaşımların yüzeylerinde sertlik, aşınma direnci ve korozyon direncini artırırken, aynı zamanda bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda korumak ve erozyon direncini de arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Borlama işlemi, endüstriyel olarak daha çok demir esaslı alaşımlara uygulanmaktadır [6,8,11].

2.1.2. Borlama İşleminin Avantajları

Borlama işleminin en önemli özelliği, elde edilen borür tabakasının çok yüksek sertlik (1450-5000 HV) ve yüksek ergime sıcaklık değerlerine sahip olmasıdır. Sade karbonlu çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının sertliği, diğer geleneksel sertleştirme yöntemleri olan sementasyon ve nitrürasyonla elde edilen sertlik değerlerine göre çok daha yüksektir.

- a) Borür tabakalarının yüksek yüzey sertliğine ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları; adhesiv, kimyasal tribo-oksidasyon, yüzey yorulması ve abrasiv aşınma gibi temel aşınma mekanizmalarının oluşumunu önlemede çok önemli yararlar sağlar. Bu sayede kalıp üreticilerinin, pahalı ve zor işlenebilen takım

Çelikleri yerine, üstelik orijinal malzemeninkinden daha üstün özelliklere ve aşınma direncine sahip olan kolay işlenebilen çelikleri kullanabilmeleri mümkün olmuştur. Bu da takım ve kalıp ömrünü artırdığı gibi yağlayıcı kullanımını da azaltır.

- b) Borür tabakası, yüksek sıcaklıklarda bile sertliğini korumaktadır.
- c) Katı ortam borlamasında yüzey oldukça temiz çıkmakta, ayrıca temizleme işlemine gerek kalmamaktadır.
- d) Kutu borlamasının kolay uygulanması, toz bileşiminin değiştirilebilmesi, çok az ilk yatırım maliyetinin olması nedenleriyle oldukça ekonomiktir.
- e) Isıl işlem uygulanabilen malzemeler, performanslarının geliştirilmesi amacı ile borlama sonrası tamamen sertleştirilebilirler.
- f) Borlama; bir iş parçasının sertleştirilmesi istenen seçilmiş bölgelerin ve düzensiz karmaşık şekilli parçalara düzgün ve dengeli olacak şekilde uygulanabilir.
- g) Soğuk yapışma kaynağına olan eğilim azalır.
- h) Borlama işlemi, demir esaslı malzemelerin oksitleyici olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon direncini arttırdığından; bu özellikleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Borlama işlemiyle, düşük alaşımlı eliklerin H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HCl gibi etkili asitlere karşı direncini artırmak mümkündür.
- i) Borlanmış yüzeyler, 850 C dolaylarındaki yüksek sayılabilecek sıcaklıklarda orta seviyede oksidasyon direncine ve oldukça yüksek sayılabilecek düzeyde ergimiş metal korozyon direncine sahiptir.
- j) Borlama, oksitleyici ve korozif ortamlarda parçanın yorulma ömrünü artırır.
- k) Borlama yüzeyini çok hassas bir şekilde parlatmak mümkündür [12-16].

2.1.3. Borlama İşleminin Dezavantajları

Borlama işlemi, birçok avantajının yanında bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Bunlar sıralanacak olursa;

- a) Borlama tekniği, esnek değildir ve gaz ortamında sementasyon ve plazma nitrasyonu gibi diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine göre

maliyeti yüksektir. Gaz karbürizasyonu ve plazma nitrasyonu daha esnek tekniklerdir. Bu teknikler, daha az işçilik ve daha düşük maliyet gerektirir. Ayrıca, bu işlemlerin kısa sürede ve daha kolay gerçekleşmesi borlamaya göre avantajlar sağlamaktadır. Bu sebeple, yüksek sertlik, dış ortamlara karşı yüksek aşınma direnci ve yüksek direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilmektedir [6,10].

- b) Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabaka kalınlığının % 5-20'si oranında boyutsal olarak artış gözlenmektedir. Örneğin, 25 µm'lik bir tabaka kalınlığı, 1,25-6,25 µm'lik bir büyümeye neden olmaktadır [6,9,17]. Bu kalınlık artışı borlanan malzemenin cinsine ve borlama şartlarına bağlıdır.
- c) Çok hassas toleranslarla çalışmak gerektiği zaman, elmas takımlarla kaplama işlenmesi mümkündür, fakat yüzeyin geleneksel tekniklerle işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır. Bu da kaplama kalitesinde bozulmalara ve çatlamalara yol açmaktadır.
- d) Genelde borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özellikleri yüksek basınçlı yüzeylerde (2000 N) sementasyon ve nitrasyonla kıyaslandığı zaman, çok zayıftır. Borlamanın bu özelliği sebebiyle, dişli üretiminde bir sınırlama söz konusudur [6,9].
- e) Takımlar borlandıktan sonra çoğu zaman bir sertleştirmeye ve temperlemeye tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde, bor tabakasının özelliklerinin korunması için inert atmosfer veya vakum gerekmektedir.

2.2. BORLAMA YÖNTEMLERİ

2.2.1. Katı Ortamda Borlama

Yüzeyi borlanacak malzeme, toz halindeki bor verici ortam içinde genellikle 850-1000 °C sıcaklıklarda 2-10 saat bekletilmesi ile yapılan işlemdir. Kutu sementasyona benzeyen bu yöntem soygaz atmosferinde yapılabildiği gibi sıkı kapatılmış kutularda olmak şartı ile normal, atmosferde de yapılabilir. Sistem ucuzdur. Özel teçhizat ve teknik gerektirmez [18]. Ticari alanda katı ortam borlama maddeleri kullanım alanlarına göre sınıflandırılarak satılmaktadır [19].

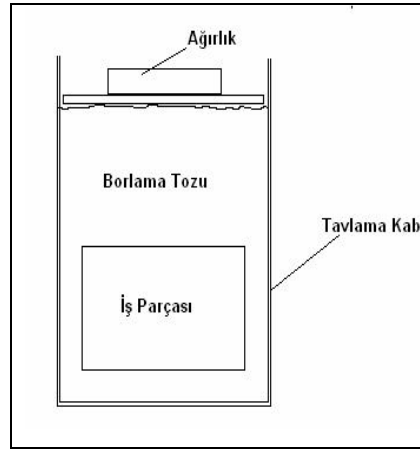
Ekabor 1: Tozdur. Optimum tabaka kalınlığının elde edilmesinde kullanılır. Yüzey pürüzlülüğü açısından yüksek kaliteye erişilir ve genel maksatlı demir ve çelik malzemelerde kullanılır.

Ekabor 2: Granüllüdür. Yüzey pürüzlülüğü açısından çok yüksek kaliteye sahiptir. Düşük alaşımlı çelikler için kullanılır.

Ekabor 3: Granüllüdür. Ekabor 2'den daha iri taneli olup yüzey kalitesi daha iyidir. Yüksek alaşımlı çelikler için kullanılır.

Ekabor HM: Sert metallerin borlanması için özel olarak üretilmiştir.

Ekabor Pasta: Macun şeklinde olup metalik malzemelerin borlanması istenen bölgelerine sürülerek uygulanır. Katı borlama şematik resmi Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Katı borlama şematik resmi.

2.2.1.1. Toz Ortamda Borlama

Yüzeyi borlanacak malzeme, toz halindeki bor verici ortam içinde 800-1000 °C sıcaklıklarda 4-10 saat bekletilerek borlama işlemi yapılır. Borlama tozu ısıya dayanıklı çelik saç kutu içine konur ve borlanacak parça bu tozun içine gömülür. Bu toz, parçanın tüm yüzeylerinde en az 10 mm kalınlığında olmalıdır. Kutuların ağzı bir kapak ile kapatılarak önceden belirli bir sıcaklığa ısıtılmış fırına konur ve fırın

kapağı kapatılarak fırın içi sıcaklığı borlama sıcaklığına yükseltilir. Bir süre bekletildikten sonra kutu fırından alınarak soğutulur ve parça içinden çıkarılır. Bu sırada çelik kutunun kapağı kutunun üzerinde kendi ağırlığı ile durmalıdır. Sementasyonda olduğu gibi sıkıca kapatılmasına gerek yoktur. Eğer işlem normal atmosfer ortamında yapılacaksa kapak sıkıca kapatılır. Bu yöntem koruyucu gaz atmosferi içinde de yapılabilir. Yöntem ucuzdur ve özel bir teknik gerektirmez [20].

Borlama ortamının ana bileşeni borkarbür, ferrobor ve amorf bordur. Bor korbür diğerlerine göre ucuzdur. Amorf borun saf halinin çok pahalı oluşu ve saf ferroborun eldesinin endüstriyel olarak çok zor olması bu metotların bırakılmasına neden olmuştur. Diğer bor verici toz ortam bor karbür ise amorf bor ve ferrobordan ucuz olup, bileşimi zamana göre sabittir. Elverişli tane boyutunun ve etkin aktivatörün seçimi ile iyi sonuçlar alınmıştır. Bütün bunlara rağmen amorf bor tuzuna aktivatör olarak amonyum klorür eklenerek yapılabilir. Ferrobor ortamında yapılan borlama sonucu elde edilen tabaka teknik açıdan kullanılamaz. Aktivatör dolgu maddeleri ile kullanılabilir [21].

Katı ortam borlamasında kullanılan bazı borlama bileşiklerine ait örnekler % ağırlık olarak aşağıda verilmiştir [22].

- a) %60 B₄C + % 5 B₂O₃ + % 5 NaF + % 30 Demir oksit
- b) %50 Amorf bor + % 1 NH₄F.HF + % 49Al₂O₃
- c) %100 B₄C
- d) % (7,5-40) B₄C + % (2,5 - 10) KBF₄ + % (50-90) SiC
- e) % 84 B₄C + %16 Na₂B₄O₇
- f) % 95 Amorf bor + % 5 KBF₄
- g) % 20 B₄C+ % 5 KBF₄ + % 75 Grafit
- h) % (40–80) B₄C + % (20–60) Fe₂O₃
- i) % 80 B₄C + % 20 Na₂CO₃
- j) % 98 [% 75 Al₂O₃ + % 25 (% 30 Al + % 70 B₂O₃)] + % 2 NaF
- k) % 100 B₄C
- l) % 48 Amorf bor + % 4 Cr + % 1 NH₄.HF + % 47 Al₂O₃

2.2.1.2. Macun İle Borlama

Borlama için kullanılacak tozlar macun haline getirilir ve borlanacak parçanın üzerine 2 mm kalınlıkta sürülür. Parça yüzeyine sürülen macun derhal sıcak hava akımında, ön ısıtma odasında veya kurutma fırınında maksimum 150 °C'de kurutulması gerekir. Gerektiği takdirde macun üzerine tekrar birkaç kez daha sürülebilir. Kurutma işleminden sonra macun ile kaplanmış parçalar önceden ısıtılmış fırına konur ve fırın ağzı kapatılarak borlama sıcaklığına ısıtılır. Belirli süre bu sıcaklıkta tutulan parçalar dışarı alınır ve soğumaya terk edilir. Parçalar soğuduktan sonra yüzeyinde yapışmış olan artıklar temizlenir ve böylece borlama yapılmış olur [20].

Bu yöntemle borlama mutlaka koruyucu gaz ortamında yapılması gerekir. Aksi takdirde kötü bir borür tabakası oluşur. Bu yöntemle kısmi borlama yapılabilir. Bor korbür (B_4C), kriyolit (Na_3AlF_6) ve bağlayıcı olarak da hidrolize edilmiş etilsilikat karışımından macun yaparak borlama yapılmıştır. Bu yöntemde kullanılan koruyucu gazlar; Argon, Formier Gazı, NH_3 ve saf azottur. Bu yöntemde kullanılan koruyucu gazlar ise Çizelge 2.1'de verilmiştir [23].

Çizelge 2.1. Koruyucu gaz atmosferinin özellikleri [23].

Koruyucu Gaz Adı	% Bileşimi
Argon	99.996 Ar
Kalıp gazı (Fonnier Gazı)	5 - 30 H_2 , geri kalanı N_2
NH_3 - Spalt gazı (Amonyak)	75 H_2 , 25 N_2
Saf Azot	99 N_2 , 1 H_2

2.2.2. Sıvı Borlama

Bor bileşikleri, aktivatör ve redükleyici maddelerden oluşan erimiş tuza, is parçasının daldırılması yöntemidir. Daldırma süresi borlama süresidir. Borlama işlemi 900-1100°C sıcaklıkta ve 2-9 saat süre ile yapılır. Bu yöntemin dezavantajı sıcaklıktır. Sıcaklığın 850°C'nin altına düşmesi durumunda erimiş boraksın akıcılığı

azalacağından borlama imkansız hale gelecektir. Sıvı ortamda borlama tuz eriği içinde elektrolitli veya elektrolitsiz (daldırma) ve derişik çözeltide olmak üzere yapılabilir [24].

2.2.2.1. Daldırma Yöntemi

Elektrolizsiz ergitilmiş tuz eriyiği veya normal sıvı ortam borlaması olarak da adlandırılır. Bu yöntem genelde B_4C 'in katı fazı ile sıvı sodyum klorit (NaCl) den ibarettir. Bu da boraksın viskozite azaltma yöntemleriyle elektrolit olarak erimesi esasına dayanır. Ortamın esas bileşemi boraks olup, aktivatör olarak B_4C , SiC, Zr, B, vs. kullanılır. Klorürlerin karışımı veya klorürler ile floritlerin karışımına bor karbür ilavesi ile ya da erimiş boraks banyolarına bor karbür ilave edilerek yapılır. Daldırma yöntemi ucuz ve fazla ihtisas istemez. Fakat termal şok, borlamadan sonra parçanın temizlenmesi, büyük boyutlu ve kompleks parçalara uygulanmaması, metodun kötü yönleridir. Çalışma sıcaklığı 800-1000 °C ve borlama süresi 2-6 saat arasında değişmektedir.

2.2.2.2. Elektroliz yöntemi

Yüksek sıcaklıkta tuz banyosu, elektrolit iş parçası katot ve grafit çubuk anot olarak işlem gerçekleştirilir. Tuz banyosu ise ergitilmiş boraktır. Bu yöntem laboratuvar çalışmalarında gayet iyi sonuçlar vermiştir. Ancak ergimiş boraksın viskozitesinin çok yüksek olması, endüstriyel uygulamalarda sıcaklığın homojenliğini engeller yani boraks eriğinin yüksek viskozitesi 850 °C'nin altında borlamayı pratik olarak imkansız kılar. 850 °C'nin üzerinde ise banyodaki düzgün sıcaklık dağılımı oldukça güçleşir [24].

Farklı akım şiddetleri, özellikle karmaşık şekilli parçalarda borür tabakasının kalınlığının düzgün olmasına neden olur. Bu yöntemde iş parçası bir tuz tabakasıyla kaplanır ki bunu temizlemek oldukça masraflıdır. Elektrolizle borlama da anodun bir tarafında ince borür tabakası oluşur. Bu da gölge etkisi yaparak değişik ve düzensiz kalınlıklara sebep olur. Sodyum klorür ve borasit anhidritin karışımı ile yapılan çalışma sonucu banyodaki sıcaklık dağılımının eşit olduğu, parçaların daha kolay

yıkandığı ve viskozitenin azaldığı görülmektedir. Ayrıca NaCl, B₄C ve NaBF bileşiminden oluşan tuz eriğinde diğer problemler çıkmaktadır. Bu yöntemin tesisi pahalıdır. Karışık şekilli parçalarda homojen kalınlıklı tabaka oluşumu oldukça zordur. İşlem 800-1000 °C arasında 0,5-5 saat süre ile yapılır. Banyo bileşimlerinde 0.2 A/cm² akım yoğunluğu, 600-700 °C sıcaklık ve 2-6 süre şartlarını kullanarak sade karbonlu çelikte 15-70 µm kalınlıkta borlu tabaka elde edilmiştir. Elektrolizin ana bileşimi boraks ve borik asittir. Ana bileşene ilaveten NaF, NaCl gibi aktivatörler kullanılır [24].

2.2.2.3. Derişik Çözeltide Borlama

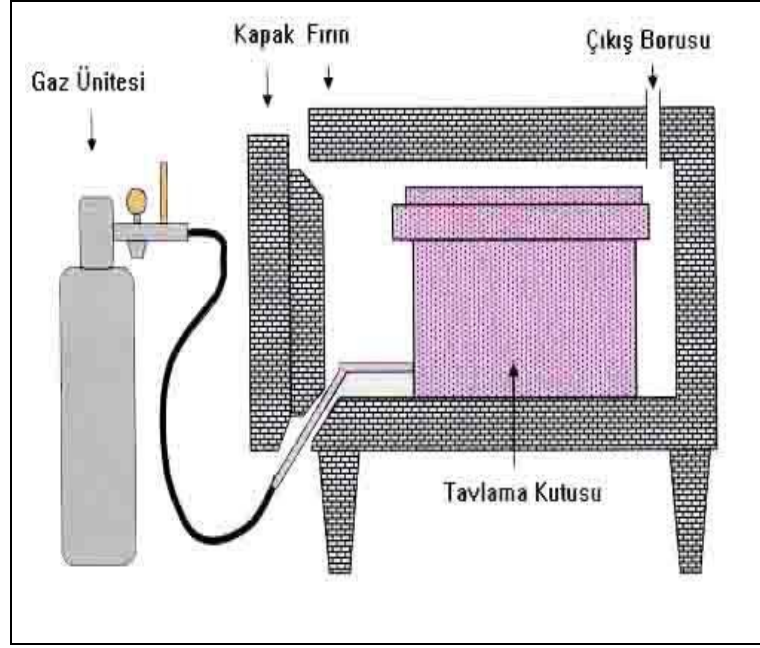
Boraks ve Borasitli anhidriti içeren derişik ortamlarda yüksek frekanslı ısıtma ile deneyler yapılmıştır. Belli bir bor difüzyonu sağlandığı halde birleşik tabakalar elde edilememiştir. Boraks ve borasidi anhidriti içeren değişik miktarlı çözeltilerde yapılan deneyler kapalı borür tabakası vermemiş ve 1000 °C'de 10 dakika süre ile 0,1 A/cm² ve 450 kHz frekans ile doymuş boraks çözeltisinde tabakalar elde edilmiştir. Bu yöntem esnasında açığa çıkan bor halojenleri ilgili (uygun) asit oluşumları altında su ile kuvvetli reaksiyona girerler. Bu sebeple derişik çözeltide borlama başarılı olmamıştır [24].

2.2.3. Gaz borlama

BCl₃, H₂ ve N₂ gaz karışımı atmosferinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama prosesidir. Borür tabakasının morfolojisi demir esaslı malzemeler için;

- a) Dış tabakalarda ortorombik FeB fazı
- b) İç tabakalarda hacim merkezli tetragonal Fe₂B fazı teşekkül eder.

Alaşımli çeliklerde alaşım elementleri borür oluşumunu inhibe eder ve alaşım miktarıyla birlikte oluşan FeB oranı artar. Paslanmaz çelik malzemeler borlama işlemleri için nispeten daha az elverişlidir [25,26].



Şekil 2.2. Gaz ortamda borlama tertibatının şematik gösterimi [27].

2.2.4. Plazma Borlama

$B_2H_6-H_2$ ve BCl_3-H_2Ar 'un karışımları plazma borlama işleminde başarılı bir şekilde kullanılır. Bahsedilen $B_2H_6-H_2$ gaz karışımı bir paket veya sıvı ortam borlama prosesi ile mümkün olmayan $600\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda çeşitli çelikler üzerinde borlu tabaka üretmek için kullanılmaktadır [28].

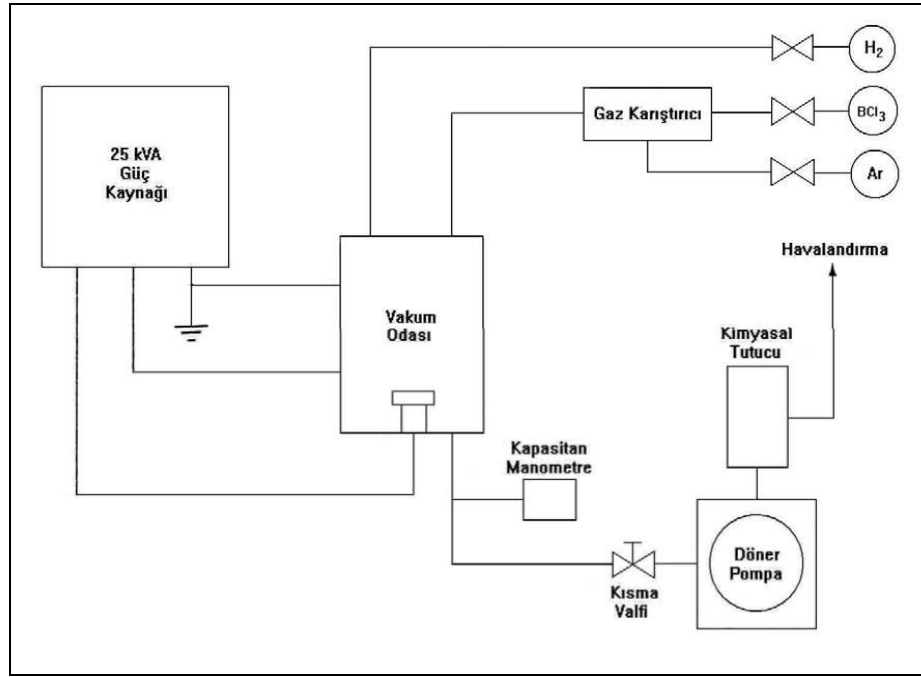
BCl_3-H_2Ar gazlarının karışımı içinde plazma borlamanın BCl_3 konsantrasyonunun daha iyi kontrol edilmesi, kalıntı gerilmenin azalması ve borlu film tabakalarının daha yüksek mikro sertliği gibi olumlu özellikler gösterdiği iddia edilmektedir. Şekil 2.3'te bir plazma borlama imalathanesinin şematik bir planı gösterilmektedir [28].

Plazma borlamanın avantajları şunlardır [28].

- Borlanan tabakanın bileşim ve derinlik kontrolü yapılabilmektedir.
- Klasik paket borlamaya kıyasla daha yüksek bir bor potansiyeli vardır.
- Daha ince borlu tabakalar elde edilebilmektedir.

- d) İşlemden kullanılan sıcaklık ve uygulanan işlem süresinde azalma vardır.
- e) Yüksek sıcaklık fırınlarına ve gerekli aksesuarlara ihtiyaç yoktur.
- f) Enerji ve gaz sarfiyatında tasarruf sağlanmaktadır.

Plazma borlama işleminin en önemli dezavantajı, kullanılan atmosferin aşırı zehirli olmasıdır. Sonuçta bu işlem ticari yönüyle kabul görmemiştir [28].



Şekil 2.3. Plazma borlama tesisat şeması [28].

2.3. BORÜRLERİN ÖZELLİKLERİ

Bor, periyodik tabloda bir çok elementle bileşik oluşturmaktadır. Borür bileşiklerinin çoğu kuvvetli kovalent bağ yapısına sahip olduklarından ergime sıcaklık dereceleri, elastisite modülleri ve sertlikleri oldukça yüksektir. Borürlerin oluşumu büyük ölçüde bileşik yaptığı atomla arasındaki atomik boyut faktörüne ve elektrokimyasal etkiye bağlıdır. Diğer seramik bileşiklere göre borürlerin termal genişleme katsayıları orta seviyede, ısı iletkenlik katsayıları ve termal şok dirençleri ise oldukça yüksek seviyelerdedir. Borürlerin çoğunun elektriksiz dirençleri, diğer seramik bileşiklere göre daha iyi elektriksiz iletkenliğe sahiptir. Kristal yapıları ve latis parametreleri

benzer olan borürler katı eriyik oluşturabilmektedir. Çizelge 2.2’de bazı metal borürlerin özellikleri verilmektedir [29].

Çizelge 2.2. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri [10,17].

Borür	Kristal Yapı	Ergime Sıcaklığı (°C)	Termal Genleme	Termal İletkenlik	Sertlik(GPa)	Elastisite Modülü
Cr ₂ B	Ortog.	1870	14,2 (27-1027 ⁰ C)	10,9 (20 ⁰ C)	13,2
CrB	Tetra.	12,3 (27-1027 ⁰ C)	20,1 (20 ⁰ C)	11,8
Fe ₂ B	Tetra.	1410	17,4	13,1-17,7	284
FeB	Ortog.	1650	12 (400-1000 ⁰ C)	12 (20 ⁰ C)	16,2-18,6	343
Mn ₂ B	Tetra.	1580	6,6	17,7
MnB	Ortog.	1890	7,7	20,1
Mo ₂ B	Tetra.	2280	5 (25-500 ⁰ C)	24,5
MoB ₂	Hegza.	2375	7,7 (300-900 ⁰ C)	11,8
Mo ₂ B ₅	Ortog.	2140	8,6 (20-1027 ⁰ C)	50 (20 ⁰ C)	23	672
NiB	Ortog.	1590	21,9	15,2
Ni ₂ B	Tetra.	1225	54,8	14
TiB	Ortog.	2190	22,7
TiB ₂	Hegza.	3225	64,4 (27 ⁰ C)	33-25,5	551

Alternatif olarak borürler, kristalo-kimyasal olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır; (1) düşük bor konstrasyonuna sahip borürler (M₄B, M₃B, M₂B, M₃B₂, MB ve M₃B₄ gibi. M= metal), (2) yüksek bor konstrasyonuna sahip borürler (MB₂, MB₄, MB₆, MB₁₂, MB₄₉, MB₆₀₋₁₀₀ gibi). Düşük bor konstrasyonuna sahip borürlerin yapıları latis parametreleriyle belirlenirken, yüksek bor konstrasyonuna sahip borürlerin yapıları ihtiva ettikleri B-B bağ yapısındaki bor elementine bağlıdır [17].

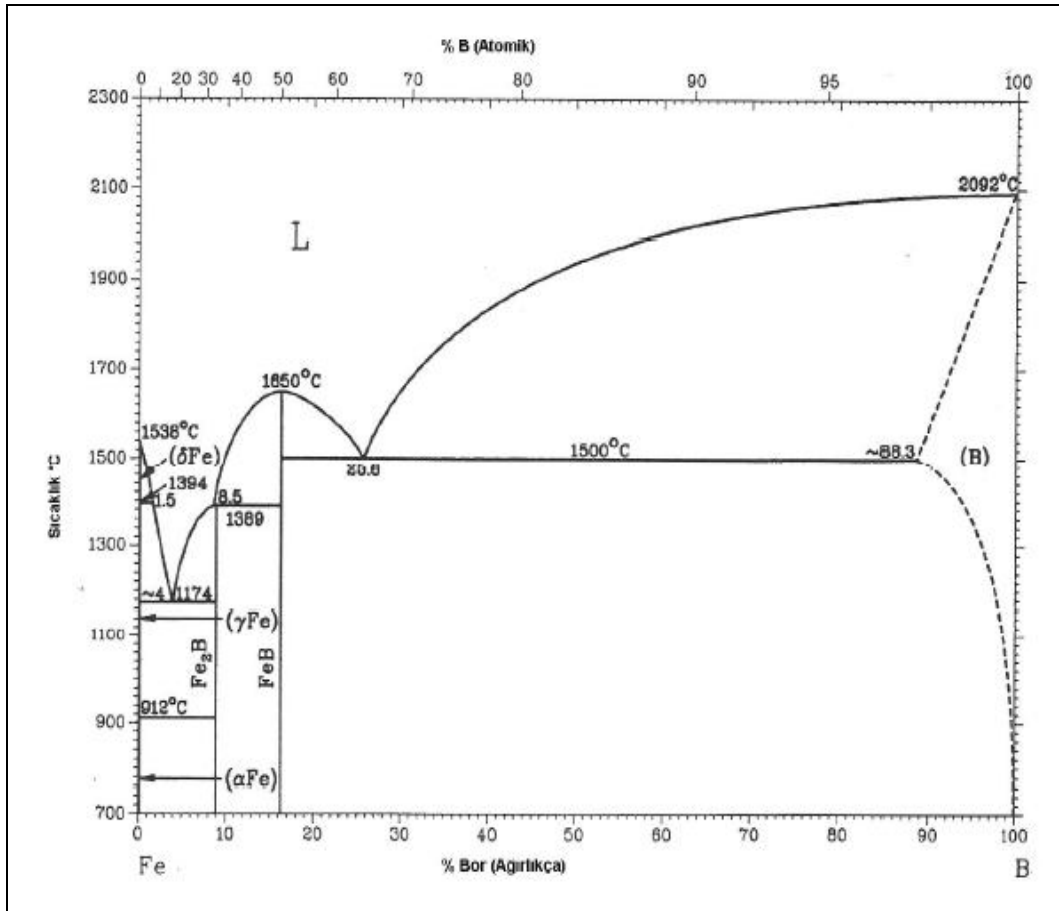
2.3.1. Demir-Bor Denge Diyagramı

Fe-B ikili denge diyagramına göre Fe-B ikili sisteminde ağırlık olarak;

% 8.83 bor oranında Fe₂B ve % 16.23 bor oranında FeB, olmak üzere iki tür borür ve ergime noktası 1174 °C olan % 3.8 bor oranında bir ötektik oluşmaktadır [9].

Massalski, 1986 yılında demir-bor denge diyagramını Şekil 2.4'te görüldüğü gibi yeniden düzenlemiştir [30]. Hallems ve diğerleri, deneysel termodinamik ve faz diyagramı datalarını esas alıp, en küçük kareler metodunu uygulayarak, Fe-B faz diyagramını optimize etmek için termodinamik bir model kurmuşlardır. Yapılan model sonucunda hesaplanan faz diyagramı ve termodinamik özelliklerin, deneysel sonuçlarla oldukça iyi bir uyum gösterdiği belirtilmektedir [31].

Ayrıca, diyagramda(Şekil 2.5) görülmeyen dengesiz Fe₃B ve FeB₂ gibi intermetalik bileşiklerin de oluşabildiğine bir çok makalede rastlanmaktadır. İncelenen birçok makalede, Fe₂B fazının ergime sıcaklığının 1389-1410 °C arasında ve FeB fazının ergime sıcaklığının ise 1540-1657 °C arasında yer aldığı görülmektedir [17].



Şekil 2.4. Fe-B denge diyagramı Massalski [30].

2.3.2. Fe₂B ve FeB fazlarının özellikleri

Difüzyon yönüne bağlı olarak, kolonsal yapı sergileyen tek fazlı Fe₂B fazı, çift fazlı Fe₂B+FeB fazlarına göre daha çok tercih edilmektedir. Gerçekte FeB ve Fe₂B fazları birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler sebebiyle, iki faz arasında çatlaklar oluşabilmektedir. [6]. Bu etki mekanik zorlamalar altında borür tabakasının tabakaların kalkmasına neden olmaktadır. Ayrıca termal şok veya mekanik etkiler altında da ayrılmalar ve tabaka halinde kalkmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple, minimum FeB içeriğine sahip kaplama tabakaları elde edilmeye çalışılmaktadır [6]. Genellikle, borür tabakalarının tribolojik özelliklerinin belirlenmesinde mikroyapıya bağlı olarak açıklamalar yapılmaktadır. Çift fazlı FeB+Fe₂B tabakası, tek fazlı Fe₂B tabakasına göre iyi özelliklere sahip değildir. Çift fazlı tabakalarda yüzeyin hemen altında porozite oluşumu mümkün olmaktadır. Bor kaplamalarda, borür tabakasının ince olması durumunda, porozite oluşumu ve tabakanın kalkma riskinin az olduğu düşünülmektedir [6]. Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucunda, Fe₂B fazının hakim olduğu dış yapısına benzer kolonsal bir yapının oluşması da tercih edilmektedir. Çift fazlı Fe₂B+FeB tabakası, vakum veya tuz banyosunda 800°C sıcaklık civarında uzun süre ısıl işleme tabi tutulduğu takdirde, tek fazlı Fe₂B fazı elde edilebilmektedir. Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri Çizelge 2.3'te verilmektedir [9,17,18].

Çizelge 2.3. Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri [9,17,18].

Özellik	Fe ₂ B	FeB
Kristal Yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Latis Parametresi (Å)	A=5,078, c=4,28	A=4,053, b=5,495, c=2,946
Mikrosertlik	18-20	19-21
Elastisite Modülü (GPa)	280-295	590
Bor İçeriği (% Ağırlıkça)	8,83	16,23
Yoğunluk (g/cm ³)	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı (ppm/°C)	7,65 (200-600 °C) 4,25 (100-800 °C)	23 (200-600 °C)
Ergime Sıcaklığı (°C)	1389-1410	1540-1657
Termal İletkenlik (W/m.°K)	30,1 (20 °C)	12,0 (20 °C)

2.4. BORLAMA İŞLEMİNİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMA ALANLARI

Borlanmış malzemeler, göstermiş oldukları üstün özellikler sebebiyle çok geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir [6]. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları Çizelge 2.4'te özetlenmektedir.

Çizelge 2.4. Borlama işlemine tabi tutulmuş çeşitli demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları [32].

Borlanan Malzeme			Uygulama Alanları
AISI	BSI	EN TS	
--	--	S235	Kovanlar, sürgüler, nozüller, taşıma tüpleri, taban plakaları Bıçaklar ve yardımcı elemanlar
1020	--	C15, C15E	Dişli sürücüler, pompa şaftları
1043	--	C45	Pinler, yardımcı kavrayıcılar, aşındırıcı diskler
	--	E295	Döküm akıtıcılar, nozüller
1138	--	45S20	Şaft koruma parçaları, mandreller
1042	--	C45E	Girdaplı akış elemanları, merdaneler, sürgüler ve kovanlar
--	--	CmW3	Giriş plakaları
W1	--	C60W1	Kavrama aynası, yardımcı baralar
D3	--	X210Cr12	Kovanlar, basma aletleri, plakalar, mandreller, çekiçler, kalıplar
C2	--	115CrV3	Çekme kalıpları, enjektörler, yataklar, giriş pinleri
--	--	40CrMnMo7	Giriş plakaları, bükme kalıpları
H11	BH11	X38CrMoV51	Vanalar, enjeksiyon silindirleri, çıkıcılar
H13	--	X40CrMoV51	Ağızlar, ingot kalıpları, sıcak dövme için alt ve üst kalıplar, matrisler ve diskler
H10	--	X32CrMoV33	Enjeksiyon kalıplama kalıpları, besleyiciler, sıcak şekillendirme için alt ve üst kalıplar
D2	--	X155CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk haddeleme için merdaneler
--	--	105WCr6	Kalibreli merdaneler
D6	--	X219CrW112	Sıkıştırma merdaneleri
S1	-BS1	60WCrV7	Basma ve çekme matrisleri, mandrelleri, doğrultucuları, kalıpları ve kavrama ringleri
D2	--	X165CrVMo121	Çekme kalıpları, soğuk hadde için merdaneler

Çizelge 2.4. (devam ediyor).

Borlanan Malzeme			Uygulama Alanları
AISI	BSI	EN TS	
L6	BS224	56NiCrMo4	Ekstrüzyon kalıpları, kovanları, döküm ileticiler, dövme kalıpları
--	--	X45NiCrMo4	Kalibreli kalıplar, basınç pedleri
O2	-BO2	90MnCrV8	Kalıplar, bükme kalıpları, basınç takımları, kovanlar, çekme kalıpları
E52100	--	100Cr6	Toplar, yardımcı baralar, merdaneler ve yardımcı elemanlar
	--	Ni36	Demir dışı metal döküm parçaları
--	--	X50CrMnNiV229	Magnetize edilmeyen takımların parçaları
4140	708A42(EN19C)	42CrMo4	Basma takım kalıpları, geri dönüşsüz valfler
4150	708A42(CDS-15)	50CrMo4	Taban palakalarının nozülleri
4317	--	17CrNiMo4	Konik dişliler, vida ve silindir dişliler
5115	--	16MnCr5	Helisel yatak tekerlekleri, yardımcı baralar
302	302S25(EN58A)	X12CrNi188	Vida yuvaları ve kovanlar
6152	--	50CrV4	Güvenlik plakaları, valf yayları, yay yuvaları
316	316S16(EN538)	X5CrNiMo1810	Plastik ve kauçuk endüstrisinde kullanılan delinmiş ve fatura açılmış yuvalar
--	--	G-10CrNiMo188	Valf açıcıları, tekstil ve kimya endüstrisi için parçalar
410	410S21(EN56A)	X10Cr13	Valf bileşenleri ve besleyiciler
420	420S45(EN56D)	X40Cr13	Valf besleyicileri, dalıcı rotlar ve besleyiciler
--	--	X35CrMo17	Şaftlar, valfler, ringler
KGDD	--	--	Tekstil makineleri için parçalar, mandreller, kalıplar, kollar

2.5. BORÜR TABAKASI

2.5.1. Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği

Metallere uygulanan yüzey işlemlerinin bir çoğu, alaşım elementinin malzemenin yüzeyine yayınma esasına dayanmaktadır. Genel olarak difüzyon işleminin gerçekleşebilmesi için iki temel kavram önem kazanmaktadır. Bunlar; difüzyonlanabilme ve difüzyon için gerekli olan itici güçtür. Borür tabakasında ki bu özellik, sadece ana metalin yapısına bağlı değildir ve aynı zamanda borür tabakasının yapısına da bağlı olmaktadır. Bu temel karakteristikler difüzyonla metal tabaka oluşturma işlemlerinde, kaplama kinetiğinin temelini teşkil etmektedir. Dislokasyonlar, tane sınırları, yüzeyler ve arayüzeyler malzemelerin başlıca yapı hatalarıdır. Potansiyel gradyant ve bu yapı hatalarının kombinasyonları çeşitlilik arzeder ve difüzyon olayını karmaşıklaştırır. Matris malzeme, tane sınırları ve dislokasyonlar boyunca kütle taşınımının hızlı olduğu literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır [1,17,33].

Difüzyon yoluyla çeliğin yüzeyine sert tabakanın oluşturulması işleminde, difüzyon hacimsel yayınma ile kontrol edilmektedir. Çeliğin iki klasik yüzey sertleştirme işlemi olan sementasyon ve nitrasyon, matris malzeme içerisinde C ve N'un yayınma esasına dayanmaktadır [9,18].

Benzer şekilde bor difüzyonu da kütle taşıma gerçekleşmektedir. Bunun yanında matris metalin içerdiği alaşım elementlerinin bor difüzyonuna tek tek ya da birlikte etkileri de mevcuttur. Demir ve demir esaslı malzemeler borlama işlemine tabi tutuldukları zaman, malzeme yüzeyi üzerinde borür fazı başlangıçta çekirdek halinde büyümeye başlar. Borür tabakada, en dış yüzeyde (Fe, M)B ve daha iç kısımda yani matrisin hemen üzerinde (Fe, M)₂B fazlarını içeren iki farklı borür tabakasından meydana gelmektedir. Borür tabakasının büyümesi yüzeydeki hakim fazlar olan Fe₂B ve FeB fazlarının içerisinde difüzyon kontrollü olarak gerçekleşir [34].

Brakman ve arkadaşları, borlama işlemi sırasında bor konsantrasyonlarının yüzey ile arayüzey boyunca değişiklik göstermediklerini kabul ederek aşağıdaki bağıntıları geliştirmişlerdir [34].

$$C_0 = 0 \quad C_b - C_c = 0 \text{ kabul edilirse}$$

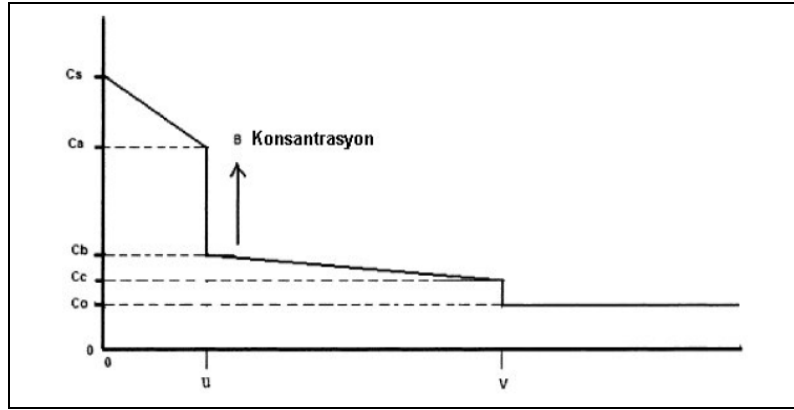
$$C_{FeB} = D_{FeB} (C_s - C_a) \quad (2.1)$$

$$C_{Fe2B} = D_{Fe2B} (C_b - C_c) \quad (2.2)$$

Konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi Şekil 2.5'te verilmektedir.

$C_s - C_a$ ve $C_b - C_c$ sıcaklığa önemli ölçüde bağlı değildir. C_{FeB} ve C_{Fe2B} 'nin sıcaklığa bağımlılığı D_{FeB} ve D_{Fe2B} difüzyon katsayılarından kaynaklanmaktadır.

Bundan dolayı,



Şekil 2.5. Bor konsantrasyonunun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi[35].

