

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TAKIM ÇELİĞİNİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI VE
SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamit YÜCE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ

OCAK 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TAKIM ÇELİĞİNİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI VE
SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamit YÜCE

(506191417)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ

OCAK 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191417 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hamit YÜCE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TAKIM ÇELİĞİNİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI VE SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İ. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Kübra AKBEN
Gedik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Ocak 2022
Savunma Tarihi : 19 Ocak 2022





Tüm Emekçiler'e,



ÖNSÖZ

Başta en büyük destekçim ve tez danışanım olan Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ ve kendisinden aldığım ders ile mühendisliğin ne demek olduğunu bana öğreten Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkür ederim.

Laboratuvarlarını ve cihazlarını kullanmama imkân veren Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Prof. Dr. Muhammet Kürşat KAZMANLI'ya, Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na ve Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını asla esirgemeyen Araş. Gör. Mehtap ARSLAN'a, Araş. Gör. Oğuz Kağan COŞKUN'a, Araş. Gör. İbrahim Göksel HIZLI'ya, Araş. Gör. Çağatay YELKARASI'na, Araş. Gör. Mertcan KABA'ya, Öğr. Gör. Dr. Faiz MUHAFFEL'e, Öğr. Gör. Dr. Yonca ALKAN GÖKSU'ya ve Araş. Gör. Erdem BALCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca sürekli yanımda olan ve desteklerini asla esirgemeyen Met. Yük. Müh. Mehran KARİMZADEHKHOEI'a, Met. Yük. Müh. Rıdvan ORMAN'a, Met. Yük. Müh. Cenk CENİKLİ'ye, Met. Müh. Osman ÖZER'e, Met. Müh. Deniz AKGÜL'e, Met. Müh. Cem KILIÇASLAN'a, Met. Müh. Kağan KEPER'e, Met. Müh. Ege DEMİR'e ve Met. Müh. Mert SARAÇOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında bana destek olan canım dostlarım Ecem KARAKAŞ'a, Sinem YILDIZ'a ve Ahmet ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca başta Anıl ÖZEN ve Osman Haluk ERDEM olmak üzere tüm Şişecam ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da 43083 projesi ile tezimi destekleyen İTÜ BAP birimine teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen ve hep yanımda olan annem Hatice YÜCE'ye, babam Mehmet YÜCE'ye ve ablam Merve YÜCE'ye çok teşekkür ederim.

Ocak 2022

Hamit YÜCE
(Metalurji ve Malzeme Müh.)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Takım Çelikleri	3
2.1.1 Takım çeliklerinin genel özellikleri	3
2.1.2 Soğuk iş takım çelikleri.....	3
2.1.3 Sıcak iş takım çelikleri.....	4
2.1.4 Yüksek hız takım çelikleri	6
2.2 Borlama Prosesi	8
2.2.1 Borlama prosesinin tanımı	8
2.2.2 Borlama prosesinin avantajları ve dezavantajları	8
2.3 Borlama Yöntemleri.....	11
2.3.1 Kutu borlama.....	12
2.3.2 Pasta borlama	14
2.3.3 Akışkan yatakta borlama.....	14
2.3.4 Sıvı borlama	15
2.3.5 Gaz borlama	20
2.3.6 Plazma borlama.....	21
2.4 Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması	22
2.4.1 FeB ve Fe ₂ B tabakalarının karakteristiği	23
2.4.2 Alaşım elementlerinin etkisi	23
3. KONU HAKKINDA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	31
4.2 Deneylerin Yapılışı ve Karakterizasyon	31
4.2.1 Borlama Deneyleri	31
4.2.2 Borür Tabakasının Karakterizasyonu.....	33
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	35
5.1 Borlama Sıcaklığının ve Süresinin Borür Tabakası Üzerindeki Etkisi....	35
5.2 AISI T1 Taban Malzemesi Üzerinde Tek Fazlı Fe ₂ B Borür Tabakası Büyültülmesi.....	45
6. GENEL SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	55
EKLER.....	61



KISALTMALAR

AISI : American Iron and Steel Institue

DIN : Deutsches Institut für Normung

KRTD-Bor : Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon Yöntemiyle Borlama

CRTD-Bor : Cathodic Reduction and Thermal Diffusion Based Boriding

HRC : Rockwell C Sertliği

HV : Vickers Sertliği

FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme

KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme

XRD : X- Işını Difraksiyonu

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

FH : Faz Homojenleştirme



SEMBOLLER

N : Newton

A : Amper

Å : Angstrom

W : Watt

Ω : Ohm





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Takım çeliklerinin tarihsel gelişimi	3
Çizelge 2.2: AISI standartlarına göre sıcak iş takım çelikleri ve bu çeliklerini kimyasal kompozisyonları.....	4
Çizelge 2.3: Dört farklı sıcak iş takım çeliğinin çeşitli sıcaklıklarda 100 saat boyunca çalışması sonucu sertliklerindeki değişim	6
Çizelge 2.4: Yüksek hızlı takım çeliklerinin gelişimdeki önemli tarihler	6
Çizelge 2.5: ASTM A 600 standardına göre yüksek hızlı takım çelikleri için gereksinimler	7
Çizelge 2.6: Bazı yüksek hız takım çeliklerinin AISI standartları ve bu çeliklerin kimyasal kompozisyonları	7
Çizelge 2.7: Bazı borlanmış malzemelerin sertlik değerleri ile çeşitli malzemelere ait sertlik değerlerinin karşılaştırması.....	9
Çizelge 2.8: Farklı borür yapılarının sertlik ve ergime sıcaklığı değerleri	10
Çizelge 2.9: Borlama işleminde kullanılan bileşikler ve yöntemler	12
Çizelge 2.10: Kutu borlama yönteminde kullanılan bazı bor kaynaklarının bileşikleri ve özellikleri	13
Çizelge 2.11: Sıvı borlamada kullanılan bileşikler ve özellikleri	15
Çizelge 2.12: Gaz borlama yönteminde kullanılan bazı bileşikler ve özellikleri	20
Çizelge 2.13: Fe ₂ B ve FeB fazlarının bazı özellikleri.....	23
Çizelge 4.1: AISI T1 çeliğinin kimyasal kompozisyonu.....	31
Çizelge 4.2: Deneylerde kullanılan cihazlar ve markaları	31
Çizelge 4.3: Deneyler esnasında sabit ve değişen parametrelerin çizelgesi.	32
Çizelge 5.1: Değişen borlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen hız sabiti (K) değerleri.....	42
Çizelge 5.2: Farklı takım çeliklerinin kutu borlama yöntemiyle borlanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjileri ve tez kapsamında bulunan aktivasyon enerjisi değeri.....	43
Çizelge 5.3: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borlanan AISI T1 çeliğine ait noktasal element analizinin atomik % sonuçları [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	44
Çizelge 5.4: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait noktasal element analizinin atomik % sonuçları [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	50



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Borlanmış Ck 35 çeliğinin farklı asitlere karşı davranışı	10
Şekil 2.2: Kutu borlama düzeneğinin şematik bir çizimi	13
Şekil 2.3: Borlama işleminin gerçekleştirildiği bir akışkan yatağın şematik çizimi .	15
Şekil 2.4: (a) KRTD-Bor sistemin teknik çizimi (b) katot ve potanın üstten görünümü: a-yüksek frekanslı fırın, b- doğru akım kaynağı, c-alümina koruyucu kılıf, d-grafit pota, e-katot, f-termoçift, g-h- bilgisayar bağlantılı veri kaydetme sistemi.....	18
Şekil 2.5: Gaz borlama düzeneğinin şematik bir çizimi	20
Şekil 2.6: Plazma borlama düzeneğinin şematik bir çizimi.....	21
Şekil 2.7: Demir-Bor faz diyagramı.	22
Şekil 2.8: Alaşım elementlerinin borür tabakasının büyümesindeki etkiyi gösteren bir grafik	24
Şekil 2.9: Borlanan bir parçanın merkezine doğru alaşım elementlerinin değişimi..	26
Şekil 4.1 : Borlama deney düzeneğinin genel bir görüntüsü.....	33
Şekil 4.2: Ergimiş tuz banyosundan çıkarıldıktan sonra üzerinde artık tuz kalan borlanmış numune.	33
Şekil 5.1: AISI T1 numunelerin elektrokimyasal olarak borlandıktan sonraki yüzey görüntüleri. [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	35
Şekil 5.2: AISI T1 takım çeliğinin borlandıktan sonraki genel mikroyapı görüntüsü [1050 °C, 30 dk, 200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃ , 750X]...	36
Şekil 5.3: Borlanma işlemine tabi tutulacak olan kullanılmış AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınım analizi.	36
Şekil 5.4: Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde borlanan AISI T1 çeliği numunelerine ait X-ışını kırınımı analizi sonuçları (a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C (d) 1000 °C (e) 1050 °C [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	37
Şekil 5.5: Farklı sürelerde ve sıcaklıklarda borlanan AISI T1 çelik numunelerinin 750X büyültmeli optik mikroskop görüntüleri [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	39
Şekil 5.6: Farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda oluşturulan borür tabakalarının kalınlıkları [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	40
Şekil 5.7: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabakası kalınlığının işlem süresi arasındaki ilişki grafiği [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	41
Şekil 5.8: Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen borür tabakalarının karesinin işlem süresine bağlı grafiği [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	42
Şekil 5.9: Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen borür tabaka kalınlıklarına ait lnK - 1/T grafiği [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	43
Şekil 5.10: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borlanan AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	44

Şekil 5.11: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca borlanan AISI T1 çeliğine ait sertlik analizi sonuçları [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	45
Şekil 5.12: Farklı sıcaklık ve faz homojenleştirme sürelerinde KRTD-Bor işlemi uygulanan AISI T1 çeliğinin yüzey görüntüleri [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	46
Şekil 5.13: Faz homojenleştirme işlemi sonucunda numunelerin renklerindeki değişim a) 900 °C'de 15 dakika elektroliz işlemi uygulanan numune b) 900 °C'de 15 dakika elektroliz + 45 dakika faz homojenleştirme işlemi uygulanan numune [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	47
Şekil 5.14: 850 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait optik mikroskop görüntüsü [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	47
Şekil 5.15: Borlanmamış AISI T1 çeliğine ve 850 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınımı sonucu [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	48
Şekil 5.16: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınımı sonucu [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]..	49
Şekil 5.17: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemine ilaveten 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi uygulanan AISI T1 çeliğine ait optik mikroskop görüntüleri [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]..	49
Şekil 5.18: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃].....	50
Şekil 5.19: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait sertlik analizi sonuçları [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	51
Şekil 5.20: Farklı KRTD-Bor parametrelerinde borlanan AISI T1 çeliğine ait Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi sonrası indentasyon izleri a) 900 °C / 15 dk elektroliz b) 900 °C / 15 dk elektroliz +75 dk FH [200 mA/cm ² , %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃]	52
Şekil A.1: Mercedes Benz Rockwell C testi değerlendirmesi.....	62

TAKIM ÇELİĞİNİN KRTD-BOR YÖNTEMİ İLE BORLANMASI VE SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Takım çelikleri; diğer malzeme türlerinin talaşlı veya talaşsız işlenmesinde kullanılan bir çelik türüdür. En basit şekilde üçe ayrılırlar; i) sıcak iş takım çelikleri ii) soğuk iş takım çelikleri iii) yüksek hız takım çelikleri. Sıcak iş takım çelikleri (H Grubu), yüksek sıcaklıklarda delme, kesme ve şekillendirme gibi işlemleri gerçekleştirmek için geliştirilmiştir. Soğuk iş takım çelikleri (Grup A, D ve O) genellikle 200 °C' nin altındaki sıcaklıklarda ve kesme, bükme ve şekillendirme işlemlerinin kalıplarında kullanılır. Yüksek hız çelikleri (Grup M ve T), genellikle 400-600 °C sıcaklık aralığında yüksek hızlı kesici takım uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş takım malzemeleridir.