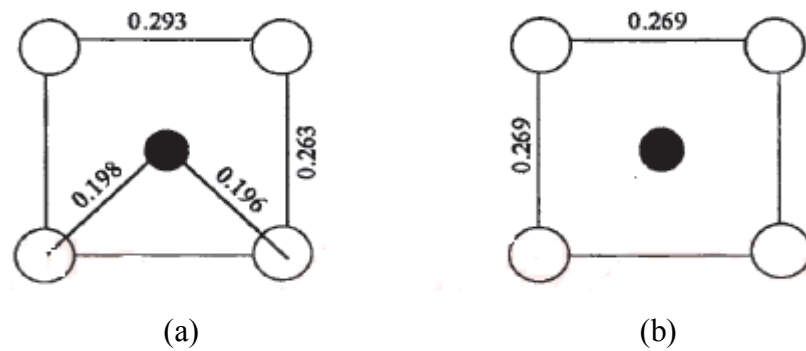
$$C_{FeB} = K_{FeB} \exp(-Q_{FeB}/RT) \quad (2.3)$$

$$C_{Fe2B} = K_{Fe2B} \exp(-Q_{Fe2B}/RT) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, K_{FeB} ve K_{Fe2B} sabit değerlerdir.

Sonuç olarak, FeB ve Fe₂B fazlarında bor difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi Q ve ön eksponansiyel K faktörü değerleri, sıcaklığın tersi (1/T) ile $\ln C_{FeB}$ ve $\ln C_{Fe_2B}$ ile arasında çizilen eğriler yardımıyla ordinatı kesim noktasından ve eğiminden bulunabilmektedir. Her iki tabaka birbirine bağlı olarak büyümektedir. Bu yüzden, Fe₂B ve FeB fazlarının büyümesi ile ilgili kinetik parametrelerin belirlenmesinde her iki tabaka için verilerin bulunması gerekir. Bu, yukarıda verilen aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılan ifadeler örneklenmiştir [34].

Brakman ve arkadaşları tarafından FeB ve Fe₂B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin aynı değere sahip olacağı ileri sürülmektedir [34]. FeB ve Fe₂B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri arasında çok az bir fark vardır (Çizelge 2.5). Bu fark, B ile Fe atomları arasındaki bağlanma farklılığından kaynaklanmaktadır. Fe-B arasındaki en kısa mesafe Fe₂B fazına nazaran FeB fazında daha küçük olduğundan (0,215 nm'ye karşılık 0,218 nm), Fe-B bağının kovalent karakteri ve dolayısıyla mukavemeti FeB fazı için daha büyük olabilir. Ayrıca FeB fazı içerisinde en kısa B-B mesafesi B atomunun kovalent yarıçapının yaklaşık 2 katıdır. Buna karşılık aynı değer Fe₂B fazı içerisinde belirgin olarak daha büyüktür (0,180 nm'ye karşılık 0,212 nm). Ayrıca, bor atomlarının en yakın komşu bor atomları ile arasındaki bağı kırmanın FeB fazı içerisinde Fe₂B fazına nazaran daha zor olduğu söylenmektedir (Şekil 2.6) [34].



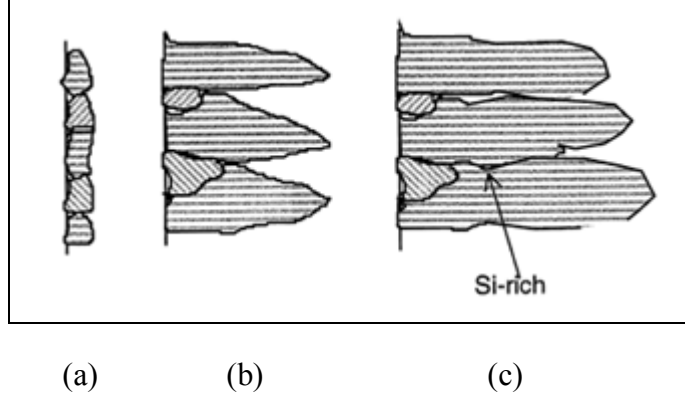
Şekil 2.6. a) FeB ve b) Fe₂B içerisinde bor atomu etrafındaki demir atomu konfigürasyonu (O: Fe atomları, ●: B atomları) [34].

Çizelge 2.5. FeB ve Fe₂B fazları içerisinde borun difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri [34].

	QFeB kJ/mol	QFe ₂ B kJ/mol	QFeB/ QFe ₂ B
Fe	175	157	1,11
Fe-0,8 C	176	154	1,14
Fe-0,5 Cr	177	155	1,14
Fe-4 Cr	289	210	1,38
Fe-4 Ni	311	178	1,75
Fe-10 Ni	286	157	1,82

2.5.2. Demir Borürlerin Büyüme Mekanizması

Demir borürler, seramiklerin yüksek sertlik ve metallerin termal ve elektriksel iletkenlik gibi genel özelliklerini bir arada bulunduran bileşiklerdir [36]. Genellikle sade karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin termokimyasal yöntemlerle borlanması sırasında oluşan borürlerin, kolonsal kümecikler halinde büyüdüğü görülmektedir. Oluşan borür tabakasında en dış yüzeyde FeB fazı, matrise doğru Fe₂B fazı ve iç kısımda geçiş bölgesi yer almaktadır. FeB fazı ile Fe₂B ve Fe₂B ile matris arayüzeyindeki yapının kolonsal olduğu bilinmektedir. Ancak, yüksek alaşımlı çeliklerde arayüzey yapısının kolonsal yerine düz bir çizgi halinde olduğu belirtilmektedir [37]. Borlama işlemi sonucunda oluşan borür fazları, borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamaktadır [37]. Özellikle düşük aktif bor konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda, bu bölgeler borür fazının oluşabildiği yegane yerlerdir. Şekil 2.7'de konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.7. Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının a) Oluşum mekanizması b) Çekirdeklenme ve c) $\langle 001 \rangle$ oryantasyonunda büyüme [38]

Yapılan araştırmalarda ilk oluşan borür fazının Fe_2B olduğu, fakat Mösbauer elektron spektroskopu yapılan ölçümlerde ilk oluşan borür fazının Fe_2B fazı üzerinde FeB fazının bulunduğu ve en dış yüzeyde ise FeB_{1+x} fazının yer aldığı görülmektedir [39].

Yapılan çalışmalarında, en dış yüzeyde bulunan fazın FeB_x olduğu, ancak daha sonra yapılan çalışmalarda, bu fazın FeB_{1+x} şeklinde ve buradaki x katsayısının 1'den büyük olduğu (muhtemelen $x=2$) belirtmektedir [40,41].

Bu durumda, bor difüzyonunun Fe_2B ile matris ve FeB ile Fe_2B arasında gerçekleştiği görülmektedir. Borür tabaka yüzeyinden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe_2B fazının ağırlık kazandığı düşünülmektedir. Bu konuyla ilgili olarak yapılan çalışmada, yüzeyden belirli oranlarda tabakalar kaldırılarak yapılan X-ışınları analizinde bu durum kanıtlanmaktadır [39].

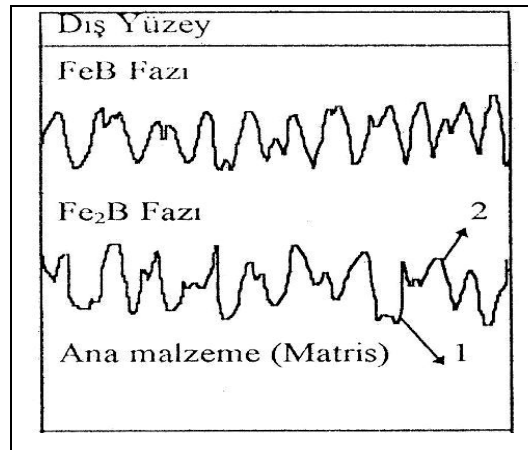
Yapılan araştırmalarda, borür tabakasının oluşumu konusunda genel olarak savunulan nokta, işlemin difüzyon kontrollü olmasıdır. Bu sebeple, bazen termokimyasal terimi yerine termodifüzyon kelimesi de kullanılabilir. Fakat borlama ile ilgili farklı büyüme mekanizmaları da öne sürülmektedir [6,34,42].

Difüzyon kanalı büyüme mekanizmasına göre; ortogonal prizma, bor atomlarının yayınmasını kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir ve Fe_2B kristalinde, $\langle 001 \rangle$

doğrultusunda, bor atomları bir yayınma kanalı oluşturur. Bor tabakasından borür ve esas metal arayüzeyine sürekli olarak yayılan bor atomları, borlama tabakası yüzeyine dik doğrultuda Fe_2B kristalleri oluşturur ve bu kristaller kolonsal şekilde içeriye doğru büyür [33]. Difüzyon kanallı büyüme mekanizmasında, Fe_2B 'un kuvvetli bir tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen, Fe_2B/Fe arayüzeyinde düşük ve ihmal edilebilir bir kolonlaşma göstererek büyümesini veya kristallografik bir tekstürün olmadığı durumda arayüzeydeki kolonlaşmayı açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu konuda, uçtan büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir [33,36].

Uçtan büyüme mekanizmasına göre; ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak başlangıçta oluşan Fe_2B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyür ve bor gradyanı boyunca yönlenir [33].

Bu durumda Fe_2B çekirdeğinin ucu civarında oluşan bölgesel yüksek gerilim alanları ve kafes distorsiyonları tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlar. Uçtan büyüme mekanizmasında, Şekil 2.8'de görüldüğü gibi demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan tabaka ile malzeme ara yüzeyindeki kolonsallık 1 noktasında 2 noktasına göre daha yüksektir.



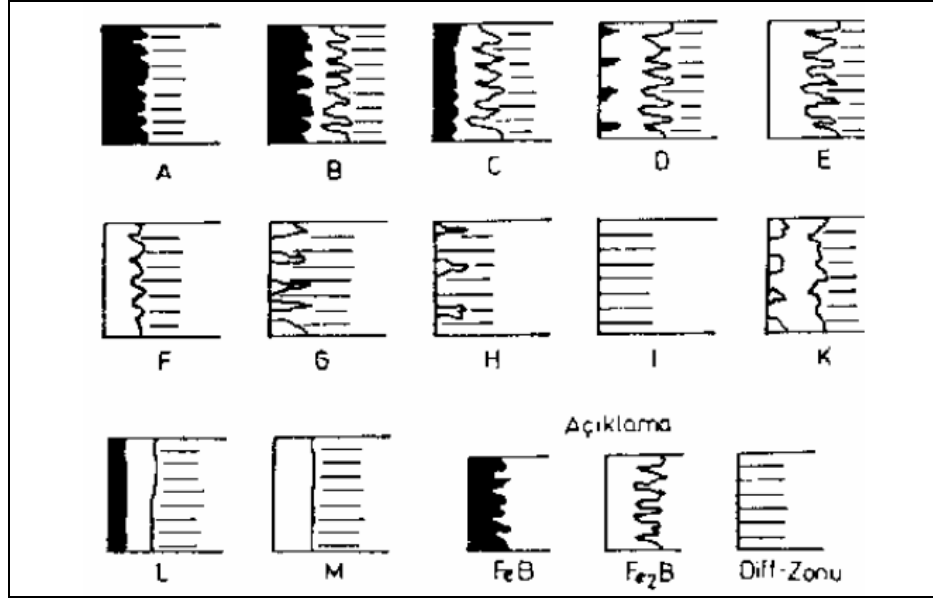
Şekil 2.8. FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi [17].

Çok fazlı borür tabakaları oluşumunda, FeB 'nin büyüme mekanizması, ana malzeme üzerindeki Fe_2B 'nin büyüme mekanizmasına (uçtan büyüme) benzeyebilir. Aynı

tabaka için FeB/Fe₂B ara yüzeyindeki kolonsallığın Fe₂B/matris ara yüzeyindekinden daha az olması oldukça dikkat çekicidir. Bu durum, mevcut fazların mekanik özelliklerindeki farklılıklarla ilişkili olabilir. Fe₂B, nisbeten sünek olan ana malzemede büyüyen bir faz iken FeB, Fe₂B üzerinde yani daha sert bir yapıda büyüyen bir fazdır [17,18]. Buradan FeB'nin, Fe₂B'den daha sert olabileceği sonucu çıkarılabilir. Bu farklılıklar, bölgesel gerilim oluşumlarına ve/veya ara yüzeylerde kafes distorsiyonlarına sebep olabilir [17,18]. Borür büyümesinin bir dahili sonuç olduğu göz önüne alındığında, yani tepkimelerin tek fazlı tabakalarda Fe₂B/matris ve çok fazlı tabakalarda FeB/Fe₂B ara yüzeylerinde gerçekleştiği düşünüldüğünde, oluşan bileşiklerin dış yüzeylerinin kristal yapısının düzensiz ve mekanik açıdan zayıf olması muhtemeldir [17,33].

2.5.3. Borür Tabakası Çesitleri

Borlama esnasında uygulanan yöntem, kullanılan borlama maddesi, borlanan malzemenin cinsi ve borlama esnasındaki işlem parametreleri oluşan borür tabakasının şekline ve özelliklerine etki eden faktörlerdir. Metalografik incelemeler sonucu oluşan borür tabakasının kalınlığını, şekli, demir borürler için Fe₂B yada FeB'nin olustugunu görmek mümkündür. Demir esaslı malzemeler için borlama sonucu yüzeyde FeB, Fe₂B ve geçiş bölgesi oluşabilmektedir. Bu tabakalar tek basına yada değişik kombinasyonlarda bir arada bulunabilirler. Kunst ve Schaaber Şekil 2.9'da gösterilen bir değerlendirme sistemi geliştirilmiştir [43]. Kompozisyona göre değişik gruplardaki olası borür tabakaları düzenlenmiş ve her guruba bir harf verilmiştir [9].



Şekil 2.10. Borür tabakasının sınıflandırılması [9,39].

Şekil 2.9’da belirtilen tabaka çeşitleri aşağıdaki gibi karakterize edilmiştir:

- Tek fazlı tabaka, sadece FeB
- İki fazlı tabaka, Fe_2B ve FeB. (Tam tabaka)
- İki fazlı tabaka , FeB tabakası B’dekinden daha ince.
- İki fazlı tabaka, fakat FeB dişleri izole edilmiş.
- Tek fazlı tabaka, sadece Fe_2B , güçlü dişler.
- Tek fazlı tabaka, sadece Fe_2B , daha az kuvvetli dişler.
- Bağımsız Fe_2B dişli tabaka.
- İzole edilmiş Fe_2B tabakası.
- Geçiş bölgesi
- Dejenere olmuş tabaka.
- İki fazlı FeB ve Fe_2B tabakası, düzgün gelişmiş, dişsiz
- Tek fazlı FeB ve Fe_2B tabakası, düzgün gelişmiş, dişsiz

Borür tabakasının özelliklerini bu sınıflama ile belirlemek mümkün değildir. Bu değerlendirme sistemi borür tabakasının görünümünü ve borlama işleminin uygunluğuna karar vermeyi sağlar [9].

Endüstride E ve F tipi borür tabakaları amaçlanmakta ve kullanılmakta olan birçok borlama malzemesi ile elde edilebilmektedir. Tek fazlı borür tabakasının (Fe_2B) birçok avantajları vardır; örneğin düşük gevreklik, borlamadan sonradan uygulanan ısıtma işlemleri için ana metale bağlanma mukavemeti ve borür tabakasının özelliklerini bozmadan yapmak mümkün olmaktadır [9].

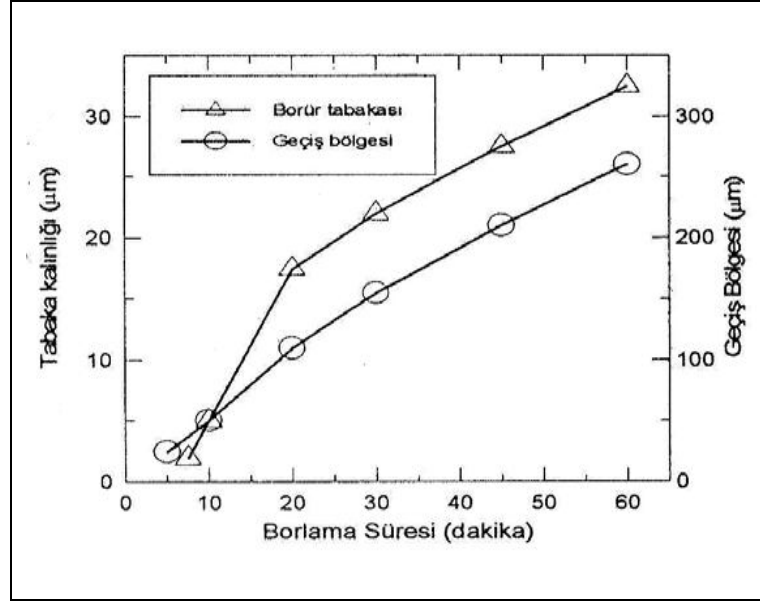
2.5.4. Geçiş Bölgesi

Geçiş bölgesi, borlanmış metalde borür tabakası ile ana metal arasındaki ara bölgeyi tanımlar. Geçiş bölgesi ile alakalı farklı görüşler olmakla birlikte yaygın olan görüş borlama sonucu oluşan borür tabakasında karbon çözünemediği için metalin yapısında bulunan karbon, bor difüzyonu sırasında yüzeyden iç kısımlara itilir. Bunun sonucu olarak karbonca zengin geçiş bölgesi oluşur [9].

Geçiş bölgesinin kalınlığı konusunda da farklı değerlendirmeler mevcuttur; Lovshenko ve arkadaşları, geçiş bölgesi kalınlığını borür tabakasının 3-4 katı olarak belirtmişlerdir [44]. Bozkurt ise, bu oranın 10-15 kat olduğunu tesbit etmiştir [18]. Borür tabakası tarafından karbonun içeri doğru itilmesi sonucu bu bölgede esas malzemeye göre daha fazla perlit bulunduğu ileri sürülmektedir [45]. Bozkurt ise doktora tezinde geçiş bölgesindeki karbon miktarının ana malzemedeki seviyesini koruduğunu, buna karşılık borun yüzeyden içe doğru tedrici olarak azaldığını tespit etmiştir [18].

Geçiş bölgesi hakkında başka bir görüş; bu bölgedeki borun çeliklerde alaşım elementi olarak gösterdiği etkiyi göstermesinden kaynaklanan farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bu bölgenin ısıtma işlemi hassasiyeti, borun östenit dönüşümünü yavaşlatmasındandır. Ayrıca bu bölgede gözlenen östenit tane irileşmesi de, borun alaşım elementi olarak çeliklerde gösterdiği tipik özelliklerdendir [18]. Geçiş bölgesinin tane büyüklüğü ise ana malzemeye göre oldukça fazladır. Geçiş bölgesi, mikroyapı itibarı ile esas malzeme yapısından farklı bir görünüme sahiptir ve borür tabakasına göre daha kalındır. Borür tabakası tarafından karbonun içeriye doğru itilmesi sonucunda geçiş bölgesinde, esas malzemeye göre daha fazla perlit bulunacağı, çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir. Bu bölgedeki bor

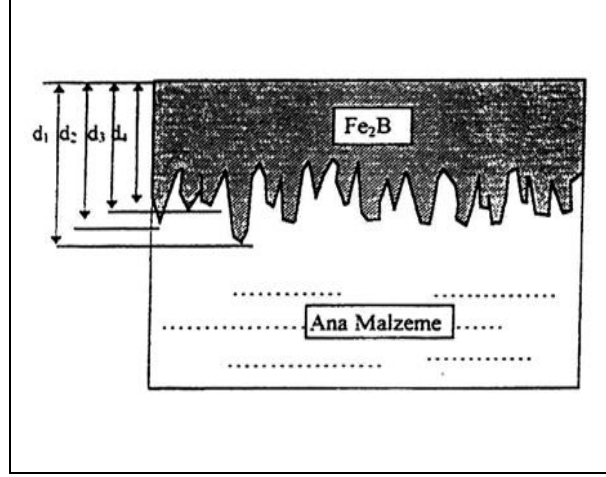
dağılımını otoradyografi yöntemi ile inceleyen Berzina ve arkadaşları, geçiş bölgesi kalınlığının, normal metalografik yöntemle belirlenenen göre daha büyük olduğunu belirlemişlerdir [45]. Lu, Ck 15 çeliğinde, borlama süresine bağlı olarak borür tabakası ve geçiş bölgesi kalınlıklarının farklı tarzlarda arttığını belirtmektedir (Şekil 2.10) [46].



Şekil 2.10. Fe₂B ve geçiş bölgesi kalınlığının borlama süresi ile değişimi [46].

2.5.5. Tabaka Kalınlığı

Borür tabakaları iğnesel ve değişken bir formda olduklarından, tabaka kalınlığının tanımlanmasında güçlükler çıkmakta ve farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Literatürde tabaka kalınlığı, genellikle tabakanın dış yapısı, düz bir düzlemle karşılaştırılarak ve bor dışlarının bu düzleme göre ortalama değeri alınarak (Şekil 2.11) belirtilmektedir [6].



Şekil 2.11. Borür tabakası kalınlığının tanımlanması [33].

2.5.6. Alaşım Elementlerinin Borlamaya Etkisi

Alaşımli çeliklerin borlanması sırasında alaşım elementlerinden Co, Ni ve Mn'nın oluşan Fe_2B tabakasının derinliğini artırdıkları saptanmıştır. Dikkati çeken bir nokta da, borür tabakasının karbon içermemesi ve silisyum çözünürlüğünün de çok düşük olmasıdır.

Borlama esnasında Si ve C, borür tabakası tarafından içeri doğru itilerek geçiş zonunda C ve Si zenginleşmesine yol açtığı ileri sürülmüştür. % 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 [27].

Karbon : Karbon elementinin, kaplama tabaka yapısı ve kaplama/matris arayüzey morfolojisi üzerine etkisi bir çok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Karbon çeliklerinde, bilinen borlama yöntemleri ile hemen her zaman tek fazlı Fe_2B borür yapısı elde edilebilmektedir. Araştırmalar sonucunda düşük ve orta karbonlu çeliklerde kolonsal yapıda borür tabakaları elde edilirken, yüksek karbonlu çeliklerde kaplama/matris arayüzeyinin düzgün ve $\langle 002 \rangle$ düzleminde büyüme oryantasyonuna sahip olduğu görülmektedir [47].

Düşük ve orta karbonlu çelikler üzerinde yapılan çalışmalarda, 10 µm civarında siyah renkte kaplamalar sağlanarak, bu tabakalarda ince rastgele yönlenmiş iki tabakalı yapılar görülmektedir. % 1 ve % 2 C içeren çeliklerde kaplama tabakası nispeten düzdür ve % 2 C içeren çeliklerde <002> Fe₂B oryantasyonuna sahip olan borür fazı oluşmaktadır [47]. Bu noktadan hareketle çeliklerde karbon miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasındaki Fe₂B fazının kararlılığının arttığı sonucuna varılmaktadır [47,48].

Ayrıca kaplama tabakasının hemen altında, tamamen perlitik bir faz oluşmaktadır. Karbon elementinin kaplama tabakası içerisinde çözünmeyip, matrise doğru difüze olduğu ve kaplama tabakasının hemen altında Fe₃C, Cr₂₃C₆, Fe₆C₃ gibi karbürlerin biriktiği belirtilmektedir [47]. Bu durum, borür tabaka yapısına önemli ölçüde etki etmektedir.

Ayrıca, karbon miktarındaki artışın, Fe₂B fazının kararlılığını FeB fazına göre arttırdığı da belirtilmektedir. Karbon miktarının artışına bağlı olarak, tabaka kalınlığında bir azalmanın olduğu ve bu azalmaya FeB fazının kararlılığının azalmasının neden olduğu belirtilmektedir [47,48].

Silisyum ve Alüminyum : Silisyum ve alüminyum da karbon gibi davranarak, bor tabakası içerisinde çözünmezler. Bor atomları tarafından yüzeyden içeriye doğru itilirler. Yüksek miktarda Si ve Al içeren çelikler borlamaya uygun değildirler. Çünkü bor tabakasının altında yumuşak bir ferrit zonu oluştururlar. Bu da pullanma dayanımını azaltır [6].

Krom : Krom çeliklerde borür tabakasının hem morfolojisine hem de derinliğine etki etmektedir. % 4 Cr içeren çeliklerde kolonsal (asiküler) karakterde ve derinliği 65–95 µm kalınlıklı borür tabakaları elde edilirken, % 12 krom içeren çeliklerde ise 65 µm kalınlığında ve düz karakterde borür tabakası elde edilmektedir. %26 Cr içeren çeliklerde ise borür tabakasının kalınlığı birkaç tanesi hariç 5 µm’yi aşmamaktadır. Krom atom numarası demirden düşük bir element olduğundan borca en zengin olan (Fe, Cr)B’ye öncelikle ve sistematik olarak matristen faza girerek yüzeye doğru yayılmaktadır. Kromlu alaşımların borür tabakalarının karakterleri kromsuz alaşımlar

ile mukayese edildiğinde, kromlu alaşımların karbon yüzdelereine bağı olarak borür tabakalarının çok daha ince oldukları ve oldukça düzgün bir borür tabakası/matris arayüzeyine sahip oldukları görülmüştür. Çeliklerin borlanmış tabakalarında mevcut (Fe,Cr)B ve (Fe,Cr)₂B fazlarının sertliği krom miktarının artmasıyla sistematik olarak artar. Bu fazların sertliklerini ölçmek çok zordur. Ara yüzey bölgelerinde elde edilen sertlik ölçümleri kaplama tabakası sertliğinden daha düşük değerler vermektedir [1,6].

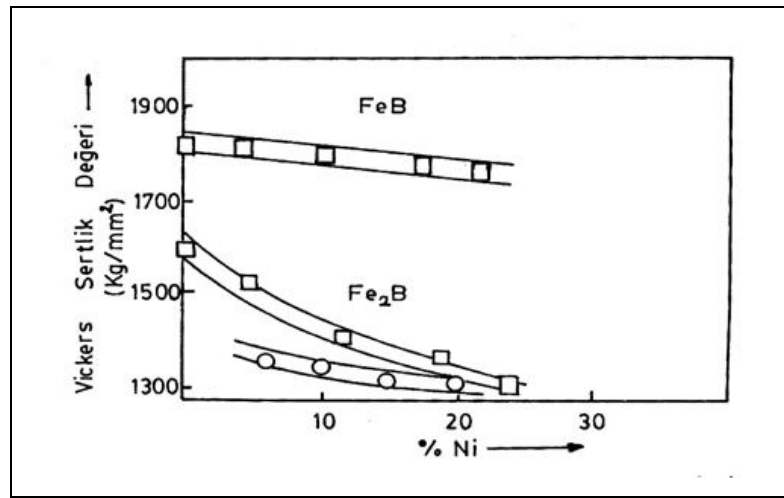
Borlanan numunelerde, borlu tabaka /matris ara yüzeyleri artan nikel miktarı ile daha da düzenli olmaktadır. Yüksek nikel oranı borür tabakasının kolonsal yapısını azaltmakta, yüksek poroziteyi ve kötü mekanik özellikleri beraberinde getirmektedir [1,6].

Krom ve manganın atom numaraları demirden daha düşük olduğundan borlanan malzemenin içinden yüzeyine doğru yayılmaktadır. Oysa nikel ve karbon, krom ve manganın tersi yönünde yayılmaktadır [1,6]. Ayrıca manganın kırılma tokluğuna olumlu, kromun ise olumsuz etki ettiği düşünülmektedir [49].

Manganez : Manganez, kroma benzer şekilde tercihli olarak borür tabakasına girerek, yüzeye doğru yayılmaktadır. Tsipias ve Rus çözümlenmenin genellikle iç kısımdaki Fe₂B fazında olduğunu iddia etmektedirler [50]. Manganez, borür tabakasının kalınlığını düşürmektedir. Özsoy artan mangan oranı ile kaplama/matris arayüzeyinin düzleştiğini belirtmişlerdir [22]. Carbucchio ve arkadaşları ise, kolonsallığın daha da arttığını ileri sürmektedirler [51].

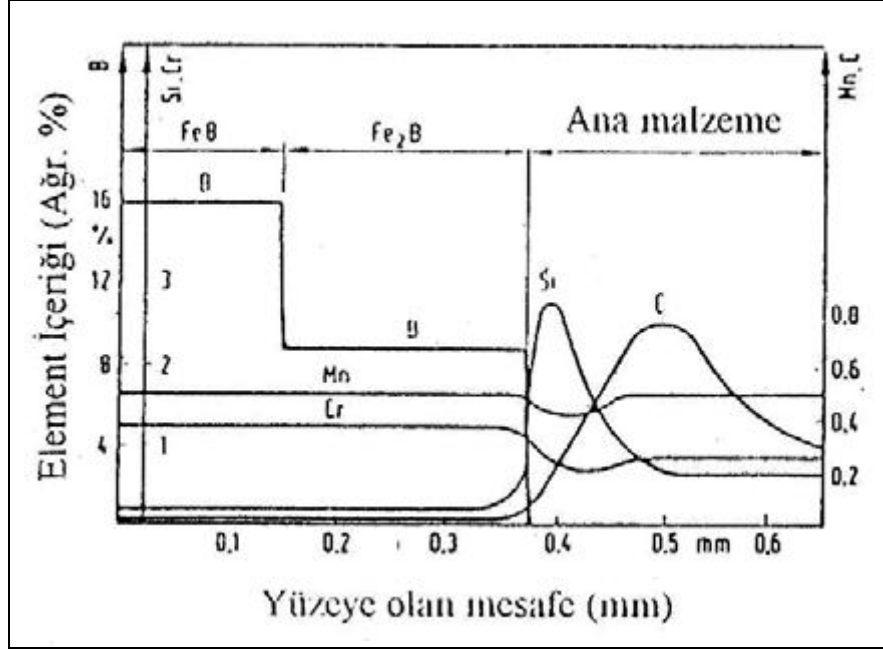
Nikel : Nikel elementinin borür tabakasına etkisi yüksek konsantrasyon değerlerinde ortaya çıkmaktadır. %4 Ni içeren çeliklerde 90 µm borür tabaka kalınlığı elde edilirken, %14 Ni içeren çeliklerde bu değer 60 µm olmaktadır [17]. Çok yüksek Ni konsantrasyonlarında borür tabakasının kolonsal yapıda oluşma ihtimali düşmekte ve meydana gelen borür fazının yüksek derecede porozite içerdiği görülmektedir. Fe-Ni alaşımlarında borür tabakaları FeB ve Fe₂B fazlarında görülmektedir [17]. Nikel, Fe₂B tabakasına karşılık gelen alt tabakadan yüzeye doğru segregasyon olmaktadır ve yüksek nikel konsantrasyonlarında bu etki, Fe₂B fazında nikel konsantrasyonunun

düşmesi ile açık bir şekilde görülmektedir. Ostenitik paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasında yüzeyde FeB ile birlikte muhtemelen çözünmesi zor olan Ni₃B fazı bulunmaktadır. Yüzeyin altındaki tabakada ise büyüme yönüne paralel olacak şekilde <002> tekstürüne sahip Fe₂B fazı gözlenmektedir. Sonuçta krom ve nikel birbirlerine göre zıt bir davranış gösterirken, nikel, borür tabakasının yüzeyinde, krom ise iç kısımlarında yoğunlaşmaktadır. Araştırmalar borlama ortamında bor aktiviteleri ile oynanarak tek fazlı Fe₂B fazı elde edilebildiğini ve borür tabakası boyunca krom ve nikelin homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Nikel ve krom, kaplama/matris ara yüzeyinde düzleşmeye neden olmaktadır ancak, kromun etkisi nikel göre çok daha fazladır. Krom, demirden daha düşük atom numarasına sahip bir element olması sebebiyle, borca zengin (Fe, M)B en dış tabakasında nisbeten yüksek oranda düşme meydana gelmektedir [17]. Bunun sonucunda, atom numarası demirden yüksek olan nikelin iki fazlı borür tabakasında, borca zengin fazdan fakir faza doğru yayındığı düşüncesi ortaya çıkmaktadır. Borür tabakasında nikel miktarının artması, kolonsal yapının azalmasına ve porozitenin artmasına neden olurken, kaplamanın mekanik özelliklerini de kötüleştirir. Çeliklerde nikel konsantrasyonunu artması, (FeNi)₂B fazının sertliğini azaltırken (FeNi)B fazında herhangi bir azalmaya sebep olmamaktadır [17]. Artan nikel miktarına bağlı olarak borür tabakasının sertliğindeki değişim Şekil 2.12’de görülmektedir.



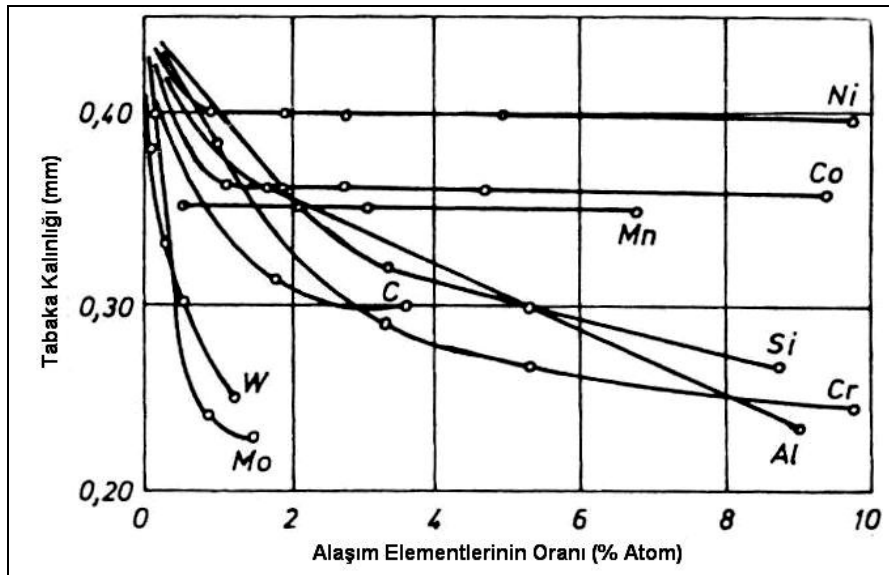
Şekil 2.12. Nikel miktarının artışına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim [33].

Şekil 2.13'te çeliklerin borlanması sonucunda, borür tabakası boyunca alaşım elementlerinin dağılımları şematik olarak gösterilmektedir [17].



Şekil 2.13. Çeliklerde borür tabakası boyunca elementlerin şematik olarak dağılımı [17].

Şekil 2.14'te alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisini görülmektedir.



Şekil 2.14. Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi [6].

2.5.7. Borlama Sonrası Uygulanabilecek Isıl İşlemler Ve Termal Çevrimli Borlama

Borlama sonrası özelliklerin geliştirilmesi; borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris malzeme özelliklerinin birlikte düşünülmesi ile sağlanabilir. Yüksek yüzey basınçlarına (Hertz basıncı) maruz kalan borlanmış makina elemanları, borlama sonrasında borür tabakasının kalitesini ve aşınma direncini düşürmeden, merkez sertliklerini arttırmak, dolayısıyla tabaka çökmesi ve dökülmesini önlemek için sertleştirilip temperlenirler. Uygun işlem yapıldığında 120-150 µm'ye kadar kalınlıktaki borür tabakalarının temperlenmesi, tabakada çatlak oluşumuna sebep olmaz. Dikey çatlaklar, genellikle ana malzemesinin hacimsel değişiminin uygun olmamasından kaynaklanmaktadır.

Tek fazlı Fe₂B tabakasının ısıl genleşme katsayısı, demir esaslı malzemelerin ortalama ısıl genleşme katsayısına yakın olduğundan, bu özelliklere sahip parçalara hasar vermeden, borlama sonrası iyileştirici ısıl işlemler uygulanabilir. Ötektoid dönüşüm sıcaklığı 1174 °C olduğundan, en yüksek sertleştirme sıcaklığı 1050 °C olabilir. Östenitleme sıcaklığı 1149 °C'nin üzerinde olmamalıdır. Borlanmış parçaların ısıl işlemlerinde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir [22]. Sertleştirme ve temperleme nötr atmosferde, koruyucu gaz, vakum veya nötr tuz banyolarında yapılmalıdır. 700 °C civarındaki sıcaklıklarda, oksijen içeren ortamlarda borlu tabakalar oksitlenmektedir. Sertleştirme ortamı olarak sıcak yağ uygundur. Bunun yanında, malzemelerin sertleşebilme kabiliyetine göre, sıcak tuz banyolarında veya havada sertleştirme, yüzey gerilmelerini en aza indirir. 600 °C sıcaklıkta demir bordan önce demir nitrüre dönüşüm olacağından, amonyaklı ortamlardan kaçınılmalıdır. FeB 400 °C sıcaklığa, Fe₂B 325 °C sıcaklığa kadar amonyak içeren atmosfere karşı dayanıklıdır [9].

Liliental borlamadan sonra, Normalizasyon+Sertleştirme+Temperleme (200 °C) işleminin uygulandığı numunelerde, ana malzeme ile Fe₂B tabakası özgül hacimleri arasındaki farkın en düşük seviyede olduğunu (Çizelge 2.6), bunun sonucu olarak; borür tabakasındaki kalıntı gerilmeler ve gevrekliğin en düşük, aşınma direncinin ise en yüksek değerde olduğunu ileri sürmektedir. Borür tabakalarının özelliklerini

iyileştirmek ve yayınmayı hızlandırmak için termal çevrimli borlama işlemleri uygulanmaktadır [52].

Borür tabakasının gevrekliği ve bunun sonucu olarak da servis özellikleri, borür tabakasındaki kalıntı gerilmelerin dağılımı ile doğrudan ilgilidir. Bu dağılım, bitişik fazların ısıl genleşme katsayıları arasındaki farka bağlı olduğu kadar, tabaka ile matris malzemenin özgül hacimleri arasındaki farka da bağlıdır. Dolayısıyla, borür tabakasının özellikleri, borlama sonrası uygun ısıl işlemler uygulanarak tabaka ile matris malzeme özgül hacimleri arasındaki farkın azaltılmasıyla geliştirilebilir[53].

Çizelge 2.6. % 0,45 C’lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısıl işlemlerle matris malzeme özgül hacminin değişimi [52].

Borlama Sonrası Uygulana Isıl İşlemler	Özgül Hacim	
	Matris	Fe ₂ B
Yok	0,1276	0,1367
Normalleştirme, 900°C/sa.	0,1278	
Normalleştirme+Sertleştirme+Temperleme, 200 °C	0,1279	
Normalleştirme+Sertleştirme+Temperleme, 200 °C	0,1286	
Normalleştirme+Sertleştirme+Temperleme, 200 °C	0,1280	

Termal çevrim, malzemeye, sıcaklık farkına, sıcaklığın değişim hızına ve çevrim sayısına bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve özelliklerini iyileştirmek için iş parçasının belirli sıcaklıklar arasında ısıtılıp soğutulması işleminin birçok kez tekrarlanmasıdır. Termal çevrim sonunda yayınma hızının arttığı, östenit tane boyutunun küçüldüğü ve üniform bir yapı oluştuğu dolayısıyla fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin iyileştiği belirtilmektedir [52].

Pratikte termal çevrimle yayınmanın hızlandırılması; ya yayınma işleminden önce bir ön ısıl işlem olarak veya işlem esnasında termal çevrimin uygulanmasıyla sağlanmaktadır. Çelik, genellikle Ac₁ sıcaklığının 30-50 °C üzerine ısıtılır ve Ar₁ sıcaklığının 50-199 °C altına soğutulur [22]. Çevrim sayısı 100’e kadar çıkabilir. Kristhal ve Kenis, klasik yöntemler göre, 60 dakikalık karbürleme sonucunda yayınma katsayısının 2,5-3 kat arttığı ve tabakanın sertlik, darbe tokluğu ve aşınma

direnci gibi özelliklerin iyileştiği iddia etmişlerdir [33]. Yayınma katsayındaki artış; tane incilmesi, faz yeniden kristalleşmesi, iç gerilmelerin oluşması ve gevşemesi ile boşluk yoğunluğundaki artışa bağlıdır. Sabit sıcaklıkta borlama işleminde işlem süresi arttıkça tane boyutuda artar ve bazı taneler diğerlerini yok edebilir [33].

Lu, borlama işlemi esnasında çelik bileşiminde bulunan elementlerin yeniden dağıldıkları ve bu arada FeB ve Fe₂B tabakalarının, karbon ve silisyumu çözündürme yeteneği olmamasından dolayı, bor yayını esnasında C ve Si'un borür tabakasından içeriye doğru itildikleri ve bunun sonucu olarak borür tabakası ile borlanan metal matriks arasında "geçiş bölgesi" olarak isimlendirilen bir yapının meydana geldiğini ve Ck 15 çeliğinde, borlama süresine bağlı olarak borür tabakası ve geçiş bölgesi kalınlıklarının farklı tarzlarda arttığını belirtmektedir [46]. Bu bölgedeki bor dağılımını otoradyografi yöntemi ile inceleyen Berzina ise, geçiş bölgesi kalınlığının, normal metalografik yöntemde belirlenenden çok daha büyük olduğunu belirlemişlerdir [45].

2.6. BORÜR TABAKASININ MEKANİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.6.1. Sertlik

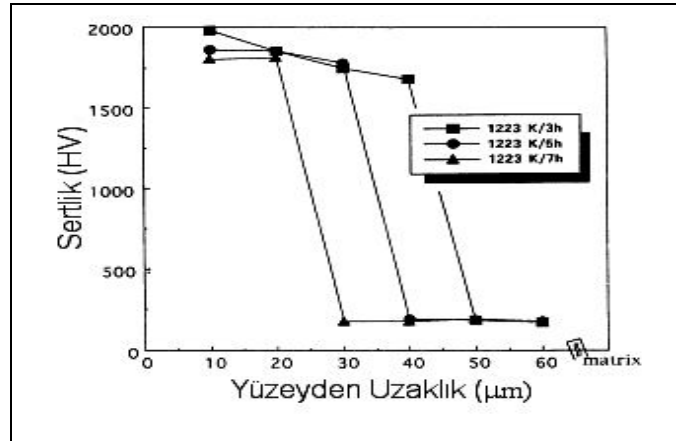
Borlanan yüzeyin en önemli özelliklerinden biri sertliktir. Borlama ile çok yüksek ergime sıcaklıklı faz yapısından oluşan 1450-5000 HV aralığında mikro sertlik içeren borür tabakaları oluşmaktadır. Borlama sonrası oluşan FeB tabakası Fe₂B tabakasından daha sert ancak daha gevrek yapıdadır. Borlanmış malzemelere sertlik testleri Vickers ve Knoop sertlik ölçme yöntemleri ile yapılır. Sertlik ölçümleri, tabaka kalınlığı ve faz yapısına bağlı olarak 25-200 g yüklerle gerçekleştirilmektedir.

Geouriot ve arkadaşları, borür tabakasının sertliğini belirlemek için iki ayrı yöntem önermektedirler. Bunlar sırasıyla, sertlik deneylerinin malzeme yüzeyine dik yada büyüme yönünde artan yükler kullanılarak gerçekleştirilmesi ve sabit yük kullanılarak gerçekleştirilmesi yöntemidir. [47].

Borlanmış malzemelerde mikrosertlik ölçümleri tabaka boyunca yapılır. Yüzeyden ana malzemeye doğru sertlikte düşme görülür. Bunun nedeni borun ancak difüzyon zonuna kadar gelebilmesi ve bu bölgelerde sert bileşikler oluşturmasıdır [9,54].

Çeliklerde borür tabakasının sertliğinin 2000 kg/mm² Vickers değerine ulaştığı hatta bunun üzerine çıktığı bilinmektedir. Ancak sertlik ölçümlerinin metalografik olarak çok iyi hazırlanmış numuneler üzerinde yapılması gerektiği önem arz etmektedir. Borür tabakasının bir özelliği de, borlama sonrasında ısıl işlem görmesi durumunda sertliğini 900°C sıcaklığa kadar muhafaza edebilmesidir [9].

J.H.Yoon ve Y.K.Lee yaptıkları çalışmalarda, 1223 °K sabit sıcaklıkta farklı sürelerde borlanmış malzemenin yüzey sertliğinin yüzeyden matrise doğru azaldığını göstermişlerdir [55]. Bu ilişki Şekil 2.15’de görülmektedir. Buna benzer ilişkiler genellikle borlama ile ilgili tüm çalışmalarda da yer almaktadır.



Şekil 2.15. Borlanmış AISI 304 çeliğinde sertlik değerinin, borlanan yüzeyden mesafe ile ilişkisi [55].

2.6.2. Kırılma Tokluğu

Klasik kırılma tokluğu deneyleri, boyut bakımından uygun malzemelere uygulanabilmektedir. Özellikle, numunenin kalınlığı ve plastik bölgenin boyutu kırılma tokluğu deneylerinde oldukça önemli parametrelerdir. Ayrıca bu işleme tabi tutulan malzemelerin gevrek olmamaları gerekmektedir.

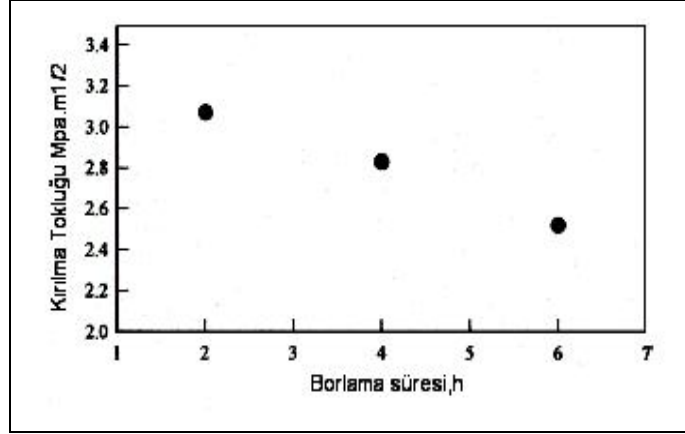
Gevrek ve kütleli olarak küçük malzemelere klasik kırılma tokluğu deneylerinin uygulanması mümkün olmadığından, “indentasyon” esaslı bir metod geliştirilmiştir. Bir malzemenin kırılma tokluğu, uygulanan yüke, çatlak boyuna ve numunenin geometrisine büyük ölçüde bağlıdır [1,56].

Borlanmış malzemelere, cam ve seramik gibi gevrek malzemelere uygulanan “Vickers Indentasyon Kırılma Tokluğu” deneyi yapılır. Kırılma tokluğu değerlerini hesaplamada yapılan literatür araştırmalarında $Kc=A.P/c^{3/2}$ denklemi kullanılmaktadır [1]. Burada; P= Yük, c= Radyal yarı çatlak boyu, A bir sabit olup $0,028(E/H)^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. Burada; E=Elastisite Modülünü, H=Borür tabakasının sertliğini (VSD, kg/mm²) ifade etmektedir.

İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğu tayin etmenin temel prensibi, belirli yükler altında oluşturulan izlerle, bu izlerin köşegenleri boyunca meydana getirilen radyal çatlakların boylarının belirlenmesi esasına dayanır. Borür tabakaları yüksek sertliklerinden dolayı kırılma bir yapıya sahiptirler. Özellikle FeB tabakası oldukça gevrek bir fazdır. Bu yüzden ticari uygulamalarda, borür tabakalarının bu özelliği dikkate alınarak; elde edilmesindeki bir çok güçlüğü rağmen, daha az gevrek olan, tek fazlı Fe₂B tabakası tercih edilmektedir. Kırılma tokluğunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi, demir borürlerdeki borun, demire göre daha hızlı yayınmasından kaynaklanan, yine iki fazlı yapının tek fazlı yapıya dönüşümü için yapısal işlemler sonucunda ortaya çıkan, porozite oluşumudur. Düşük sıcaklıkta ve uygun borlayıcı ile yapılan borlama sonucunda porozite en aza indirilebilir [9].

Malzemelerin kırılma tokluğu mekanik uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Genel olarak borlanmış malzemelerin kırılma tokluğu değerleri malzemenin alaşım elementi içeriği, yani malzemenin bileşimi ile ilgilidir. Çünkü oluşacak borür tipi ve borlama uygulamasının süresi kırılma tokluğunu direkt olarak etkiler. Borlama sonrası oluşan FeB fazının sertliği Fe₂B fazından daha yüksek olduğu için genellikle Fe₂B fazının kırılma tokluğu çok daha yüksek çıkar. Burada önemli olan bir nokta, borür fazlarının elastisite modülü değerleridir. (E_{FeB}=284 GPa, E_{Fe₂B}=343 GPa) [17]. Şekil 2.16’da borlama süresinin kırılma tokluğuna etkisi

gösterilmektedir. Çizelge 2.7’de borlanmış AISI W4 çeliği üzerindeki kırılma tokluğu hesaplamaları ve bulunan değerler yer almaktadır [57].



Şekil 2.16. Borlama süresine bağlı olarak borür tabakasının kırılma tokluğunun değişimi [56].

Borür tabakaları yüksek sertlik ve gevrek karaktere sahiptir. Özellikle FeB tabakasının sertliği Fe₂B’ye nazaran daha sert ve daha gevrektrir. Ayrıca borür tabakasında iki fazlı yapının oluşması durumunda ortaya çıkan basma ve çekme gerilmeleri sonucu oluşan çatlak hassastır. Bu yüzden, genellikle tek fazlı borür tabakası tercih edilmektedir [57].

Ancak, tek fazlı tabaka elde etmek için uygulanan ısı işlem porozite oluşturarak, tabakanın kırılma tokluğu değerlerini etkilemektedir. Bunun yanında kırılma tokluğu, alaşım elementlerine bağlı olarak kaplama tabakası içerisinde (Fe, M)₂B ve (Fe, M)B dağılımları ile değişmektedir.

Çizelge 2.7. AISI W4 çeliğinde borlama süresine bağlı olarak kırılma tokluğundaki değişim [57].

Borlama Süresi (sa.)	Kc (MPa.m ^{1/2})	
	FeB	Fe ₂ B
6	1.50	5.24
8	1.39	6.40

Çeliklere Mn ilavesi kırılma tokluğunda bir miktar artışa neden olurken, Cr ilavesi bir miktar düşüğe neden olmaktadır. Aynı zamanda borlama süresi de kırılma tokluğu üzerinde etkilidir [58]. Bindal, borlama sonucunda elde edilen kaplamaların, bir çok gelişmiş seramikle rekabet edebilecek düzeyde olduğunu belirtmiştir [1]. Carburicchio ve arkadaşları Cr'un, Gianoglio ve Badini, Ni'in, Badini ve arkadaşları ise, C, Cr ve Ni'in, etkilerini araştırmışlardır [51,59,60]. Bindal borlama süresi ve krom miktarına bağlı olarak, krom borürler tesbit etmiştir ve kromun çok fazla olmasa bile, kırılma tokluğunu düşürdüğünü belirlemiştir [1].

Uygun termal çevrimli borlama sonucunda daha uniform ve daha az poroziteli borür tabakaların elde edilmesi, tabakanın aşınma gibi servis özelliklerini de iyi yönde etkilemektedir. Kırılma tokluğu açısından alaşımsız orta karbonlu çelikler olumlu sonuç vermektedir. Ayrıca ana malzeme ile borür tabakalarının özgül hacimleri arasındaki fark ile kırılma tokluğu arasında ters orantı mevcuttur [17].

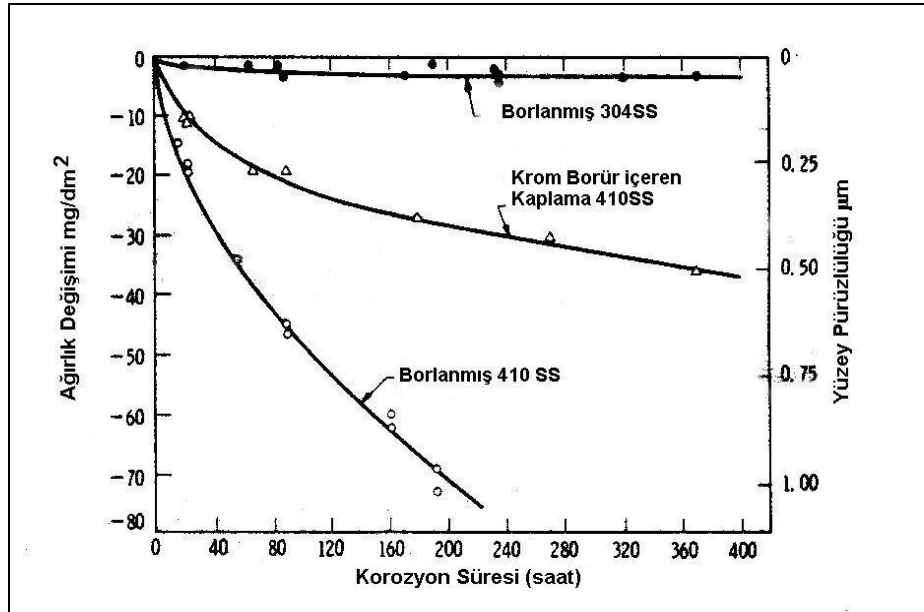
2.6.3 Borür Tabakasının Korozyon Dayanımı

Demir esaslı malzemelerin borlanması bu malzemelere yüksek korozyon dayanımları sağlamaktadır. Borlama işlemi ile metallere özellikle asidik sıvılar, deniz suyu ve yüksek sıcaklık ortamlarına karşı büyük dayanıklılık sağlanır. Özellikle düşük alaşımlı çeliklerin borlanması neticesinde oluşan yapının HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ gibi asitlere karşı oldukça yüksek korozyon direnci sağladığı belirtilmektedir [61].

Yüksek kromlu çeliklerde borlama ile koruyucu krom oksit yerine daha az koruyucu olan Cr-borür meydana gelmektedir. Bu bakımdan yüksek alaşımlı malzemelerin borlanmasıyla daha iyi korozyon özelliği her zaman elde edilmeyebilir [1].

S. C. Singhal borlanmış çeliklerin korozyon dirençleri üzerine yaptığı çalışmalarda borlamanın korozyon direncini artırdığı yönünde sonuçlar bulmuştur [42]. 410 ve 203 tipi paslanmaz çelikler üzerinde yaptığı çalışmalarda, malzemelerini 95 °C sıcaklıkta, düşük asitliğe sahip suda bekletmiş, deney sırasında sisteme saf argon gazı göndermiştir. Belli aralıklarla, su oda sıcaklığına soğutulmuş ve örnek çıkartılarak ağırlığı tartılmıştır. Korozyon testinden sonra yapılan metalografik incelemeler

göstermiştir ki, kaplama yüzeyinde oluşan porozite ve çatlaklar suyun içeri penetre olmasına neden olmuştur. Bu da ana malzemenin hızlı korozyona uğramasına neden olmuştur. 410 ve 304 tipi paslanmaz çeliklerle yapılan korozyon deneylerinde ise korozyon hızının yavaşladığı ve daha düşük ağırlık kaybının meydana geldiği görülmüştür. 410 çeliğinin 20 saatlik korozyon deneyi sonrası, kaplamada deney sırasında mikro çatlaklar oluşmasından dolayı, ürün olarak kırmızı demir oluşmuştur. Borür tabakasında Cr miktarı arttıkça korozyona karşı dayanımda artmaktadır. 304 çeliğinde ağırlık kaybı oldukça az olmuş ve 2500 saatlik deney sonrası malzemede herhangi bir korozyon ürününe rastlanmamıştır. Bunun nedeni 304 çeliğinin korozyona son derece dirençli % 18 Cr içeren bir malzeme olmasına dayandırılmıştır [9,42]. Borlanmış malzemelerde oluşturulan borlu tabakanın esas fonksiyonu oldukça sert yüzeyler ile malzemeyi korozyondan korumaktır. Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içerisindeki korozyon davranışları Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17. Borür tabakalı paslanmaz çeliklerin düşük asitliğe sahip su içerisindeki korozyon davranışları [42].

BÖLÜM 3

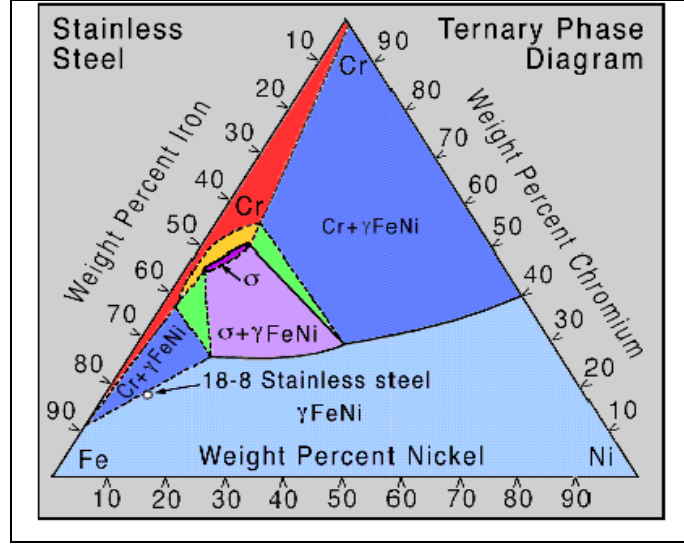
YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLER

Yüksek Cr ve Ni'li dökme çelikler; yüksek sıcaklık korozyon ve aşınma direnci, eğilme, kırılma ve termal yorulma direnci ve sürünme mukavemeti gerektiren mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımların ticari kullanım alanları; ısıtım işlem fırınları, gaz türbinleri, uçak motorları, askeri ekipmanlar, petrol rafineri fırınları, petrokimyasal ekipmanlar, kimyasal proses ekipmanları, cam ve sentetik plastik üretim ekipmanları şeklinde verilebilir.

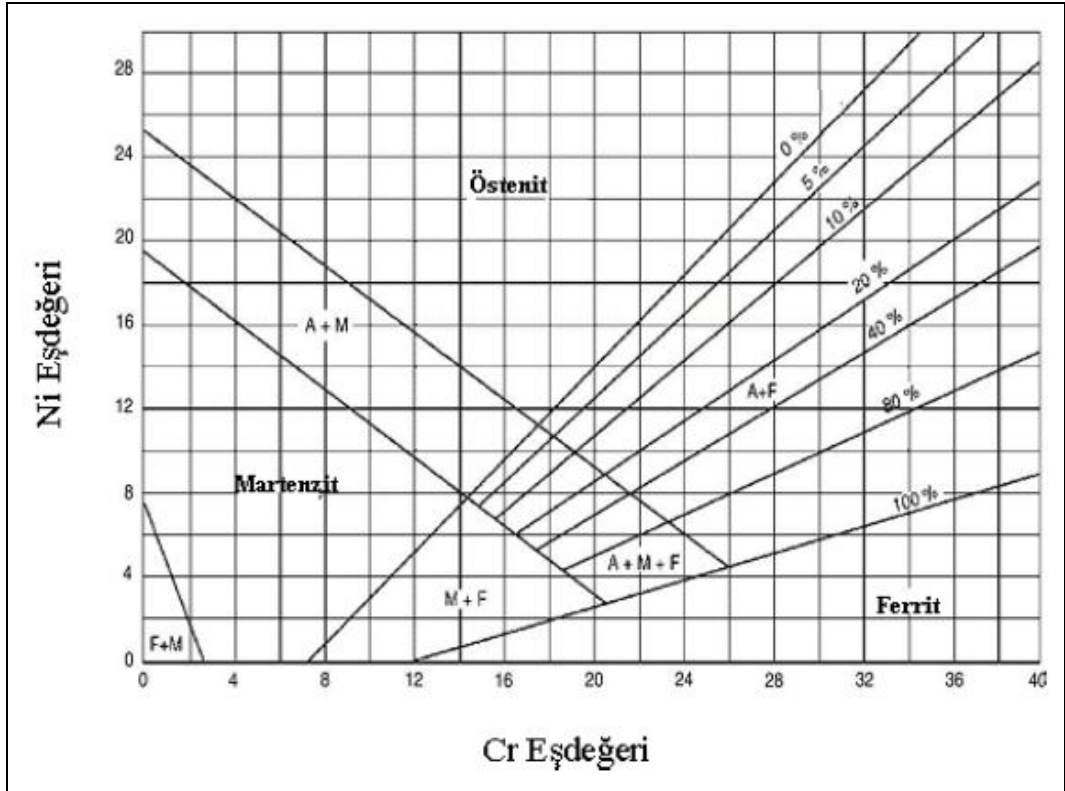
Yüksek Cr ve Ni'li çeliklerde korozyon ve oksidasyon direncini arttıran en önemli element Cr'dir. Bileşimde bulunan Cr, oksijenle birlikte yüzeyde oldukça yoğun ve kararlı bir krom-oksit tabakası oluşturur. Belirli bir sıcaklıkta yeterli oksidasyon ve korozyon direncini sağlamak için bileşimde yeterli miktarda Cr'nin bulunması gerekmektedir. Çeliğin yüzeyinde koruyucu oksit tabakası oluşmaması durumunda çelikte yüksek sıcaklıkta çevresel etkilerle oksidasyon başlar. Bileşimde bulunan Ni ise, östenitin kararlılığını arttırmakta ve matriste daha fazla karbon çözünmesine neden olmaktadır. Bu da mikroyapıda karbür çökmesini azaltmaktadır. [62-65].

Fe-Cr-Ni dökme çelikleri, en az üç temel alaşım elementi içerdiğinden, bu çeliklerin mikroyapısında bulunan fazlar, üçlü faz diyagramlarından çıkartılabilir (Şekil 3.1). Ancak faz diyagramları, sadece denge koşullarını temsil etmekte olup, mikroyapı hakkında sınırlı bilgiler vermektedir. Bu nedenle Fe-Cr-Ni çeliklerinin oda sıcaklığındaki mikroyapı bileşenlerini belirlemede genellikle Schaeffler diyagramından (Şekil 3.2) faydalanılır. Orijinal Schaeffler diyagramının eksenlerinde sadece Ni ve Cr bulunmasına rağmen, modifiye edilmiş Schaeffler diyagramının eksenlerinde, diğer elementlerin etkisini de kapsayan nikel ve krom eşdeğerleri (sırasıyla Nieş ve Creş) bulunur [66,67]. Bu çeliklerin mikroyapısı, matris, karbür ve intermetaliklerden ibarettir. Çeliğin bileşime bağlı olarak matris, östenitik ve/veya

ferritik olabilir. Bileşimde bulunan Ni östenitin, Cr ise ferritin kararlılığını arttıran elementlerdir. Mikroyapıda bulunan karbürler, Cr'ca zengin olup, genellikle $M_{23}C_6$ tipindedir. İntermetalik olarak ise genellikle sigma(σ) fazı mikroyapıda bulunur [67,68].



Şekil 3.1. Fe-Cr-Ni üçlü faz diyagramı [66].



Şekil 3.2. Modifiye edilmiş Schaeffler diyagramı [67].

$$\text{Nieş} = \% \text{ Ni} + 30.\% \text{ C} + 0.5.\% \text{ Mn} + 11.5.\% \text{ N} \quad [67] \quad (3.1)$$

$$\text{Creş} = \% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + 1.5.\% \text{ Si} + 2.\% \text{ Nb} + 3.\% \text{ Ti} \quad [67] \quad (3.2)$$

Matrisin ostenitik ve/veya ferritik olduğu çeliğin Creş değerinin Nieş değerine bolunmesiyle elde edilen değerden tahmin edilebilir;

Creş / Nieş = 1.0 – 1.3 ise, matris tumuyle ostenitik

Creş / Nieş = 1.3 – 1.6 ise, matris ostenitik ve az bir miktar ferritik

Creş / Nieş = > 1.8 ise, matris hemen hemen ferritik ve az miktar dönüşmemiş östenitiktir [68].

3.1. YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERDE MİKROYAPININ GELİŞİMİ

Fe-Cr-Ni dökme çeliklerin mikroyapısında bulunan mikroyapı bileşenleri aşağıda tanıtılmıştır;

3.1.1. Matris

Cr, Ti, Sn, P, V, Nb, W, Mo, Al ve Si gibi alaşım elementleri ferritik matrisi, Ni, C, N, Mn, Cu ve Zn gibi alaşım elementleri ise östenitik matrisi kararlı hale getirmektedir. Östenitik matrisli çelikler soğuk ve sıcak şekillendirme işlemlerine uygun olup, yüksek sıcaklık dayanımları ferritik matrisli çeliklerden daha fazladır. Bu çelikler aynı zamanda daha yüksek ısıl genleşme katsayısına, daha düşük ısıl iletkenliğe ve de daha yüksek oksidasyon ve korozyon direncine sahiptirler. Kükürt bileşiklerine karşı oldukça hassas olmalarına rağmen C ve N difüzyonuna karşı iyi bir dirence sahiptirler ve artan Ni içeriği ile birlikte bu özellik gelişir. Geniş sıcaklık aralıklarında mikroyapının yüksek kararlılığı ve mekanik yüklemeler altında yüksek dayanım göstermeleri % 30'dan fazla Ni içeren çeliklerin genel karakteristiğidir. Bu çeliklerde maksimum Si içeriği % 1'dir. Si içeriği % 5 civarında olduğunda çeliğin nitrik asit içindeki korozyon direnci gelişir.

Ferritik matrisli çelikler düşük soğuk şekillendirme kabiliyetine sahip olup, yüksek sıcaklık mukavemeti düşüktür ve kırılmalığa karşı hassastır. Nispeten yüksek servis sıcaklıklarında tokluk daha yüksektir. Bu çelikler nötr ve oksitleyici ortamlarda kükürte karşı iyi direnç gösterirken, redükleyici ve karbürleyici ortamlarda hasara uğramaktadır [66-75].

3.1.2. Karbürler

Fe-Cr-Ni dökme çeliklerinde oluşabilecek karbürler; MC, $M_{23}C_6$, M_6C ve M_7C_3 tipi karbürlerdir. Çökme yerine bağlı olarak, bu karbürlerin etkileri farklıdır; (a) tane sınırlarında çökelen karbürler, tane sınırı mukavemetini artırıp tane sınırlarının kaymasını geciktirir, (b) matris içine çökelen karbürler matris mukavemetini geliştirir. Yüksek Cr ve Ni'li çeliklerde $M_{23}C_6$ tipi karbür çökeltileri yaygın olarak görülmektedir. Ti, Nb ve V gibi alaşım elementleri MC tipi, Mo ise M_6C tipi karbürlerin çökmesini teşvik etmektedir. $M_{23}C_6$ tipi karbürler tüm paslanmaz çeliklerde görülmektedir.

Östenitik matris içinde karbürlerin homojen olarak dağılması çeliğin yüksek sıcaklık mukavemetini arttırmaktadır. Bu nedenle demir esaslı ısıya dayanıklı alaşımların C içeriği yüksektir. Bazı karbürler, C içeriği % 0.20'nin üzerinde olan çeliklerin mikroyapılarında oluşmaktadır. Soğuk işlem ile şekillenen östenitik çeliklerde genellikle % 0.25 civarında C bulunurken döküm yöntemiyle şekillenen östenitik çeliklerde C miktarı % 0.75 değerine kadar çıkmaktadır.

Yüksek Cr ve Ni'li çeliklerin döküm yapısında önemli segregasyonlar gelişir. Hem döküm şartlarında hem de ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmada karbonun çoğu aşırı doymuş katı eriyik içinde kalır. Ardından yapılan yeniden ısıtma işlemi (yaşlandırma) ile karbürler çökeler. Yeniden ısıtma sıcaklığı düşük ise, reaksiyon yavaş ve çökelen karbürler daha incedir. Bu karbürler sürenme mukavemetini artırır ve sünekliği azaltır. Yüksek Cr ve Ni'li dökme çeliklerin mikroyapıları belirli sıcaklıklara kadar yapılan yeniden ısıtma işlemi ile değiştirilebilmektedir. Çökelmiş karbür içeren çeliklere 980 °C ila 1200 °C arasında

uygulanan yeniden ısıtma işlemi, matriste bulunan karbürleri büyütür ki bu durum sürünme mukavemetini azaltır ve sünekliliği arttırır [62,76-778].

3.1.3. İntermetalikler

Fe-Cr-Ni celiklerinde yaygın olarak oluşan intermetalik fazlar şunlardır; (a) Sigma fazı(σ) , (b) Chi fazı(χ), ve (c) Laves fazı(η). Bunlar dışında G fazı, R fazı ve mu(μ) fazı gibi diğer intermetalik fazlar da literatürde belirtilmiştir.

Sigma (σ) fazı; Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn gibi ikili, Fe-Cr-Ni, ve Fe-Cr-Mo gibi üçlü ve hatta Fe-Cr-Ni-Mo gibi dörtlü sistemlerde görülmüştür. Östenitik çeliklerde sigma fazı çökeltileri 550-900 °C sıcaklıklar arasında oluşmaktadır. Tipik bir sigma fazının kompozisyonu % 55 Fe, %29 Cr, % 11 Mo ve % 5 Ni'dir ve yaklaşık olarak (Fe, Ni)₃ (Cr, Mo)₂ şeklinde gösterilebilir. Çok gevrek bir fazdır. Genellikle sigma çökeltileri tane sınırlarında özellikle üç bölümlü tane sınırı kavşaklarında ve uyumsuz ikiz sınırlarında görülür [79-81].

Sigma fazının çökmesi, çok yavaş bir kinetiğe sahiptir ve çökeltilerin oluşması çok uzun zaman almaktadır. Bunun üç nedeni vardır;

- a) Karbon ve azot, sigma fazında çözünmez (dolayısıyla sigma fazı normalde karbür ve nitrid çökeltileri oluştuğundan sonra görülebilir).
- b) Östenitten çok farklı ve kompleks kristal yapısı sebebiyle sigma fazının çekirdeklenmesi zordur.
- c) Sigma fazı yer alan elementlerce çok zengindir ve böylece çok uzun difüzyon süresine ihtiyaç vardır.

Chi (χ)fazı ile alakalı yapılan çalışmalarda Hughes ve Llevelyn chi fazının Fe -Cr-Ni-Ti sisteminde de bulunduğunu tespit etmişlerdir. Okafor ve Carlson, chi fazının Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ ile Fe₃₆Cr₁₂Mo₃Ti₇ arasında gelişen geniş bir bileşime sahip olduğunu ve latis parametresinin düzenli bir şekilde arttığını göstermişlerdir. Chi fazının çökme alanı sigma fazına göre oldukça sınırlıdır (600-900 °C) ve Mo bileşimine bağlıdır.

Laves (η) fazı; C_{14} ($MgZn_2$), C_{15} (Cu_2Mg) ve C_{36} ($MgNi_2$) olmak üzere üçe ayrılır. Östenitik çeliklerde genellikle sıkı paket hegzagonal yapıya sahip $MgZn_2$ tipi laves fazı oluşur. Fe ile aynı yüzey merkezli kübik yapıya sahip Zn da laves fazı oluşturmaktadır. Nb içeren östenitik çeliklerin yaşlanması sırasında Fe_2Nb çökeltileri, ardı sıra önce tane sınırlarında, sonra uyumlu ve uyumsuz ikiz sınırlarında ve son olarak da tane içerisinde oluşmaktadır. Tane sınırı çökeltileri kaba, pürüzlü ve yuvarlak şekiller alabilir. Bunun aksine uyumlu ikiz sınırlarında hemen hemen sürekli çökelti filmleri kabalaşmaya karşı direnç gösterir. Östenitik çeliklerde σ , χ ve η fazlarına göre daha az karşılaşılan G, R ve (μ) intermetalik fazları da bulunmaktadır [66].

3.2. YÜKSEK KROM VE NİKELLİ DÖKME ÇELİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Dökme çelikler kullanım alanlarına göre, alaşımsız dökme çelikler, paslanmaz ve aside dayanıklı dökme çelikler, yüksek sıcaklığa dayanıklı dökme çelikler, aşınmaya dirençli dökme çelikler ve soğuğa dayanıklı dökme çelikler olarak sınıflandırılabilir.

Yüksek Cr ve Ni'li dökme çelikler içerdikleri Cr ve Ni miktarına ve metalurjik yapısına göre, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni ve Fe-Ni-Cr alaşımları diye 3'e ayrılır;

- a) Demir-Krom Alaşımları: HA, HC, HD.
- b) Demir-Krom-Nikel Alaşımları: HE, HF, HH, HI, HK, IN-519, HL
- c) Demir-Nikel-Krom Alaşımları: HN, HP, HT, HU, HW, HX

Bu alaşımların kimyasal bileşimleri ve oda sıcaklığındaki tipik mekanik özellikleri Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Yüksek Cr ve Ni'li dökme çeliklerin kompozisyonları ve bazı mekanik özellikleri [62].

ACI Std.	Nomial Bileşim				Çekme Muk.(MPa)		AkmaMuk.(MPa)		Sertlik(HB)	
					% C	% Cr	%Ni	%Si	Döküm	Yaşlandırılmış
Fe-Cr Çelikleri										
HA	0,2	8-10	----	1,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
HC	0,5	26-30	4	2,0	760	790	515	550	223	-----
HD	0,5	26-30	4-7	2,0	585	-----	330	-----	190	-----
Fe-Cr-Ni Çelikleri										
HE	0,2-0,5	26-30	8-11	2,0	620	655	310	380	200	270
HF	0,2-0,4	19-23	9-12	2,0	635	690	310	345	165	190
HH	0,2-0,5	24-28	11-14	2,0	550	635	275	310	180	200
HI	0,2-0,5	26-30	14-18	2,0	550	620	310	450	180	200
HK	0,2-0,5	24-28	18-22	2,0	515	585	345	345	170	190
HL	0,2-0,6	28-32	18-22	2,0	565	-----	360	-----	192	-----
Fe-Ni-Cr Çelikleri										
HN	0,2-0,6	19-23	23-27	2,0	470	-----	260	-----	160	-----
HP	0,3-0,7	24-28	33-37	2,0	490	-----	275	-----	170	-----
HT	0,3-0,7	13-17	33-37	2,5	485	515	275	310	180	200
HU	0,3-0,7	17-21	37-41	2,5	485	-----	275	-----	170	-----
HW	0,3-0,7	10-14	58-62	2,5	470	-----	245	-----	185	-----
HX	0,3-0,7	15-19	64-68	2,5	505	-----	245	-----	176	-----

3.2.1. Demir-Krom Alaşımları

Bu grubu oluşturan alaşımlarda, Cr elementi alaşımı oluşturan Fe dışındaki diğer elementelere oranla daha fazladır. Demir-krom alaşımları % 8-30 arası Cr içerirler ve bileşimlerinde % 7'den az Ni vardır veya hiç yoktur. Bu alaşımlar, ferritik yapıya sahiptirler. Fakat HD alaşımlarında ise matris ferrit ve östenit olmak üzere iki fazdan oluşabilir. Bu alaşımlar nispeten düşük sıcaklıklarda daha fazla dayanım göstermektedir. Fe-Cr alaşımlarının bazı grupları aşağıda tanıtılmıştır.

HA Alaşımları (9Cr) : Cr-Mo-Fe alaşımıdır. Bileşiminde bulunan Cr, 650 C'de iyi oksidasyon direnci sağlar. Bileşimde bulunan Mo ise alaşımın mukavemetini arttırır. Cr içeriği artrıldığında (% 12-14 Cr) bu alaşım cam endüstrisinde de kullanılabilir. HA alaşımları, karbürlerin de yer aldığı ferritik matrisli mikroyapıya sahiptir. Bu alaşımların sertleşmesi 815 C'den havada soğutma ile gerçekleşebilir. HA alaşımlarının genel uygulama alanları; pervane kanatları, fırın merdanesi, petrol rafineri endüstrisinde rafineri teçhizatları ve silindir yatağı şeklinde sıralanabilir.

HC Alaşımları (28Cr - 4Ni max.) : Bu alaşımının kullanıldığı mühendislik uygulamalarında mukavemet çok önemli değildir. Sünekliği ve tokluk oda sıcaklığında düşüktür. Bileşimindeki Ni miktarının düşük olması nedeniyle yüksek sıcaklıklardaki sürünme mukavemeti de çok düşüktür. % 2 den fazla Ni içeren HC alaşımlarında süneklik, darbe ve sürünme direnci daha yüksektir. HC alaşımlarının uygulama alanları; tuğla fırın parçaları, boru birleştirme halkaları, fırın ızgara çubukları, gaz çıkış taşıyıcıları, karıştırıcı bıçaklar ve tuz potaları şeklinde sıralanabilir [74].

HD Alaşımları (28Cr - 6Ni) : Genel zellikler bakımından HC alaşımlarına çok benzerdir. Ancak bileşiminde Ni'nin bulunması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha yüksek mukavemete sahiptir. Bu alaşımlar ısıl işlemlerle sertleştirilemez. Ancak 700-900 C sıcaklıklarda uzun süre tutulursa sigma fazının oluşumundan dolayı oda sıcaklığında yüksek sertlik gösterebilirler. HD alaşımlarının uygulama alanları; pirinç kaplama fırın parçaları, kırma ekipmanları, fırın fleyicileri, gaz brlor parçaları, pota tutucular, döküm ağızları şeklinde sıralanabilir.

3.2.2. Demir-Krom-Nikel Alaşımları

Bu alaşımlar bileşimlerinde % 8-22 arası Ni ve % 18-32 arası Cr içerirler.Yüksek sıcaklık dayanıkları iyidir. Genellikle östenitik matrise sahip olan bu alaşımlar, ferritik matrise sahip Fe-Cr alaşımlarına benzer şekilde oksitleyici ve redükleyici ortamlarda kullanılabilirler. Bu alaşımlar yüksek kükürt içeriğine sahip oksitleyici ve redükleyici gazların bulunduğu ortamlarda da kullanılır. Fe-Cr-Ni alaşımlarının bazı grupları aşağıda tanıtılmıştır.

HE Alaşımları (28Cr - 9Ni) : Bu alaşımlar yüksek Cr içeriğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda çok iyi korozyon direncine sahiptir. Bu alaşımlar, HF alaşımlarına göre daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler ve 1100 °C sıcaklıkta kullanım için uygundur. Fe-Cr alaşımlarına göre oda sıcaklığında daha yüksek mukavemet ve süneklige sahiptir. HE alaşımlarının mikroyapısı “östenit+ferritik”tir. Bunun yanısıra mikroyapıda karbürler de bulunur. Bu alaşımlar ısııl işlem ile sertleştirilemezler. Ancak yüksek sıcaklıkta uzun süre bekletilirse sigma fazının oluşmasından dolayı sertlik ve gevreklikte artış olabilir. HE alaşımlarının uygulama alanları; fırın kapı iskeletleri, fırın jeneratör parçaları, tüp destekleyiciler, tavlama tepsileri, karıştırıcı kol ve bıçakları, fırın ağızları şeklinde sıralanabilir [74].

HF Alaşımları (19Cr - 9Ni) : 18-8 paslanmaz çeliğın döküm versiyonu olup, korozyon direncinin önemli olduğu uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. HF alaşımları 870 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar için uygundur. Bu alaşım yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncinin gerekli olduğu koşullarda kullanıldığında, C içeriği çok önemli değildir. HF bileşimine ilave edilen Mo, W, Nb ve Ti gibi elementler yüksek sıcaklık mukavemetini arttırır. Döküm halindeki HF alaşımı, ötektik karbür ve kısmen lamelli karbür veya karbonitrür içeren östenitik matrise sahiptir. HF alaşımları; 650-870 °C arasında yüksek mukavemet ve korozyon direnci gerektiren koşullar için uygundur. Petrol rafinerileri ve ısııl işlem fırınlarında yaygın bir kullanımı vardır. Ayrıca; ark ocağı elektrot kolları, tavlama kutuları ve tablaları, taşıyıcı bant ve zincirleri, fırın rayları, aşınma plakaları ve ısıtma kutuları diğer uygulama alanlarıdır.

HH Alaşımları (25Cr - 12Ni) : HH alaşımları, yüksek sıcaklık dirençli demir esaslı döküm alaşımlarının toplam üretiminin üçte birini kapsamaktadır. Bu alaşımlar, 1100 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda iyi oksidasyon direnci ve nispeten yüksek mukavemet kombinasyonu sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. HH alaşımları için bileşim çok önemlidir. HH alaşımlarının Ni ve Cr içeriği, 900 °C deki Fe-Cr-Ni çl faz diyagramının “ferrit + östenit”, “stenit” ve “stenit + sigma” faz bölgelerini içine alan kısımları belirlemektedir. HH alaşımlarının kullanım alanları olarak; tavlama tepsileri, brulr nozülleri, karbürizasyon kutuları, gaz yoğunlaştırıcı tp destekleyiciler, tamponlar, egzoz boruları, baca gazı boruları, uçak motorları, askeri ekipmanlar, normalleştirme diskleri, ocak karıştırma kolları ve bıçakları, ışın yayan tüpler ve destekleyicileri, refrakter destekleyiciler, merdane ocakları, tp engelleri v.b. gibi uygulamalar gösterilebilir.

HI Alaşımları (28Cr - 15Ni) : Yüksek sıcaklık mukavemeti ve korozyon direnci bu alaşımlara 1175 °C sıcaklıklarda yaygın bir kullanım alanı sağlamaktadır. HI alaşımları özellikle karbür içeren östenitik matrise sahiptirler. Mikroyapıda bir miktar ferritin bulunması önemli ölçüde bileşime bağlıdır. Cr içeriğinin fazla olması HH alaşımına göre daha yüksek oksidasyon direnci sağlarken Ni içeriği, yüksek sıcaklıkta iyi mukavemet kazandırmaktadır. HI alaşımının 1177 °C’deki sıcaklıklarda i vakumlu damıtma işlemlerinde geniş bir kullanım alanı vardır. Ayrıca, taşıyıcı bantlar, fırın rayları, fırın saçları, tp engelleri ve kurşun potalar diğer kullanım alanlarıdır.

HK Alaşımları (26Cr - 20Ni) : HK alaşımları genel zelliker bakımından tümüyle östenitik matrise sahip HH alaşımlarına benzerdir. Oksitleyici ortamlara direnci HC, HE ve HI alaşımlarına göre daha düşüktür. HK alaşımlarının, daha yüksek Cr içeriği nedeniyle sıcak gazların sebep olduğu korozyon direnci yüksektir. Bu alaşımların yüksek Ni içeriği, 1040°C’nin üzerindeki sıcaklıklara dayanımını sağlar. Bu nedenle HK döküm alaşımları yüksek sıcaklıklarda mukavemet gerektiren parçalarda kullanılabilir. Bu alaşımların genel uygulama alanları; taşıyıcı silindirler, fırın kapı kemerleri, ısıl işlem tepsileri, baca taşıyıcıları şeklinde sıralanabilir.

HL Alaşımları (30Cr - 20Ni) : Bu alaşımlar özellikler bakımından HK alaşımlarına benzer olup, yüksek Cr içeriğinden dolayı önemli miktarda S içeren sıcak gazların sebep olduğu korozyon direnci yüksektir. Bu alaşımların mikroyapısı HK alaşımları ile benzerdir ve aynı yerlerde kullanılabilir.