T grubu yüksek hız takım çelikleri arasında yer alan AISI T1 çeliği, zorlu koşullarda (yüksek sıcaklık, nem, sürtünme vb.) kullanıldığı için yüksek tokluğa ve aşınma direncine sahiptir. Genellikle yüksek aşınma direnci ve yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren tornalama, kesici takımlar, sıcak ekstrüzyon takımları ve kalıplar gibi uygulamalar için tercih edilir. Özellikle sert malzemelerin işlenmesi veya yüksek sıcaklık uygulamalarında bu çelik aletlerin yüzeyleri zamanla deforme olur ve bir süre sonra çalışamaz hale gelir. Bu gibi durumlarda çalışma koşullarından kaynaklanan deformasyona karşı uygulanacak yüzey işlemleri ile takım çeliklerinin kullanım ömürleri uzatılabilir.

Günümüzde birçok yüzey iyileştirme işlemi ile takım çeliklerinin daha uzun süre çalışabilmeleri için yüzeyleri kaplanabilir veya modifiye edilebilir. Bu işlemlerden biri olan borlama işlemi, iş parçasının yüzeyinde yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip bir tabaka oluşturarak parçaların ağır çalışma koşullarına karşı direncini artırır. Geleneksel borlama işlemlerinde, iş parçasının yüzeyinde çift fazlı bir FeB-Fe₂B yapısı oluşturulur. Ancak FeB ve Fe₂B fazlarının bir arada bulunduğu durumlarda, farklı ısıl genleşme katsayıları ve farklı sertlik değerleri nedeniyle borlama işleminden sonra iki faz arasında yüzeye paralel çatlaklar oluşur. Çalışma koşullarında bu çatlakların sayısı ve boyutu arttığından dolayı bir süre sonra tabaka parçalanmakta ve iş parçası kullanılamaz hale gelmektedir.

Yeni patentli bir borlama yöntemi olan KRTD-Bor (Katodik Redüksiyon ve Termal Difüzyon Yöntemi ile Borlama), dünyada yaygın olarak kullanılan kutu borlama yöntemine göre daha ekonomik, hızlı ve çevreye zarar vermeyen bir prosestir. Ayrıca proses parametrelerinin değişken olması nedeniyle faz homojenizasyonu (FH) işleminin entegrasyonuna uygundur. FH işleminin KRTD-Bor yöntemine entegrasyonu, FeB fazının Fe₂B fazına dönüştürülmesini sağlar.

Bu tez kapsamında, ıskartaya ayrılmış yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmış olan AISI T1 çeliklerinin KRTD-Bor yöntemi kullanılarak yüzeylerinin endüstriyel olarak tercih edilen Fe_2B ile modifiye edilmesi hedeflenmektedir. Böylelikle bu kullanılmış malzemelerin tekrar kullanıma uygun hale getirilmesi ve ağır servis koşullarına dayanıklı, üstün performanslı ve uzun ömürlü olması amaçlanmaktadır.

Modifiye edilecek çelik takım çeliği malzemeleri, daha öncesinde endüstriyel işlemlerde kullanıldığı için yapı içerisinde çok miktarda $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ karbürü olduğu gözlemlenmiştir. Tez boyunca yapılan tüm deneyler orta frekanslı bir indüksiyon fırınında, grafit potanın anot ve AISI T1 çeliği numunelerin katot olarak polarize edildiği bir sistemde yapılmıştır. Elektroliz deneyleri 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve %10 Na_2CO_3 ile oluşturulmuş elektrolit içerisinde, $850\text{-}1050^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 15-30-60 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. KRTD- Bor deney sistemine entegre edilen FH işlemi, elektroliz işlemi tamamlanan numunelerin elektrolit içerisinden akımsız olarak bırakılmasıdır. KRTD-Bor işlemi ile yapılan borlama sonrasında numuneler $850\text{-}900^\circ\text{C}$ sıcaklık değerlerinde, 45-60-75 dakika boyunca FH işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey modifikasyon işlemleri tamamlanan numunelerin sırasıyla; metalografi işlemleri yapıp optik mikroskop ile görüntü alma, X-ışını difraksiyonu (XRD) ile faz analizleri, EDS ataçmanlı SEM ile elemental analizleri ve son olarak da Vickers sertlik ölçüm cihazı ile sertlik analizleri yapılmıştır. Ayrıca Parabolik Hız Kanunu kullanılarak AISI T1 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının büyüme kinetiği de incelenmiştir.

Yapılan elektroliz deneyleri sonucunda tüm süre ve sıcaklıklarda FeB ve Fe_2B fazlarından oluşan borür tabakaları elde edilmiştir. 850°C sıcaklıkta 15 dakika boyunca yapılan elektroliz sonucunda $9 \mu\text{m}$ kalınlığında borür tabakası elde edilirken bu kalınlık 1050°C sıcaklıkta 60 dakika yapılan elektroliz işlemi sonucunda $53 \mu\text{m}$ değerine çıkmıştır. Ayrıca yapılan XRD analizi sonucunda artan sıcaklıkla beraber yapıda tungsten borür fazları (WB_4, WB_2) oluştuğu gözlemlenmiştir.

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen değerler, daha öncesinde yapılan farklı çalışmalardan elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında aktivasyon enerjisi (Q) $179,05 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, kutu borlama işlemi uygulanan birçok takım çeliğinden elde edilen değerlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

KRTD-Bor işlemi için ise 15 dakika elektroliz süresi optimum değer olarak seçilmiştir. 850°C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz + 45 dakika FH uygulanan numunede borür tabakası oluşmadığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık düşük olduğundan yüzeyde redüklenen bor atomlarının FH aşamasında tekrardan elektrolit içinde çözündüğü düşünülüp 900°C sıcaklık değerine çıkılmıştır. Bu sıcaklık değerinde uygulanan 45-60-75 dakika FH işleminden sonra sırasıyla $19, 24$ ve $28 \mu\text{m}$ kalınlığında borür tabakaları elde edilmiştir. 45 ve 60 dakika FH sürelerinde ana yapıda bulunan $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ karbür yapılarının $\text{Cr}_{18,93}\text{Fe}_{4,07}\text{C}_6$ karbür yapısına dönüştüğü gözlemlenmiştir. 75 FH işlemi sonucunda ise bu karbüre rastlanmamıştır ve yapıda Fe_2B , Cr_5B_3 ve V_3B_4 fazlarından oluştuğu bulunmuştur.

Yapılan sertlik analizi sonuçlarına göre; 1050°C sıcaklıkta 60 dakika elektroliz uygulanan numuneye ait borür tabakasının sertlik değeri, numunenin merkezinden ölçülen sertlik değerinden yaklaşık 2,5 katı daha büyük olup $2300 \pm 200 \text{ HV}$ olarak elde edilmiştir. 900°C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz + 75 dakikalık FH uygulanan numunede oluşturulan borür tabakasının sertlik değeri ise numunenin merkezinden alınan sertlik değerlerine oranla yaklaşık 2 kat artarak $1600 \pm 150 \text{ HV}$ bulunmuştur.

BORIDING OF TOOL STEEL via CRTD-BOR METHOD AND OPTIMISATION of PROCESS PARAMETERS

SUMMARY

Tool steels are the type of steel used for machining of other materials. In the simplest way, they are divided into three types; i) hot work tool steels ii) cold work tool steels iii) high speed tool steels. Hot work tool steels (Group H) have been developed to perform operations such as drilling, cutting and forming at high temperatures. Cold work tool steels (Groups A, D and O) are generally used at temperatures below 200 °C and in dies for cutting, bending and forming operations. High speed steels (Groups M and T) are tool materials developed for use in high speed cutting tool applications, generally in the temperature range of 400-600 °C.

AISI T1 steels, among T group high speed tool steels, have high toughness and wear resistance therefore they are used in hard conditions (high temperature, humidity, friction, etc.). It is generally preferred for applications such as turning, cutting tools, hot extrusion tools and dies that require high wear resistance and high temperature resistance. Especially in the processing of hard materials or high temperature applications, the surfaces of these steel tools deform over time and become inoperable after a while. In such cases, the service life of tool steels can be extended by surface treatments.

Today, with many surface improvement processes, the surfaces of tool steels can be coated or modified so that they can work longer. Boriding, which is one of these processes, increases the resistance of the parts against hard working conditions by forming a layer with high hardness and wear resistance on the surface of the workpiece. In conventional boriding processes, a dual-phase FeB-Fe₂B structure is formed on the surface of the workpiece. However, in cases where FeB and Fe₂B phases coexist, parallel cracks occur between the two phases after boriding due to different thermal expansion coefficients and different hardness values. Since the number and size of these cracks increase under operating conditions, the layer breaks down after a while and the workpiece becomes unusable.

CRTD-Bor (Cathodic Reduction and Thermal Diffusion Based Boriding), a new patented boriding method, is a more economical, faster and environmentally friendly process compared to the box boriding method, which is widely used in the world. It is also suitable for the integration of the phase homogenization (FH) process due to the variable process parameters. The integration of the FH process into the CRTD-Bor method enables the conversion of the FeB phase to the Fe₂B phase.