3.2.3. Demir-Nikel-Krom Alaşımları

Bu alaşımlar, % 25-70 arası Ni ve % 10-26 arası Cr içerirler. Tamamıyla stenit yapıya sahiptir. Kaynaklanabilirlik zellikleri, termal yorulma ve sıcaklık dayanımları iyidir. Belirli sınırlar içinde S içeren oksitleyici atmosferlerde kullanılabilirler.

HN Alaşımları (25Ni - 20Cr) : Yüksek sıcaklıklarda istenen düzeyde korozyon direnci sağlayacak seviyede Cr içeriğine sahiptir. Bu alaşımların mekanik zellikleri HT alaşımlarına benzer. Ancak HT alaşımlarına göre daha yüksek sneklige sahiptir. Bu alaşımlar 950-1100 C sıcaklıklarda mukavemetini koruyabilirler. HN alaşımlarının genel kullanım alanları; fırın parçaları, zincirler, ışık yayan tüpler ve tp destekleyiciler, alev makinesi ağzı ve tablalar şeklinde sıralanabilir.

HP Alaşımları (35Ni - 26Cr) : HP alaşımları HN ve HT alaşımlarına benzer fakat onlardan daha fazla alaşım elementi içerir. Bu alaşımların Cr ve Ni içeriğinin yüksek olması yüksek sıcaklıkta oksitleyici ve karbürleyici atmosferlere olan direncini arttırmıştır. HP alaşımları tüm sıcaklıklarda östenitik matrisine sahiptir ve sigma fazının oluşumuna duyarlı değildir. Östenitik matrisinde, iri birincil karbürlerin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda uzun süre tutulursa ince ikincil karbürlerde oluşabilir. Genel kullanım alanları; ısıl işlem fırınlarında ışın yayan tüpler ve rafineri tüpleri şeklinde sıralanabilir.

HT Alaşımları (35Ni - 17Cr) : HT alaşımları yüksek Ni içeriği nedeniyle hızlı soğutma ve ısıtmada meydana gelen termal şoklara karşı dayanıklıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve karbrizeasyona karşı yüksek direnç gösterir. Bunlara ilave olarak yüksek sıcaklıkta iyi mukavemete sahiptir. Bu nedenle ısı dirençli uygulamalarda geniş bir kullanım alanı vardır. HT alaşımları iri karbürler içeren

östenitik matrise sahiptir. Bileşimde C miktarının artması alaşımın yüksek sıcaklık sünekliğini azaltır. Si içeriği % 1.6 üzerine çıktığında karbürleşmeye karşı direnci artarken, yüksek sıcaklık mukavemeti azalır. Bu alaşım, dendrit sınırlarında oluşan ötektik karbürlerin bulunduğu östenitik matrise sahiptir. HT alaşımlarının genel kullanım alanları; hava kanalları, tavlama tepsileri, siyanür kapları, pervane kanatları, yakıt üfleme ağızları, tuz kapları ve tüm yüksek sıcaklık uygulamaları şeklinde sıralanabilir .

HU Alaşımları (39Ni - 18Cr) : HU alaşımları 1100 °C'ye kadar son derece yüksek sürünme mukavemetine sahiptir.Yüksek sıcaklık dayanımının istendiği yerlerde kullanılırlar.Bu alaşımlar yüksek gerilim ve hızlı termal döngü içeren ağır hizmet koşulları için uygundur.Belirli sınırlar içinde S içeren sıcak gazların bulunduğu oksitleyici atmosferlerde kullanılırlar.Genel kullanım alanları; tuz kapları, tavlama tepsileri gaz ayrıştırma ekipmanları, ve tüm yüksek sıcaklık uygulamaları şeklinde sıralanabilir.

HW Alaşımları (60Ni - 12Cr) : Bu alaşımlar 1120 °C'ye kadar güçlü oksitleyici dayanım gösterirler. Yüksek sıcaklık mukavemeti, termal şok dayanımı ve karbürizasyon direncine sahiptirler. Bu alaşımların genel uygulama alanları; elektrik rezistansları, siyanür potaları ve sementasyon işlemleri şeklinde sıralanabilir.

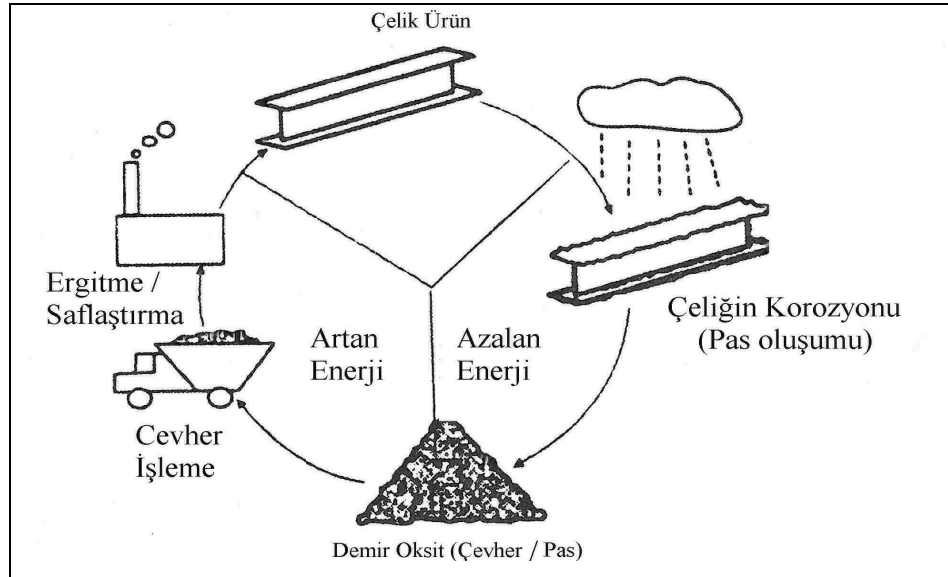
HX Alaşımları (66Ni - 17Cr) : HW alaşımları S içeren sıcak gazların bulunduğu oksitleyici atmosferlerde yüksek korozyon direncine sahiptirler. 1140 °C'ye kadar korozyon dayanımları iyidir. Bu alaşımların genel uygulama alanları; siyanür ve sementasyon ekipmanları, ısıtım kutularında, kazanlar ve brülör parçaları şeklinde sıralanabilir.

BÖLÜM 4

METALLERİN KOROZYONU

4.1. KOROZYON TANIMI VE GENEL KAVRAMLAR

Korozyon genel anlamda, malzeme ve bulunduğu ortam arasında meydana gelen kimyasal, elektrokimyasal veya metalürjik etkileşim ile malzemenin tahribata uğraması olarak tanımlanabilir [82]. Korozyon doğal bir süreç içinde suyun en düşük seviyeye akması olayına benzemektedir. Tüm doğal süreçler mümkün olan en düşük enerji formuna dönebilmek için diğer kimyasal elementler ile birlikte doğal bir birleşme eğilimine sahiptir. Demir ve çelik, kimyasal bileşimi özgün demir cevherine benzeyen hidratlaşmış demir oksit (pas) oluşturmak için, çoğunlukla doğal ortamlarda en fazla bulunan oksijen ve su ile tepkimeye girerek birleşir [83]. Şekil 4.1’de çelik bir malzemenin korozyon döngüsü resmedilmiştir.



Şekil 4.1. Çelik malzemenin korozyon çevrimi [83].

Korozyon olayı endüstrinin bütün bölümlerinde meydana gelmektedir. Günümüzde, aşağıda sıralanan nedenlerden dolayı metalik korozyonun önemi daha da artmaktadır;

- a) Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması,
- b) İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik yapılara yönelmesi,
- c) Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu üretimin azalması,
- d) Yeraltı maden yataklarının sınırlı olması ve verimli maden yataklarının hızla tükenmekte olduğu gerçeği,
- e) Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması.

Korozyon kayıpları ülkelerin gayri milli hasıllarının yaklaşık %3,5-%4,5'i kadardır. 1970 yılında ABD'de korozyon kaybı 70 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyelerine kadar çıkmıştır [84]. Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece otomobillerin korozyona uğraması ile 100 milyon dolar ekonomik kayıp söz konusudur [85]. İngiltere Devlet Korozyon Komitesi'nin yaptığı araştırmaya göre, İngiltere'de yıllık 1365 milyon pound korozyon ve korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp söz konusudur [86].

4.2. KOROZYON TÜRLERİ

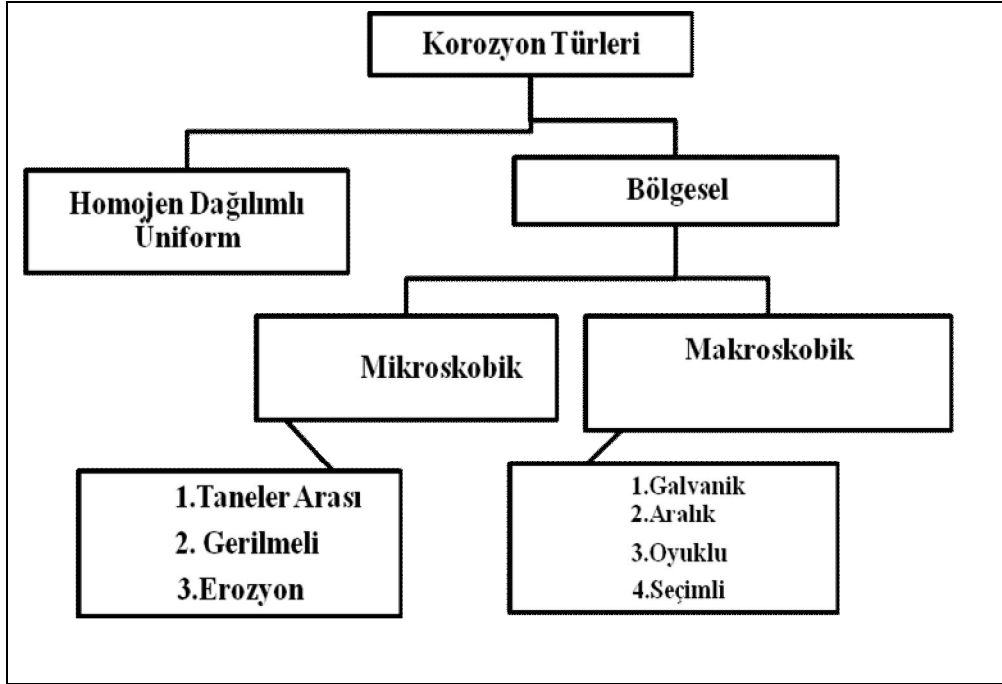
Korozyonun göstermiş olduğu özelliklere göre çeşitli türleri mevcuttur. Öncelikle korozyon bölgesel (lokal) ve tek düze (homojen) olarak ele alınır. Mühendislik açısından önemli olan bölgesel korozyon 3 ana başlık altında incelenir.

- a) Gözle görülebilen korozyon (Makro Korozyon)
- b) Mikroskopta görülebilen korozyon (Mikro Korozyon)
- c) Karışık korozyon (Mikro+Makro Korozyon)

Çizelge 4.1. Bölgesel korozyonun sınıflandırılması.

I - Makro Korozyon	II – Mikro Korozyon	III – Makro+Mikro Korozyon
Galvanik Korozyon Seçici Korozyon Tabakalaşma Aralık Korozyonu Oyuklanma Korozyonu Kavitasyon Korozyonu	Tanelerarası Korozyon Gerilim Korozyon Çatlaması Korozyonlu Yorulma	Erozyon Korozyonu Titreşimli Korozyon Hidrojen Çatlaması

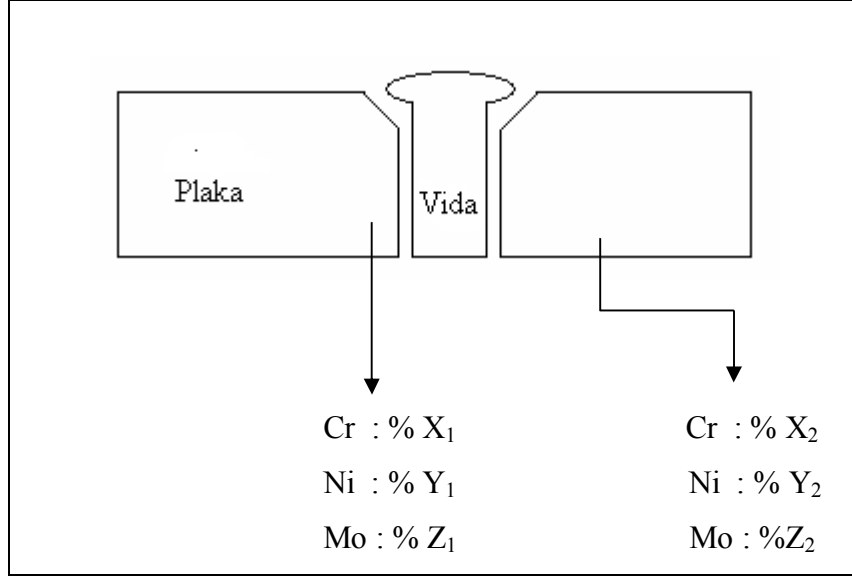
Çizelge 4.2. Korozyon türleri.



4.2.1. Galvanik Korozyon (Makro Korozyon)

Aralarında potansiyel farkı bulunan iki metal eğer aynı elektrolitin içerisinde bulunuyorsa ve de ikisi birbirine bir elektrik teması olacak şekilde yerleştirilmişse, bu iki metal arasında bir potansiyel oluşur. Anot olan metalden katot olan metale doğru elektron akımı gerçekleşirken anot metalinde çözünme gözlenir. Bu tip korozyona galvanik korozyon denir. Bu nedenle farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır. Aynı metalden yapılmış alaşımlar arasında dahi üretim

işlemlerine bağlı potansiyeller olabilir ve galvanik korozyon ortaya çıkabilir. Şekil 4.2’de galvanik korozyonun mekanizması verilmiştir.



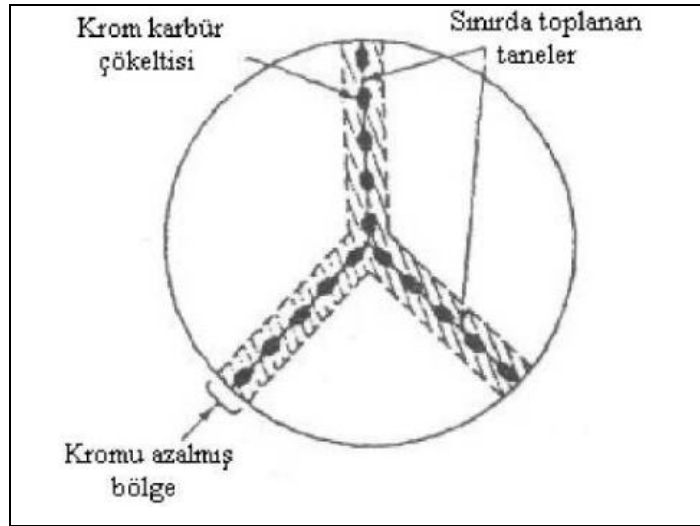
Şekil 4.2. Galvanik korozyon.

Korozyon olaylarında metaller hiçbir zaman kendi iyonları ile denge halinde bulunmazlar. Bu nedenle galvanik korozyon olaylarında standart elektrot potansiyelleri yerine, galvanik seride yer alan deniz suyu içindeki potansiyellerinin alınması daha uygundur [87].

Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeni ile zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülmektedir. Galvanik korozyon hızına aynı zamanda, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanı oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise korozyon geniş bir alanda kendini gösterir. İletkenliğin düşük olması halinde iki metalin temas ettiği bölgede dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alanı oranı da pratikte büyük bir öneme sahiptir ve bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına ve dar bir bölgede şiddetli korozyon oluşmasına neden olur [87-89].

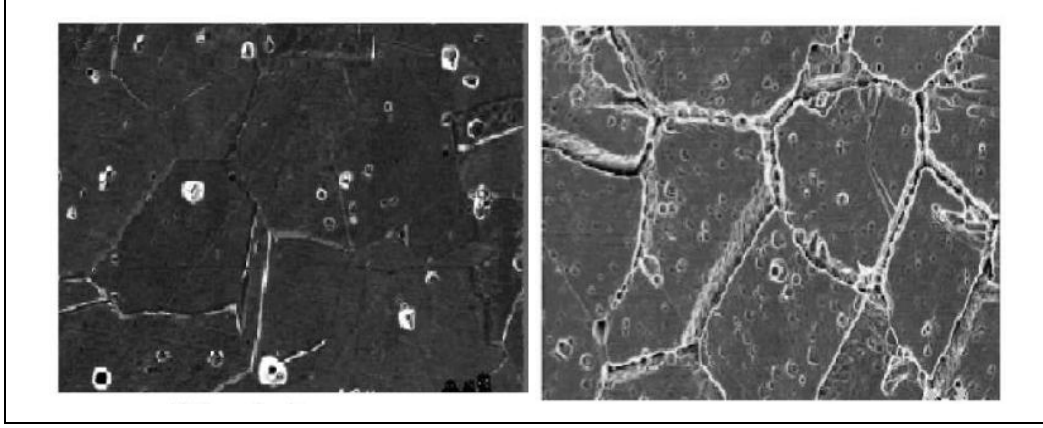
4.2.2. Tanelerarası Korozyon (Mikro Korozyon)

Tanelere göre tane sınırları daha aktif yapıya sahiptir. Bu durumda iki farklı ortam oluşur. Bir paslanmaz çelik belirli bir sıcaklığa ısıtılıp soğutulduğunda; Cr, C ile reaksiyon meydana getirir. $Cr_{23}C_6$ 'lar tane sınırlarda çöker, dolayısıyla tane sınırları Cr'ce fakirleşir ve bu bölgede Cr'ca zengin tane içleri ile galvanik çift oluşturarak çözünürler. Tanelerarası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 4.3). Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içinde bulunan C ile Cr, $Cr_{23}C_6$, bileşimini oluşturur. $Cr_{23}C_6$ kendisi korozyona uğramaz. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf hale getirmektedir [87-89].



Şekil 4.3. Paslanmaz çelikte taneler arası $Cr_{23}C_6$ çökeltisi [90].

Şekil 4.4'te 316L paslanmaz çeliğin normal şartlardaki mikro yapısı ve tanelerarası korozyona uğramış 316L paslanmaz çeliğin mikro yapısı verilmiştir [90].



(a)

(b)

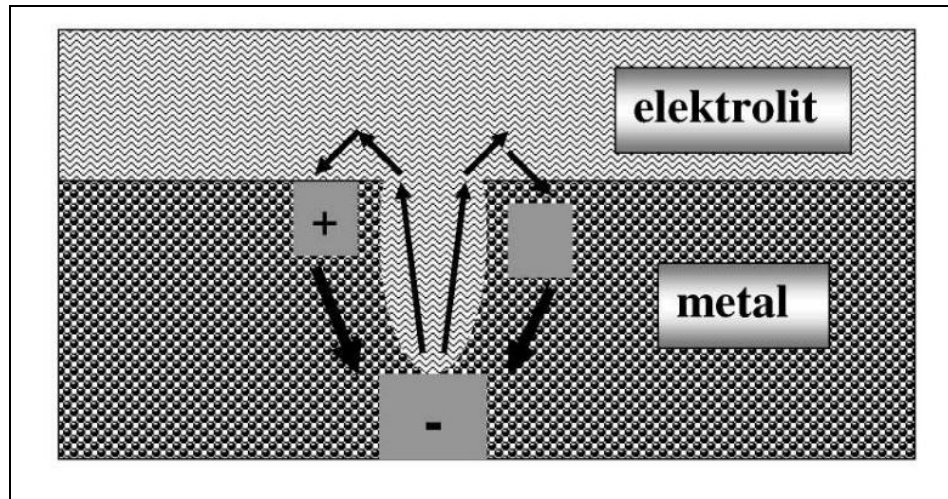
Şekil 4.4. 316L paslanmaz çeliğinin a) Normal ve b) Tanelerarası korozyona uğramış mikro yapıları [90].

4.2.3. Oyuklanma Korozyonu (Makro Korozyon)

Oyuklanma, açık konumdaki metal yüzeyleri üzerinde meydana gelen lokal korozyon saldırısı olarak tanımlanmaktadır. Oyuklanma belirli bir ortamda, metalin potansiyeli, metal oksit filminin anodik çözünme (oyuklanma) potansiyelini geçtiğinde gerçekleşir. Belirli bir ortamda, metalin anodik oyuklanma potansiyeli, korozyon potansiyeline eşit veya daha düşük ise, kendi kendine bir oyuklanma oluşması beklenmelidir. Metaller ve alaşımları yüzeylerinde oluşan oksit ürünleri etkisi ile korunabilirler. Bu nedenle, metalin korozyon direnci, metalin içinde bulunduğu belirli ortamda yüzeyinde oluşabilen oksit tabakasının devamlılığa ve koruyuculuğuna bağlıdır. Çoğunlukla korozyon saldırısı yine devam eder, ancak korozyon hızı ihmal edilebilir bir seviyeye iner. Bu duruma pasif durum denir. Metal, yüzeyinde pasif film oluşması ile korumalı bir hale gelir. “Pitting potential”, yani oyuklanma gerilimi (potansiyeli), oyuklanmanın başladığı, “volt” cinsinden verilen potansiyeldir. Oyuklanma geriliminden daha düşük gerilimlerde daha pasif film yer yer bozulmalara uğrar ve oyuklanmanın başladığı yerlerde akım yoğunluğu çok yükselir, ancak yeni bir oksit filmi oluşması ile ‘’ara iyileşir’’. Metalin pasifleşmesi gerçeği, hiç çözünmeyeceği anlamına gelmez. Korozyonu oluşturan itici güç her zaman vardır, ancak pasif filmin oluşmasıyla çözünme yavaşlar. Pasif tabakadaki Cl^- iyonları film tabakasını zayıflatır, böylece “pitting”, yani oyuklanma korozyonu

başlar ve ortamda Cl^- iyonları bulunmaması , film tabakasının bu tür korozyona karşı daha dirençli hale gelmesini sağlar [87-89].

Oyuk içindeki en derin yerdeki metal atomları iyonize olarak çözeltilmeye geçmesi ile daha da derinleşmesi söz konusudur (Şekil 4.5). Bu tür korozyon oldukça hızlı gerçekleşebilir ve harabiyet düzgün bir yüzeyde beklenenden çok daha erken meydana gelebilir. Bu yüzden malzeme seçiminde, malzemenin kullanılacağı ortam iyi analiz edilmeli ve daha sonra malzeme seçimi yapılmalıdır. Yüzeyin parlatılması, çoğu kez çukurcuk korozyonuna önemli etki yapar. Oyuklanma korozyonu ya da yerel korozyon parlatılmış yüzeylerde bilinmiş ya da asitle aşındırılmış yüzeylerden daha az olur. Genellikle parlatılmış yüzeylerde oluşan çukurcuklar daha büyüktürler ve pürüzlü yüzeylerde oluşanlardan daha çabuk metal içine işlerler.



Şekil 4.5. Oyuklanma ile oluşan korozyon hücresi.

Çukurun dibi bir anot görevi görürken, çukurun ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedir. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden geçer.

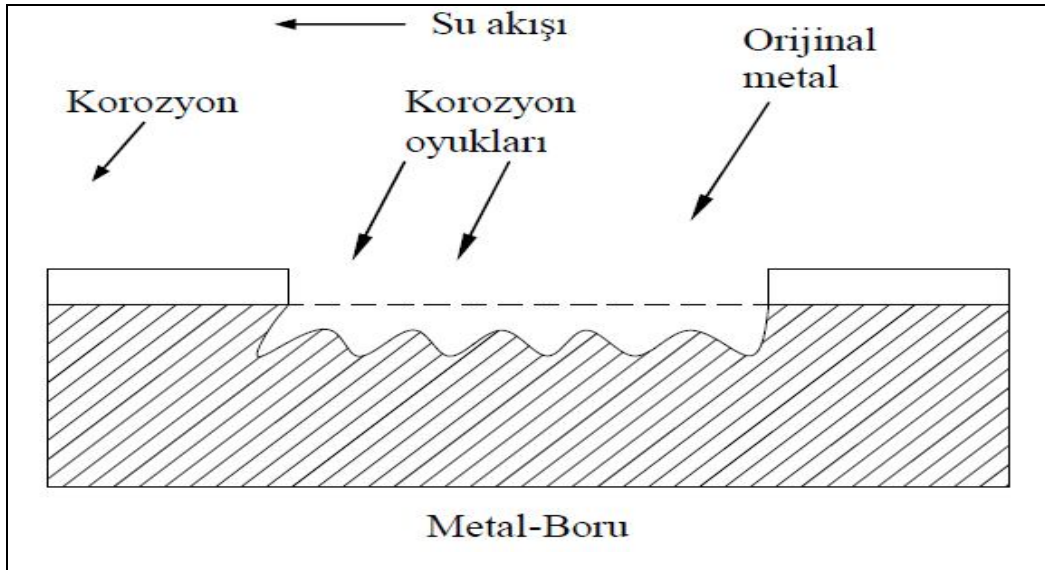
4.2.4. Seçici (Selektif) Korozyon (Makro Korozyon)

Seçici korozyon alaşım elementlerinden birinin korozyona uğrayarak ayrılmasıdır. En yaygın örneği pirinçten çinkonun ayrılmasıdır. Bu olaya dezinfikizasyon veya çinko kaybı adı verilmektedir. Benzer olay diğer alaşımlar içinde geçerlidir. Mesela

altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisi içine daldırıldığında gümüşün çözüldüğü ve geriye sadece altının kaldığı görülür. Bakır çinko alaşımlarında görülen çinko azalması veya dökme demirlerde matrisin çözümü ve oluşan grafitleşme olayı da bu tür korozyona örnek olarak verilebilir.

4.2.5. Erozyon Korozyonu (Mikro+Makro Korozyon)

Malzeme yüzeyi ile ortam arasındaki hız farkından dolayı oluşan bozunma türüdür. Erozyonlu korozyonda hem kimyasal hem de mekanik etki aynı anda etki etmektedir. Mekanik etki veya kimyasal etkiden hangisinin daha etkin olduğu ortam şartlarına bağlıdır. Erozyonun aşındırıcı etkisi nedeniyle korozyon sırasında oluşan korozyon ürünleri mekanik etki yapmaktadır. Bozulan yüzeylerin görünüşleri akım yönü doğrultusunda yumuşak engebelerden oluşur ve daha fazla derin değildir. Erozyon etkisi yüksek akma hızlarında ve türbülans ve çarpma olaylarının fazla olduğu durumlarda çok olur.

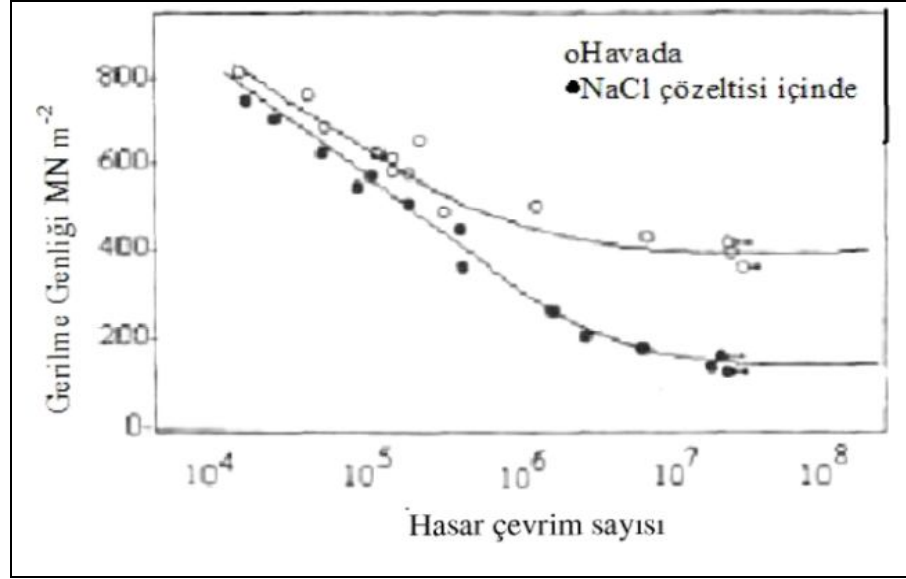


Şekil 4.6. Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon.

4.2.6. Gerilmeli Korozyon Çatlaması (Mikro Korozyon)

Korozyon ve çekme gerilmesinin malzemeye birlikte tatbik edilmesi sonucu oluşan hasar türüdür. Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme

altında ise veya bünyesinde artık gerilmeler taşıyorsa, metalin çatlayarak yeni yüzeyler açığa çıkarması, korozyonun başlaması için daha uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, gerilme altında iken deformasyon sonucu bu kabuk çatlayabilir. Dolayısıyla, korozyon hızla devam ederek metalin o bölgesinde hasara neden olur [91].

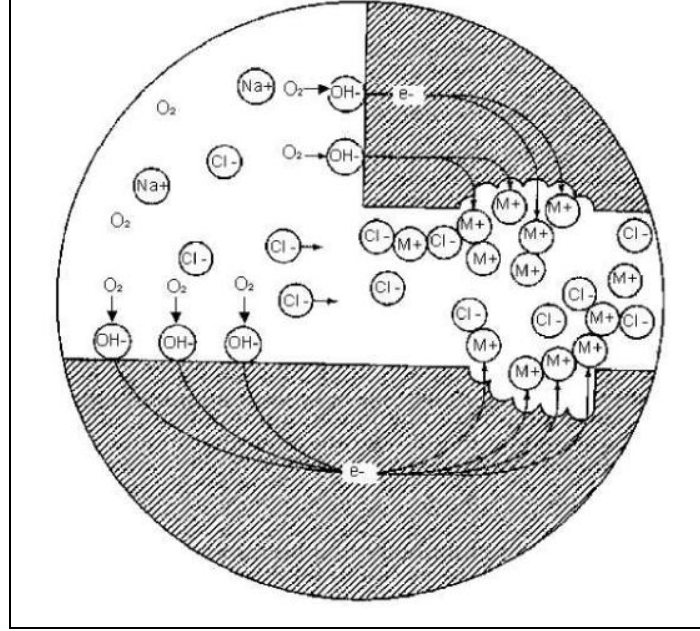


Şekil 4.7. % 18 Ni içeren çelikte meydana gelen korozyonun yorulma dayanımına etkisi [92].

4.2.7. Aralık Korozyonu (Makro Korozyon)

Aralık korozyonu, dar aralıklarda oluşan bir korozyon türüdür. Bu tür dar aralıklar, içerisinde durgun çözelti bulunduran yerlerdir. Bu bölgelerde oksijen difüzyonu zordur. Aralık korozyonunun oluşabilmesi için aralığın, sıvını içerisine girebileceği kadar geniş, ancak durgun bir bölge oluşturabilmesi için de yeterince dar olması gerekir. Bu mesafe milimetrenin onda biri veya daha küçük boşluklar kadardır. Aralık genişledikçe korozyon etkinliğini kaybeder ve genişliğin birkaç milimetre olduğu durumlarda korozyon nadiren meydana gelir. Oksijenin az bulunduğu bölge anot, çok bulunduğu bölge ise katot olarak davranıp korozyonu meydana getirir. Metalin bulunduğu ortamda pH düşmesi ve klorür iyon konsantrasyonunun artmasına aralık korozyonunun başlangıcı ve devam etmesi açısından kritik rol oynayan iki

önemli faktördür. Ortamın asitliği zamanla arttıkça metalin pasif tabakası çözünür ve lokal korozyon süreci hızlanır [93].



Şekil 4.8. Aralık korozyonu [94].

4.3. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ

Maksimum % 2,06 karbon içeren demir karbon alaşımları çelik olarak adlandırılır. Çelikler halen günümüzde en yaygın kullanılan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Çelikler sade karbonlu olabileceği gibi, çeşitli özelliklerin geliştirilebilmesi için bazı alaşım elementleri içerebilirler. Çelik bünyesinde bulunan elementler; istenerek katılan alaşım elementleri ve bunların yanında uzaklaştırılmak istenen , özelliklerde kötü yönde etki eden elementlerdir. Çeliklerin yapısına katılan alaşım elementleri ve etkileri şunlardır [95].

4.3.1. Karbon (C)

Çeliklerin yapısında bulunan temel alaşım elementi olan karbon, çeliklerin üretim işlemleri esnasında yapıdaki yerini alır. Karbon miktarı, çeliklerin mekanik özelliklerini en çok etkileyen faktördür. Karbon, çeliğin akma ve çekme mukavemetini artırır, yüzde uzamayı , şekillendirilebilirliği ve kaynak kabiliyetini

azaltır. İşlenebilirliğin ön planda olduğu çeliklerde karbon miktarı düşük tutulmalı, dayanım değerlerinin yüksek olması gerektiği durumlarda ise çeliğin karbon içeriği yüksek olmalıdır. Düşük karbonlu yumuşak çeliklerin şekillendirilmesi sırasında meydana gelebilecek en önemli problem mavi gevrekliktir. Bu olay (ve/veya azot) atomların küçük çaplı olması nedeniyle kolay yayınmalarından kaynaklanır ve işleme sırasında kırılmalık yaratırlar.

Mavi Gevreklik: Yumuşak çelikler 270-350 °C arasında şekillendirilirse küçük çaplı atomlar hızlı bir şekilde yayılır. Yayınan atomlar dislokasyonları kilitleyerek malzemenin akma sınırı noktasını yükseltir. Dolayısıyla malzeme daha gevrek davranır. Sözü edilen sıcaklıklar arasında çeliğin aldığı renk mavi olduğu için bu olaya mavi gevreklik olayı denmektedir [96].

4.3.2. Nikel (Ni)

Nikel darbe tokluğunu ve tavlı çeliklerde dayanımı artırır. Nikel östenitik paslanmaz çelikleri kromdan sonra ikinci en önemli alaşım elementidir. Östenitik paslanmaz çeliklerde ki nikel miktarı % 7-20 arasındadır. Nikel östenitin kararlaştırıcı bir elementtir ve östenitik paslanmaz çeliklerin, adında anlaşılacağı gibi oda sıcaklığında bile kafes yapısı YMK dır. YMK kafes yapısı östenitik paslanmaz çeliklere yüksek şekillendirilebilme özelliği kazandırır.

4.3.3. Mangane (Mn)

Mangan da karbon gibi üretim işlemlerinde çelik yapısında yer alan bir elementtir ve çeliğin dayanımını arttıran etki gösterir. Bunun yanında sertleşebilme ve kaynak kabiliyetini artırır, östenit kararlaştırıcı bir elementtir. Manganın en önemli özelliği kükürtle birleşerek MnS bileşiği yapması ve demir kükürt FeS bileşiği oluşumunu engellemesidir. FeS sıcak kırılmalığa neden olur.

4.3.4. Molibden (Mo)

Tane büyümesini önler, sertleşebilme kabiliyetini artırır. Meneviş gevrekliğini giderir. Meneviş sıcaklığında yavaş soğumalarda bazı alaşımların tane sınırlarında karbür çökmesi meydana, bu da kırılma eğilimine neden olur. Molibden bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırır. Ayrıca molibden çeliklerin sürünme ve aşınma direncini yükseltir. Alaşımli takım çeliklerinin önemli bir alaşım elementidir. Paslanmaz çeliklerde özellikle oyuklanma korozyonunu engellediği için korozyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır. Bazı mikro alaşımli çeliklerde nitrür veya karbonitrür oluşturan alaşım elementi olarak molibden kullanılır [96].

4.3.5. Krom (Cr)

Krom paslanmaz çeliklerin temel alaşım elementlerinden bir tanesidir. Krom, korozyon ve oksidasyon direnci sağlar. Sertleşebilme kabiliyetini artırır. Yüksek karbonlu çeliklerde aşınma direncini yükseltir. Krom karbon ile tane sınırlarında biriken Cr₂₃C₆ bileşimini oluşturur. Oluşan bu bileşik paslanmaz çeliklerde tane sınırlarındaki krom miktarını paslanmazlık sınırı olan % 12'nin altına çeker. Bu bileşik yüksek sıcaklıklarda karbon yayılımının hızlanması ile kolayca meydana gelir ve kaynaklı paslanmaz çeliklerde, kaynak dikişi yakınlarında kaynak bozulmalarına neden olur [96].

4.3.6. Silisyum (Si)

Silisyum oksijen giderici olarak kullanıldığı için çelik içinde yer alır. Çeliğin akma, çekme dayanımını ve elastikiyetini artırır. Çelik yapısındaki silisyum miktarı azaldıkça tufal oluşma oranı artar.

Silisyum ucuz bir alaşım elementidir, yaygın olarak yüksek elastikiyet gerektiren yay çeliklerinde kullanılır. Ayrıca elektriksel akım zayıyatını önleyen bir elementtir. Silisyum miktarı fazla olan filmaşınlar çok küçük çaplara indirilmesi zordur. Çünkü silisyum, malzeme tel haline getirilirken teli sertleştirir ve kopmaya neden olur. Filmaşınlarda bu yüzden düşük silisyum tercih edilir.

4.3.7. Tungsten (W)

Aşınma direncini arttıran, sıcakta sertliğin muhafazasını sağlayan bir alaşım elementidir. Özellikle hız çeliklerinde olmak üzere alaşımli takım çeliklerinde yaygın olarak kullanılan bir alaşım elementidir [97].

4.3.8. Bakır (Cu)

Akma ve çekme dayanımını artırır, yüzde uzamayı ve şekillenebilirliği azaltır. Soğuk çekilebilirliği kötü yönde etkiler. Bu yüzden bileşimlerdeki bakır oranının olabildiğince düşük olması istenir. Korozyon direncini yükselten etki gösterir [97].

4.3.9. Vanadyum (V)

Tane küçültme etkisi yaparak çeliklerin akma çekme dayanımlarını oldukça artırır. Ayrıca sertleşebilme kabiliyetini artırır, menevişleme ve ikinci sertleşmede olumlu etkileri vardır. Alaşımli takım çeliklerinde kullanım yeri olan bir alaşım elementidir. Vanadyum, tane küçültücü ve karbür yapıcı etkisi ile mikro alaşımli çeliklerde niyobyum ve titanyum ile birlikte kullanılan bir mikro alaşım elementidir. Mikro alaşımli çeliklerde alaşım elementleri toplamı % 0.25'i geçmez. Bu elementler tek, ikili, üçlü kompozisyonlar halinde mikroyapı içerisinde oluşturdukları karbonitrür çökeltileri ile tane boyutunu inceltmelerinin yanı sıra çökelti sertleşmesi mekanizmasıyla dayanımı artırır.

Çizelge 4.3. Alaşım elementlerinin çeliğe etkileri [97].