In this thesis, it is investigated to modify the surfaces of discarded AISI T1 steels, which were used in high temperature applications, to grow industrially preferred Fe_2B layer by using the CRTD-Bor method. Thus, it is aimed to make these used materials suitable for reuse and to be resistant to heavy service conditions with superior performance and long life.

Since these steel components used industrial processes before, it was observed that there was a large amount of $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ carbide in their structures. All experiments throughout the thesis were carried out in a medium frequency induction furnace, in a system where the graphite crucible was polarized as the anode and the AISI T1 steel samples as the cathode. Electrolysis experiments were carried out at a current density of 200 mA/cm^2 , in an electrolyte formed with % 90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and % 10 Na_2CO_3 , at a temperature range of $850\text{-}1050^\circ\text{C}$ and for 15-30-60 minutes. In the CRTD-Bor experiments, the current supplied to the system was cut off without removing the samples from the electrolyte and they were subjected to PH process at $850\text{-}900^\circ\text{C}$ for 45-60-75 minutes. The samples, for which boriding was carried out, were removed from the electrolyte and the residual salts remaining on their surfaces were cleaned with an ultrasonic bath in boiling water. Afterwards, respectively; metallography processes were performed, imaging with optical microscope, phase analysis with X-ray diffraction (XRD), elemental analysis with SEM and EDS and finally hardness analysis were performed. In addition, the growth kinetics of the boride layer formed on the surface of AISI T1 steel were studied based on Parabolic Rate Law.

As a result of the CRTD-Bor electrolysis experiments, boride layers consisting of FeB and Fe_2B phases were obtained at all times and temperatures. As a result of electrolysis at 850°C for 15 minutes, a boride layer of $9 \mu\text{m}$ thickness was obtained, while this thickness increased to $53 \mu\text{m}$ after 60 minutes of electrolysis at 1050°C . In addition, as a result of the XRD analysis, it was observed that tungsten boride phases (WB_4 , WB_2) were formed in the structure with increasing temperature.

The values obtained as a result of the kinetic study were compared with the values obtained from different previously published studies. Within the scope of this study, the activation energy (Q) was found to be 179.05 kJ/mol . It has been observed that this value is lower than the values obtained from many tool steels borided via pack boriding.

For the CRTD-Bor process, the electrolysis time of 15 minutes was chosen as the optimum value. It was observed that no boride layer was formed in the sample, which was electrolyzed for 15 minutes + 45 minutes of PH at 850°C . Since the temperature was low, it was thought that the boron atoms reduced on the surface were again dissolved in the electrolyte at the PH stage, and the temperature value was increased to 900°C . After 45-60-75 minutes of PH treatment applied at this temperature, 19, 24 and $28 \mu\text{m}$ thick boride layers were obtained, respectively. It was observed that $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ carbide structures in the main structure were transformed into $\text{Cr}_{18.93}\text{Fe}_{4.07}\text{C}_6$ carbide structures at 45 and 60 minutes of PH times. As a result of 75 PH treatment, this carbide was not found and it was found that it consisted of Fe_2B , Cr_5B_3 and V_3B_4 phases in the structure.

According to the results of the hardness analysis; the hardness value of the boride layer of the sample, which was electrolyzed at 1050°C for 60 minutes, was approximately 2.5 times greater than the hardness value measured from the center of the sample and was obtained as $2300 \pm 200 \text{ HV}$. The hardness value of the boride layer formed in the sample, which was electrolysed for 15 minutes + 75 minutes of PH at 900°C , increased

approximately 2 times compared to the hardness values taken from the center of the sample, and was found to be 1600 ± 150 HV.





1. GİRİŞ

Takım çelikleri , günümüzde birçok malzemenin üretiminde ve şekillendirilmesinde kullanılan, içerisine katılan farklı alaşım elementleri sayesinde birçok yeni özellik kazandırılabilen bir çelik türüdür. Zorlu çalışma koşulları sebebi ile genellikle takım çeliklerinin yüksek aşınma direncine ve yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması istenir.

Takım çeliklerinin kullanım alanları dolayısıyla bazı durumlarda yüzey kalitelerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Özellikle sert malzemelerin işlenmesi durumlarında ya da yüksek sıcaklık uygulamalarında takım çeliklerinin yüzeylerinde zamanla bozulmalar görülmekte ve bir süre sonra iş görmez hale gelmektedirler. Böyle durumlarda çalışma koşullarından dolayı ortaya çıkan bozulmalara karşı uygulanacak yüzey işlemleri ile takım çeliklerinin servis ömrü uzatılabilir.

Günümüzde birçok yüzey iyileştirme işlemi ile takım çeliklerinin yüzeyleri kaplanıp ya da modifiye edilip daha uzun süre çalışmaları sağlanmaktadır. Bu işlemlerden biri olan borlama işlemidir, iş parçasının yüzeyinde sertliği ve aşınma direnci yüksek bir tabaka oluşturarak parçaların zorlu çalışma şartlarına dayanımını arttırmaktadır. Geleneksel yollarla yapılan borlama işlemlerinde parça yüzeyinde çift fazlı FeB-Fe₂B yapısı oluşmaktadır. Fakat FeB ve Fe₂B fazlarının bir arada olduğu durumlarda, farklı termal genleşme katsayıları ve farklı sertlik değerleri nedeniyle borlama işlemi sonrasında iki faz arasında yüzeye paralel çatlaklar oluşmaktadır. Oluşan bu çatlakların, çalışma şartlarında sayısı ve büyüklüğü arttığı için bir süre sonra tabaka parçalanmaktadır ve iş parçası kullanılamaz hale gelmektedir.

Bu çalışma, kullanılmış ve ıskartaya ayrılmış AISI T1 çeliğinin KRTD-Bor (Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon Yöntemi ile Borlama) yöntemi kullanılarak borlanmasını içermektedir. KRTD-Bor yöntemi dünyada yaygın olarak uygulanan kutu/pasta borlama yöntemi ile kıyaslandığında daha ekonomik ve hızlıdır. Ayrıca borlama sırasında kullanılan elektrolit zararlı halojenür tuzlar içermeyip çevresel bir içeriktedir ve borlama işlemi sırasında herhangi bir toksik gaz salınımı söz konusu değildir. Bu tez kapsamında, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmış AISI T1

eliklerinin KRTD-Bor yöntemi kullanılarak borlanması ve yüzeylerinde endüstriyel olarak tercih edilen Fe₂B tabakalarının büyütmeyi hedeflemektedir. Böyle yüzeyleri modifiye edilen bu takım çeliklerinin yeniden kullanılabilir hale gelmesi ve zorlu çalışma koşullarına daha dirençli, servis ömrü uzun nihai ürünler haline getirilmesi amalanmaktır.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Takım Çelikleri

2.1.1 Takım çeliklerinin genel özellikleri

Takım çelikleri; demirdışı metallerin, çeliklerin, plastiklerin ve ahşap malzemelerin talaşlı ve talaşsız olarak işlenmesinde ve şekillendirilmesinde kullanılan çelik türüdür. Ayrıca döküm, dövme ve ekstrüzyon kalıplarının yapımında kullanılmaktadır. Takım çelikleri genel olarak yüksek tokluğa ve aşınma direncine sahipken bunların yanı sıra yüksek sıcaklıkta sertliklerini koruyabilmektedirler. Çizelge 2.1’de takım çeliklerinin tarihsel gelişimi listelenmiştir [1].

Çizelge 2.1: Takım çeliklerinin tarihsel gelişimi [1].

Tarih	Gelişme
1868	Havada sertleştirilen tungsten alaşımlı çelik üretildi.
1898	Yüksek hız takım çeliği geliştirildi.
1904	%0,3 V alaşımlama yapıldı.
1910	18W-4Cr-1V içerikli T1 takım çeliği piyasaya sürüldü.
1939	Yüksek seviyede C ve V ilavesi ile süper yüksek hız çelikleri üretildi (M4-T15).
1970	Takım çeliklerinin toz metalürjisiyle uygulamalarına başlandı.
1980	Takım çeliklerinin titanyum nitrür ile kaplanması gerçekleştirildi.

Takım çelikleri, kullanım alanlarına ve kullanıldıkları sıcaklık aralığına göre 3 ana grup altında sınıflandırılır; i) soğuk iş takım çelikleri, ii) sıcak iş takım çelikleri ve iii) yüksek hız takım çelikleri [1].

2.1.2 Soğuk iş takım çelikleri

Soğuk iş takım çelikleri genellikle 200 °C sıcaklığın altındaki şekil verme, kesme, eğme, bükme işlemlerinde, haddeleme, soğuk ekstrüzyon ve toz metalurjisi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Uygulama esnasında takım çeliğinin yüzeyi ile iş parçası arasında yüksek seviyede mekanik kuvvetler temas olduğu için, kullanılan takım çeliğinin plastik deformasyona ve aşınmaya karşı direncinin yüksek olmasının yanı sıra sertlik değerlerinin de yüksek olması istenir. Bu nedenle soğuk iş takım çeliklerinde, yüksek oranda alaşım elementleri ve mikroyapılarında yoğun karbür

fazları bulunmaktadır. Ancak söz konusu alaşım elementleri, yüksek sıcaklıkta çeliğin sertliğini koruyamadığı için soğuk iş takım çeliklerinin yüksek sıcaklıklarda uzun süreli çalışmaları mümkün değildir [2].

Soğuk iş takım çeliklerinin bazı önemli özellikleri şu şekildedir;

- Yüksek gerilmeler altında plastik şekil değiştirmeye karşı direnç,
- Adhesiv ve abrasiv aşınmaya karşı yüksek direnç,
- Yüksek tokluk ve homojen mikroyapı
- Zorlu çalışma koşullarında boyutsal olarak kararlılık,
- Ön tavlama işlemi sonrasında kolaylıkla işlenebilme [3].

En çok tercih edilen soğuk iş takım çeliklerine; DIN 1.2379, 1.2363, 1.2767, 1.2842 ve 1.2436 kaliteleri örnek olarak verilebilir.

2.1.3 Sıcak iş takım çelikleri

Sıcak iş takım çelikleri, 200 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kullanılan; tokluğu, ısı iletkenliği, yüksek sıcaklıklardaki darbe direnci, meneviş direnci ve aşınma direnci yüksek olan çelik türüdür. Sıcak iş takım çelikleri, AISI standartlarında H harfiyle adlandırılmaktadır ve içerdiği alaşım elementleri açısından 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır; i) kromlu sıcak iş takım çelikleri, ii) tungsten sıcak iş takım çelikleri ve iii) molibden sıcak iş takım çelikleri [4]. Bu çeliklerin AISI standardına göre gösterimleri ve kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir [2].