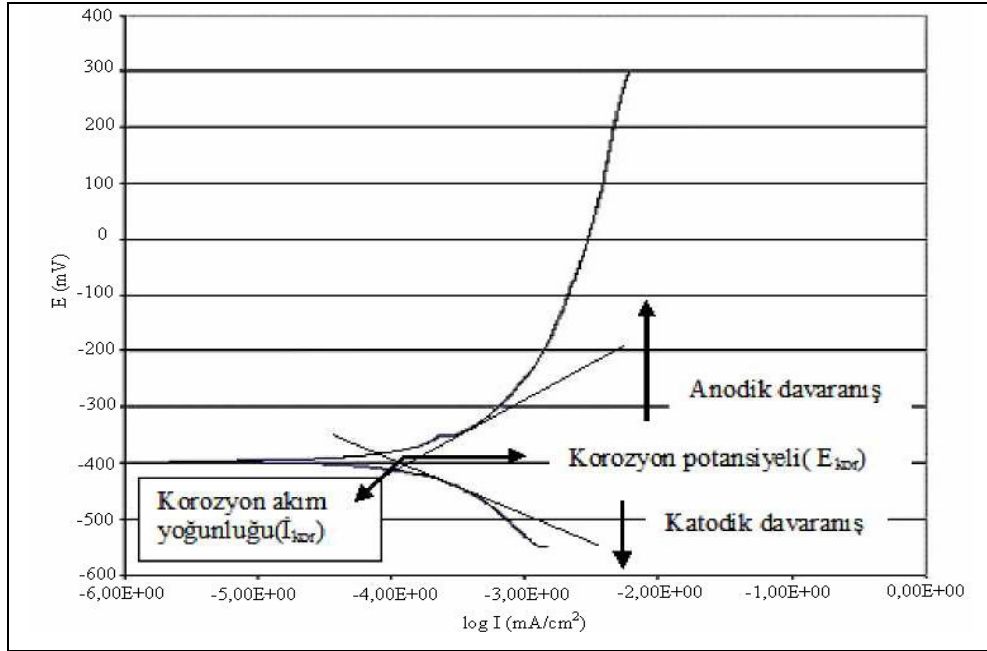
Özellikler / Alaşım Elementleri	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Cu
Çekme Mukavemeti	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Uzama	↓	→	↓	↓	↑	→	↓	↑	↓
Kritik Soğuma Hızı	↓	↓	↑	↓	↓	→	→	↓	→
Sertleşme Derinliği	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓
Sıcakta Mukavemet	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Meneviş Dayanıklılığı	→	→	↑	↑	→	↑	↑	↑	→
Aşınma Mukavemeti	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	→
Tufallaşmaya Dayanıklılık	↓	→	↑	↑	↑	↓	→	↑	↑
Talaş Kaldırabilirlik	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	→
Korozyon Dayanıklılığı	↓	→	↑	↑	↑	↑	→	↑	↑

4.4. SIVI İÇİNDE KOROZYON ÜZERİNE METALURJİK DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ

Saf metaller düşük mekanik özelliklere sahip olduğu için mühendislikte daha az kullanılırlar. Bu nedenle birçok elemental metal karışımı olan ve alaşım olarak adlandırılan ve saf metallere oranla daha dayanıklı olan metalik malzemeler kullanılır. Yaygın olarak kullanılan alaşımlar mekanik ve fiziksel özellikler, üretim ve korozyon bakımından iyi bir kalite kombinasyonuna sahiptirler. Uygulama alanına göre istenen özelliklere bakılarak alaşımlar seçilir. Alaşım elde etmenin temel amaçlarından biri korozyon direncini artırmaktır. Korozyon direnci, alaşımlar oluşturarak çeşitli yollarla değiştirilebilir. Alaşım oluştururken malzemenin soyluluğu artırılarak, korozyon direnci üzerine termodinamik bir etki oluşturulabilir. Belirli miktarda seçilmiş bir elementin katkısıyla, malzeme yüzeyinde oluşan oksit film tabakası stabilitesi ve koruyuculuğu artırılabilir. Örnek olarak demire krom ilavesinin korozyon üzerine oldukça büyük bir etkisi olur [94]. Bu şekilde, maddenin tek düze (homojen) korozyon direncini artırıcı yöntemler ise, maddeyi oyuklanma veya tanelerarası korozyon gibi bölgesel korozyon olaylarına daha dayanıklı hale getirebilmektedir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin çoğunu düzeltmek için, ısıt

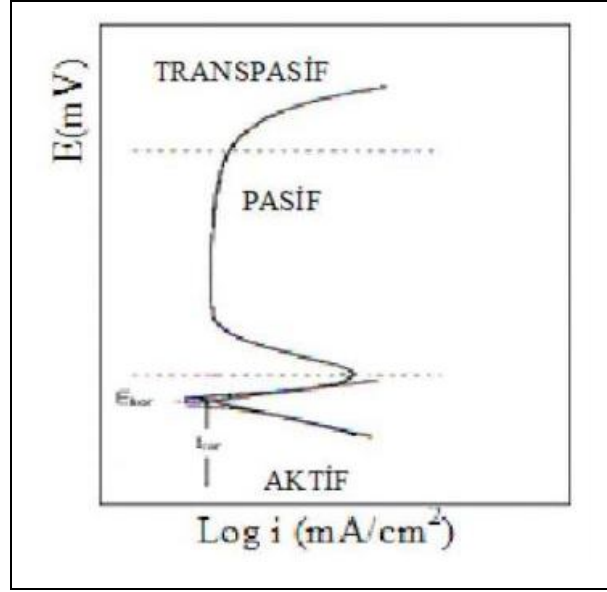
işlemler uygulanmaktadır. Ne yazık ki, bu uygulamalar sonucu sertlik ve dayanıklılık gibi özellikler olumlu yönde değişmesine karşılık, korozyon dirençleri düşmektedir. Soğuk işlemler sonucu da madde içinde oluşan iç gerilmeler, daha sonra gerilmeli korozyon çatlaklarına neden olur. Metaller çözelti içinde genellikle iki tür davranış sergilerler [98].

Tip I: Korozyon veya anodik akım, potansiyelle birlikte monotonik olarak artar. Diğer bir söyleyiş ile korozyon potansiyeli artışı, korozyon hızını da artırır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Metallerin çözelti içerisindeki davranışları Tip I [98].

Tip II: Anodik akım başlangıçta potansiyelle birlikte yükselir (aktif davranış), sonra küçük sabit bir değere kadar düşer (pasif davranış), ve son olarak tekrar yükselir (transpasif) (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Metallerin çözelti içerisindeki davranışları Tip II [98].

Bu iki tip davranış bir alaşımın, örneğin elastisite modülü gibi içyapısından kaynaklanan bir özelliği değildir, alaşımın belirli bir ortamdaki etkileşiminin sonucudur. Daha açık bir ifadeyle, bir alaşım bir çözeltide Tip I gibi davranış gösterirken başka bir çözeltide Tip II şeklinde bir davranış sergileyebilmektedir. Bir metalin bir ortamdaki potansiyeli metal-çözelti ara yüzeyindeki redüksiyon-oksidadasyon olaylarının dengesi tarafından etkilenir. Bir metal çözeltiye batırıldığında net bir akım oluşmadığı için, metalin potansiyeli olarak anodik ve katodik çizgilerin kesiştiği yere denk gelen potansiyelden bahsedilir. Katodik çizgi ne kadar yüksek olursa, çözeltinin okside etme gücü o derece yüksek olur, yani daha okside edici bir çözeltide metalin potansiyeli de buna bağlı olarak daha yüksek çıkar. Teorik olarak metal-çözelti potansiyeli tam olarak ölçülemez, ama yaklaşık bir potansiyel, değişmeyen referans potansiyeli dikkate alınarak ölçülebilir.

Metallerin korozyona eğilimi elektromotif serideki yerlerine göre belirlenir (Çizelge 4.4). Negatif elektrot potansiyeline sahip elementler reaktiflerdir, yani hidrojen iyonu ile eşleştirildiklerinde kolay iyonize olurlar, pozitif olanlar reaktif değildirler, yani zor iyonize olurlar ve soy metaller olarak adlandırılırlar [87-89,99]. Diğer taraftan, Al veya Ti gibi elementler negatif potansiyel değerlerine sahip olmalarına karşın, yüzeylerindeki pasif bir oksit tabakası nedeniyle, korozyona karşı dirençlidirler.

Aktif metallerin korozyon hızları kimyasal ve elektro kimyasal yöntemlerle belirlenebilir [87-89]. Kimyasal yöntemler üç tanedir:

- Korozyona uğrayan metal ve alaşımın kütle kaybı hesabı,
- Korozif ortamdaki korozyon ürünlerinin miktarı,
- Korozyon reaksiyon sırasında oluşan gaz miktarının hesaplanması şeklindedir.

Çizelge 4.4. Metallerin elektromotif serisi (değerler 25 °C’de geçerlidir) [88].

Metal	İyon	Potansiyel (V)	Reaksiyon
Altın	Au ³⁺	+ 1.36	Au ³⁺ + 3e = Au
Platin	Pt ²⁺	+ 0.86	Pt ²⁺ + 2e = Pt
Paladyum	Pd ²⁺	+ 0.82	Pd ²⁺ + 2e = Pd
Civa	Hg ²⁺	+ 0.80	Hg ²⁺ + 2e = Hg
Gümüş	Ag ⁺	+ 0.80	Ag ⁺ + e = Ag
Bakır	Cu ⁺	+ 0.47	Cu ⁺ + e = Cu
Hidrojen	H ⁺	0.00 (Referans)	2H ⁺ + 2e = H ₂
Kurşun	Pb ²⁺	- 0.13	Pb ²⁺ + 2e = Pb
Nikel	Ni ²⁺	- 0.25	Ni ²⁺ + 2e = Ni
Kobalt	Co ²⁺	- 0.28	Co ²⁺ + 2e = Co
Demir	Fe ²⁺	- 0.44	Fe ²⁺ + 2e = Fe
Krom	Cr ³⁺	- 0.74	Cr ³⁺ + 3e = Cr
Krom	Cr ²⁺	- 0.91	Cr ²⁺ + 2e = Cr
Çinko	Zn ²⁺	- 0.76	Zn ²⁺ + 2e = Zn
Titanyum	Ti ²⁺	-1.63	Ti ²⁺ + 2e = Ti
Aluminyum	Al ³⁺	- 1.66	Al ³⁺ + 3e = Al
Sodyum	Na ⁺	- 2.71	Na ⁺ + e = Na
Kalsiyum	Ca ²⁺	- 2.87	Ca ²⁺ + 2e = Ca
Potasyum	K ⁺	- 2.93	K ⁺ + e = K

4.5. KOROZYON TESTLERİ

Korozyon birçok şekilde ölçülebilir. Alaşım yüzeyi görsel olarak incelenerek, birçok çeşit elektrokimyasal test uygulanarak salınan elementlerin indirekt olarak elektron akımlarının ölçümüyle veya salınan parçaların direkt olarak spektroskopik yöntemlerle ölçülmesi ile değerlendirilebilir.

Bu amaçla yapılan laboratuvar deneyleri:

- a) Hızlandırılmış deneyler (karşılaştırmalı deney)
- b) Elektrokimyasal deneyler, olarak ikiye ayrılır.

Elektrokimyasal deneyler çok kısa sürelidir ve termodinamik ve kinetik olarak malzeme davranışını ve korozyon hızını verir. Bu deney sonuçları bize tahminlerde ve yorumlarda bulunma imkanını tanır, ancak korozyon olayı oldukça karmaşık olduğu için birçok fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilendiği için, kesin sonuç vermez [95].

4.6. KOROZYON HIZI ÖLÇÜMÜ

Yaygın olarak kullanılan bir maddenin, korozyon ölçüm yöntemi, hassas bir şekilde ağırlığı ölçülmüş bir parça maddenin, korozyona uğrayacağı ortama bırakılarak, belirli bir süre sonra çıkarılması ve yeniden tartımı ile kaybedilmiş metal kütlesinin hesaplanmasıdır. Bu yöntem küçük boyutlarda kullanılmak için pek uygun değildir. Korozyon yapı olarak genellikle elektrokimyasal bir olay olduğu için, elektrokimyasal yöntemlerle ölçülmesi de mümkündür. Korozyon hızının elektrokimyasal olarak ölçülmesi sırasında karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, korozyon potansiyelindeki akımın ölçülmesidir. Çünkü bu potansiyelde dışarıdan bir ölçüm cihazı tarafından kaydedilebilecek herhangi bir akım oluşmaz. Sonuç olarak, korozyon akımını (i_{kor}) ölçmek için yapılan herhangi bir elektrokimyasal yöntem (Eş. 4.1), korozyon potansiyeli dışındaki potansiyellerdeki akımları ölçerek gerçekleştirilir (Eş. 4.2 ve Eş. 4.3'ye göre). Böylece, korozyon potansiyelindeki akım yaklaşık olarak tahmin edilir, daha sonra doğrusu yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu hesaplamalar için çeşitli formüller geliştirilmiştir.

Metal çözünmesi akım yoğunluğunu veren eşitlik:

$$i_{anot} = i_0 \exp(\beta\eta nF/RT) \quad (4.1)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde:

$$\eta_{anot} = b_{anot} \log(i_{anot} / i_0) \quad (4.2)$$

Eşitliği ortaya çıkar. Burada b_{anot} Tafel katsayısıdır:

$$B_{\text{anot}} = 2.303 RT / \beta nF \quad (4.3)$$

(Anot için)

Katot söz konusu olduğunda:

$B_{\text{anot}} > b_{\text{katot}} ; i_{\text{anot}} > i_{\text{katot}}$ olacaktır.

Katodik ve anodik reaksiyonlar bir korozyon işlemi olarak birleştirildiğinde, metal çözünmünden kaynaklı anodik akım, redüksiyon nedeniyle oluşan eşit katodik akım ile dengelenmelidir:

$$[i_{\text{anot}}] = [i_{\text{katot}}] = i_{\text{kor}}$$

Bu durumda I_{kor} korozyon akımıdır ve sadece tek bir potansiyelde gerçekleşebilir, o da E_{kor} , yani korozyon potansiyelidir. E_{kor} 'un değeri temel bir termodinamik anlama sahip değildir.

R= gaz sabiti (R)

T = mutlak sıcaklık (°C)

P = 0.5'e yakın seçilen simetri katsayısı

$\eta = E - E_e$ ile açıklanan aşırı potansiyel

E_e = denge potansiyeli (denge potansiyelinde ölçülebilen bir akım olmaz)

F = faraday sabiti

Korozyon potansiyeli genellikle anodik ve katodik reaksiyonların Tafel analizine uygun şartlarda devam ettiği Tafel bölgesindedir. Dolayısıyla, hem katodik, hem de anodik reaksiyonların polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinden uzakta potansiyellerde belirlenir. Dış çevrede ölçülen akım her zaman $i_{\text{anot}} + i_{\text{katot}}$ toplamıdır ve korozyon potansiyelinde (E_{kor}) sifıra denk gelir. Bu fikirden yola çıkarak, korozyon potansiyelini ölçümü ile korozyon akımı tahmini olarak belirlenebilir. Bunun için I_0 değişim akım yoğunluğu (exchange current), Tafel katsayıları (b_{anot} , b_{katot}), denge potansiyeli (E_e) gibi metal çözünme reaksiyonuna dair veriler, deneyler sonucu bulunmalıdır [87-89].

$$E_{kor} = (E_e)_{anot} + b_{anot} \log (i_{kor} / i_0) \quad (4.4)$$

$$i_{kor} = i_0 \exp [2,303 (E_{kor} - (E_e)_{anot}) / b_{anot}] \quad (4.5)$$

Malzemenin yoğunluğu bilindiği takdirde, bir penetrasyon miktarı değeri (uzaklık/süre) elde edilebilir. Genellikle (mm/yıl) olarak sonuç verir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, döküm halinde temin edilmiş DIN 1.4849 (G-X40NiCrSiNb 38-18) kalite çelikten, belirli boyutlarda kesilen döküm(orijinal) haldeki ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelere çeşitli koşullarda borlama ısıl işlemi yapılmıştır. Çözeltiye alınmış numunelere farklı sıcaklıklarda ve sürelerde borlama ısıl işlemi uygulayarak, aynı zamanda hem bor tabakası oluşturulmuş hem de yaşlandırma ısıl işleminin etkisi incelenmiştir. Borlama ısıl işlemi ile oluşan borür tabakalarına, yüzey karakterizasyon, mekanik ve korozyon deneyleri yapılmıştır.

1. Borür tabakasının yüzey karakterizasyon deneyleri :

- a) Işık mikroskobu ile borür tabaka yüzeylerinin karakterinin mikroskobik olarak gözlenmesi ve borür tabaka kalınlıklarının ölçülmesi,
- b) X-ışınları difraksiyon tekniği ile oluşan fazların belirlenmesi,
- c) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile borür tabakanın karakterizasyonunun ve morfolojisinin belirlenmesi,
- d) Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile elementlerin kaplama tabakası içerisindeki dağılımlarının belirlenmesi.

2. Mekanik deneyler:

- a) Borlanan yüzeyin sertlik profilinin çıkarılması,
- b) Sertlik yöntemi ile borlanmış yüzeyin kırılma tokluğunun belirlenmesi,
- c) Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerde, borlama ısıl işlemi sırasında oluşan yaşlanma sertliğinin belirlenmesi.

3. Korozyon deneyleri:

- a) Korozyon dayanımlarının belirlenmesi.

5.1. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER

Borlama deneylerinde, döküm halinde temin edilen DIN 1.4849 kalite çeliğin bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir. Dökme DIN 1.4849 kalite çelik orijinal çelik olarak tanımlanmış olup 10x10x10 boyutlarında küp numuneler hazırlanmıştır.

Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan DIN 1.4849 çelik malzemenin kimyasal bileşimi.

Element	C	Ni	Cr	Si	Nb	Mn	P	Mo	Al	Cu	Co	Fe
%Ağırlık	0,34	39,2	19,3	1,1	0,94	0,39	0,03	0,04	0,02	0,09	0,03	Kalan

5.2. ÇÖZELTİYE ALMA ISIL İŞLEMİ

Bu çalışmada incelenen döküm halinde temin edilen 10x10x10 boyutlarındaki alaşımlı çeliğin bir kısmı, hem bor tabakası oluşturmak hem de yaşlandırma ısıl işleminin etkisini incelemek için, borlama ısıl işlemi öncesinde 1200 °C’de 6 saat çözeltiye alma ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bu çözeltiye alma ısıl işlemi Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırınında yapılmıştır (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırını.

5.3. BORLAMA ISIL İŞLEMİ

Borlama ısıl işlemi, döküm halinde orijinal ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelere, katı ortamda ticari Ekabor2 toz karışımı kullanılarak atmosferik şartlarda yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan borlama ısıl işlem süresi ve sıcaklığı, sırasıyla 3-15 saat ve 850-1050 °C arasındadır (Çizelge 5.2). Bor kaynağı olarak kullanılan EKabor2 Salihli/Manisa'da VEZNELİ A.Ş.'den temin edilmiştir.

Çizelge 5.2. Borlama ısıl işlem parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Borlama Isıl İşlem Süresi (saat)				
	850	3	6	9	12
950	3	6	9	12	15
1050	3	6	9	12	15

Borlama işleminde AISI 304 kalite 3 mm kalınlığında paslanmaz çelik saçdan yapılmış; 120 mm çapında, 80 mm yüksekliğinde silindirik ağzı kapaklı kap

kullanılmıştır. Borlama tozu ile doldurulmuş olan kap içerisine, yüzeyleri 800 nolu zımparaya kadar parlatılarak hazırlanmış çelik numuneler, gömülmüş ve kapak sıkıca kapatılmıştır. Kap içerisinde, numune aralarında ve numune ile kap kenarı arasında en az 12 mm aralıkta borlama tozu olacak şekilde yerleştirme yapılmış ve işlem sıcaklığına çıkarılmış olan Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırınına yerleştirilmiştir (Şekil 5.1.) . Borlama sonrasında numuneler oda sıcaklığına kadar pota içerisinde havada soğutulmuştur. Numune suda yıkanarak temizlenmiştir. Orijinal ve çözeltiliye alınmış numuneler, borlama ısıl işlemi sonrasında karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

5.4. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

Mikroyapı karakterizasyonu, metalografik inceleme, optik ışık mikroskobu, EDS bağlantılı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Borlanmamış (orijinal ve çözeltiliye alınmış) ve borlanmış numune yüzeyleri yüzeye dik bir şekilde disketon ile kesildikten sonra kesitten bakalite alınan numuneler standart yöntemlerle zımparalandıktan sonra sırası ile 1 µm Al₂O₃ solusyonu ve 0.5 µm elmas pasta ile parlatılmıştır ve ardından parlatılan numuneler kral suyu(3 HCl + HNO₃ → NOCl (aq) + Cl₂ (aq) + 2 H₂O(l)) ile dağlanmışır. Mikroyapısal incelemeler, bilgisayar donanımlı Leica marka DMILM model optik ışık mikroskobu kullanılarak yapılmıştır (Şekil 5.2.). Borlama ısıl işlemi uygulanmış çeliklerin mikroyapısında oluşan intermetaliklerin bileşimini ve kimyasal formülünü belirlemek için sırasıyla EDS donanımlı, ZEISS LS10 model SEM cihazı ve XRD cihazı kullanılmıştır. XRD çalışmaları, Cu-Kα radyasyonu kullanan Bruker D8 Advance model XRD cihazı ile 40 mA akımda 40 kV jeneratör gerilimi altında 20°-60° açı aralığında ve 0.04°/s değerinde bir tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Leica marka DMILM model optik ışık mikroskobu.

Borür tabaka kalınlığı, kesitten metalografik olarak hazırlanmış numuneler üzerinden ölçülmüştür. Tabaka kalınlığı olarak en dış yüzeyden uç kısmına kadar olan bölge seçilmiş ve tabaka kalınlıkları 10 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Borür tabaka kalınlığının kinetik açıdan incelenmesi sırasında, borun borür yapısı içindeki difüzyon katsayısının hesaplanması için ilk olarak Brakman tarafından geliştirilen ve Fick kanununun özel bir çözümü olan Eşitlik 5.1'den faydalanılmıştır [34]. Burada atomların yer değiştirme eğilimi için bir ölçü olan yayınma katsayısı (D) ile sıcaklık arasında üstel bir ilişki mevcuttur. Yayınma katsayısı malzemeye özgü bir değer olup yayınmanın hızını da belirleyen faktördür.

$$d^2=D.t \quad (5.1)$$

Burada ; d = Tabaka Kalınlığı (cm), D = Difüzyon Katsayısı (cm²/sn), t = süre (sn) Kaplama tabakasının oluşumu için gerekli Aktivasyon Enerjisi (Q) ve Frekans Faktörü değerleri (Do) ARRHENIUS bağıntısından bulunmuştur (Eşitlik 5.2).

$$D=Do.e^{(-Q/RT)} \quad (5.2)$$

D = Difüzyon Katsayısı (cm²/sn), Do = Frekans Faktörü (cm²/sn), Q = Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol), R = Gaz Sabiti (8,30566 j/mol °K) , T = Sıcaklık (°K)

Hesaplamalar sonucunda borlanmış numunelerin borür tabaka kalınlığına bağlı olarak borür tabakası oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerleri ve borun difüzyon katsayısı değerleri bulunmuştur.

5.5. MEKANİK ÖZELLİK KARAKTERİZASYONU

Borlanmış numunelerin borür tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak 50 g yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçme işlemleri yüzeyden itibaren matrise kadar belirli mesafelerde yapılmıştır. Bu şekilde yüzeyden itibaren matrise kadar, sertlikteki değişim borlama sıcaklığına ve süreye bağlı olarak tespit edilmiştir. Sertlik taramaları, tüm sıcaklık ve süre için yapılmıştır. Çözeltiye alınmış çeliklere farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan borlama ısıl işlemi neticesinde, numunelerde meydana gelen yaşlandırma ile oluşan sertlik değerleri, Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazında 100 g yük altında matristen en az 5 sertlik ölçüm değerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Şekil 5.3'de sertlik deney cihazı görülmektedir.



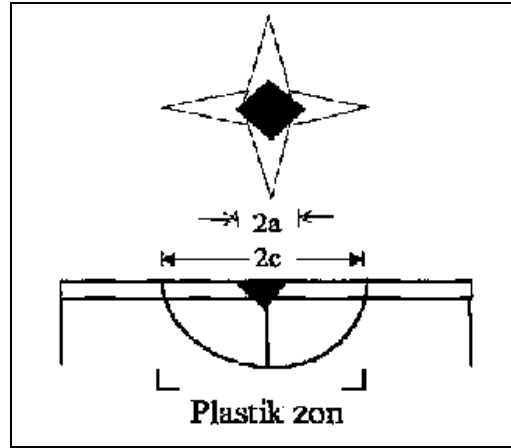
Şekil 5.3. Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazı.

Kırılma tokluğu ölçümlerinde, Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak 50–500 gr. yük altında gerçekleştirilmiştir. Klasik kırılma tokluğu deneyleri, oldukça büyük olan ve plastik davranış gösteren malzemelere uygulanmaktadır. Bu amaçla özellikle camlar ve seramikler gibi gevrek karakterli

malzemelerin kırılma toklukları “İndentasyon Kırılma Tokluğu” deneyleri ile tespit edilir. Bir malzemenin kırılma tokluğu; uygulanan yüke, çatlak boyuna ve numunenin geometrisine bağlıdır [100]. İndentasyon deneyi metodu ilk olarak 1957 yılında Palmquist tarafından WC+Co gibi sermet malzemelere uygulanmıştır. Bu yöntem daha sonraları Lawn ve arkadaşları tarafından daha da geliştirilmiştir [1]. Bu çalışmada aşağıdaki ampirik formül (Eşitlik 5.3) kullanılarak “İndentasyon Tekniği” ile kırılma tokluğu tayin edilmiştir. İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğunu belirlenmesinin prensibi, belirli yükler altında oluşturulan izle, bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen çatlakların boylarının (Şekil 5.4) belirlenmesi esasına dayanır [100].

$$Kc = \delta \cdot (E/H)^{1/2} \cdot (P/c^{3/2}) \quad (5.3)$$

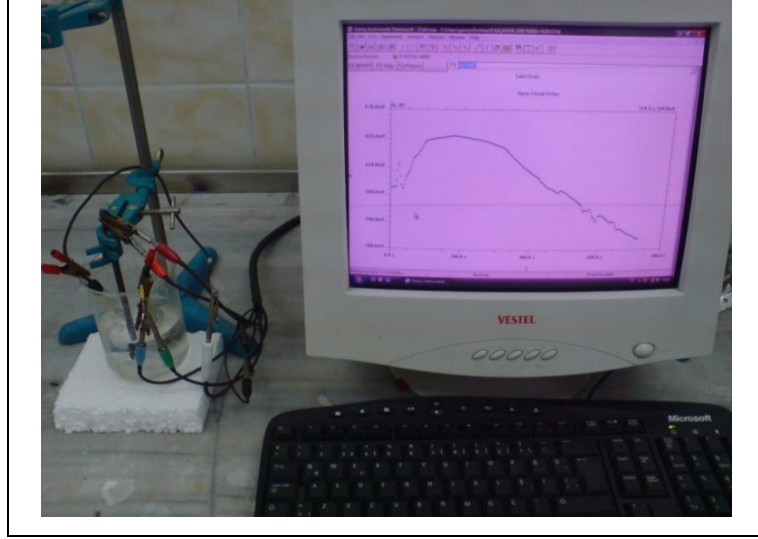
Burada; E : Borlanmış Tabakanın Elastisite Modülü (kg/mm²), H : Tabakanın Sertliği (HV), P : Uygulanan Yük (N), c : Çatlak yarı boyu (mm), δ : Geometrik faktörü ifade etmektedir. Kırılma tokluğu hesaplamalarında geometrik faktör, Anstis bağıntısına göre $0,016 \pm 0,004$ olarak alınmıştır [101].



Şekil 5.4. Vickers ucu ile oluşturulan izin şematik gösterimi [101].

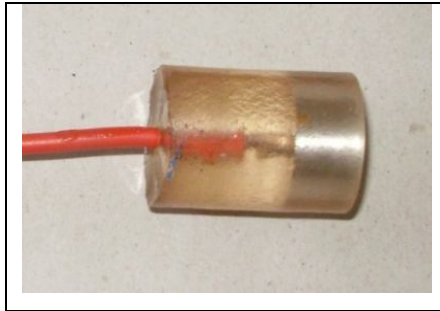
5.6. KOROZYON DENEYLERİ

Potansiyodinamik korozyon deneyleri, DC105 Korozyon Analiz yazılımına sahip bilgisayar kontrollü Gamry model PC4/300mA potansiyostat/galvonostat cihazı (Şekil 5.5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



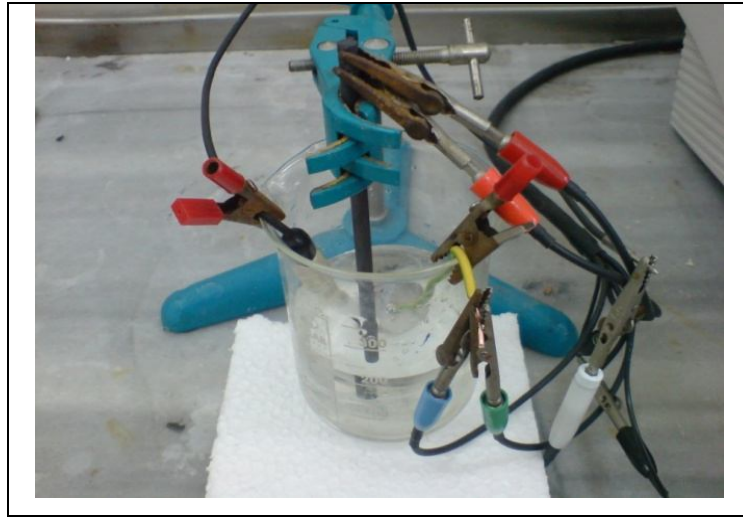
Şekil 5.5. Potansiyodinamik/Polarizasyon deneylerinde kullanılan potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzeneği.

Korozyon deney numuneleri Şekil 5.6'da görüldüğü gibi iletkenliği sağlayabilmek amacıyla arka yüzeyine 1,5 mm çapında 150 mm uzunluğunda bakır tel lehimlenmiş ve yalnızca elektrolit ile temasta olması istenen yüzeyleri açıkta kalacak şekilde reçine ile kaplanmıştır. Elektrik iletkenliği için bor yüzeylerinin reçine ile kaplanmamasına özen gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Korozyon deneylerinde kullanılan çalışma elektrotu.

Deney hücresi olarak 400 ml beher kap kullanılmıştır. Kap içerisinde korozyon çözeltisi olarak %10 H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup deney hücresi içerisine çalışma elektrotu olarak 0,785 cm² sabit yüzey alanına sahip incelenen alaşımlar, karşı elektrot görevini yapan 6 mm çapında karbon elektrot ve referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) yerleştirilmiştir. Çalışma elektrotu ile karbon elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, referans elektrot ise çalışma elektroduna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Statik korozyon deney hücresi.

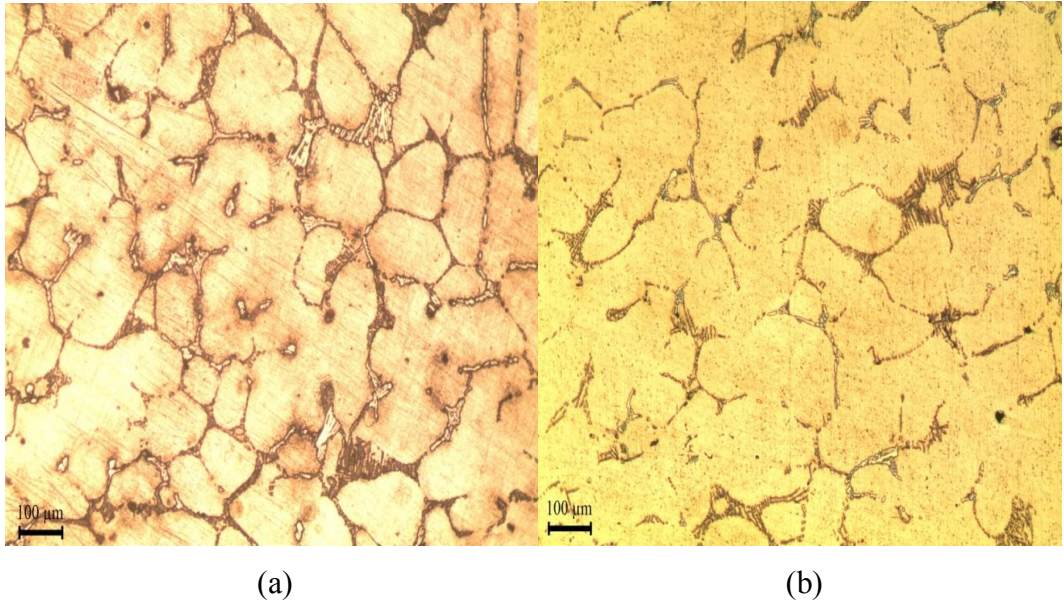
Korozyon deneyleri sırasında elektrolit içine çalışma elektrotunun ve referans elektrotunun daldırılmasından itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyellerinin mV olarak değişimi ilk 45 dakika süreyle, zamana karşı ölçülmüştür. Denge potansiyeline (E_{corr}) ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri -1.00'dan 1.00 V'a kadar 1 mV/s tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru potansiyeli tarayarak çizilmiştir. DC korozyon yazılımı yardımıyla tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) hesaplanmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonrasında numuneler, çözelti içerisinden çıkartılarak saf su ortamında 5 dakika süre ile temizlenmiş ve ardından alkol ile durularak kurutulmuştur. Korozyon mekanizmasının belirlenmesi için korozyon yüzeyleri optik mikroskop ve EDS donanımlı SEM cihazı ile incelenmiştir.

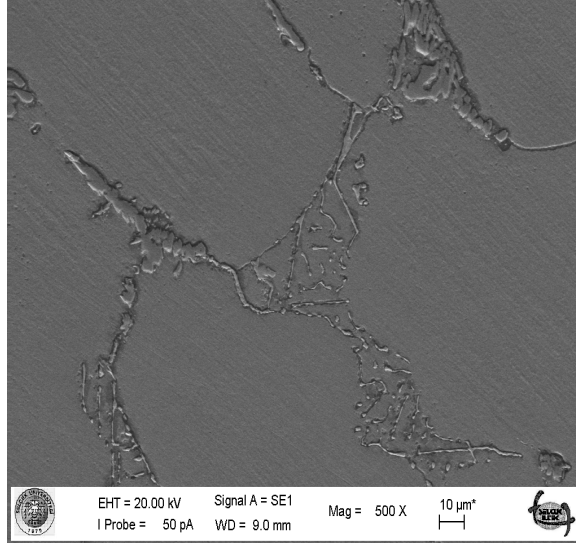
6. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Döküm halinde temin edilen DIN 1.4849 kalite çeliğin döküm (orijinal) ve çözeltiye alma ısıl işlemi sonrası optik ışık mikroskop görünümü Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.2, çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunenin SEM mikrofotografını göstermektedir. İncelenen çeliğin mikroyapısında beyaz renkli matris ve dendirit tane sınırlarında çökelmiş karbürler bulunmaktadır. Dendirit tane sınırlarında oluşan karbürler iki morfolojiye sahiptir (Şekil 6.2). Ötektik ve kütleli (iri). Çözeltiye alma ısıl işlemi ile oluşan karbürlerin miktarı azalırken iri karbürler daha belirgin olarak çözeltiye geçmişlerdir.

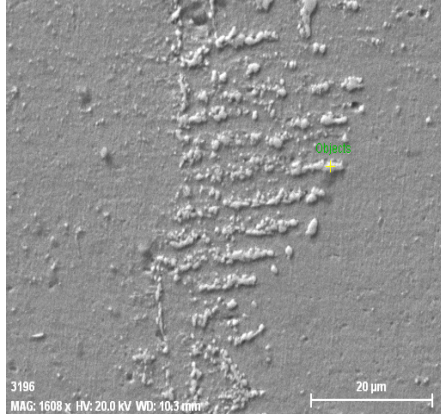
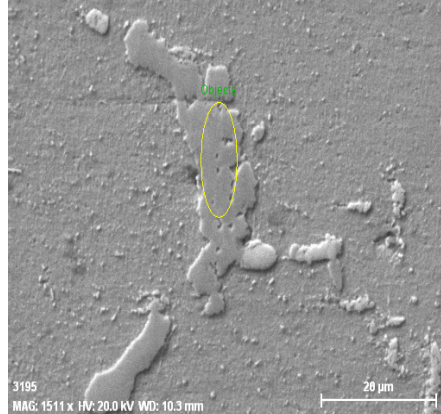
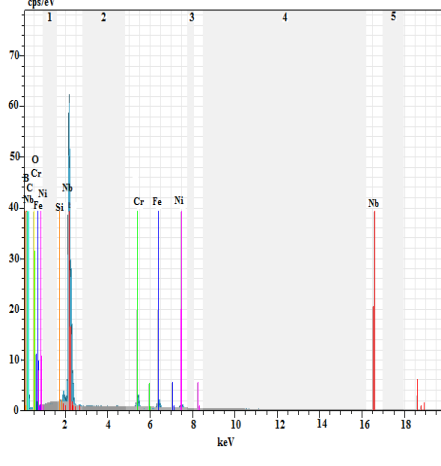
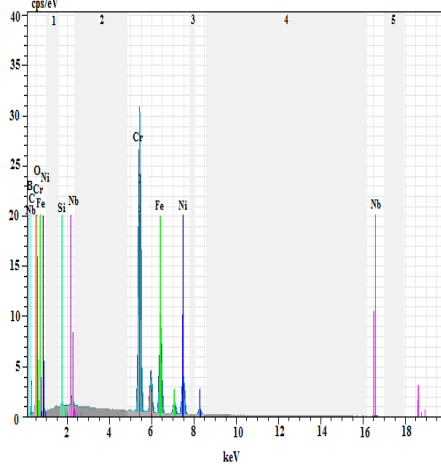


Şekil 6.1. DIN 1.4849 kalite çeliğin a) Orijinal ve b) Çözeltiye alma ısıl işlemi sonrasındaki mikroyapı görüntüsü.

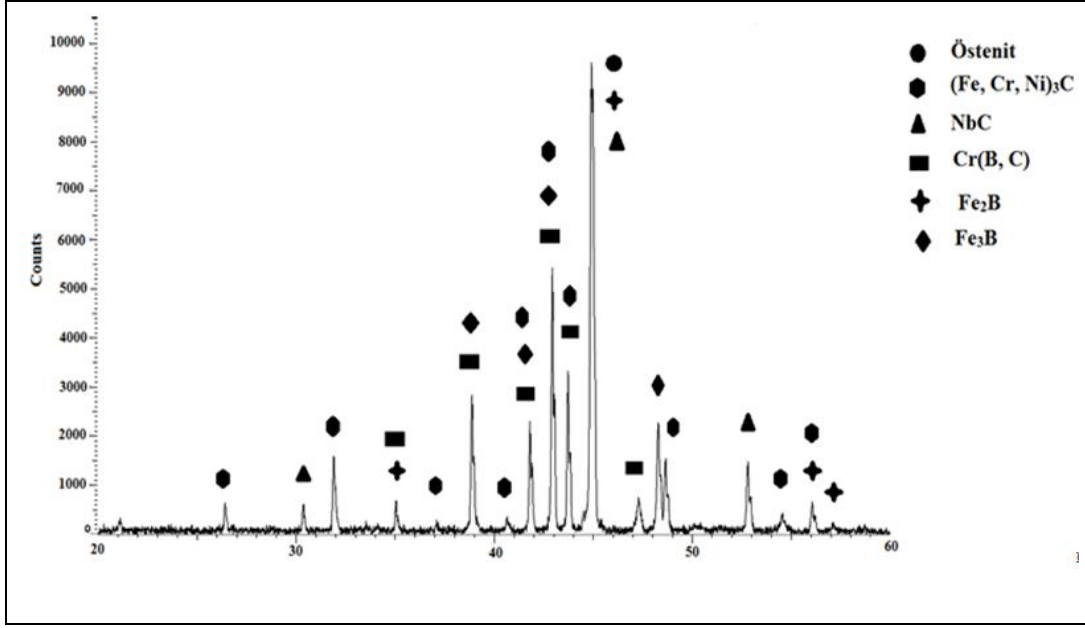


Şekil 6.2. DIN 1.4849 kalite çeliğin çözeltiye alma ısıl işleminin sonrasındaki SEM görüntüsü.

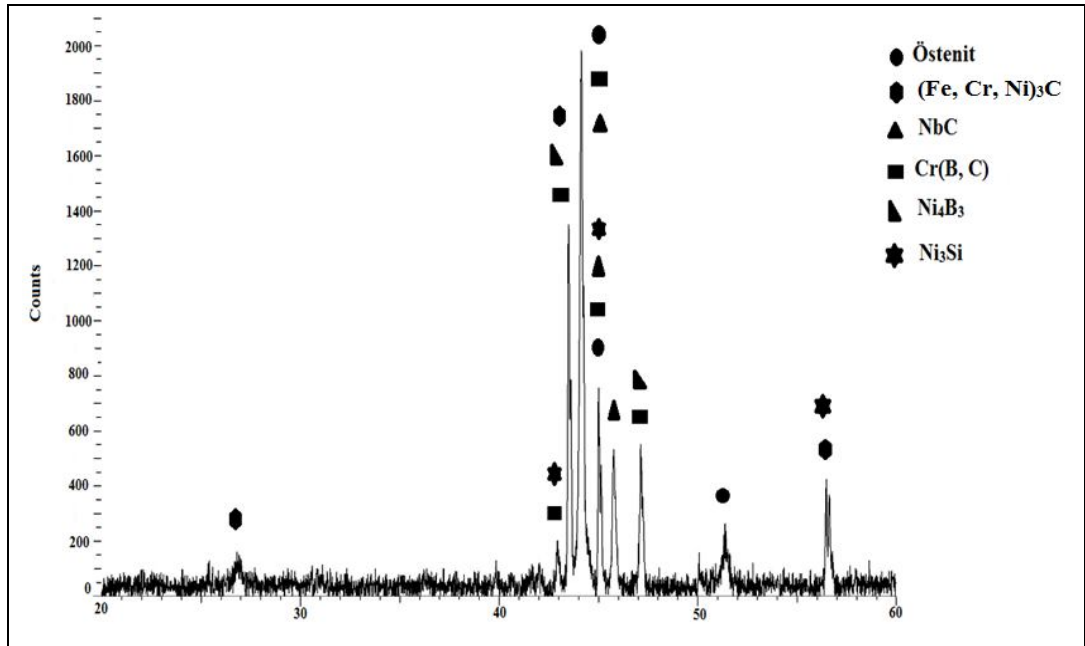
Şekil 6.2’de verilen SEM mikrofotografında görülen ötektik ve kütleli karbürlerden alınan EDS sonuçları Şekil 6.3’te verilmektedir. Şekil 6.3’den görüldüğü gibi ötektik karbürler atomik olarak Nb elementince zengin iken kütleli karbürler demir, krom ve nikel elementince zengin karbürlerdir. İncelenen DIN 1.4849 kalite çeliğin XRD sonuçları (Şekil 6.4), matrisin östenitik ve Nb elementince zengin karbürlerin MC tipi karbürler olduğunu göstermektedir. Buna karşılık demir, krom ve nikel elementleri yapıda M_3C karbürlerini oluşturmuştur.