Sıcak iş takım çelikleri, sahip oldukları birçok özellik sayesinde endüstriyel olarak çok fazla tercih edilmektedir. Sert maden gömlekleri, delme zımbaları, yolluk, matris olarak ve demir ve demir dışı metallerin sıcak şekillendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca aşınmanın üst safhada olduğu plastik kalıpların üretiminde de kullanımları mevcuttur [5].

Çizelge 2.2: AISI standartlarına göre sıcak iş takım çelikleri ve bu çeliklerini kimyasal kompozisyonları [2].

Gösterim	Kimyasal Kompozisyon (%)								
AISI	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Krom Esaslı Sıcak İş Takım Çelikleri									
H10	0,35-0,45	0,25-0,70	0,80-1,20	3,00-3,75	0,30 max	2,00-3,00	-----	0,25-0,75	-----
H11	0,33-0,43	0,20-0,50	0,80-1,20	4,75-5,50	0,30 max	1,10-1,60	-----	0,30-0,60	-----

Çizelge 2.2 (devam): AISI standartlarına göre sıcak iş takım çelikleri ve bu çeliklerini kimyasal kompozisyonları [2].

Gösterim	Kimyasal Kompozisyon (%)								
AISI	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Krom Esaslı Sıcak İş Takım Çelikleri									
H12	0,30-0,40	0,20-0,50	0,80-1,20	4,75-5,50	0,30-max	1,25-1,75	1,00-1,70	0,50-max	-----
H13	0,32-0,45	0,20-0,50	0,80-1,20	4,75-5,50	0,30-max	1,10-1,75	-----	0,80-1,20	-----
H14	0,35-0,45	0,20-0,50	0,80-1,20	4,75-5,50	0,30-max	-----	4,00-5,25	-----	-----
H19	0,32-0,45	0,20-0,50	0,20-0,50	4,00-4,75	0,30-max	0,30-0,55	3,75-4,50	1,75-2,20	4,00-4,50
Tungsten Esaslı Sıcak İş Takım Çelikleri									
H21	0,26-0,36	0,15-0,40	0,15-0,50	3,00-3,75	0,30-max	-----	8,50-10,00	0,30-0,60	-----
H22	0,30-0,40	0,15-0,40	0,15-0,40	1,75-3,75	0,30-max	-----	10,00-11,75	0,25-0,50	-----
H23	0,25-0,35	0,15-0,40	0,15-0,60	11,00-12,75	0,30-max	-----	11,00	0,75-1,25	-----
H24	0,42-0,53	0,15-0,40	0,15-0,40	2,50-3,50	0,30-max	-----	14,00-16,00	0,40-0,60	-----
H25	0,22-0,32	0,15-0,40	0,15-0,40	3,75-4,50	0,30-max	-----	14,00-16,00	0,40-0,60	-----
H26	0,45-0,55	0,15-0,40	0,15-0,40	3,75-4,50	0,30-max	-----	17,25-19,00	0,75-1,25	-----
Molibden Esaslı Sıcak İş Takım Çelikleri									
H42	0,55-0,70	0,15-0,40	-----	3,75-4,50	0,30-max	4,50-5,50	5,50-6,75	1,75-2,20	-----

Bu grup çeliklerin, ihtiva ettiği alaşım elementlerine ve kullanım alanlarına bakılacak olursa, tekrarlı şekillendirme işlemlerinde sertlik düşüşüne karşı gösterdiği direncin en önemli özelliklerinden biri olduğu görülmektedir [4]. Çizelge 2.3'te dört farklı sıcak iş takım çeliğinin değişen sıcaklıklarda 100 saat boyunca çalıştıktan sonra sertliklerindeki değişimler verilmiştir [2].

Sıcak iş takım çelikleri;

- Yüksek sıcaklıklarda deformasyona karşı yüksek direnç,
- Termal ve mekanik şoklara karşı direnç,
- Yüksek sıcaklıklarda aşınmaya karşı direnç,
- Isıl işlem uygulamalarında deformasyona karşı direnç,
- İşlenebilirlik,
- Sıcak yırtılma durumuna karşı direnç gibi özelliklere sahiptirler [4].

Çizelge 2.3: Dört farklı sıcak iş takım çeliğinin çeşitli sıcaklıklarda 100 saat boyunca çalışması sonucu sertliklerindeki değişim [2].

AISI No.	Orişinal Sertlik Değeri (HRC: Hardness of Rockwell C)	100 Saat alıştıktan Sonraki Sertlik Değerleri (HRC)					
		480 °C	540 °C	595 °C	650 °C	705 °C	760 °C
H13	50,2	48,7	45,3	29	22,7	20,1	13,9
	41,7	38,6	39,3	27,7	23,7	20,2	13,2
H21	49,2	48,7	47,6	37,2	27,4	19,8	15,2
	36,7	34,8	34,9	32,6	27,1	19,8	14,9
H23	40,8	40	40,6	40,8	38,6	33,2	25,8
	28,9	38,9	38	38	37,1	32,5	25,6
H26	51	50,6	50,3	47,1	38,4	26,9	21,3
	42,9	42,4	42,3	41,3	34,9	26,4	21,1

2.1.4 Yüksek hız takım elikleri

Yüksek hız takım çelikleri, genel olarak diğer takımaların işlenmesinde ve talaşlı imalatında; ortalama 400-600°C sıcaklıklarda kullanılabilen elik grubudur [5]. Çizelge 2.4'te yüksek hız takım çeliklerinin tarihsel gelişimleri verilmiştir.

Çizelge 2.4: Yüksek hızlı takım çeliklerinin gelişimdeki önemli tarihler [1].

Tarih	Gelişme
1903	%0,7 C, %14 W, %4 Cr içeren ilk prototip
1904	%0,3 Vanadyum ilavesi
1906	Elektrikli ocaklarla ergitme
1910	İlk 18-4-1 üretimi (AISI T1)
1912	%3 ile 5 arasında Co ilavesi ile sıcak sertlikte gelişme
1923	%12 Co ile kesim hızı artımı
1939	Yüksek C ve V ile süper yüksek hız takım elięi (AISI M4 ve T15)
1940 - 1952	Tungsten yerine Molibden ilavesi başladı
1953	Sülfürlü işlenebilir yüksek hız takım çeliği üretimi
1961	Yüksek C ve Co içeren ultra sert hız elięi (M40)
1970	Toz metalurjik hız çeliği üretimi
1973	Yüksek Si/N içeren sertliği arttırılmış hız çeliği üretimi (M7)
1980	Co içermeyen süper hız elikleri

Çizelge 2.5'te ASTM A 600 standardına göre yüksek hızlı takım çelikleri için gereksinimler verilmiştir. . Bu eliklerin en önemli özellikleri; yüksek sıcaklıklarda deformasyon direnci, yüksek sertlik, aşınma direnci ve darbe direnci olarak sıralanabilir. Yüksek hız takım çeliklerinin, yüksek sıcaklıklarda gösterdiği iyi mekanik özellikler, yapılarında bulunan krom, molibden, tungsten ve vanadyum gibi alaşım elementlerinin oluşturmuş olduğu karbürler sayesinde elde edilmektedir [5].

Çizelge 2.5: ASTM A 600 standardına göre yüksek hızlı takım çelikleri için gereksinimler [1].

Kimyasal Analiz Değerleri	Standart	Orta Alaşımlılar
Minimum Karbon İçeriği	0,65%	0,70%
Minimum Krom İçeriği	3,50%	3,25%
Minimum Vanadyum İçeriği	0,80%	0,80%
Minimum Tungsten İçeriği + %1,8 Mo	11,75%	6,50%
Minimum Alaşım Oranı (Co<%5)	22,50%	13%
Minimum Alaşım Oranı (Co>%5)	21%	12%
Sertlik Sonuç Değerleri	Standart	Orta Alaşımlılar
Östenitleme Sonrası Minimum Sertlik	63 HRC	62 HRC

Yüksek hız çelikleri, hassas ya da kaba parça işleme uygulamalarında, broşlarda, ovalama-tarak makaralarında, her çeşit freze, profil kesme bıçaklarında ve her türlü kesici takımında kullanılabilir [6].

AISI standartlarına göre yüksek hız takım çelikleri en genel haliyle tungstenli yüksek hız takım çelikleri ve molibdenli yüksek hız takım çelikleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Bu çeliklerin AISI standartları ve kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.6’da verilmiştir [1].

Çizelge 2.6: Bazı yüksek hız takım çeliklerinin AISI standartları ve bu çeliklerin kimyasal kompozisyonları [1].

Gösterim	Kimyasal Kompozisyon (%)						
AISI	C	Si	Cr	V	W	Mo	Co
Molibdenli Yüksek Hız Takım Çelikleri							
M1	0,83	0,35	3,75	1,18	1,75	8,70	-
M2	0,83	0,33	4,13	1,98	6,13	5	-
M3	1,05	0,33	4,13	2,50	5,88	5,63	-
M4	1,33	0,33	4,25	4,13	5,88	4,88	-
M6	0,80	0,33	4,13	1,50	4,25	5	12
M7	1,01	0,38	3,75	2	1,75	8,70	-
M10	0,89	0,33	4,13	2	-	8,13	-
M15	1,50	0,33	4	5	6,50	3,50	5
M30	0,80	0,33	4	1,25	2	8	5
M33	0,89	0,33	3,75	1,18	1,70	9,50	8,25
M34	0,89	0,33	3,75	2,10	1,75	8,48	8,25
M35	0,80	0,33	4	2	6	5	5
M36	0,85	0,33	4,13	2	6	5	8,25
M41	1,10	0,33	4,13	2	6,63	3,75	8,25
M42	1,10	0,40	3,88	1,15	1,50	9,50	8,30
M46	1,26	0,53	3,95	3,15	2,05	8,25	9
M48	1,50	0,33	3,88	3	10	5,13	-
M50	0,80	0,40	4,13	1	-	4,25	-
M52	0,90	0,40	4	1,93	1,25	4,45	-
M62	1,30	0,28	3,88	2	6,25	10,50	-

Çizelge 2.6 (devam): Bazı yüksek hız takım çeliklerinin AISI standartları ve bu çeliklerin kimyasal kompozisyonları [1].

Gösterim	Kimyasal Kompozisyon (%)						
AISI	C	Si	Cr	V	W	Mo	Co
Tungsten Esaslı Sıcak İş Takım Çelikleri							
T1	0,73	0,30	4,13	1,10	18	-	-
T4	0,75	0,30	4,13	1	18,25	0,70	5
T5	0,80	0,30	4,38	2,10	18,25	0,88	8,25
T6	0,80	0,30	4,38	1,80	19,25	0,70	12

2.2 Borlama Prosesi

2.2.1 Borlama prosesinin tanımı

Borlama, bir iş parçası yüzeyinin sertlik ve aşınma direnci gibi mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan, bor atomlarının parçanın yüzeyinden merkezine doğru difüzyonu prensibine dayanan termokimyasal bir yüzey geliştirme prosesidir. Ayrıca, elemental bor atomunun malzeme yüzeyinden içerisine difüzyonu sağlanarak yüzeyde Me_xBy fazlarının oluşturulduğu bir yüzey sertleştirme işlemi olarak da tanımlanabilir. Borlama prosesi, birçok çelik ve dökme demir türüne, kobalt, nikel, titanyum gibi bazı demirdışı metallere ve son zamanlarda yapılan çalışmalara göre seramik malzemelere de uygulanabilmektedir [7, 8, 9].

Borlama prosesi, yüzeyi iyi temizlenmiş ve/veya zımparalanmış parçaların, bor içeren katı, pasta, sıvı ya da gaz ortamlarında 700-1000 °C işlem sıcaklığı ve 1-12 saat işlem süresi aralıklarında tutulması ile gerçekleştirilir. Son zamanlarda geliştirilen plazma borlama ve akışkan yatakta borlama da borlama prosesi için geliştirilen diğer termokimyasal işlemlerdir. Ayrıca, termokimyasal olmayan plazma püskürtme ve iyon implantasyonu ,fiziksel buhar biriktirme (FBB) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB), borlama için kullanılan diğer yöntemlerdir [8, 9].

Çinko, kurşun, bakır, altın, antimon, tellür, bizmut ve kadmiyum dışındaki bütün metaller borür oluşturur. Bunların içinden ergime sıcaklığı 700 °C'nin üzerinde olan sadece bakır ve altındır. Diğerleri için işlem sıcaklığı sağlanamadığı için borlama işlemleri gerçekleştirilemez ve borür oluşturmazlar [10, 11].

2.2.2 Borlama prosesinin avantajları ve dezavantajları

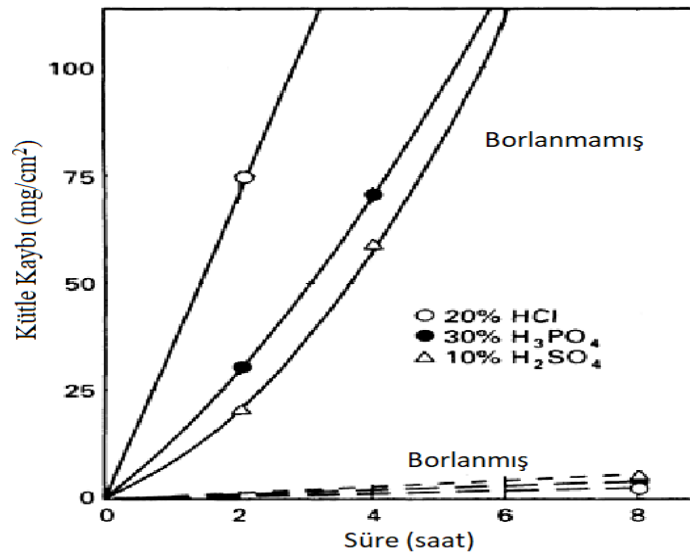
Borlama işleminin avantajları genel olarak şu şekilde sıralanabilir;

- Yüksek sertlikte borür tabakası oluşur. Çizelge 2.7’de bazı borlanmış malzemelerin sertlik değerleri ile çeşitli malzemelere ait sertlik değerlerinin karşılaştırması bulunmaktadır.
- Yüksek sıcaklıklarda da stabil kalabilen borür tabakaları oluşur. Çizelge 2.8’de farklı borür yapılarına ait sertlik ve ergime sıcaklığı değerleri bulunmaktadır.
- Diğer yüzey geliştirme işlemleri ile kıyaslandığı zaman daha çok çelik çeşidine uygulanabilme imkânı bulunuyor.

Çizelge 2.7: Bazı borlanmış malzemelerin sertlik değerleri ile çeşitli malzemelere ait sertlik değerlerinin karşılaştırması [8].

Malzeme	Mikrosertlik (kg/mm ² veya HV)
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Su verilmiş Çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız takım çeliği BM42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
Sementit karbürler, WC+Co	1160-1820 (30kg)
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ seramikler	1483 (30kg)
Al ₂ O ₃ + TiC + ZrO ₂ seramikler	1730 (30kg)
Sialon seramikler	1768 (30kg)
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B ₄ C	5000
Elmas	10000

- Borlama işlemi, demir esaslı malzemelerin, seyreltilmiş oksitleyici olmayan asitlere karşı korozyon ve erozyon direncini arttırmaktadır. Düşük alaşımlı çeliklerin HCl, H₃PO₄ ve H₂SO₄ (Bknz. Şekil 2.1) gibi asitlere karşı dayanımı borlama işlemi ile artırılabilir.
- Borlanmış malzemelerin yüzeyleri 850 °C gibi yüksek sıcaklıklarda orta seviyede oksidasyona karşı dirençlidir ve metal ergiyiklere karşı yüksek derecede dayanıma sahiptir.
- Borlanan parçaların yorulma ömürleri ve çalışma süreleri, oksitlenmeye ve korozyona maruz kaldıkları ortamlarda bile oldukça yüksektir .



Şekil 2.1: Borlanmış Ck 35 çeliğinin farklı asitlere karşı davranışı [8].

Çizelge 2.8: Farklı borür yapılarının sertlik ve ergime sıcaklığı değerleri [9, 12, 13].

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

- Borlama işlemi sonunda parça yüzeyinin sürtünme katsayısı düşmektedir ve uygulama esnasında yağlayıcı kullanma ihtiyacı en aza inmektedir [9, 12, 13].

Borlama işleminin dezavantajlarından bazıları ise şu şekildedir;

- Çok hassas işçilik gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle bazı diğer kaplama yöntemlerine (plazma nitrüleme, gaz karbürleme) oranla daha pahalıdır.
- İşlem sonucunda çeliğin türüne ve element içeriğine bağlı olarak yaklaşık %5-25’lik bir boyutsal artış gerçekleşmektedir [13].
- Borlanan parça, geleneksel yüzey işleme proseslerine tabi tutulunca tabakada kırılmalar meydana gelebilmektedir.
- Karbürlenmiş ve nitrülenmiş olan çeliklerin döner sistemlerdeki yorulma özellikleri, temas yüklerinin yüksek olduğu (>2000 N) durumlarda borürlenmiş çeliklere göre daha iyidir. Bu sebepten dolayı dişli imalatında borürlemeye karşı bir sınırlama mevcuttur.
- Borlama işlemi sonrasında yapılacak olan temperleme veya sertleştirme işlemleri, borür tabakasının özelliğini korumak amacıyla vakum altında ya da inert ortamda yapılması gerekir [9].

2.3 Borlama Yöntemleri

Borlama işleminde bor kaynakları ve bor sağlayıcı bileşikler katı, sıvı ve gaz fazlarında bulunabilirler. Uygulama yöntemleri iki ana başlık altında gruplandırılabilir;

- a) Kutu borlama, pasta borlama sıvı borlama ve gaz borlama gibi “*Termokimyasal Yöntemler*”,
- b) Fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), plazma sprej kaplama ve iyon biriktirme işlemleri gibi “*Termokimyasal Olmayan Yöntemler*” [9].

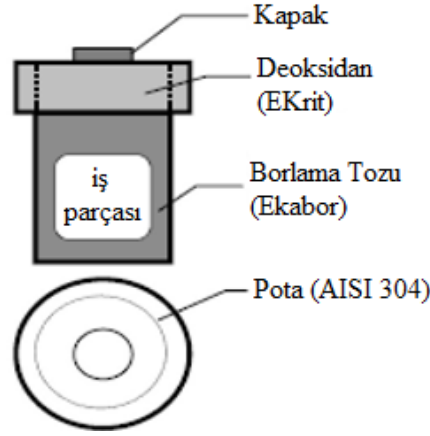
Bu yöntemler arasında en çok tercih edilen termokimyasal borlama işlemleri, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bor atomlarının iş parçasının merkezine doğru difüzyonuna dayanan kaplama yöntemleridir. Çizelge 2.9’da borlama işleminde kullanılan bileşikler ve yöntem hakkında bilgiler verilmektedir. Bu yöntemler dört ana grup altında toplanmaktadır [8].

Çizelge 2.9: Borlama işleminde kullanılan bileşikler ve yöntemler [8].

Bor Kaynağının Fiziksel Hali	Bileşim	Yöntem
GAZ	BF_4, BCl_3, BBr_3 saf veya $+H_2$	Uygulama sıcaklığında gaz formundaki borür kimyasalı indüktif veya boru fırın kullanılarak ısıtılmış malzeme
	$B_2H_6 + H_2$	
	$(CH_3)_3B / (C_2H_5)_3B$	
SIVI	$Na_2B_4O_7 (+NaCl/+B_2O_3)$	Ergimiş tuz elektrolizi (parça katot olarak kullanılırken, anot olarak grafit veya platin kullanılır.)
	$HBO_2 + NaF$	Ergimiş tuz elektrolizi (parça katot, anot borür bileşiği ve florürlü elektrolit)
	Florürlü elektrolit içinde bor veya katı bor bileşiği	
	$B_4C (+NaCl/+BaCl_2/+NaBF_4)$	Kaplanacak malzeme ergimiş haldeki banyoya daldırılır.
	$Na_2B_4O_7 + B_4C$	
	$Na_2B_4O_7$	Çözeltide indüktif ısıtma
KATI	$B_4C + Na_2AlF_6 + \text{Etilsilikat}$	
	Ferrobör + Na_2AlF_6 + Cam suyu	
	Amorf Bor (+ Aktivatör)	Fırında ısıtma ve toz veya pasta ile kaplama
	Ferrobör (+Aktivatör)	
	$B_4C (+Aktivatör)$	

2.3.1 Kutu borlama

Kutu borlama genel olarak kutulama, ısıtma ve temizleme olmak üzere üç aşamadan oluşur. Borlanacak parça, toz bor kaynağı içerisinde belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta belli bir süre bekletilir. Pota içerisine koyulan parçanın etrafı 10-20 mm kalınlığında toz karışımı ile çevrelenir. Üzerine dolgu malzemesi koyulur ve hava girişini engellemek için potanın üzerine kapak yerleştirilir [8]. Kutu borlama işleminin şematik bir çizimi Şekil 2.2’de verilmiştir [14]. Ayrıca kutu borlama yönteminde kullanılan bazı bor kaynaklarının bileşikleri ve özellikleri Çizelge 2.10’da verilmiştir [15].