	Ötektik Karbür			Kütlesel Karbür		
SEM Görüntüsü						
EDS Sonucu						
Sayısal Veriler	Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği	Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
	Iron K- series	4.49	4.08	Iron K-series	24.70	20.10
	Chromium K- Series	4.82	4.70	Chromium K-series	51.93	45.38
	Nickel K-series	3.13	2.71	Nickel K-series	15.97	12.36
	Boron K-series	3.32	15.55	Boron K-series	1.27	5.35
	Silicon K-series	0.22	0.39	Silicon K-series	0.24	0.38
	Niobium L-series	75.87	41.37	Niobium L-series	1.5	0.73
	Carbon K-series	5.13	21.64	Carbon K-series	3.43	12.96
Oxygen K-series	3.02	9.57	Oxygen K-series	0.96	2.73	

Şekil 6.3. Ötektik ve kütleli karbürlere ait SEM mikrofotografı ile EDS analiz sonuçları.



(a)



(b)

Şekil 6.4. a) 850 °C 9 saat ve b) 1050 °C de 15 saat borlama ısıl işleme tabi tutulmuş DIN 1.4849 kalite çeliğin XRD analiz sonuçları.

İncelenen DIN 1.4849 kalite çeliğin kimyasal bileşiminden yararlanarak hesaplanan (Denklem 3.1) $Cr_{eş}$, $Ni_{eş}$ ve $Cr_{eş} / Ni_{eş}$ değerleri, Schaeffler diyagramı üzerine yerleştirildiğinde matrisin östenit olduğu kanıtlanmaktadır [67]. XRD analiz

sonuçları yüksek oranda Ni (% 39) içeren DIN 1.4849 kalite çeliğin matrisinin östenitik olduğunu göstermiştir. Bu durum literatürle de uyum içerisindedir [66-68].

$$\text{Creş} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + \% 1,5.\% \text{Si} + 2.\% \text{Nb} + 3.\% \text{Ti} = 22,954$$

$$\text{Nieş} = \% \text{Ni} + 30.\% \text{C} + 0,5.\% \text{Mn} + 11,5.\% \text{N} = 49,625$$

$$\text{Creş} / \text{Nieş} = 0,462$$

Yüksek nikel ve kromlu dökme çeliklerin yapısı bileşimine bağlı olarak ostenit, ferrit ve/veya ferrit + ostenit olabilmektedir. Ana alaşım elementi olan Cr, Fe-Cr ikili faz diyagramından da incelenebileceği gibi ferrit sahasını genişletirken Ni ise ostenit sahasını genişletmektedir [66,67].

XRD ve EDS analiz (Şekil 6.3 ve Şekil 6.4) sonuçlarına göre, mikroyapıda bulunan baskın karbürlerin Nb ve Cr-Ni'ce zengin sırasıyla MC ve M₃C tipi olduğu belirlenmiştir. Fe-Ni-Cr dökme çeliklerde oluşabilecek karbürler MC, M₃C, M₂₃C₆, M₆C ve M₇C₃ tipi karbürlerdir. Güçlü karbür/nitrür yapıcı elementler (Nb, Ti, V, Zr v.b.), ostenitik alaşıma ilave edildiği zaman MX (X; karbür ve/veya nitrür'dür) tipi çökeltilerin oluşacağı rapor edilmiştir [102]. Yüksek oranda krom ve nikel içeren çeliklerde ise M₃C tipi karbürler yaygın olarak bulunmaktadır [103]. Dolayısı ile Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi orijinal ve çözeltiye alınmış DIN 1.4849 kalite çeliğin mikro yapısında ostenitik ana matris üzerinde NbC ile (Fe,Cr,Ni)₃C karbürlerin çökeldiği düşünülmektedir. Bu sonuç literatür araştırmalarıyla desteklenmiştir [62,66,75,77,102,103].

6.1. SERTLİK ÖLÇÜM SONUÇLARI

6.1.1. Borür Tabakasının Sertlik Değerlerinin Değişimi

Borlama işlemi uygulanmış numunelerde sertlik ölçme işlemleri yüzeyden itibaren matrise kadar, belirli mesafelerde yapılmıştır. Bu şekilde yüzeyden itibaren matrise kadar, belirli bir borlama süresinde borlama sıcaklığına ve belirli bir borlama

sıcaklığında borlama süresine bağlı olarak tespit edilmiştir. Çizelge 6.1-3'te 850, 950 ve 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin sertlik dağılımları verilmektedir. Çizelge 6.1-3'ten yararlanılarak oluşturulan yüzeyden itibaren sertlik değişim grafikleri Şekil 6.5-7'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. 850 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.

Yüzeyden uzaklık (µm)	Sertlik (HV _{0.05})									
	Orijinal Numune					Çözeltiye Alınmış Numune				
	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat
10	1698	656	1578	1997	2065	1717	591	1423	321	369
20	402	362	457	486	658	435	383	416	293	274
30	311	328	322	393	442	344	300	365	274	261
40	274	265	284	274	305	276	283	292	262	252
60	253	251	257	260	277	251	263	272	253	247
80	245	244	248	245	257	243	244	253	247	244
100	235	232	237	240	245	239	242	244	245	244
150	231	222	229	230	229	236	237	243	244	240
200	214	219	218	219	217	234	232	239	243	235
250	215	214	216	216	215	235	235	242	242	231
300	212	211	214	214	212	227	231	239	238	232

Çizelge 6.2. 950 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.

Yüzeyden uzaklık (µm)	Sertlik (HV _{0.05})									
	Orijinal Numune					Çözeltiye Alınmış Numune				
	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat
10		386	659				418	698		
20	1856	323	511	1723	1752	1235	385	531	1841	1878
30	1832	278	462	1610	1451	1867	352	471	1660	1686
40	1653	264	403	865	1201	1815	304	398	872	1498
60	1222	251	318	711	549	1764	278	307	702	1085
80	1521	238	306	440	368	1262	269	296	442	483
100	1042	227	260	286	232	1526	266	271	296	291
150	1526	222	232	239	228	1095	234	247	246	250
200	997	218	221	224	222	611	235	245	235	242
250	274	217	215	217	223	272	232	242	232	239
300	251	216	213	212	214	252	230	243	229	235

Çizelge 6.3. 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiyeye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.

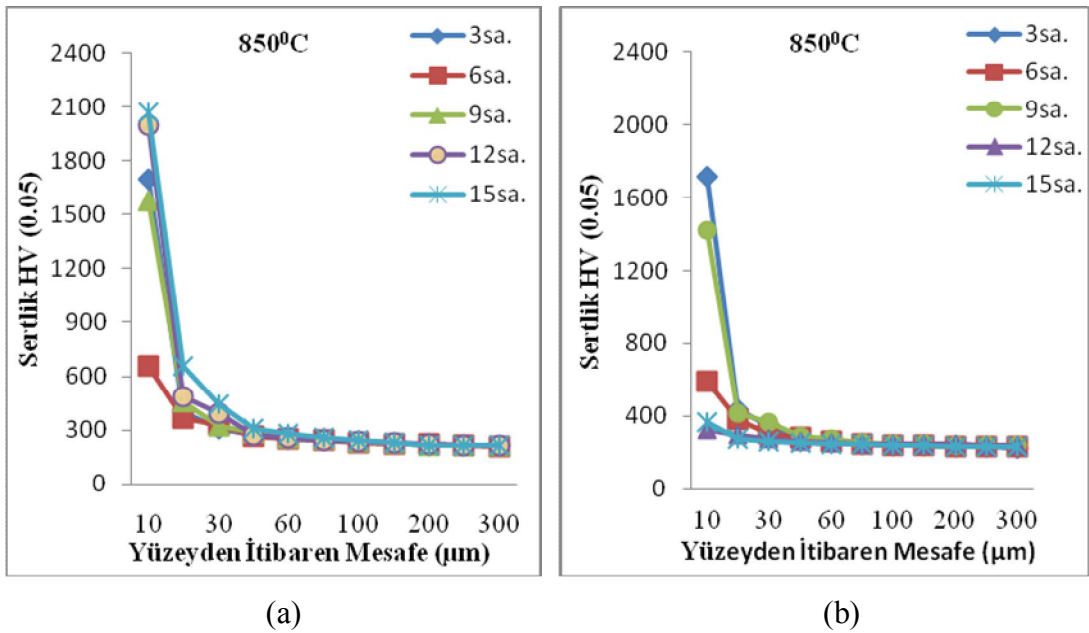
Yüzeyden uzaklık (µm)	Sertlik (HV _{0.05})									
	Orijinal Numune					Çözeltiyeye Alınmış Numune				
	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat	3 saat	6 saat	9 saat	12 saat	15 saat
10	1577	443	454	463	1437	1412	479	598	643	1637
20	1112	424	434	434	1645	1958	445	576	596	1512
30	1425	393	401	420	1027	1933	417	557	579	1670
40	1278	361	349	367	1545	1836	394	501	522	913
60	1506	276	274	288	1404	1569	341	423	436	1302
80	914	248	249	243	1395	1215	293	297	301	1407
100	825	241	235	236	1221	1406	274	277	277	1105
150	1407	220	219	222	1452	1035	237	241	239	913
200	1210	216	218	216	1478	1210	232	235	231	1611
250	1621	213	215	215	856	595	229	231	228	929
300	765	214	212	215	1353	501	227	233	229	1359
350	1008				1614					1523
400	439				867					1278
450	376				1087					987
500	271				1564					1590
550	243				1305					827
600	221				467					430
650	218				356					337
700	215				296					287

Çizelge 6.1-6.3’ten de görüleceği gibi yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak sertlik değerleri giderek düşmektedir. En yüksek sertlik değeri yüzeye yakın yer olan ve borca en zengin bölge olan yerde elde edilmiştir. Genellikle bazı borlama parametrelerinde örneğin; 850 °C’de 3 ve 15 saat borlanmış orijinal numunelerde görüldüğü gibi yüzeyden 20 µm uzaklıktaki sertlik 700 HV’nin altına düşebilmektedir. Sertliği düşük olan ve renk tonu bakımından borür tabakasından ayırt edilemeyen sert borür tabakasının hemen altındaki bu tabaka, literatürde de geçiş (difüzyon) tabakası olarak adlandırılmaktadır [9].

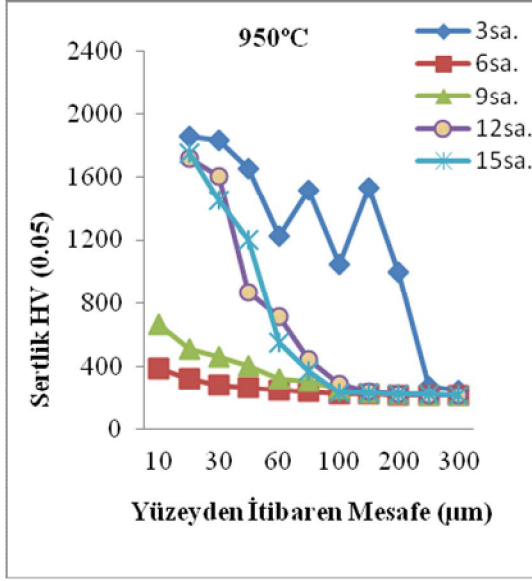
Genel olarak süre ve sıcaklığın artmasıyla birlikte sertlik değerleri de artmıştır. 850 °C’de 15 saat sürede gerçekleştirilen borlama ısıl işlemi ile elde edilen maksimum sertlik 2065 HV’dır. Elde edilen bu sertlik değeri borlanmamış malzemenin sertliğinden 9.7 kat daha yüksektir. Taktak, Ş, AISI 304 paslanmaz çeliğin borlanması sonucunda yüzey sertlik değerlerinin, borlanmamış çelik malzemeye kıyasla, sıcaklık ve süreye bağlı olarak 7.4–11 kat daha yüksek olduğunu bulmuştur

[104]. Bir başka çalışmada ise, Başman, G, AISI 316 L çeliğin borlanması sonucunda yüzey sertlik değerinin borlanmamış çelik numuneye kıyasla, sıcaklık ve süreye bağlı olarak 9.1-12 kat daha yüksek olduğunu bulmuştur [105].

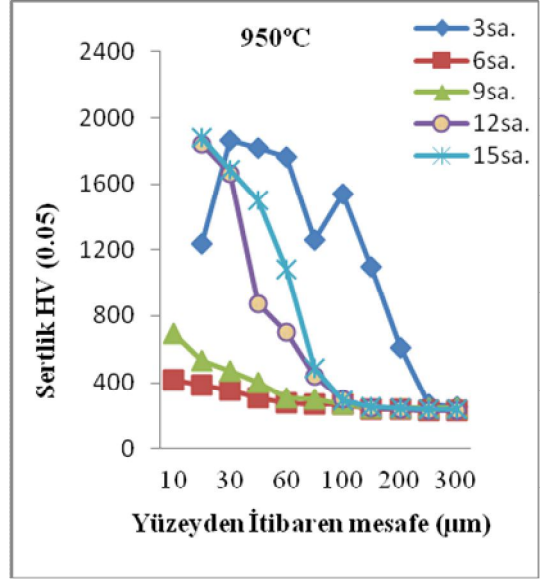
Yapılan borlama ısıl işleminde bazı parametrelerde örneğin; 950 °C’de 3 saat ve 1050°C’ de 3 ve 15 saat sürelerde perlitik görünümlü bir yapı (PGY) oluşmuş ve oluşan tabakanın sertliği ortalama 1200 HV’nin üzerinde tespit edilmiştir. Oluşan bu sert tabakanın kalınlığı 200-600 µm arasında değişmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında Cr, Ni ve Si gibi yüksek oranda element içeriğine sahip malzemelerde bu büyüklükte bir bor tabakasına rastlanmadığı için bu tabakanın borür tabakası olup olmadığının belirlenmesi için mikroyapı (optik ve SEM), EDS ve XRD incelemelerinin yapılması gerekmektedir. Bu perlitik görünümlü yapının (PGY) sertliği farklı bölgelerde farklı değerlere sahiptir. Perlitik görünümlü yapıdaki (PGY) açık renkli fazın sertliği ortalama 1635 HV_{0,05} ve koyu renkli fazın sertliği ise 430 HV_{0,05} olarak ölçülmüştür. Yüzeiden itibaren tabaka sertliği ölçümlerinde, perlitik yapının oluştuğu bazı numunelerde sertlik değerinin artıp azalması veya azalıp artması, oluşan tabakanın perlitik yapıda olması nedeniyle sertlik izlerinin farklı fazlara temas etmesi sonucunda ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5. 850°C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan a) Orijinal ve b) Çözeltilmiş numunelerin sertlik dağılımları.

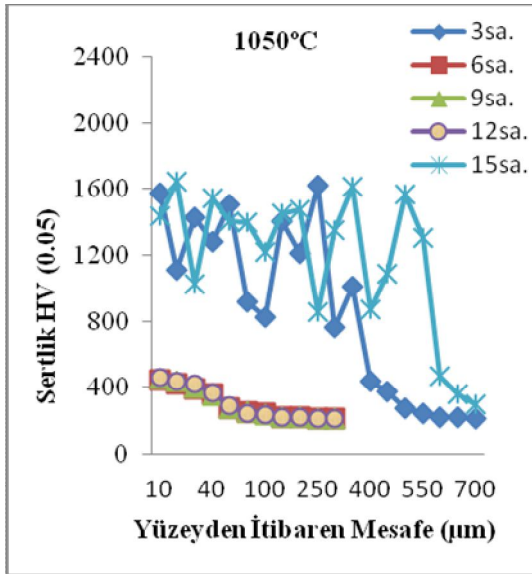


(a)

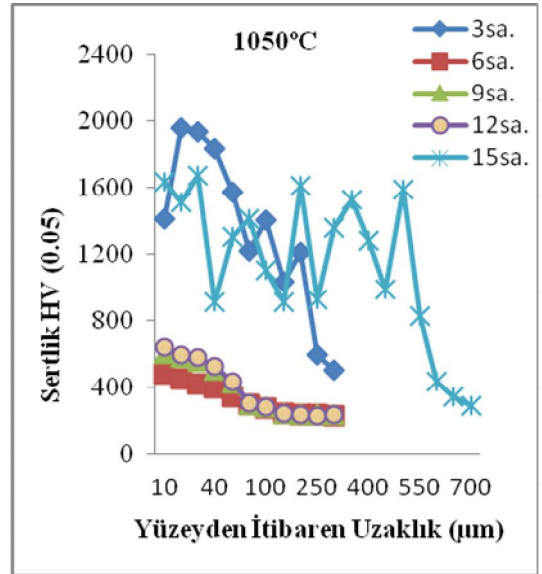


(b)

Şekil 6.6. 950°C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan a) Orijinal ve b) Çözeltiliye alınmış numunelerin sertlik dağılımları.



(a)



(b)

Şekil 6.7. 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan a) Orijinal ve b) Çözeltiliye alınmış DIN 1.4849 kalite çeliğin sertlik dağılımları.

6.1.2. Yaşlandırma Sonucu Sertlik Değerlerinin Değişimi

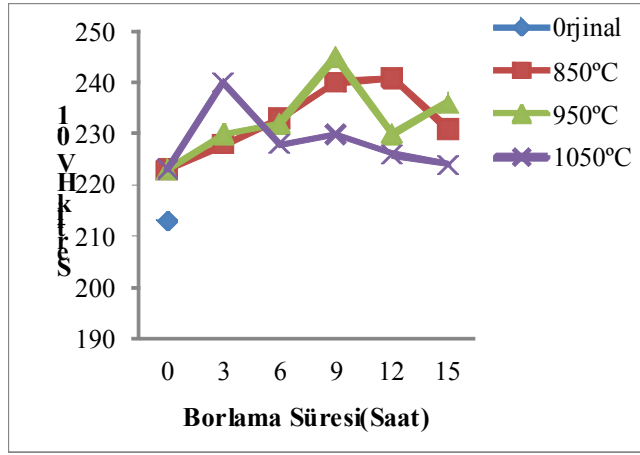
Bu çalışmada orijinal numunenin yanısıra 1200 °C'de 6 saat bekletilerek çözeltiliye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850-1050 °C sıcaklıkta borlanması

süresince matriste oluşan yaşlandırma mekanizmasının etkisi belirlenmiştir. Çözeltiliye alma ısıl işleminden sonra 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan numunelerde yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri Çizelge 6.4’te verilmiştir. Çizelge 6.4’ten yararlanılarak oluşturulan 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan numunelerde yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri Şekil 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Çözeltiliye alma ısıl işleminden sonra 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan numunelerde yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri.

Borlama Sıcaklığı(°C)	Borlama Süresi (saat)	Sertlik (HV0.1)
850	0	223
	3	228
	6	233
	9	240
	12	241
	15	231
950	0	223
	3	230
	6	232
	9	245
	12	230
	15	236
1050	0	223
	3	240
	6	228
	9	230
	12	226
	15	224

Farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan borlama işlemi ile malzemede meydana gelen yaşlandırma neticesinde oluşan maksimum (peak) sertlik değeri yaklaşık 240-245 arasında değişmektedir. Borlama sıcaklığına bağlı olarak matriste ölçülen maksimum sertlik değerleri birbirlerine yakın olup bu değere 850, 950, ve 1050 °C borlama sıcaklıklarında sırasıyla 12, 9 ve 3 saat borlama sürelerinde ulaşılmıştır (Şekil 6.5). Borlama ısıl işlemi neticesinde malzemede yaşlandırma ile oluşan sertlik değerinde % 15’lik bir artış olmuştur. Orjinal numunenin sertliği 213 HV olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.8. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanan DIN 1.4849 kalite çelikte yaşlandırma ile meydana gelen sertlik değerleri.

6.1.3 Borür Tabakasının Kırılma Tokluğu Deneyi Sonuçları

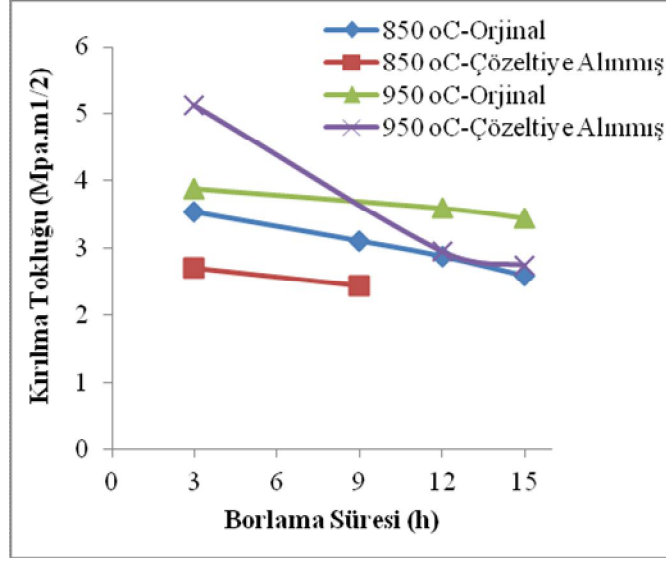
Borür tabakasının kırılma tokluğu, seramik ve gevrek malzemelerin kırılma tokluklarının tayininde kullanılan “İndentasyon Tekniği” ile belirlenmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri homojen Fe₂B fazının bulunduğu alanda yapılmıştır.

Kırılma tokluğunun hesaplanmasında Fe₂B fazının elastik modülü (E=29000 kg/mm²), Sinha çalışmalarından alınmıştır [6]. Kırılma tokluğunun ölçümleri için her numunede en az üç ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Çizelge 6.5 listelenen borür tabakalarında yapılan kırılma tokluğu ölçüm sonuçları Şekil 6.9’da borlama süresine bağlı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.5. Farklı ve sürelerde oluşan sıcaklıklarda yapılan borlama ısıl işlemi ile oluşan borür tabakalarının kırılma tokluğu ölçüm sonuçları.

		Kırılma Tokluğu(K_{Ic}) (Mpa.m ^{1/2})	
Borlama Sıcaklığı(°C)	Borlama Süresi (saat)	Orijinal Numune	Çözeltilmeye Alınmış Numune
850	3	3,54	2,71
	6	-	-
	9	3,11	2,43
	12	2,88	-
	15	2,59	-
950	3	3,89	5,13
	6	-	-
	9	-	-
	12	3,6	2,95
	15	3,45	2,74
1050	3	Perlitik Görünümlü Yapı(PGY)	2,02
	6	-	-
	9	-	-
	12	-	-
	15	Perlitik Görünümlü Yapı(PGY)	Perlitik Görünümlü Yapı(PGY)

Yapılan kırılma tokluğu deneyinde oluşan borür tabakasında genel itibariyle borlama süresinin artmasına bağlı olarak tabaka sertliği arttığı için kırılma tokluğu değerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum literatür çalışmaları ile desteklenmektedir [106-108]. Düşük sıcaklıkta (850 °C) yapılan borlama ısıl işlemleri sırasında çözeltilmeye alınmış numunelerde yüksek sürelerde bor tabakası pullanarak döküldüğü için kırılma tokluğu ölçümü yapılamamıştır.



Şekil 6.9. DIN 1.4849 kalite çeliğin yüzeyinde borlama süresine bağlı olarak oluşan borür tabakasının kırılma tokluğundaki değişim.

Şekil 6.9’da görüldüğü gibi en yüksek kırılma tokluğu değerine sahip 950 °C’de 3 saat borlanmış çözeltiliye alınmış numunenin kırılma tokluğu, borlama süresinin artması ile şiddetli bir şekilde düşmüştür. 950 °C’de 3 saat süre ile borlanmış çözeltiliye alınmış numunenin tokluğunun çok yüksek bulunması hem sertliğinin diğer borlama parametrelerine kıyasla düşük çıkmasına hem de PGY’nin üstünde oluşmasına dayandırılabilir. 950 °C’de çözeltiliye alınmış numune yüksek sürelerde borlama işlemine tabi tutulduğunda bor tabakasının kırılma tokluğunun hızlı bir düşüş göstermesi; hem sertliğinin yüksek olmasından hem de borlama ısıl işlemi öncesinde yapılan çözeltiliye alma ısıl işlemi ile yapı içerisinde çözünen Cr, Ni, Si ve C gibi bor atomlarının yayılımını zorlaştıran elementlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca PGY’nin gözlemlendiği 1050 °C’de 3 ve 15 saat borlama ısıl işlem parametrelerinde kırılma tokluğu ölçümünde yüksek (2000 g) yüklerde yapılan indentasyon testlerinde çatlak oluşturulamamıştır. Dolayısıyla Bölüm 6.1.1’de belirtildiği gibi 430 HV sertliğine sahip matris içerisinde 1635 HV sertliğine sahip çubuksu fazın dağılımıyla oluşan perlitik görümlü yapının yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen ve 2.43-5.13 MPa.m^{1/2} arasında değişen kırılma tokluğu değerleri geleneksel seramiklerin kırılma tokluğu değerlerinden (0.5-3.0 MPa.m^{1/2}) daha yüksektir. Soda kireç camının kırılma tokluğu 0.75 MPa.m^{1/2}, ergimiş silika camının ise 0.79 MPa.m^{1/2}, cam seramiklerin 2.2 MPa.m^{1/2}, saf alüminanın 2.7-4.2 MPa.m^{1/2}, pyrex camın 2.7-4.2 MPa.m^{1/2}'dir [109].

Bindal, 940 °C 'de 5 ila 10 saat süreyle borlanmış sade karbonlu ve az alaşımlı çelikler üzerine yapmış olduğu çalışmalarda, borür tabakalarının kırılma tokluğunu 3.42-5.88 MPa.m^{1/2} arasında tespit etmiştir [1]. Şen'in, az alaşımlı çelikler üzerine yapmış olduğu çalışmada elde edilen borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri ise 2.58-6.46 MPa.m^{1/2} arasındadır [110]. Başman, ise tuz banyosu ve Ekabor2 karışımı ortamında yapmış olduğu borlama işleminde 2.76- 3.22 MPa.m^{1/2} arasında değişen kırılma tokluğu değerleri elde etmiştir [105].




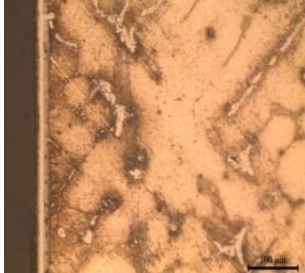
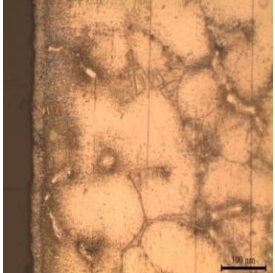
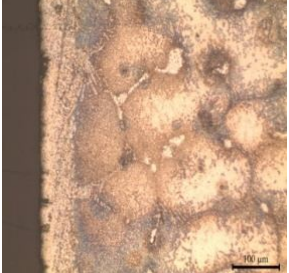
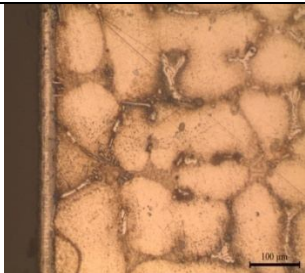
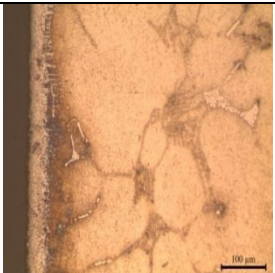
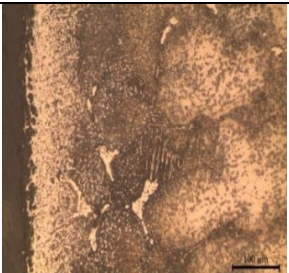
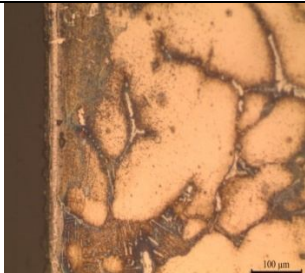
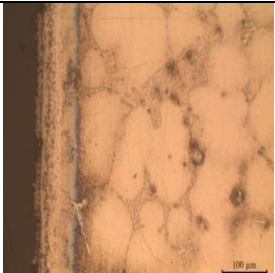
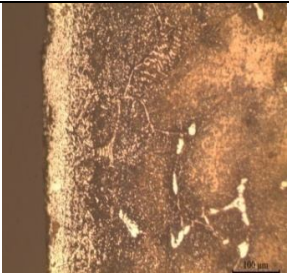


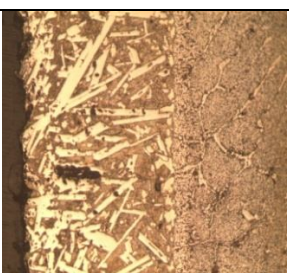
6.2. BORÜR TABAKASININ YÜZEY KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

6.2.1. Borlama Süresi ve Sıcaklığının Borür Tabakası Mikroyapısına Kalınlığına Etkisi

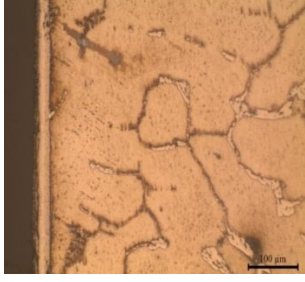
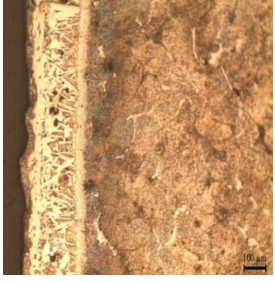

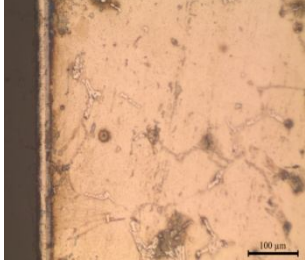
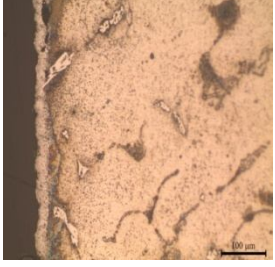
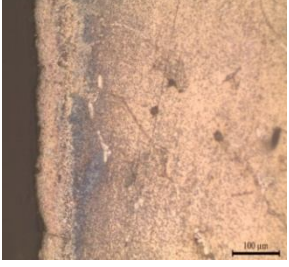
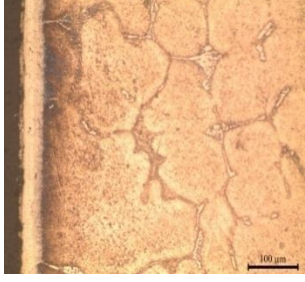
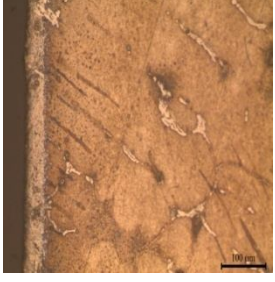

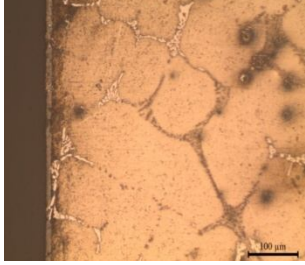
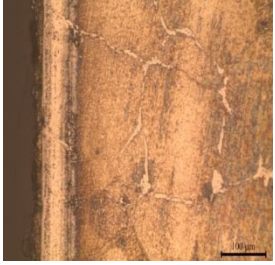
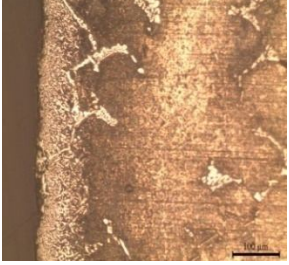
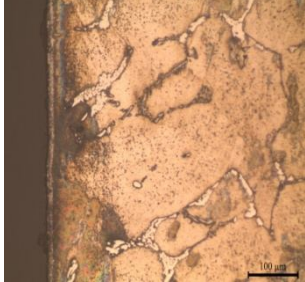
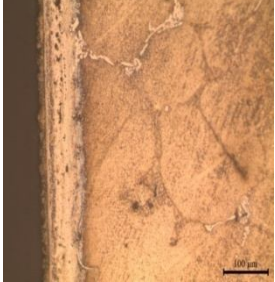
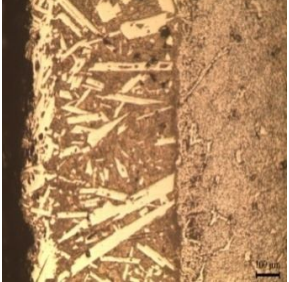
Orjinal ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850, 950 ve 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlanması ile oluşan borür tabakalarının metalografik olarak hazırlanan kesitlerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de verilmiştir. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850 °C'de 3 saat, 950 °C'de 15 saat ve 1050 °C'de 15 saat borlanması sonrasında çekilen SEM görüntüleri ve SEM görüntüleri üzerinde 1, 2, 3, 4, 5, ve 6 rakamları ile gösterilen farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları sırasıyla Şekil 6.12 ve Şekil 6.13-15'te verilmiştir.

Genel itibariyle süre ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak borür tabaka kalınlığı artmaktadır. Metalografik olarak hazırlanan kesitler incelendiğinde borür tabakası ile malzemenin orijinal yapısı arasında bir geçiş (difüzyon) bölgesinin varlığı (Şekil 6.12. a ve b) görülmektedir. Borür tabakası ile oluşan geçiş bölgesi, optik ışık mikroskobu incelemelerinde genellikle renk tonu bakımından birbirinden ayırt edilememektedir. Yapılan borlama işlemi neticesinde elde edilen borür tabakasının

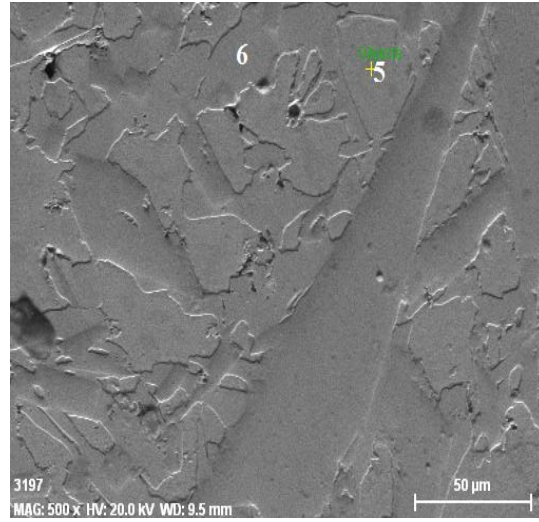
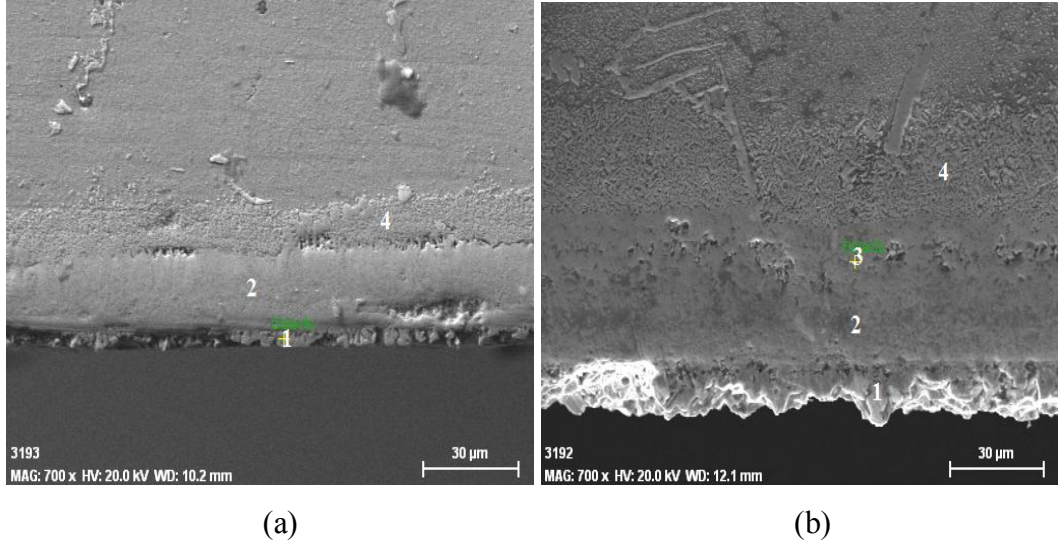
yapısı, DIN 1.4849 kalite çeliğın kimyasal içeriğindeki Cr, Ni ve karbon elementlerine bağlı olarak, kompakt ve düz bir tabaka şeklinde oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum literatürlerle de desteklenmektedir [1,6].

Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)		
	850	950	1050
3			
6			
9			
12			
15			

Şekil 6.10. Orijinal numunelerin 850, 950 ve 1050 °C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlanmasıyla elde edilen bor tabakasının metalografik olarak hazırlanan kesitlerinin mikroyapı görüntüleri.

Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)		
	850	950	1050
3			
6			
9			
12			
15			

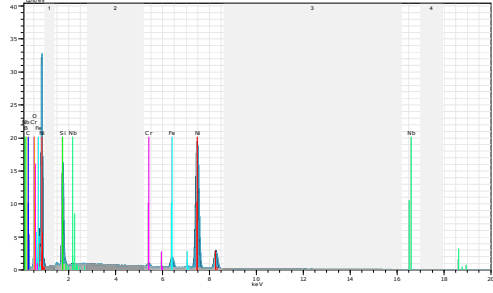
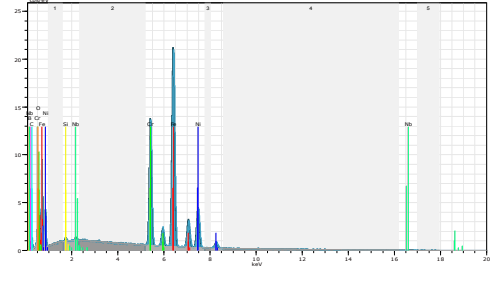
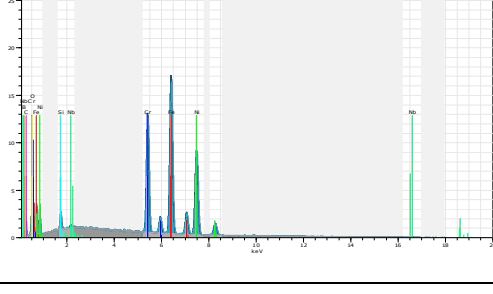
Şekil 6.11. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin 850, 950 ve 1050°C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlanmasıyla elde edilen bor tabakasının metalografik olarak hazırlanan kesitlerinin mikroyapı görüntüleri.



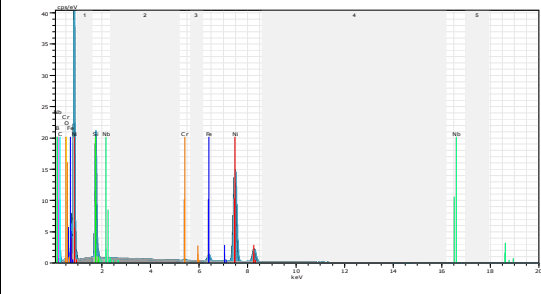
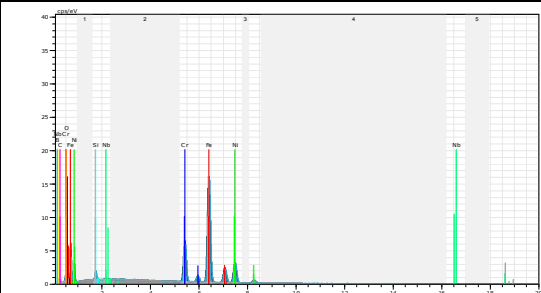
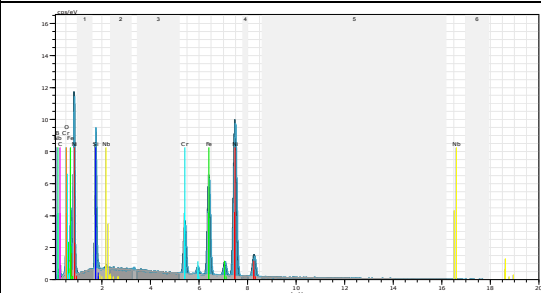
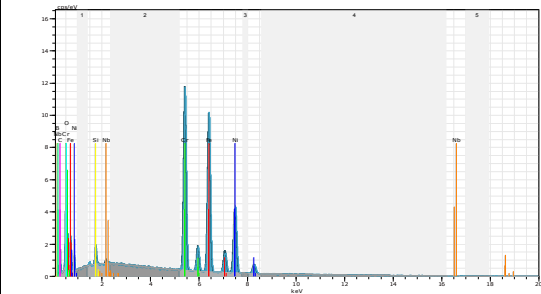
Şekil 6.12. Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin a) 850 °C’de 3 saat, b) 950 °C 15 saat ve c) 1050 °C’de 15 saatte borlanması sonrasındaki SEM görüntüleri.

850 °C’de 3 saat ve 950 °C’de 15 saat süreyle borlanan çözeltiye alınmış numunelerde yapılan SEM analizinde 850 °C’ de 3 saatte 3 farklı bölge gözlenirken Dış bölgede(1 nolu) Nikel, Silisyum karbon elementince zengin borkarbür tabakası oluşurken en iç bölgede(4 nolu) ise Fe, Cr ve Ni elementlerini içeren bir geçiş bölgesi meydana gelmiştir. 2 ve 3 nolu bölgeler ise sırasıyla Fe_2B ve Fe_3B fazlarını içeren tabakalardır. 2 ve 3 nolu bölgelerden alınan EDS analiz sonuçları geçiş bölgesine doğru yaklaşırken B miktarının azaldığını ve dolayısıyla bu da Fe_2B fazından Fe_3B fazına doğru bir dönüşüm olduğunu göstermektedir. 850 °C’de 3 saat

yapılan borlama işleminde Fe_3B fazının bulunduğu bölge, $950\text{ }^{\circ}C$ de 15 saat yapılan borlama işlemine nazaran belirgin değildir. Bununla birlikte $850\text{ }^{\circ}C$ 'de 9 saat süreyle borlanan numunede yapılan XRD analizleri, Fe_2B , Fe_3B ve $Cr(B,C)$ fazlarının oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak gerek EDS gerekse XRD analiz verilerine göre en dış tabakada(1 nolu) Ni ve Si elementlerince zengin $M(B,C)$ fazı oluşurken en iç (4 nolu) tabakada ise Fe, Ni ve Cr elementlerini içeren, dış tabakaya nazaran, düşük B ve karbonlu bir $M(B,C)$ fazının çökeldiği düşünülmektedir. EDS analiz sonuçlarına göre Fe_2B ve Fe_3B fazı yapısında bir miktar Ni, Si ve Cr çözüldürmüştür. Ayrıca yapılan literatür taramalarında yapıda Fe_2B fazının yanısıra kararsız Fe_3B intermetalığının oluşabileceği belirtilmiştir [17,111].

Bölgeler	EDS Analiz sonuçları			
	Şiddet	% Değerleri		
1		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	3.11	2.24
		Cr K-Series	0.81	0.63
		Ni K-Series	74.66	51.16
		B K-Series	0.93	3.47
		Si K-Series	11.90	17.04
		Nb L Series	0.30	0.13
		C K-Series	5.41	18.12
		O K-Series	2.87	7.22
2		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	56.69	49.38
		Cr K-Series	21.41	20.03
		Ni K-Series	17.43	14.44
		B K-Series	1.97	8.88
		Si K-Series	0.22	0.38
		Nb L Series	0.54	0.28
		C K-Series	1.27	5.16
		O K-Series	0.47	1.43
4		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	40.99	36.21
		Cr K-Series	18.55	17.60
		Ni K-Series	35.09	29.50
		B K-Series	1.13	5.17
		Si K-Series	1.19	2.09
		Nb L-series	0.56	0.30
		C K-Series	1.44	5.90
		O K-Series	1.05	3.24

Şekil 6.13. Çözeltiye alınmış ve ardından 850° C’de 3 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8a’da verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 1, 2 ve 4 noktalarının EDS analiz sonuçları.

Bölgeler	EDS Analiz sonuçları			
	Şiddet	% Değerleri		
1		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	2.65	2.04
		Cr K-Series	0.47	0.39
		Ni K-Series	77.23	56.76
		B K-Series	1.93	7.71
		Si K-Series	14.35	22.05
		Nb L-Series	0.28	0.13
		C K-Series	2.90	10.41
		O K-Series	0.19	0.51
2		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	62.08	54.04
		Cr K-Series	13.58	12.70
		Ni K-Series	19.04	15.77
		B K-Series	2.24	10.09
		Si K-Series	1.20	2.08
		Nb L-Series	0.49	0.26
		C K-Series	0.91	3.69
		O K-Series	0.45	1.37
3		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	21.66	17.40
		Cr K-Series	7.85	6.67
		Ni K-Series	55.76	42.64
		B K-Series	2.03	8.41
		Si K-Series	8.81	14.07
		Nb L-Series	0.65	0.31
		C K-Series	1.36	5.08
		O K-Series	1.89	5.31
4		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	37.34	27.93
		Cr K-Series	27.00	21.70
		Ni K-Series	23.46	16.70
		B K-Series	1.61	8.41
		Si K-Series	0.94	14.07
		Nb L-Series	0.59	0.31
		C K-Series	2.48	8.61
		O K-Series	6.58	17.17

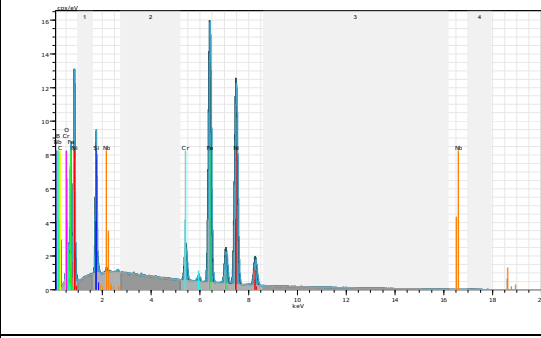
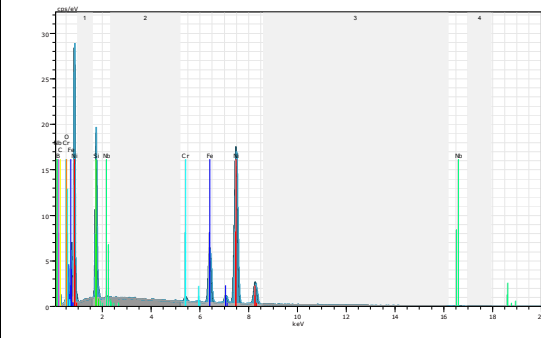
Şekil 6.14. Çözeltiye alınmış ve ardından 950 °C’de 15 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8b’de verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 1, 2, 3 ve 4 noktalarının EDS analiz sonuçları.

Bazı numunelerde borür tabakasının kırılarak ve sadece geçiş (difüzyon) bölgesinin kaldığı (örneğin; 850 °C’de çözeltiye alınmış 12 ve 15, 950 °C’de 9 saat ve 1050°C’de ise 6,9 ve 12 saat borlanan numuneler) görülmektedir. Pertek ve Kulka, orta karbolu çelikler üzerine yapmış oldukları çalışmada, borür tabakasının

pullanarak dökülmesini FeB ve Fe₂B fazları ve/veya Fe₂B fazı ile geçiş bölgesi arasındaki termal genleşme katsayılarının farklılığından dolayı açıklamışlardır [112]. Ayrıca yapılan çalışmalarda, silisyumun ve alüminyumun da karbon gibi davranarak bor tabakası içerisinde çözünmediği, bor atomları tarafından yüzeyden içeriye doğru itilerek bor tabakasının altında yumuşak bir ferrit zonu (geçiş bölgesi) oluşturduğu ve bu oluşan yumuşak tabakanın pullanma dayanımını düşürdüğü belirtilmiştir [6].

Orijinal ve çözeltiliye alma ısıl işlemine tabi tutulmuş numunelere uygulanan 950°C'de 3 saat ve 1050 °C' de 3 ve 15 saat sürelerde yapılan borlama işlemlerinde borür tabakasına göre kalınlığı fazla olan koyu matris içerisinde açık renkli çubuksu bir yapı (Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12c) oluşmuştur. Şekil 6.12. c'de görülen 5 numaralı bölge (açık renkli çubuksu yapı) ve 6 numaralı bölgeden (koyu renkli matristen) alınan EDS analiz sonuçları Şekil 6.15'te verilmiştir. EDS ve XRD sonuçlarına(Şekil 6.4) göre Fe, Ni ve karbon elementince zengin B içeren çubuksu yapının ve Ni ve Si elementince daha zengin Fe içeren koyu renkli matrisin sırasıyla Ni₄B₃ ve Ni₃Si olduğu bulunmuştur.

Goeuriot ve arkadaşları, alaşım elementleri ile alakalı yapmış oldukları çalışmalarında, karbon elementinin kaplama tabakasının hemen altında, tamamen perlitik bir faz oluşturduğunu ve karbon elementinin kaplama tabakası içerisinde çözünmeyip matrise doğru difüze olduğunu ve kaplama tabakasının hemen altında Fe₃C, Cr₂₃C₆, Fe₆C₃ gibi karbürlerin biriktiğini belirtmişlerdir [47]. Bu çalışmada deney malzemesi olarak kullanılan 0,34 C içeriğine sahip DIN 1.4849 kalite çeliğine uygulanan borlama ısıl işlemleri neticesinde bazı numunelerde perlitik görümlü (PGY) bu yapıya rastlanmıştır. Bu durum orta karbonlu ve yüksek miktarda Cr, Ni, Si ve Nb içeren çeliklerde de bu yapının oluşabileceğini göstermektedir.

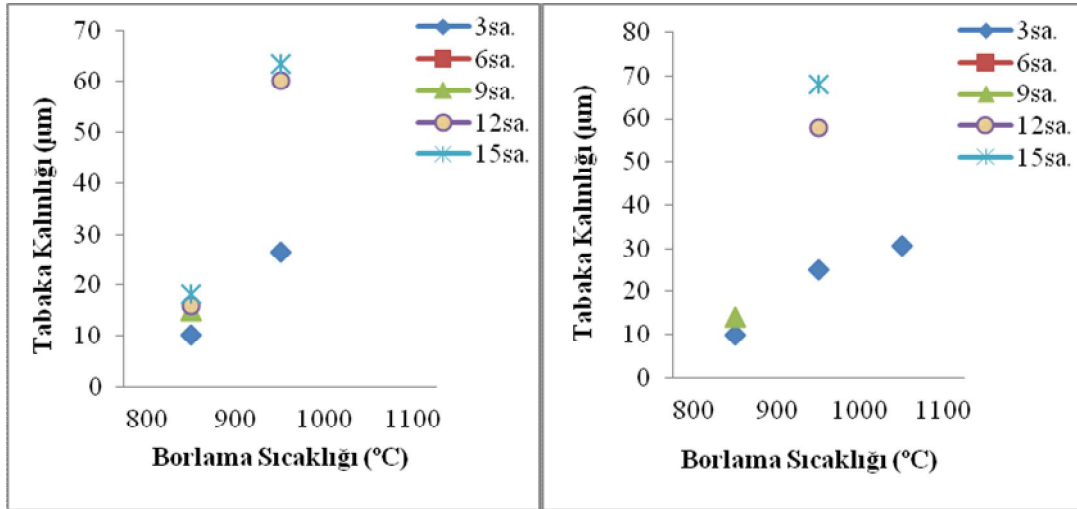
Bölgeler	EDS Analiz sonuçları			
	Şiddet	% Değerleri		
5		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	36.71	30.00
		Cr K-Series	3.30	2.89
		Ni K-Series	48.17	37.45
		B K-Series	0.88	3.70
		Si K-Series	5.47	8.88
		Nb L-Series	0.46	0.23
		C K-Series	2.70	10.27
O K-Series	2.31	6.58		
6		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	13.62	11.53
		Cr K-Series	0.86	0.78
		Ni K-Series	70.18	56.53
		B K-Series	0.67	2.94
		Si K-Series	12.20	20.53
		Nb L-Series	0.38	0.19
		C K-Series	1.31	5.16
O K-Series	0.79	2.35		

Şekil 6.15. Çözeltiye alınmış ve ardından 1050°C’de 15 saat borlama ısıl işlemi uygulanmış numuneye ait Şekil 6.8c’de verilen SEM mikrofotografında işaretlenen 5 ve 6 noktalarının EDS analiz sonuçları.

850, 950 ve 1050°C sıcaklıkta 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile borlanan orijinal ve çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin borür tabaka kalınlıklarının süreye bağlı olarak değişimleri Çizelge 6.6’da verilmiştir. Borür tabaka kalınlıklarının sıcaklığa (850°C, 950°C ve 1050°C) göre farklı sürelerdeki değişimleri Şekil 6.16’da verilmiştir.

Çizelge 6.6. 850, 950 ve 1050°C sıcaklıkta 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile borlanan orijinal ve çözeltiliye alınmış numunelerin borür tabaka kalınlıkları.

Borlama Sıcaklığı (°C)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (µm)	
		Orijinal Numune	Çözeltiliye Alınmış Numune
850	3	10,27	9,98
	6	0	0
	9	14,83	14,07
	12	16,02	0
	15	18,11	0
950	3	26,41 + 223(PGY)	25,92 + 211(PGY)
	6	0	0
	9	0	0
	12	60,17	58,03
	15	63,43	68,14
1050	3	0 + 365(PGY)	30,73 + 332(PGY)
	6	0	0
	9	0	0
	12	0	0
	15	0 + 614(PGY)	0 + 590(PGY)



(a)

(b)

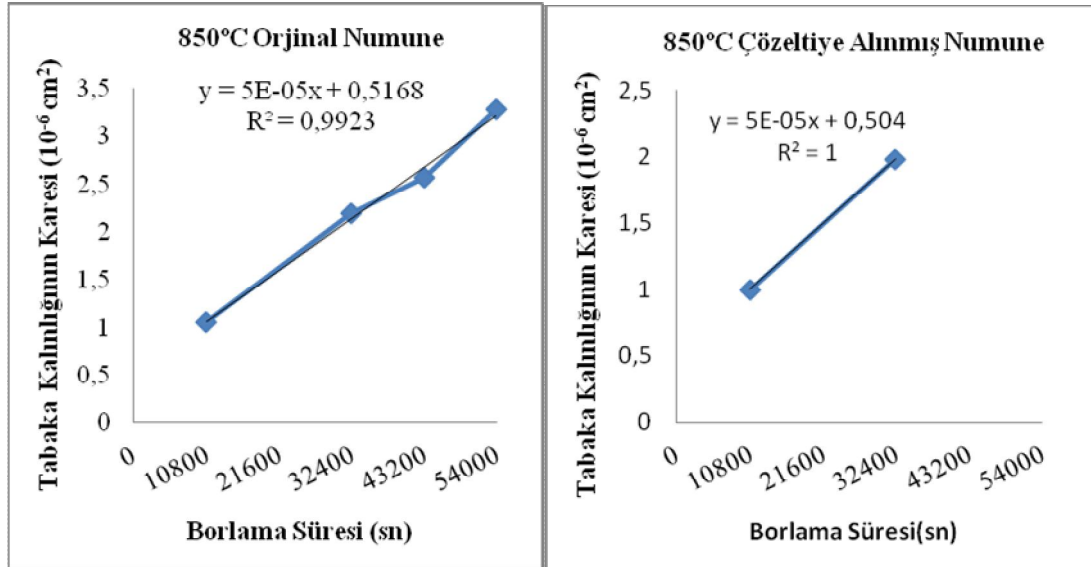
Şekil 6.16. 850, 950 ve 1050°C sıcaklıkta 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile borlanan a) Orijinal ve b) Çözeltiliye alma ısıl işlemi uygulanmış numunelerin sıcaklığa bağlı olarak tabaka kalınlıklarındaki değişim.

Sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak borür tabaka kalınlıkları artmaktadır. Bazı sıcaklık ve sürelerde yapılan borlama işlemlerinde (orjinal numunelerde; 850 °C'de 6, 950 °C'de 6 ve 9 ve 1050 °C'de ise 3, 6, 9, 12 ve 15 saat borlama süreleri.Çözeltiliye alınmış numunelerde; 850 °C'de 6, 12 ve 15, 950 °C'de 6 ve 9 ve 1050 °C'de ise 6, 9, 12 ve 15 saat borlama süreleri.) borür tabakasının pullanarak

dökülmesi neticesinde yapıda, sadece difüzyon tabakasının ve/veya perlitik görümlü bir yapının (PGY) oluştuğu görülmüştür.

6.2.2. Borür Tabaka Kalınlığının Kinetik Açından İncelenmesi

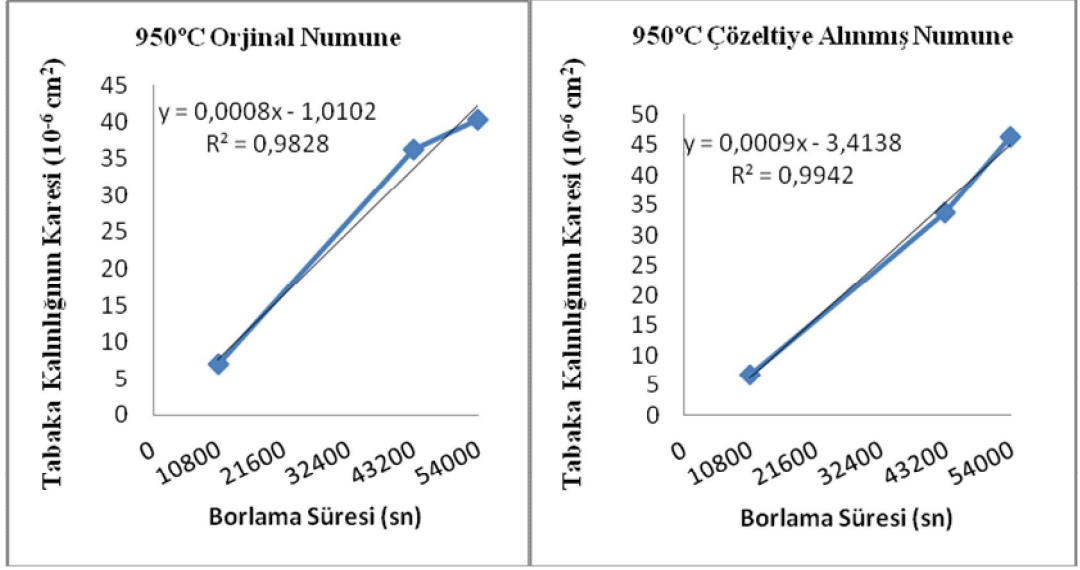
Yapılan borlama işleminde, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak, borür tabakası kalınlıklarının değişimine ilişkin grafiklerden (Şekil 6.16) yararlanılarak, Brakman tarafından geliştirilen ve Eşitlik 5.1’de verilen (5.2) bağıntısıyla borun difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları, Şekil 6.17-18’de gösterilen d^2-t eğrilerinin eğiminden bulunmuştur. Çizelge 6.7’de hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 6.17. 850 °C’de borlanmış a) Orijinal ve b) Çözeltiliye alınmış numunelerde oluşan borür tabakası kalınlığının karesinin süre ile değişimi ($d^2 - t$ değişimi).



(a)

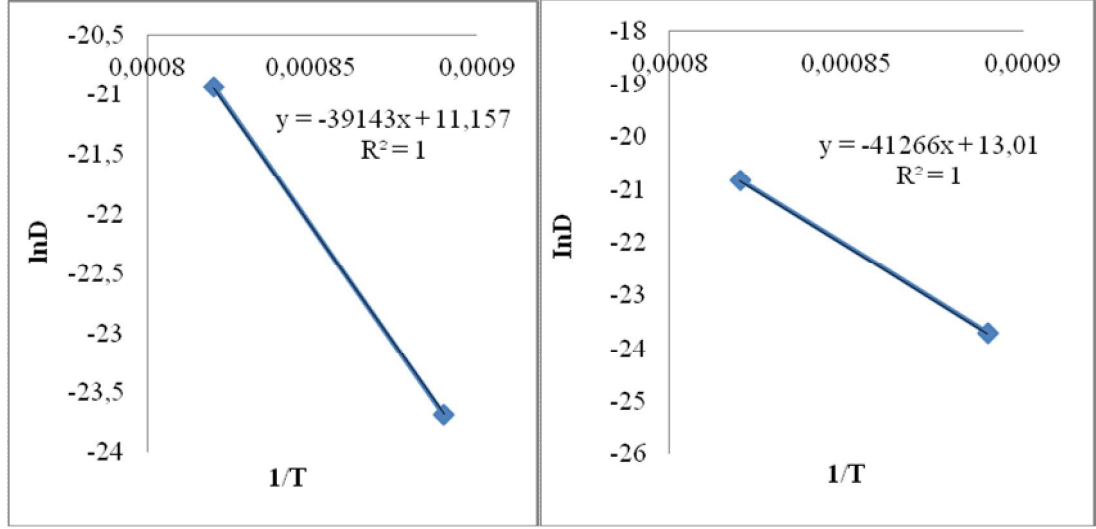
(b)

Şekil 6.18. 950 °C’de borlanmış a) Orijinal ve b) Çözeltiye alınmış numunelerde oluşan borür tabakası kalınlığının karesinin süre ile değişimi ($d^2 - t$ değişimi).

Çizelge 6.7. 850 ve 950 °C’de borlanmış orijinal ve çözeltiye alınmış numunelerde sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	
	Orijinal Numune	Çözeltiye Alınmış Numune
850	$5,186 \cdot 10^{-11}$	$5,011 \cdot 10^{-11}$
950	$80,04 \cdot 10^{-11}$	$90,07 \cdot 10^{-11}$

Bu hesaplamalarla bulunan difüzyon katsayıları kullanılarak, Arrhenius bağıntısına göre çizilen $\ln D - 1/T$ eğrilerinden borür tabakası oluşumunun aktivasyon enerjileri bulunmuştur. (Şekil 6.19). Çizelge 6.8’de hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 6.19. a) Orijinal ve b) Çözeltiliye alınmış numunelerde oluşan borür tabakasının aktivasyon enerjisi.

Çizelge 6.8. Borlanmış orijinal ve çözeltiliye alınmış numunelerin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri.

Malzeme	Q(kj/mol)
Orijinal Numune	325,108
Çözeltiliye Alınmış numune	342,741

Yayınma katsayısı (D), malzemeye özgü bir değerdir ve bu değer yayınmanın hızını da belirleyen bir faktördür. Ayrıca kullanılan çelik malzeme, aktivasyon enerjisi üzerinde de etkili olmaktadır. Bozkurt, çelikler üzerinde yapmış oldukları kinetik çalışmalarda borlama ortamının ve malzeme bileşiminin bulunan kinetik değerler üzerinde etkisini belirtmişlerdir [18]. DIN 4849 kalite çeliğin borlanması üzerine yapılan bu çalışmada, borlama sıcaklığının farklılığından dolayı kinetik değerler değişiklik göstermiştir (Çizelge 6.6). Sıcaklık arttıkça yayınma katsayısı artmıştır. Çözeltiliye alınmış numunelerde difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltiliye alınmış numunelerde aktivasyon enerjisi değerlerinin daha büyük çıkmasının sebebi olarak, çözeltiliye alma ısıl işlemi neticesinde borlama ısıl işlemi için başlangıç numunesinde daha homojen bir yapı oluştuğu ve karbürlerin çözünerek yapıda Cr, Ni ve C gibi elementlerin miktarları arttığı için oluşan bu durumun difüzyon hareketini zorlaştırdığı düşünülmektedir.

Literatür çalışmalarında bu durum desteklenmektedir [1,6]. 1050 °C’de yapılan borlama işleminde aktivasyon enerjisi hesabı için gerekli olan borür tabakası yüzeyde oluşmadığı için bu değer hesaplanamamıştır.

6.3. KOROZYON DENEYİ SONUÇLARI

İncelenen çeliklerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde potansiyostat kullanılarak yapılan korozyon deneyleri sonucunda potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden(Ek Açıklamalar A) elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I kor) ve korozyon potansiyeli (E kor) değerleri Çizelge 6.9-6.10’de verilmiştir. Borlanmamış DIN 1.4849 kalite çeliğin E kor ve I kor değerleri sırasıyla -299 mV ve 11,7 µA’dır. Çizelge 6.8-6.9’dan yararlanılarak çizilen orijinal ve çözeltiliye alınmış numunelerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içinde borlama süresine bağlı olarak I kor değerlerindeki değişim Şekil 6.20’de verilmiştir.

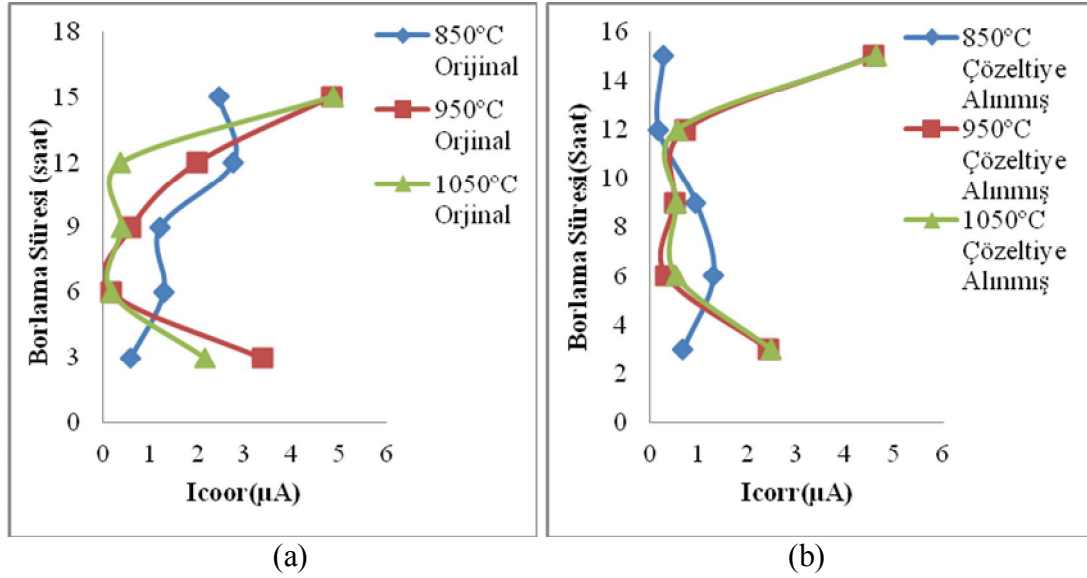
Çizelge 6.9. DIN 1.4849 kalite orijinal çeliğin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak polarizasyon deney sonuçları.

Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı					
	850 °C		950 °C		1050 °C	
	I coor (µA)	E coor (mV)	I coor (µA)	E coor (mV)	I coor (µA)	E coor (mV)
3	0,597	-249,5	3,375	-193,1	2,17	-316,5
6	1,296	-278,3	0,170	-282,7	0,172	-251
9	1,22	-319	0,591	-200,2	0,387	-268
12	2,76	-292,7	1,995	-322,6	0,379	-311,9
15	2,45	-312,1	4,85	-296,8	4,876	-297,2

Çizelge 6.10. DIN 1.4849 kalite çözeltiliye alınmış çeliğin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak polarizasyon deney sonuçları.

Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı					
	850 °C		950 °C		1050 °C	
	I coor (µA)	E coor (mV)	I coor (µA)	E coor (mV)	I coor (µA)	E coor (mV)
3	0,669	-200,1	2,42	-224,4	2,48	-246,6
6	1,3	-325	11,9	-381,8	0,533	-278
9	0,936	-295,2	0,491	-213,6	0,542	-294,5
12	0,161	-239	0,722	-274,6	0,567	-305,8
15	0,266	-307,3	4,57	-201	4,621	-201,3

850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal ve çözeltiliye alınmış numunelerin hepsi % 10 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde pasifleşme eğilimi göstermiştir. Çizelge 6.8-6.9 ve Şekil 6.20’den görüldüğü gibi borlama ısıl işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon hızları borlanmamış numuneye kıyasla oldukça düşük olup farklı borlama süresi ve borlama sıcaklıklarında değişiklik göstermektedir. Yapılan bu çalışmada düşük sıcaklıkta yapılan (850 °C) borlama işleminde düşük (3h) ve yüksek sürelerdeki (15) korozyon dayanımı diğer parametrelerdeki korozyon dayanımına nazaran daha iyidir. Bor tabakasının pullanarak döküldüğü (örneğin 950 °C ve 1050° C’de 6 ile 9’uncu saatler) numunelerde korozyon dayanımının, bor tabakası oluşmuş ve/veya PGY içeren numunelerden daha iyi olduğu bulunmuştur.



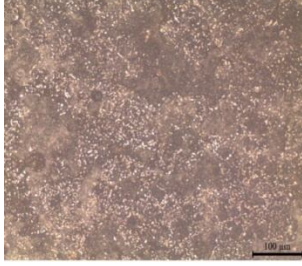
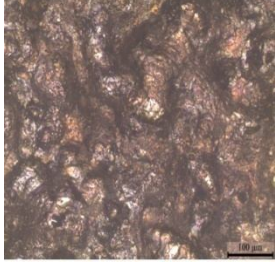
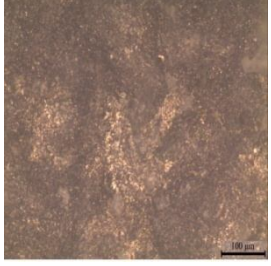
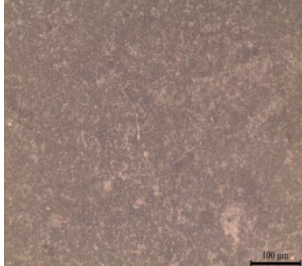
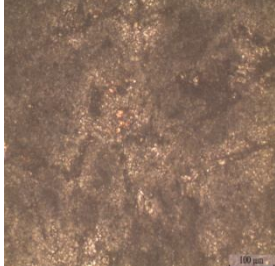
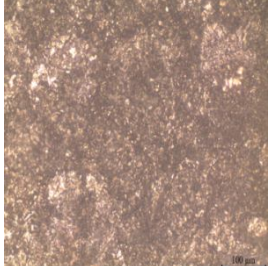
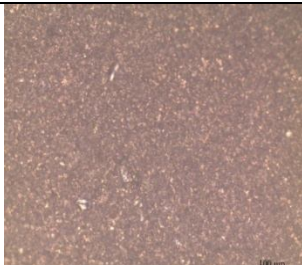
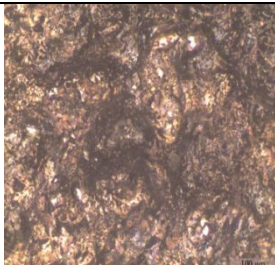
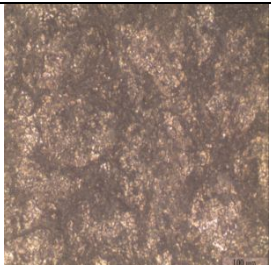
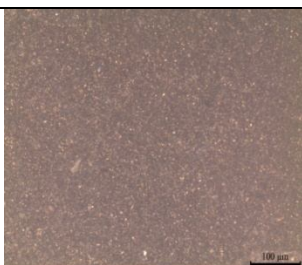
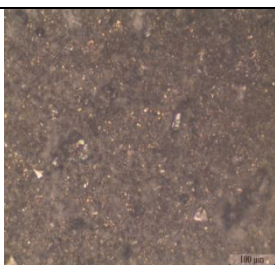
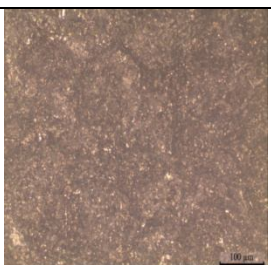
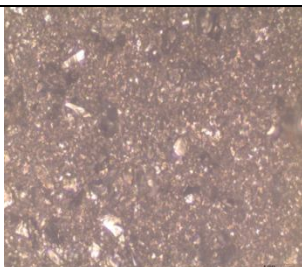
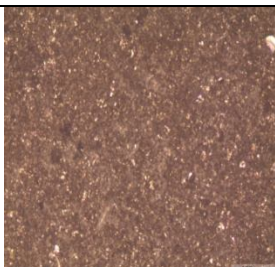
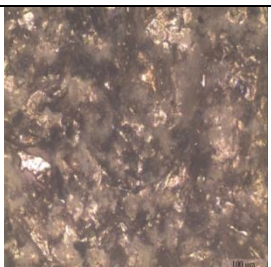
Şekil 6.20. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan a) orijinal ve b) çözeltiliye alınmış numunelerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içinde borlama süresine bağlı olarak I_{corr} değerlerindeki değişim.

950 °C’de 3 saat ve 1050 °C’de 3 ve 15 saat süreyle yapılan borlama işlemleri sonunda oluşan PGY tabakasının korozyon direnci, diğer parametrelerde borlanan numunelerden daha düşüktür. Bu durum yapıda oluşan Ni₄B₃ ve Ni₃Si fazları arasında galvanik eşleşme sonucu Ni₄B₃ fazının daha fazla korozyona uğramasına dayandırılmıştır. Literatürde, Ni₃Si esaslı intermetalikten üretilen alaşımların, korozyona karşı mükemmel dirence sahip olduğu belirtilmiştir [113]. 950 °C’de 15 saat süreyle borlanan numunede, PGY oluşmamasına rağmen korozyon hızı yüksektir. Bu durum, 950 °C’de 15 saat süreyle yapılan borlama sonucu numune yüzeyinde B ve karbon içeren Ni ve Si elementlerince zengin M(B,C) fazının oluşmasına dayandırılabilir. 950 °C’de 15 saat süreyle borlanan numune yüzeyinde korozyon deneyi sonrası yapılan EDS analizinde Ni, Si ve karbon elementleri yüksek bulunmuştur.

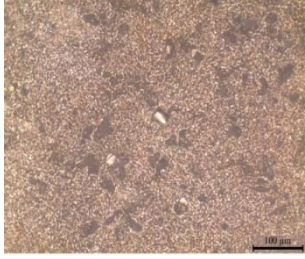
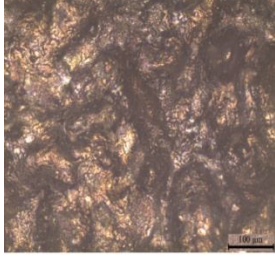
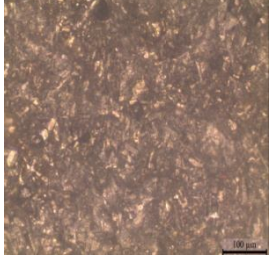
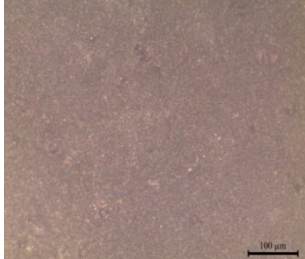
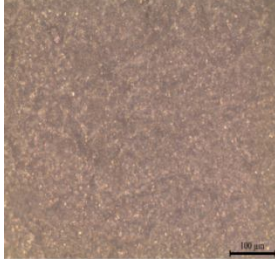
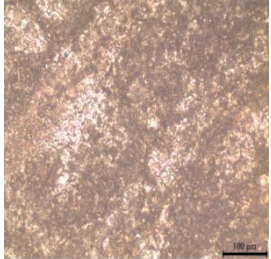
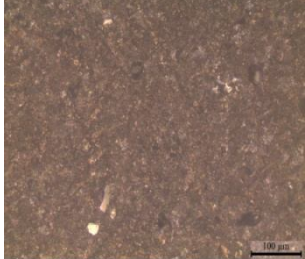
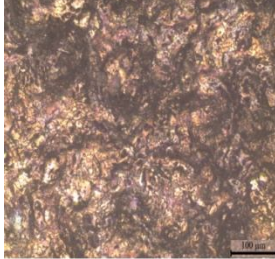
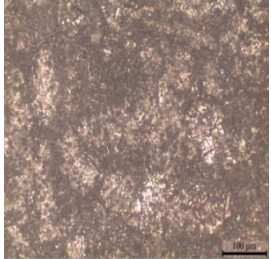
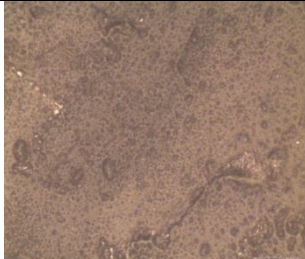
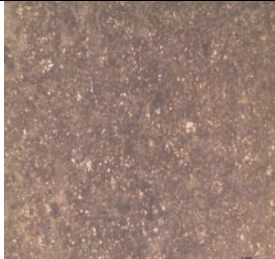

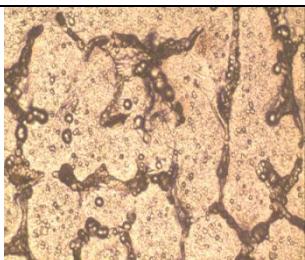
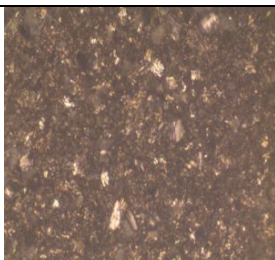
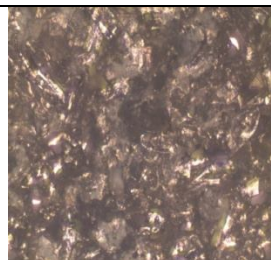
850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal numunelerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik korozyon davranışının optik ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de verilmiştir. 850° C’de 3 ve 15 saat, 950 °C’de 15 saat ve 1050 °C’de 3 ve 6 saat borlanmış orijinal ve 850 °C’de 15 saat borlanmış olan çözeltiliye alınmış numunelerin korozyon yüzeylerinden alınan

SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları sırası ile Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'te verilmiştir.

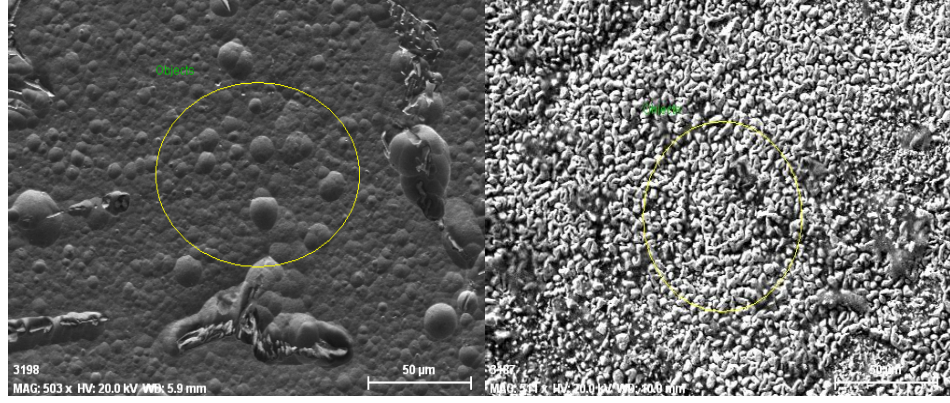
Düşük süre ve sıcaklıkta yapılan borlama ısıl işleminde (850 °C'de 3 saat) korozyon yüzeylerinde görülen taneler daha küçük yapıdadır. Yüksek süre ve sıcaklıklarda yapılan borlama ısıl işleminde ise (950 °C'de 15 saat) korozyon yüzeylerinin daha kaba tanelerden oluştuğu görülmektedir. Borür tabakasının pullanarak döküldüğü, 850 °C'de 15 saat yapılan borlama ısıl işleminde çözeltiliye alınmış numunenin korozyon incelemesinde korozyon yüzeyinden alınan optik ışık mikroskop(Şekil 6.22) ve SEM görünümünde(Şekil 6.23a) karbürlerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Borür tabakasının pullanarak döküldüğü bir başka parametre olan 1050 °C'de 6 saat borlanmış orijinal numunede ise yapılan korozyon incelemesinde korozyon bölgesinden alınan SEM görüntüsünde karbürler gözükmemektedir. Her iki parametrede de borür tabakası kırıldığı için, bu iki durum arasındaki farklılık 850°C'de 15 saat yapılan borlama işleminde oluşan geçiş bölgesinin 1050 °C'de 6 saat borlanan numunede oluşan geçiş bölgesine nazaran daha ince olması ile açıklanabilir.

Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)		
	850	950	1050
3			
6			
9			
12			
15			

Şekil 6.21. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan orijinal numunelerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik korozyon davranışının mikroyapı görüntüleri.

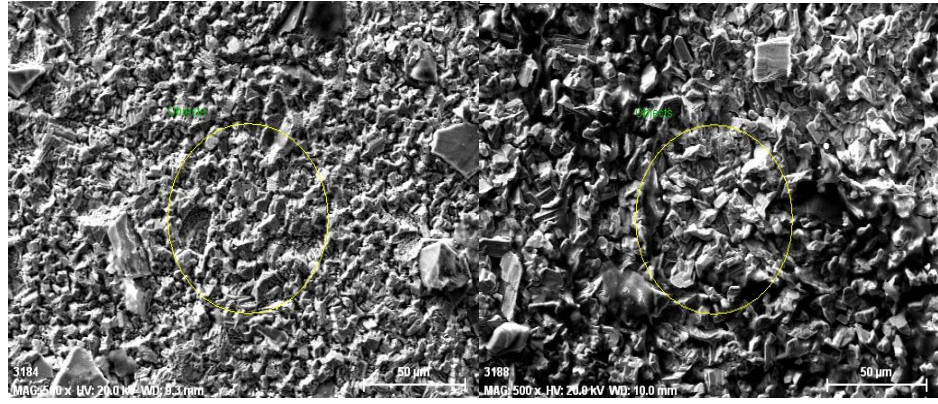
Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)		
	850	950	1050
3			
6			
9			
12			
15			

Şekil 6.22. 850, 950 ve 1050 °C’de 3, 6, 9, 12 ve 15 saatte borlanmış olan çözeltiliye alınmış numunelerin % 10 H₂SO₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik korozyon davranışının mikroyapı görüntüleri.



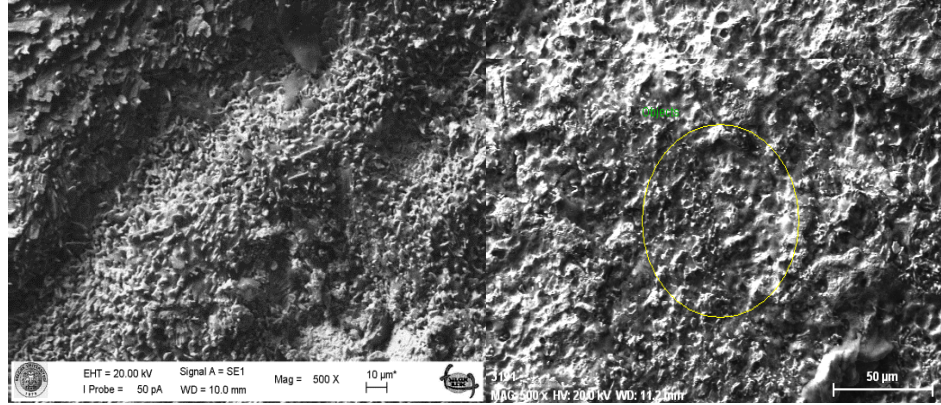
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Şekil 6.23. DIN 1.4849 kalite çeliğin a) Çözeltiye alınmış 850 °C’de 15 saat, b) Orijinal 850 °C’de 3 saat, c) Orijinal 850 °C’de 15 saat, d) Orijinal 950°C’de 15 saat, e) Orijinal 1050 °C’de 3 saat ve f) Orijinal 1050°C’de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon yüzeylerinden alınan SEM görüntüsü.