Şekil 2.2: Kutu borlama düzeneğinin şematik bir çizimi [14].

Çizelge 2.10: Kutu borlama yönteminde kullanılan bazı bor kaynaklarının bileşikleri ve özellikleri [15].

Bileşik	Formül	Mol Ağırlığı (g)	Teo. Bor (%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Amorf Bor	B	10,82	95-97	2050
Ferrobör	FeB _x	-	17-19	-
Borkarbür	B ₄ C	55,29	77,28	2450

Ferrobör ve amorf bor, bor karbürü göre daha ucuz ve daha kolay uygulanabilir olmalarının yanı sıra çok iyi bor sağlayıcıdır ve kalın borür tabakası oluşturmada bor karbürü oranla daha iyidirler. Akışkanlık sağlamak ve ilave redüktan olarak ise SiC ve Al₂O₃ gibi katkı maddeleri ilave edilir. Aktivatör görevinde ise Na₂B₄O₇, BaF₂, Na₂CO₃, NH₄Cl, (NH₄)₃BF₄, KBF₄ ve NaBF₄ kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten Ekabor ismiyle satılan ve tam içerikleri açıklanmayan bor kaynağı tozlar da kutu borlama yönteminde kullanılmaktadırlar. Bunlardan bazılarının kimyasal bileşimi aşağıdaki gibidir [8, 15].

- %5 B₄C, %90 SiC, %5 KBF₄
- %50 B₄C, %45 SiC, %5 KBF₄
- %85 B₄C, %15 Na₂CO₃
- %95 B₄C, %5 Na₂B₄O₇
- %84 B₄C, %16 Na₂B₄O₇
- Amorf bor (%95-97), %(3-5) KBF₄
- %95 Amorf Bor, %5 KBF₄
- %79 B₄C, %16 Na₂B₄O₇, %5 KBF₄
- %60 B₄C, %5 B₂O₃, %5 NaF, %30 demir oksit
- %(40-80) B₄C, %(20-60) Fe₂O₃

- %50 Amorf Bor, %1 $\text{NH}_4\text{F.HF}$, %49 Al_2O_3
- %100 B_4C
- %20 B_4C , %5 KBF_4 , %75 Grafit

Bu yöntemin en önemli avantajları ise şu şekildedir;

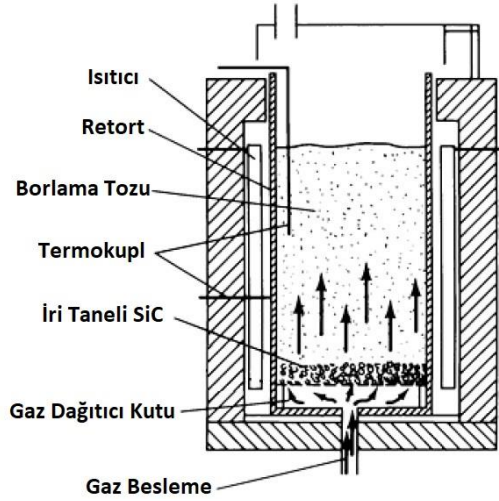
- Düzenliğin kurulumunun kolay olması,
- Prosesin basit olması,
- Emniyetli olması,
- İşlem süresince toz karışımının değişiminin çok az olması,
- Fazla ekipmana gerek duyulmaması,
- Ekonomik olması [8, 9, 13].

2.3.2 Pasta borlama

Kutu borlamanın maliyetli, zor ve/veya çok vakit aldığı durumlarda pasta borlama yöntemi kullanılır. Pasta borlamada, %45 B_4C (200-400 mesh) - %55 kriyolit (Na_3AlF_6) karışımı ya da kutu borlamada kullanılan toz karışımın (B_4C - SiC - KBF_4) iyi bir bağlayıcı ile (hidrolize edilmiş etil silikat, çözünmüş nitroselüloz, bütül asetat veya sulu metil selüloz çözeltisi) birlikte kullanılır. Elde edilen karışım iş parçasının yüzeyine 1-2 mm kalınlığında tabaka oluşturulacak şekilde püskürtülür veya spreylenebilir, sonrasında kurumaya bırakılır. Tabaka kuruduktan sonraya argon, N_2 ya da NH_3 içeren koruyucu atmosfer ortamında borürleme işlemine alınır. Demir esaslı malzemeler için bu borürleme işlemi geleneksel fırınlarda 800-1000 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca yapılmaktadır. 1000 °C sıcaklıkta 20 dakika yapılan pasta borlama sonucunda yaklaşık 50 µm kalınlığında borür tabakası elde edilir. Pasta borlama genellikle boyutları yüksek olan parçalara ya da belli kısımları borlanacak olan parçalar için kullanılır [8, 12, 13].

2.3.3 Akışkan yatakta borlama

Kutu borlamanın bir türevi diyebileceğimiz akışkan yatakta borlamada, özel bor kaynağı tozları (iri taneli SiC parçacıkları, Ekabor vb.) akıcı ortam olarak kullanılmaktadır. Oksijensiz gaz ($\text{N}_2\text{-H}_2$) kullanılarak bu tozlar akıcı duruma getirilir. Proses, bor kaynağı tozlarını, oksijensiz gazı ve iş parçasını içeren akışkan yatak içerisinde gerçekleştirilir. Şekil 2.3'te akışkan yatağın şematik bir çizimi bulunmaktadır [8].



Şekil 2.3: Borlama işleminin gerçekleştirildiği bir akışkan yatağın şematik çizimi [8].

Bu yöntemin avantajları;

- Hızlı ısıtma ve akış sayesinde kısa proses süreleri,
- Homojen ısı dağılımı,
- Gaz basıncının yukarı doğru olmasından mütevellit sızıntı oluşmaması,
- Sürekli üretim,
- Proses sonrasında su verme işleminin hemen yapılabilmesine müsait olması,
- Maliyetinin düşük olması şeklinde sıralanabilir [8].

2.3.4 Sıvı borlama

Sıvı borlama tuz banyosunda akımsız borlama ve ergimiş tuz elektrolizi ile borlama iki ana gruba ayrılır. Sıvı borlama yönteminde kullanılan bileşikler ve bu bileşiklerin özellikleri Çizelge 2.11’de verilmiştir [9].

Çizelge 2.11: Sıvı borlamada kullanılan bileşikler ve özellikleri [9].

Adı	Formül	Mol. Ağ. (g/mol)	Teo. Bor (%)	Erg. Sıc. (°C)	Açıklama
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,42	11,35	Parçalanma 60,6	Su içeriğinden dolayı ergitmede kullanılması uygun değildir.
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201,26	21,50	741	Çözünürlük 20 °C 2 g/l H_2O

Çizelge 2.11 (devam): Sıvı borlamada kullanılan bileşikler ve özellikleri [9].

Adı	Formül	Mol. Ağ. (g/mol)	Teo. Bor (%)	Erg. Sıc. (°C)	Açıklama
Metaborik Asit	HBO ₃	43,83	24,69	Parçalanma	
Sodyum Bor Florür	NaBF ₄	109,81	9,85	Parçalanma	
Susuz Borik Asit	B ₂ O ₃	69,64	31,07	450	Çözünürlük 20 °C 22 g/l H ₂ O
Borkarbür	B ₄ C	55,29	78,28	2450	

Sıvı borlamanın pek çok dezavantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- İş parçasının üzerinde kalan tuz kalıntılarının ve reaksiyona girmeyen borun temizlenmesi zaman ve para kaybına sebep olur.
- Borlamanın gerçekleşmesi için banyonun viskozitesinin belli bir seviyenin üzerinde olması gerekir. Bu nedenle banyoya katkı maddesi eklenir ve maliyet artar.
- Proses esnasında oluşabilecek korozif dumandan korunmak gerekir [8, 9, 12, 14].

2.3.4.1 Tuz banyosunda akımsız borlama

Boraks, ferrosilis, borik asit ve sodyum sülfat esaslı, redüktan aktivatör olarak B₄C, amorf bor, SiC vb. kullanıldığı ergimiş tuz banyolarında yapılan borlama işlemidir. Ucuz işlem maliyeti vardır ve fazla deneyime ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde borlanan parçanın yüzeyinin işlem sonunda temizlenme zorluğu, parçanın termal şoka uğraması ve büyük iş parçalarına uygulanamama sorunu gibi olumsuzluklar mevcuttur. Proses sıcaklığı genellikle 800-1000 °C ve proses süresi 2-6 saat aralığında değişmektedir. Bazı ergimiş tuz banyosu içerikleri şu şekildedir;

- %10 Na₂B₄O₇.10H₂O + %40 B₄C
- %73-79 Na₂B₄O₇.10H₂O + %15-20 NaCl + %6-7 B
- %70 Na₂B₄O₇.10H₂O + %30 SiC
- %70 Na₂B₄O₇.10H₂O + %30 B₄C
- %55 Na₂B₄O₇.10H₂O, %40-50 Ferrobor + %4-5 Ferro-alüminyum
- %65 (%85 Na₂B₄O₇.10H₂O + %55 NaCl) + %35 Kalsit

- %55 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + %45 SiC karışımı ile 1:1 oranında NaCl ve BaCl_2 [8, 9, 12].

2.3.4.2 Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama

Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama tekniği ilk kez Orgin ve Schaaber tarafından tanımlanmıştır. İlk başlarda, ergimiş boraks banyosunda anot olarak grafit çubuk ve borlanmak istenen iş parçası katot olarak kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda banyo olarak kullanılan grafit pota, anot yerine geçmiştir [8].

Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama yönteminin en önemli avantajı, kutu borlama ve akımsız tuz banyosunda borlama gibi yöntemlere oranla daha kısa sürelerde daha yüksek kalınlıkta borür tabakaları elde edilebiliyor olmasıdır [16]. Bu yöntemin dezavantajı ise ergimiş boraksın viskozitesinin yüksek olmasından dolayı 850 °C üzerinde çalışma gerekliliği ve banyo içerisinde sıcaklığın homojen dağılmamasıdır. Ayrıca akım yoğunluğunun banyo içerisinde farklı oranlarda dağılımı nedeniyle özellikle de karmaşık parçalarda homojen borür tabakası elde edilememektedir. Homojen tabaka kalınlığı elde edebilmek için parçanın borlama esnasında döndürülmesi ya da hareket ettirilmesi gerekmektedir. Bu yöntemle ait diğer bir dezavantaj da borlanan parçanın yüzeyinde kalan elektrolitin temizlenmesidir. Ergimiş tuz içerisine B_2O_3 ve NaCl ilave ederek bu dezavantajların önüne kısmen de olsa geçilebilmektedir. İlave edilen B_2O_3 ve NaCl sayesinde banyo içerisinde homojen akım yoğunluğu oluşturulur, işlem sonrasında parçanın yüzeyini temizlemek kolaylaştırılır ve ergimiş tuzun viskozitesi azaltılır [8, 9, 12].

Boraks ve borik asit, elektrolitin ana bileşenleridir. Bunların yanı sıra son zamanlarda yapılan çalışmalarla daha az korozyon banyo elde etmek için $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MF}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MOH}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3$ (M = Li, Na, K) bileşimleri ortaya koyulmuştur [17].

Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama işlemi farklı elektrolit bileşimlerine göre 600-1000 °C sıcaklık aralığında, 0,15-0,7 A/cm² akım yoğunluğu ve 0,5-6 saat sürelerinde yapılmaktadır.

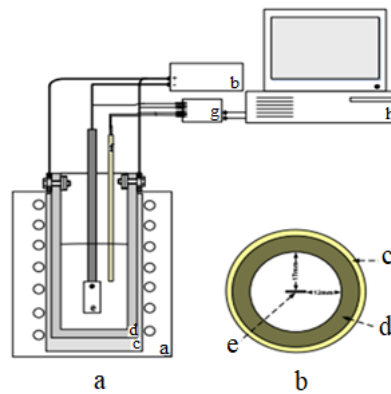
Çeşitli çalışmalarda kullanılan elektroliz banyosu içerikleri;

- KBF_4 -LiF-NaF-KF karışımı 600-900 °C
- 20 KF - 30 NaF – 50 LiF - 0,7 BF_3 karışımı (% mol) 800-900 °C arasında 90 N_2 - 10 H_2 ortamında

- 9:1 (KF-LiF)-KBF₄ karışımı argon atmosferinde
- 90 (30 LiF+70 KF) – 10 KBF₄ karışımı 700-850 °C’de
- 80 Na₂B₄O₇ + 20 NaCl karışımı 800-900 °C
- %30 Na₂B₄O₇ + %40 B₂O₃ + %30 Na₂CO₃
- %90 Na₂CO₃ + %10 Na₂B₄O₇
- %30 Na₂SO₄ + %70 Na₂B₄O₇
- %10 NaOH + %90 Na₂B₄O₇
- %15 Na₂PO₄ + %85 Na₂B₄O₇, gibidir [8, 9, 12, 13, 18].

2.3.4.2.1 Katodik redüksiyon termal difüzyon yöntemi (KRTD-Bor)

Bu tez kapsamında kullanılacak yöntem olan KRTD-Bor, temelde elektrokimyasal borlama esasına dayanır. Bu yeni yaklaşım, ülkemiz bilim insanları tarafından geliştirilen bir yöntem olması ve ülkemiz kaynaklarını kullanması nedeniyle tamamen yerli bir borlama prosesidir. Aynı zamanda bu yöntem dünyada ve ülkemizde hâkim olan kutu borlama prosesine göre daha üstün özellikler (hızlı, ekonomik, sürekli ve çevresel) sergilemektedir. Bu yeni KRTD-Bor ile borlama yöntemi prensip olarak ergimiş tuz sistemlerinde elektrokimyasal borun redüksiyonu ve redüklenen borun malzemeye difüzyonunu içeren bir yöntemdir. Grafit pota veya grafit levhalar anot görevi görürken herhangi bir halojenür gaz salınımına neden olmadan, ucuz-çevresel olarak kararlı boraks esaslı tuzlar elektrolit olarak kullanılmaktadır. KRTD-Bor sisteminin şematik bir çizimi Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4: (a) KRTD-Bor sistemin teknik çizimi (b) katot ve potanın üstten görünümü: a-yüksek frekanslı fırın, b- doğru akım kaynağı, c-alümina koruyucu kılıf, d-grafit pota, e-katot, f-termocu, g-h- bilgisayar bağlantılı veri kaydetme sistemi.

Boraks (Na₂B₄O₇) esaslı elektrolit, uygulanan akım yoğunluğu ve işlem sıcaklığına bağlı olarak, termal disosiyasyona uğrar (2.1). Disosiyasyon sonrasında oluşan

$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ iyonlarına ayrılır (2.2). Sonraki aşamada anot üzerinde $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ oksitlenirken katot üzerinde Na^{++} iyonları redüklenir (2.3). Bu redüklenme sonucu katotta Na elementinin birikmesi beklenirken, sodyum, kendisinden daha soy bir element olan boru sementasyon ile redükleyerek katot yüzeyinde elementel bor oluşturur (2.4-2.5). Sürekli gerçekleşen bu tepkimeler sonucunda biriken bor, yüksek sıcaklığın etkisi ile taban malzeme (katot) matrisi içerisine difüze olur [7, 17, 19, 20].



Kartal, G. [7] yaptığı çalışmada AISI 1018 çeliğini 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3 elektrolit bileşiminde, 850°C - 1000°C sıcaklık ve 5 - 120 dakika aralığında elektrokimyasal olarak borlamıştır. Kısa süreli deneyler sonucunda tek fazlı Fe_2B tabakası elde edilirken deney süresi 15 dakikadan fazla olan deneylerde çift fazlı ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. FeB fazını ortadan kaldırıp tek fazlı Fe_2B tabakası oluşturmak için, termokimyasal olarak mümkün olmayan Denklem 2.7'deki reaksiyonu baz alarak faz homojenleştirme deneylerini gerçekleştirmiştir.



15 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borladığı numunelere farklı sürelerde faz homojenleştirme (FH) işlemi uygulamıştır. Artan faz homojenleştirme işlem süresi ile (≥ 30 dk) yapıda bulunan FeB fazının yerini tamamen Fe_2B fazına bıraktığını gözlemlenmiştir. Bu deneyler sonucunda; geleneksel borlama işlemlerinden sonra elde edilen ve genelde tercih edilmeyen çift fazlı $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ tabakasını, endüstriyel olarak tercih edilen tek fazlı Fe_2B tabakasına dönüştürmüştür.

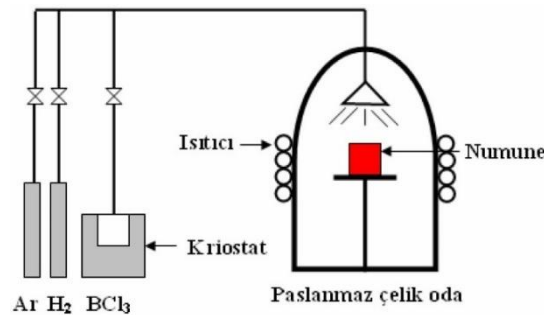
2.3.5 Gaz borlama

Gaz bor kaynağı kullanarak borürlemeyi ilk öneren kişi Moissan'dır. Bu yöntemde bor kaynağı olarak genellikle şu bileşenler kullanılmaktadır; borhalojenürler, diboranlar ve organik bor bileşikleri. Kullanılan kaynaklardan bazıları özellikleriyle birlikte Çizelge 2.12'de verilmiştir [9].

Çizelge 2.12: Gaz borlama yönteminde kullanılan bazı bileşikler ve özellikleri [9].

Malzeme	Formül	Mol. Ağ. (g)	Teo. Bor (%)	Donma Sıc. (°C)	Kaynama Sıc. (°C)	Not
Bortriflorür	BF ₃	67,82	15,95	-128,8	-101	Neme aşırı hassasiyet
Bortriklorür	BCl ₃	117,19	9,23	-107,3	13	
Bortribromür	BBr ₃	250,57	4,32	-46,0	90,1	
Diboran	B ₂ H ₆	27,69	39,08	-165,5	-92,5	Çok zehirli, neme hassas
Bortrimetil	(CH ₃) ₃ B	55,92	19,35	-161,5	-20	-
Bortrietil	(C ₂ H ₅) ₃ B	98,01	11,04	-95,0	95	-

Gaz borlama yönteminde kullanılan diboran (B₂H₆), hidrojenle (H₂) karıştırılıp kullanıldığı zaman çok iyi oranlarda borür tabakası elde edilmesine rağmen çok zehirli ve patlayıcı bir gaz olduğu için ticari olarak kullanımı pek tercih edilmemektedir. Fakat 1:75 oranında B₂H₆/H₂ ve 75-100 litre/saat akış hızında uygulandığı zaman yüksek sertlik ve yüksek aşınma direncine sahip borür tabakalar oluşturulabilmektedir. Trimetilbor ((CH₃)₃B) kullanıldığı zaman ise çelik bünyesine karbon yanımı olduğu ve bunun tabaka kalitesini kötü etkilediği görülmüştür [8, 9]. Şekil 2.5'te gaz borlama ünitesinin şematik bir çizimi verilmiştir [21].



Şekil 2.5: Gaz borlama düzeneğinin şematik bir çizimi [21].