Numune	Borlama Sıcaklığı (°C)			
	Şiddet	%Değerler		
a		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	33.25	31.39
		Cr K-Series	14.83	15.09
		Ni K-Series	27.99	25.22
		B K-Series	0.75	3.67
		Si K-Series	0.67	1.26
		Nb L-Series	19.60	11.16
		C K-Series	2.28	10.05
O K-Series	0.63	2.07		
b		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	2.89	2.13
		Cr K-Series	0.79	0.61
		Ni K-Series	73.71	50.27
		B K-Series	0.89	3.31
		Si K-Series	12.71	18.11
		Nb L-Series	0.28	0.12
		C K-Series	4.60	15.32
O K-Series	4.05	10.13		
c		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	2.86	1.94
		Cr K-Series	1.38	1.01
		Ni K-Series	65.02	42.06
		B K-Series	0.68	2.39
		Si K-Series	19.75	26.71
		Nb L-Series	0.30	0.12
		C K-Series	2.59	8.18
O K-Series	7.41	17.59		
d		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	2.98	1.92
		Cr K-Series	0.21	0.15
		Ni K-Series	69.42	42.64
		B K-Series	0.76	2.53
		Si K-Series	13.83	17.75
		Nb L-Series	0.25	0.10
		C K-Series	3.83	26.50
O K-Series	3.73	8.40		
f		Element	%Ağırlık İçeriği	%Atom İçeriği
		Fe K-Series	28.41	14.14
		Cr K-Series	11.16	5.96
		Ni K-Series	23.58	11.17
		B K-Series	1.67	4.30
		Si K-Series	4.54	4.50
		Nb L-Series	2.02	0.60
		C K-Series	16.65	38.54
O K-Series	11.96	20.78		

Şekil 6.24. DIN 1.4849 kalite çeliğin a) Çözeltiye alınmış 850 °C'de 15 saat, b) Orijinal 850 °C'de 3 saat, c) Orijinal 850 °C'de 15 saat, d) Orijinal 950°C'de 15 saat ve f) Orijinal 1050 °C'de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon yüzeylerinden alınan EDS analiz sonuçları.

Farklı süre ve sıcaklıklarda borlama işlemi yapılmış numunelere uygulanan korozyon işleminde yüzey bölgesinden alınan optik ve SEM görüntüleri düz, çakıllı ve engebeli olarak farklılık göstermektedir. Ayrıca korozyon bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçlarına göre korozyon bölgesindeki elementlerin dağılım oranları da farklılık göstermektedir(Şekil 6.23). EDS analiz sonucunu göre farklı süre ve sıcaklıklarda borlanmış numunelerin korozyon dayanımlarının farklılık arzemesinin sebebi olarak yapı içerisinde çözünen elementlerin bulunma oranları gösterilebilir. Borlama işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon hızları, farklı süre ve sıcaklıklarda bor tabakasında çözünen element oranlarına göre değişiklik göstermektedir. 850 °C'de 15 saat borlama işlemi yapılan çözeltiye alınmış numunenin EDS analiz sonuçlarına bakıldığında korozyon bölgesinde korozyon dayanımını arttıran Cr ve Ni gibi elementlerin oranı yüksek olup bu numunenin korozyon dayanımı iyileşmiştir. S. C Singhal borlanmış çeliklerin korozyon dirençleri üzerine yaptığı çalışmalarda, borür tabakasında Cr miktarı arttıkça korozyon hızında düşmenin meydana geldiğini belirtmiştir [42]. Çözeltiye alınmış 850 °C'de 15 saat ve orijinal 1050 °C'de 6 saat borlanan her iki numunede borür tabakası kalkmasına rağmen korozyon dayanımları arasındaki fark, borlama sıcaklığı ve süresi neticesinde oluşan geçiş bölgesi kalınlığına (Şekil 6.10 ve şekil 6.11) ve korozyon deneyi sonrası yüzeyden alınan EDS analizi ile 1050 °C'de 6 saat borlanmış orijinal numunenin yüzeyinde yoğun bir şekilde oksijen ve Cr elementlerin bulunmasına dayandırılabilir. Bu durum O elementinin Cr ile birleşip Cr_2O_3 oluşturarak korozyon dayanımını arttırdığını belirten çalışma ile de uyumludur [114].

Ayrıca bu çalışmada borlama işlemi yapılan yüksek Cr içeriğine sahip çelikte borlama ile koruyucu krom oksit yerine daha az koruyucu olan Cr - borür meydana geldiği için bor tabasının döküldüğü numunelerin bor tabakası olan numunelere göre korozyon dayanımlarının daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç yüksek alaşım malzemelerin borlanmasıyla daha iyi korozyon özelliğinin her zaman elde edilemeyeceğini göstermektedir. Bu durum literatür çalışmaları ile örtüşmektedir [114].

BÖLÜM 7

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Orijinal ve çözeltiliye alınmış halde, üç farklı sıcaklıkta (850 °C, 950 °C ve 1050 °C) ve beş farklı sürede (3, 6, 9, 12 ve 15 saat) borlama işlemine tabi tutulmuş DIN 1.4849 kalite çeliğin mekanik özelliklerine ve korozyon davranışına bor tabakasının etkisinin incelendiği bu çalışmadan aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

- a) Döküm halinde temin edilmiş DIN 1.4849 kalite çeliğin mikroyapısında matrisin yanısıra dendirit tane sınırlarında farklı iki morfolojiye sahip karbür vardır. Bunlar; ötektik ve kütleli (iri). Çözeltiliye alma ısıl işlemi ile oluşan ötektik karbürlerin miktarı azalırken iri karbürler daha belirgin olarak çözeltiliye geçmişlerdir. Ötektik karbürler atomik olarak Nb elementince zengin iken kütleli karbürler demir, krom ve nikel elementince zengin karbürlerdir. Krom eşdeğeri ve Nikel eşdeğeri sırasıyla 22,954 ve 49,625 olan incelenen DIN 1.4849 kalite çeliğin XRD sonuçları matrisin ostenitik ve Nb elementince zengin MC tipi karbürler olduğunu göstermektedir. Buna karşılık demir, krom ve nikel elementleri yapıda M_3C karbürlerini oluşturmuştur.
- b) Yapılan borlama ısıl işleminde bazı parametrelerde örneğin; 950 °C’de 3 saat ve 1050 °C’de 3 ve 15 saat sürelerde perlitik görümlü bir yapı (PGY) oluşmuş ve oluşan tabakanın sertliği ortalama 1200 HV’nin üzerinde tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre Fe, Ni ve karbon elementince zengin B içeren çubuksu yapının ve Ni ve Si elementince daha zengin Fe içeren koyu renkli matrisin sırasıyla Ni_4B_3 ve Ni_3Si olduğu bulunmuştur.
- c) Borlanmış numune yüzeyinde elde edilen maksimum sertlik değeri borlanmamış malzemenin sertliğinden 9.7 kat daha yüksektir.

- d) Borlama ısıtıl işleminin neticesinde çözeltiye alınmış malzemede yaşlandırma ile oluşan matris sertlik değerinde orijinal numunenin sertliğine nazaran % 15'lik bir artış olmuştur.
- e) Kırılma tokluğu ölçümlerinde, kırılma tokluğu değerleri 2.43-5.13 MPa.m^{1/2} arasında değişmektedir.
- f) 2000 gr kadar uygulanan yüklerde perlitik görünümlü yapının(PGY) içerisinde, tokluğu yüksek koyu matris fazın yoğun bir şekilde bulunmasından dolayı kırılma tokluğu ölçümü yapılamamıştır.
- g) Oluşan borür tabakaları kompakt ve düz bir yapıya sahiptir. 850 °C'de 3 saat ve 950 °C'de 15 saat süreyle borlanan çözeltiye alınmış numunelerde yapılan SEM analizinde 850 °C'de 3 saatte 3 farklı bölge gözlenirken 950 °C'de 15 saatte borlanan numunede 4 farklı bölge oluşmuştur. Dış bölgede Ni, Si ve C elementince zengin borür tabakası oluşurken en iç bölgede ise Fe, Cr ve Ni elementlerini içeren bir geçiş bölgesi meydana gelmiştir. 2 ve 3 nolu bölgeler ise sırasıyla Fe₂B ve Fe₃B fazlarını içeren tabakalardır. 2 ve 3 nolu bölgelerden alınan EDS analiz sonuçları geçiş bölgesine doğru yaklaşırken B miktarının azaldığını ve dolayısıyla buda Fe₂B fazından Fe₃B fazına doğru bir dönüşüm olduğunu göstermektedir. 850 °C'de 9 saat süreyle borlanan numunede yapılan XRD analizleri, Fe₂B, Fe₃B ve Cr(B,C) fazlarının oluştuğunu göstermektedir.
- h) Bazı numunelerde borür tabakasının kırılarak ve sadece geçiş (difüzyon) bölgesinin kaldığı görülmektedir.
- i) DIN 4849 kalite çeliğin borlanması üzerine yapılan bu çalışmada, borlama sıcaklığının farklılığından dolayı kinetik değerler değişiklik göstermiştir.
- j) Çözeltiye alınmış numunelerde difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Orijinal ve çözeltiye alınmış numunenin aktivasyon enerjisi sırası ile 325,108 kJ/mol ve 342,741 kJ/mol olarak bulunmuştur.

- k) Yapılan bu çalışmada düşük sıcaklıkta yapılan (850 °C) borlama işleminde düşük (3 saat) ve yüksek sürelerdeki (15saat) korozyon dayanımı diğer parametrelerdeki korozyon dayanımına nazaran daha iyidir. Bor tabakasının pullanarak döküldüğü (örneğin 950 °C ve 1050 °C de 6 ile 9'uncu saatler) numunelerde korozyon dayanımının bor tabakası ve PGY'den daha iyi olduğu bulunmuştur.
- l) Korozyon bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçlarına göre korozyon bölgesindeki elementlerin dağılım oranları da farklılık göstermektedir.Örneğin; korozyon bölgelerinden alınan EDS analizde Cr oranının düşük çıktığı 850 °C' de 3 ve15 saat, 950 °C'de 15 saat ve 1050 °C'de 3 saat borlanmış orijinal numunelerde korozyon dayanımı düşük çıkmıştır.
- m) Borlama işlemime tabi tutulmuş numunelerin korozyon hızları farklı süre ve sıcaklıklarda bor tabakasında çözünen element oranlarına göre değişiklik göstermektedir. 850°C'de 15 saat borlama işlemi yapılan çözeltiye alınmış numunenin EDS analiz sonuçlarına bakıldığında korozyon bölgesinde korozyon dayanımını arttıran Cr ve Ni gibi elementlerin oranı yüksektir. Dolayısı ile bu numunenin korozyon dayanımında iyi çıkmıştır.

Bu çalışmada yüksek krom ve nikelli DIN 1.4849 kalite çeliğe 850, 950 ve 1050°C'de 3, 6, 9, 12 ve 15 saat süre ile katı-toz ortamda borlama ısıl işlemi yapılmıştır. İleride yapılacak çalışmalar da çözeltiye alma ısıl işlem süre ve sıcaklığı değiştirilerek farklı borlama ortamlarında deneyler tekrar edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Bindal, C., “Az alaşımlı çelikler ve ticari karbon çeliklerinde borlama ile yüzeye kaplanan borür tipi seramik kompozitlerin bazı özelliklerinin tespiti”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 20-50 (1991).
2. Babushkin, B. V., and Polyakov, B. Z., “Residual stresses in steel after boriding from melts”, *Met. Sci. Heat Treat.*, 15: 577-580 (1973).
3. Badini, C., Gianoglio, C., and Paradelli, G., “The effects of carbon, chromium and nickel on the hardness of borided layers”, *Surfaces and Coatings Technology* 30 (2): 157-170 (1987).
4. Badini, C., Gianoglio, C., and Pradelli, G., “Borurazione di acciai: contribute allo studio del meccanismo di diffusione del boro”, *La Metallurgia*, Italiana, 10: 747-756 (1987).
5. Aves, W. L. Jr., “Pack composition for carburizing ferrous substrates”, *U.S. Patent Documents*, U.S.A, Patent Numarası: 4,539,053, (1985).
6. Sinha, A. K., “Boriding (Boronizing)”, J. Heat Treating, Vol. 4, *ASM Int.*, Ohio, U.S.A, 437-447 (1991).
7. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Elementi”, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=24> (2013).
8. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası., “Bor raporu”, *Metalurji Dergisi*, Ankara, 11- 72 (2003).
9. Matuschka, A. G., “Boronizing”, *Carl Hanser Verlag*, München Wien, 28-64 (1980).
10. Fitch, W., Trausner, N., and Matuschka, A. G., “Boronizing with Ekabor”, *ESK GmbH*, 12-27 (1988).
11. Hocking, M. G., Vasantasree, V. and Sidky, P. S., “Metallic and Ceramic Coatings”, *John Willey & Sons Inc*, Newyork, 1-3 (1989).
12. Şen U., “Küresel grafitli dökme demirin borlanması ve özellikleri”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 10-40 (1997).

13. Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. and Hoppe, S., "Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed D.C. glow discharge", *Surface and Coating Technology*, (116-119): 229-233 (1999).
14. Özbek, I., "Borlama yöntemi ile (AISI M50, AISI M2) yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performanslarının geliştirilmesi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 10 (1999).
15. Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R. and Mayr, P., "A novel approach to gas boronizing", *Surface and Coating Technology*, 130 (1): 87-94 (2000).
16. Kaestner, P., Olfe, J. and Rie, K. T., "Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4", *Surface and Coating Technology*, 142-144: 248-252 (2001).
17. Yapar, U., "Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 12-48 (2003).
18. Bozkurt, N., "Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 36-90 (1984).
19. Taşcı, A., "Borlanmış çeliklerin aşınma ve korozyon dayanımları", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 45 (1993).
20. Uzun, H. A., "Borlama ile yüzeyleri sertleştirilen çeliklerin aşınma ve korozyona karşı dayanımları", Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 5-21 (2002).
21. Çetin M., "Borlanmış hadfield çeliklerinin aşınma dayanımını incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 8-26 (2003).
22. Özsoy, A., "Çeliğin borlanmasında borür tabakası, geçiş zonu ve ana matriksin özelliklerinin iyileştirilmesi", Doktora Tezi, *Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 101 (1991).
23. Selçuk, B., İpek, R., and Karamış, M. B., "A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels", *Journal of Materials Processing Technology*, 141 (2): 189-196 (2003).
24. Fargas, G., Anglada, M., and Mateo A., "Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel", *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (4): 1770-1782 (2009).
25. Çelikyürek, I., Baksan, B., ve Gürler, R., "Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması" *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 12-39 (2004).

26. Aydemir, T., ve Şen, U., “Borlanmış soğuk iş takım çeliklerinin aşınma davranışları”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 28-31, (2003).
27. Karaman, Y., “Endüstriyel borlama ve tekstil endüstrisinde bir uygulama”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 12 (2003).
28. Tezcan, R., “Borlama işlemi ve endüstriyel uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 2-39 (1996).
29. Cutler, R. A., “Engineering properties of borides”, *Ceramic and Glasses Engineering Materials Handbook*, Vol. 4, *ASM Int.*, Ohio, U.S.A., 787-803 (1991)
30. Massalski, Th., B., “Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 3”, *ASM Int.*, Ohio, U.S.A., 422-446 (1986).
31. Hallems, B., Wollants, P., and Roos, J. R., “Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram”, *Z. Metallkunde*, 85: 676-682 (1994).
32. Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F., ve Şeşen, M.K., “Çeliklerde borlamayoluyla yüzey sertleştirme”, *Metal Dünyası*, 115: 69-74 (2002).
33. Soydan, Y., “Katı ortamda bor yayınımları ile sertleştirilen çelik yüzeylerinin kuru kayma halinde sürtünme ve aşınma davranışları”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 80-94 (1996).
34. Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. and Mittemeijer, E. J., “Boriding of iron and Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ni alloys: Boride layer kinetics”, *J. Materials Research*, 4 (6): 1354-1370 (1989).
35. Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcia, J. A., Bautista, O. and Kelemenis, G., “Kinetic study of boron diffusion in the paste boriding process”, *Materials Science & Engineering A*, 352 (1-2): 261-265 (2003).
36. Carbucicchio, M., Badini, C. and Palombarini, G., “Mossbauer and metallographic analysis of borided surface layers on Armco iron”, *J. Materials Science*, 15 (3): 711-719 (1980).
37. Palombarini, G. and Carbucicchio, M., “On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces”, *J. Materials Science Letters*, 3: 791-794 (1984).
38. Xu, C. H., Gao, W. and Yang, Y. L., “Superplastic boronizing of a low alloy steel-microstructural aspects”, *J. Materials Processing Technology*, 108: 349-355 (2001).

39. Carbucicchio, M., Badini, C. and Samboga, G., "On the early stages of high purity iron boriding with crystalline boron powder", *J. Materials Science*, 15 (6): 1483-1490 (1980).
40. Rus, J., Luis C. and Tsipas, D. N., "Boronising of 304 steel", *J. Materials Science Letter*, 4: 558-560 (1985).
41. Galibois, A., Boutekno, O. and Voyzele, B., "Mechanismes de formation des couches borurees sur les aciers a haut, Carbone-II, Technique des poudres", *Acta Met.*, 28: 1765-1771 (1980).
42. Signal, S.C., "A hard diffusion boride coating for ferrous materials", *Thin Solid Films*, 45 (2): 321-329 (1977).
43. Kunst, H., Schaaber, O., "Beobachtungen beim oberflächen borieren von stahl III", 22 Heft, *HTM*, 4: 275 – 292 (1967).
44. Lovshenko, F. G., Vysotskii, V. T., Voroshnin, L. G., and Lovshenko, Z. M., "Diffusional boronizing of sintered steels", *Sov. Powder Metall. Met. Ceram*, 17: 113-115, (1978).
45. Berzina, I. G., Gusev, E. B., Fedina, G. N. and Fedin, V. M., "Investigation of boron diffusion during boronizing of engineering steel 45", *Phys. Met. Metall*, 57: 81-84 (1984).
46. Lu, M. J., "Die bildungs und wachstums kinetik monophsiger boridschichten", *HTM*, 38: 156-168 (1983).
47. Goeuriot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver, J. H. and Bruyas, H., "The influence of alloying element additions on the boriding of steels", *Materials Science and Engineering*, 55 (1): 9-19 (1982).
48. Blazon, M., Stanojevic, B. and Veljkovic, V., "Effect of alloying elements on the the formation of boride layer on steel", *Scripta Metallurgica*, 9: 1153-1156 (1975).
49. Selçuk, B., Ipek, R., and Karamış, M. B., "A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels", *Journal of Materials Processing Technology*, 141 (2): 189–196 (2003).
50. Rus, J., Luis C. and Tsipas, D. N., "Boronising of 304 steel", *J. Materials Science Letter*, 4: 558-560 (1985).
51. Carbucicchio, M. and Palombarini, G., "Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings", *J. Materials Science Letters*, 6: 1149-1145 (1987).
52. Liliental, W. and Tacikowski, J., "Effect of heat treatment on the brittleness of boride layers on steel", *Industrial Heating*, 47 (4): 34-36 (1980).

53. Özsoy, A., and Yaman, Y. M., “The effect of thermocycling liquid boronizing on the thickness of the boride layer and the transition zone”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29: 231-236, (1993).
54. Melendez, E., Campos, I., Rocha, E., and Baron, M. A., “Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process”, *Materials Science & Engineering A*, (234-236): 900-903 (1997).
55. Yoon, J. H., Jee, Y. K., and Lee, S. Y., “Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304”, *Surface and Coatings Technology*, 112: 71–75 (1999).
56. Özbek, I. and Bindal, C., “Mechanical properties of boronized AISI W4 steel”, *Surface and Coatings Technology*, 154: (1) 14-20 (2002).
57. Şen, S., Özbek, I., Sen, U., and Bindal, C., “Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel”, *Surface and Coatings Technology*, 135: (2-3) 173-177 (2001).
58. Bindal, C. and Üçışık, A. H., “Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels”, *Surface and Coatings Technology*, 122 (2-3): 208-213 (1999).
59. Gianoglio C., Badini C., “Distribution equilibria of iron nickel in two phase fields of the Fe-Ni-B system”, *J.Mater. Sci.*, 21: 4331-4334 (1986).
60. Badini, C., Cianoglio, C., Paradelli, G., “The effect of carbon, chromium and on the hardness of borided layers”, *Surface and Coatings Technology*, 30 (2): 157-170 (1987).
61. Atik, E., “Farklı bir yüzey sertleştirme yöntemi”, *Mühendis ve Makine.*, 18-42 (1997).
62. Metal Handbook., “Heat resistance casistance casting”, Properties and Selection of Metals, Vol. 1, *ASM Institute*, Ohio, U.S.A., 269 (1990).
63. Miller, A. E., “Wear in steels”, *Journal of Metals*, 35: 56-62 (1983).
64. Hutchings, I. M., “Wear-resistance materials: into the next century”, *Materials. Science and Technology A*, 184: 185-195 (1994).
65. Lefevre, J., “Stainless Steels selection criteria for different applications”, Stainless Steels, *Les Editions de Physique*, France, 917-937 (1993).
66. Fadhila, A. F. and Rios, P. R., “Decomposition of austenite in austenitic stainless steels”, *ISIJ Int.*, 87 (42): 325-337 (2002).
67. Odabaş, C. “Paslanmaz çeliklerin temel özellikleri, kullanım alanları ve kaynak

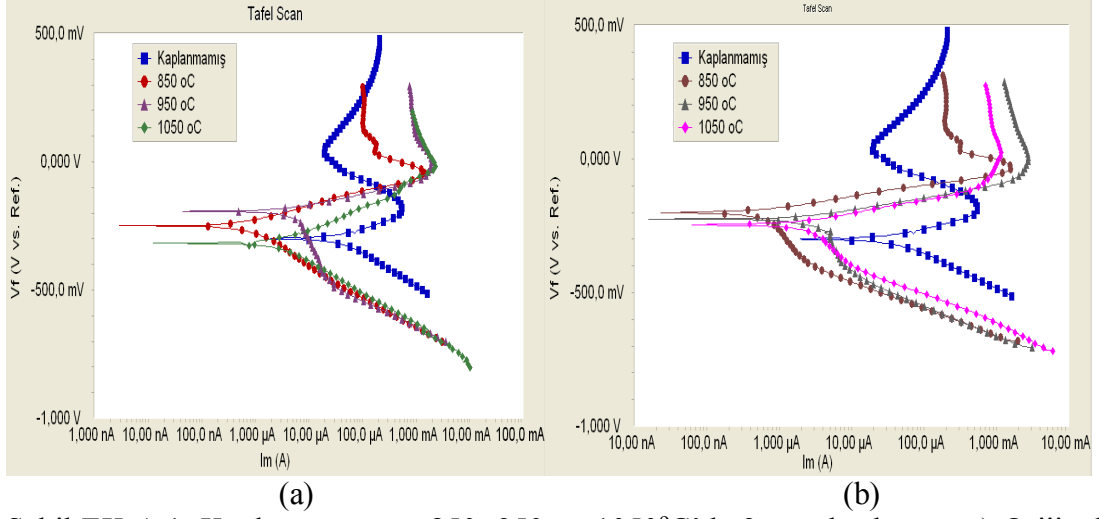
- yöntemleri”, *Kaynak Tekniği Sanayi ve Ticaret A.Ş.*, İstanbul, 15 (3): 59 (2007)
68. İnternet: Paslanmaz Çelikler “Yüksek Krom ve Nikel Alaşımli Çelikler” <http://www.subarcflux.com/highalloy2.html> (2013).
69. Kotechi, D. J., “A martensite boundary on the WRC-1992 diagram”. *Weiding Research Supplement*, Ohio, U.S.A, 32: 180-191 (1999).
70. Metal Handbook, “Phase Diagrams, Vol. 3”, *ASM Int.*, Materials Park Ohio, U.S.A., 1-446 (1992).
71. Davis, J. R., “Stainless Steels in ASM Speciality Handbook”, *ASM Int.*, Ohio, U.S.A., 3-321 (1994).
72. Honeycombe, R. W. K., “Steels; microstructure and properties”, *Edward Arnold LTD.*, London, 24-102 (1981).
73. Asensio, J., Pero-Sanz, J. A., Plaza D. and Verdeja I. J., “Microstructural selection criteria for cast irons with more than 10% Cr for wear applications”, *Materials Characterization*, 49 (2): 83-93 (2002).
74. Kundrat, D. M., Chochal, M. and Elliot, J. F., Phase relationships in the Fe-C-Cr system at solidification temperatures”, *Metall Trans.*, 15 (4): 663-676 (1984).
75. Anderson, J. O., “A thermodynamic evolution of the Fe-Cr-C system”, *Metall Trans.*, 19 (3): 627-636 (1988).
76. Özdoğru, E., “Cr-Co-Ni süper alaşımın yüksek sıcaklık oksidasyon ve karbürüzyon davranışı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-45(2002).
77. Davis, J. R., “Heat Resistance Materials”, *ASM Int.*, Ohio, U.S.A., 211-425 (1997)
78. Elliot, P., “Choose Materials for High Temperatures Environments”, *CEP.*, U.S.A, 75-81 (2001).
79. Sun, Y., “Yüksek krom ve nikelli çeliklerin aşınma davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-6 (2004).
80. Cortie, M. B. and Premachandra, K., “Microstructural development and abrasion-resistance of an experimental ferrite-sigma alloys”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 47: 1847-1852 (1992).
81. Unterwiser, P. M. Boyer, H. E. and Kubbs, J. J., “Heat treater’s guide; standards, practices and procedures for steel”, Heat Treating, Vol. 3, *ASM Institute*, Ohio, U.S.A., 418 (1992).

82. Avner, S. H. , “Introduction to Physical Metallurgy”, Second edition, **McGraw-Hill International Editions**, Newyork, U.S.A, 583-603 (1974).
83. Davis, J. R., “Corrosion understanding the basics second edition”, Surface Hardening of Steels, Vol. 23, **ASM International**, Ohio, U.S.A., 1-16 (2003).
84. Üneri, S., “Korozyonun temel ilkeleri”, **SAGEM**, Ankara, 462 (1998).
85. Joseph, F. B., “Corrosion Preventions for Practice Engineering”, **Barnesv & Noble Inc.**, Newyork, U.S.A., 202 (2002).
86. Kenneth, R. T. and J. Chamberlain, “Corrosion for science and engineering”, 2nd edition, **Longman Scientific and Technical**, England, 430 (1996).
87. Üneri, S., “Korozyon ve Önlenmesi”, **Korozyon Derneği Yayını**, Ankara, 75–96 (1998).
88. Çakır, A. F., “Metalik Korozyon İlkeleri ve Kontrolü”, **Makine Mühendisleri Odası**, Ankara, 1–88 (1990).
89. Yalçın, H. ve Koç, T., “Demir Çelik Yapıların Korozyonu ve Katodik Korunması”, **İller Bankası Yayını**, Ankara, 47 (1991).
90. Aydoğdu, G. ve Aydınol, M., “AISI 316L tipi östenitik paslanmaz celiklerin tanelerarası korozyona duyarlılığının elektrokimyasal polarizasyon yöntemiyle belirlenmesi”, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Dergisi**, Ankara, 7–8 (1997).
91. Gökergil, H., “Çinko, nikel ve nikel/kobalt kaplanmış yüksek karbonlu çeliğin korozyon davranışlarının incelenmesi”, Yüksek Lisans, **Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kocaeli, 6-8 (2010).
92. Sarıtaş, S., “Engineering Metallurgy and Metarials”, **Gazi Üniversitesi Yay.**, Ankara, 202 (1995).
93. Çiftçi ,N., “SOL-JEL Yöntemi ile 316 L ve Tİ implant malzemelerin üzerine hidroksiapatit (hap) kaplamaların üretilmesi ve korozyon davranışlarının elektrokimyasal yöntemle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Afyon, 28-29 (2009).
94. Doruk, M., “Korozyon ve Önlenmesi” **Ankara Üniversitesi Basımevi**, Ankara, 50–150 (1993).
95. Bülbül, Ş., “Yüksek alaşımlı çeliklerin % 10 H₂SO₄ ve % 10 HCl çözeltileri içerisindeki korozyon davranışlarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, 22-23 (2009).
96. Güleç, Ş. ve Aran, A., “Malzeme Bilgisi”, **MBEAE Matbaası**, Gebze, Kocaeli 45–60 (1988).

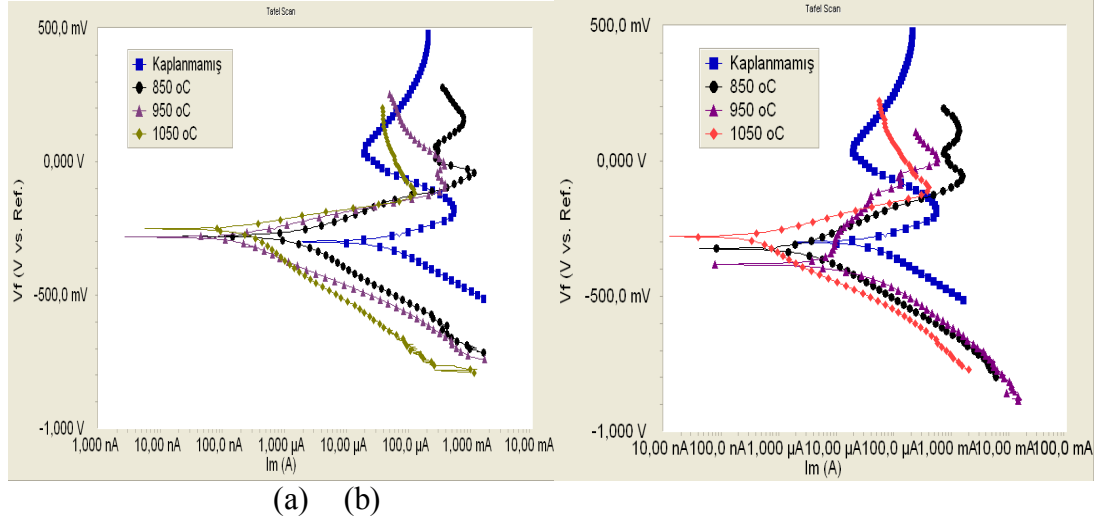
97. Kaluç, E., “Paslanmaz Çelikler ve Kaynaklanabilirliği Seminer Ders Notları”, Kaynak Teknolojisi Araştırma Eğitim ve Uygulama Merkezi, **Kocaeli Üniversitesi**, Kocaeli, 12-27 (1998).
98. Silverman, D. C. and Puyear, R. B., “Effects of environmental variables on aqueous corrosion”, Corrosion, **ASM Handbook**, Ohio, U.S.A., (1): 37–41 (1992).
99. McCabe, J. F. and Walls, A.W.G., “Applied Dental Materials”, **Blackwell Science**, Oxford, 12-90 (1998).
100. Şen, S., Özbek, I., Şen, Uğur. and Bindal, C., “Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel”, **Surface and Coatings Technology**, 135: 173-177 (2001).
101. Meyers, M., Chawla, K., “Mechanical behaviour of materials; metals, ceramics, polymers and composites”, **Cambridge University Press**, New York, 28-97 (2009).
102. Kikuchi, M., Sakabibara, M., Ootoguro, Y., Mimura M., Takashi, T., and Fujita, T., “An austenitic heat resisting steel tube developed for advanced fossil steam plants”, **Proc. Int. Conf. On Creep, Japan Society of Mechanical Engineers**, Tokyo, Japan, 215-220 (1986).
103. Stankam, Tomovi, Petrovi, Sr\An V. Markovi and Slavicazec., “The effect of boron on the amount and type of carbides in chromium white irons” **J. Serb. Chem. Soc.**, Belgrade, Yugoslavia, 67 (10): 697–707 (2002).
104. Taktak, Ş., “Some mechanical properties of borided”, **Materials&Design**, 28 (6): 1836-1843 (2007).
105. Başman, G., “AISI 316L tipi paslanmaz çeliğin termokimyasal difüzyon yöntemi ile borlanması, borlama banyosu bileşenlerinin borür tabakası özelliklerine etkisi”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 138-141 (2011).
106. Bindal, C. and Üçışık, A. H., “Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels”, **Surface and Coatings Technology**, 122: 208-213 (1999).
107. Şen, U., ve Şen, S., "The fracture toughness of borides formed on boronized cold work tool steels", **Materials Characterization**, 50: 261-267 (2003).
108. Yapar, U., Basman, G., ve Arısoy, C. F., Yesilcubuk, S. A. and Şeşen, M. K., “Influence of boronizing on mechanical properties of EN-C35E steels”, **Key Engineering**, (264-268): 629-632 (2004).

109. Özbek, I. and Bindal, C., “Mechanical properties of boronized AISI W4 steel”, *Surface and Coatings Technology*, 154 (1): 14-20 (2002).
110. Şen, Ş., “Termokimyasal borlama işlemiyle AISI 5140, AISI 4140 ve AISI 4340 çeliklerinin yüzey performanslarının geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, Sakarya, 3-51 (1998).
111. Başman, G., “AISI 316L tipi paslanmaz çeliğin termokimyasal difüzyon yöntemi ile borlanması, borlama banyosu bileşenlerinin borür tabakası özelliklerine etkisi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, 10 (2): 115-121 (2011)
112. Pertek, A. and Kulka, M., Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel, *Surface And Coatings Technology*, 173 (2-3): 309–314 (2003).
113. Su-qin L., Jin-Hang H., Shim-ring W., Qi-ming D., “Effects of heat treatment on microstructure and hardness of laser clad niwcre alloy layer”, *Transactions of Materials and Heat Treatment Proceedings of the 14. Ifhtse Congress.*, He'nan, China, 25 (5): 1-4 (2004).
114. Uzun, H. A., “Borlama ile yüzeyleri sertleştirilen çeliklerin aşınma ve korozyona karşı dayanımları”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü*, Isparta, 49-67 (2002).

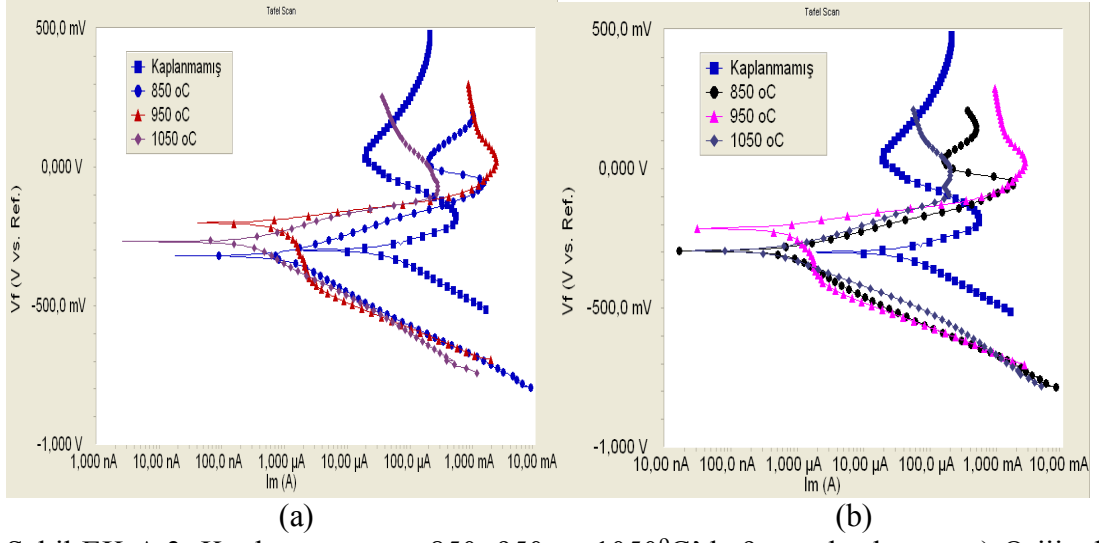
EK AÇIKLAMALAR A.
KOROZYON DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN POTANSİYODİNAMİK
POLARİZASYON EĞRİLERİ



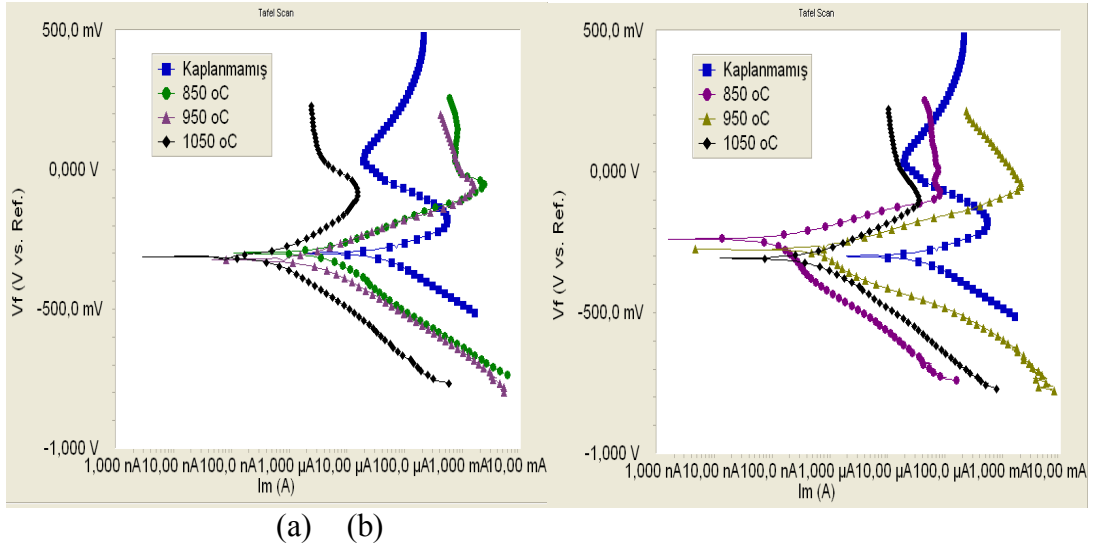
Şekil EK A.1. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050°C’de 3 saat borlanmış a) Orijinal b) Çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.



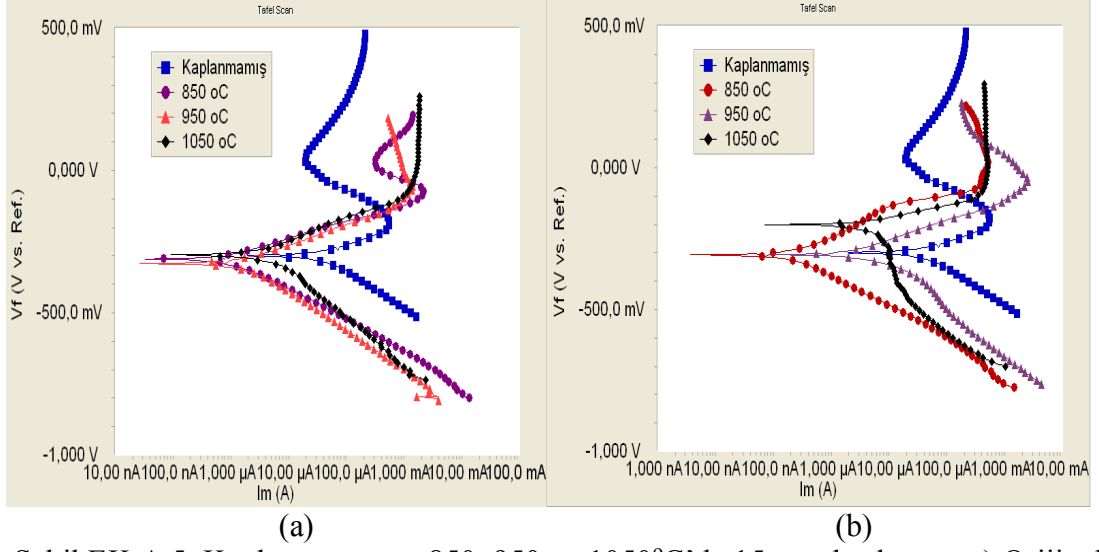
Şekil EK A.2. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050°C’de 6 saat borlanmış a) Orijinal b) Çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.



Şekil EK A.3. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050°C’de 9 saat borlanmış a) Orijinal b) Çözeltiliye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.



Şekil EK A.4. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050°C’de 12 saat borlanmış a) Orijinal b) Çözeltiliye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.



Şekil EK A.5. Kaplanmamış ve 850, 950 ve 1050°C’de 15 saat borlanmış a) Orijinal
b) Çözeltiye alınmış numunelerin polarizasyon eğrileri.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Giresun’ da doğdu. İlköğretimini Çatak Köyü İlköğretim Okulu’nda, ortaöğretimini ise Espiye 75. Yıl Ç.P.L’sinde tamamladı. 2006 yılında Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Metal Öğretmenliği Programını kazandı ve 2011 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2011 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başlamış olduğu yüksek lisans programını tamamladı.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Doğankent / GİRESUN
28510

Tel: 05347031575

e-posta: ergun_kbdy@hotmail.com