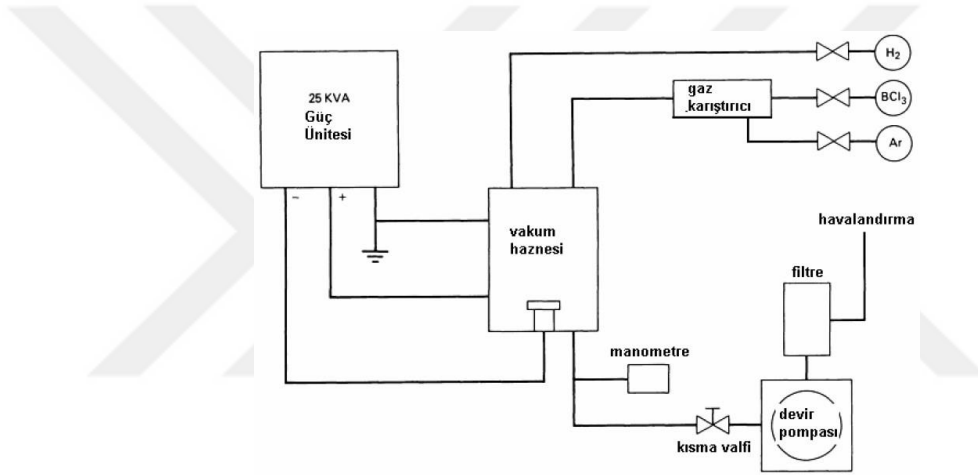
Gaz borlama yönteminin dezavantajlarını şu şekilde sıralanabilir;

- Zehirli ortam oluşturması

- Patlama tehlikesi bulunması
- İlk yatırım maliyetinin yüksek olması [8, 9].

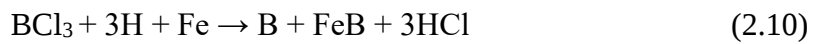
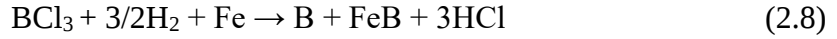
2.3.6 Plazma borlama

Plazma borlama ilk olarak Wierzchon tarafından BCl_3 ve H_2 atmosferinde gerçekleştirilen borlama işlemi sırasında keşfedilmiştir. Wierzchon, klor atomlarının atomik hidrojen ile redüklenmesi işleminin parça yüzeyinde borür tabakası oluşturmada çok önemli bir rolü olduğunu gözlemlemiştir. Sonraki zamanlarda yapılan çalışmalarda sıcaklık gibi parametrelerin oluşturulan borür tabakası üzerindeki etkileri araştırılmıştır [17]. Şekil 2.6’da plazma borlama ünitesinin şematik bir çizimi verilmiştir [8].



Şekil 2.6: Plazma borlama düzeneğinin şematik bir çizimi [8].

Plazma borlama yöntemi, H_2 , Ar gibi gazların B_2H_6 , BCl_3 , BF_3 ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ gibi bor kaynağı gazların karışımın kullanıldığı, 800-1000 °C sıcaklık aralığında ve yaklaşık olarak 10^{-2} Pa basınç altında oluşturulan plazmada gerçekleştirilen bir borlama yöntemidir. Literatürdeki çalışmalarda yer alan bazı plazma borlama gazları ve reaksiyonları aşağıdaki gibidir [22].

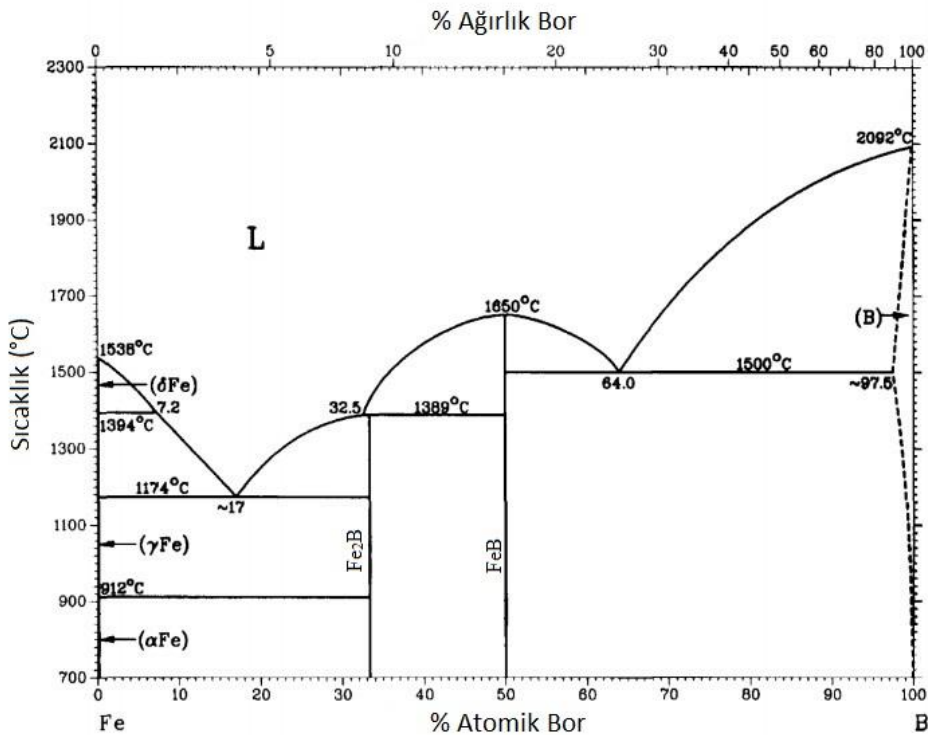


Plazma borlama yönteminin diğer yöntemlere göre, enerji verimliliğinin yüksek olması işlem sıcaklığının düşük olması ve borlanan parçaların çarpılma ihtimalinin düşük olması gibi birçok avantajı vardır. Fakat bu avantajlarının yanında işlemde kullanılan B_2H_6 ve BCl_3 gazlarının patlayıcı, toksik ve pahalı olması, borlanacak malzemenin korozyona uğrama riskinin yüksek olması gibi bazı önemli dezavantajları da bulunmaktadır [23].

2.4 Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması

Çeliklerin borlanması ilk kez 1895 yılında Moissan tarafından önerilmiştir. Daha sonrasında yapılan birçok çalışma ile borlama işleminin teorik alt yapısı, teknolojik uygulaması ve endüstriyel kullanımı gibi konularda daha fazla bilgi elde edilmiştir [8].

Demir ve bor arasında bulunan denge sisteminde, bor atom çapı, demir atom çapına oranla %27 daha küçük olduğu için aralarında katı eriyik meydana gelebilmektedir. Fe-B faz diyagramında (bkz. Şekil 2.7) ağırlıkça %8,83 B'a denk gelen bölümde FeB intermetalik fazı oluşurken, ağırlıkça %16,23 B' a denk gelen bölümde ise Fe_2B intermetalik fazı oluşmaktadır. Ayrıca literatürde, Fe_3B ve FeB_2 fazlarının varlığı da belirtilmektedir [8, 9].



Şekil 2.7: Demir-Bor faz diyagramı [24].

Borlama ile çelik yüzeylerinde 1600-2000 HV değerlerinde sertlik elde edilirken, çeliğin yorulma, aşınma, korozyon ve oksidasyon dirençleri artış göstermektedir [8].

2.4.1 FeB ve Fe₂B tabakalarının karakteristiği

Borlama işlemi esnasında, ortamda bulunan bor atomları çelik parçanın yüzeyinden merkezine doğru difüzyona başlar ve parçanın yüzeyinde sertliği yüksek bir borür tabakası oluşur. Bu tabaka tek fazlı Fe₂B tabakası veya ikili intermetalik faz olan FeB + Fe₂B tabakası şeklinde oluşabilir. Borür tabakasının kalınlığı, morfolojisi ya da oluşacak fazların içeriği borlanan parçanın kimyasal kompozisyonuna, tabakanın sertliği ise oluşan tabakanın şekline ve yine borlanacak malzemenin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır [25, 26]. FeB ve Fe₂B fazlarının bazı önemli özellikleri Çizelge 2.13'te verilmiştir.

Bor içeriği bakımından daha zengin olan FeB fazı Fe₂B fazına oranla daha kırılgan bir yapıdadır. Borlama esnasında ikili intermetalik fazı olan FeB + Fe₂B oluşursa, FeB ve Fe₂B fazları arasındaki termal genleşme katsayıları farkından dolayı ve FeB fazının gevrekliği nedeniyle iki faz arasında yüzeye paralel çatlaklar oluşmaktadır. Bu nedenden dolayı FeB fazının en az miktarda oluşması için uğraşılır [8, 29].

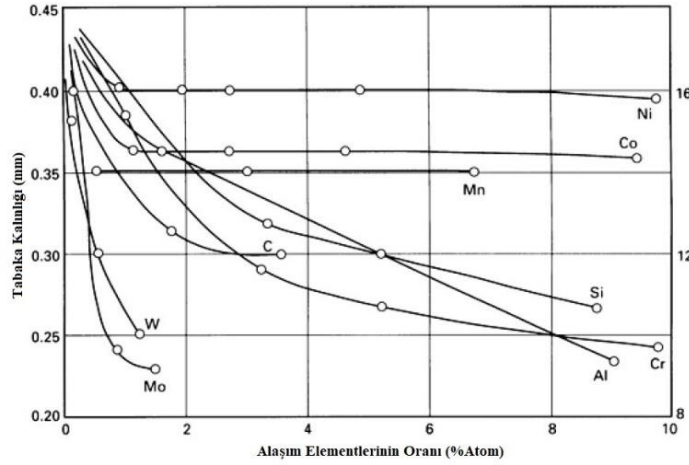
Çizelge 2.13: Fe₂B ve FeB fazlarının bazı özellikleri [8, 13, 27, 28].

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 (GPa)	18-20	19-21
Elastite Modülü (GPa)	280-295	590
Bor İçeriği (% Ağırlıkça)	8,83	16,23
Yoğunluk (gr/cm ³)	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı (ppm/°C)	7,65 (200-600 °C) 4,25 (100-800 °C)	23 (200-600 °C)
Ergime Sıcaklığı (°C)	1389-1410	1540-1657
Termal İletkenlik (W/m.°K)	30,1 (20 °C)	12,0 (20 °C)
Elektriksel Direnç (10 ⁶ Ω.cm)	38	80
Renk	Gri	Gri

2.4.2 Alaşım elementlerinin etkisi

Alaşım elementleri, borür tabakası ile bulk malzeme arasında birikerek hem tabakanın dışlı morfolojisini hem de kalınlığını etkilemektedir. Tabakanın alt kısmındaki testere dışlı karakteristik yapı, düşük karbonlu çeliklerde ve düşük alaşımlı çeliklerde daha

belirgin yapıdaki alaşım elementi ve/veya karbon miktarı arttıkça dişli olan yapı düzleşmektedir. Ayrıca yapıdaki alaşım elementleri borür tabakasının altında birikerek tabakanın kalınlaşmasını engellemektedirler [8, 9]. Şekil 2.8, alaşım elementlerinin oluşan tabaka kalınlığına olan etkisini göstermektedir [8].



Şekil 2.8: Alaşım elementlerinin borür tabakasının büyümesindeki etkiyi gösteren bir grafik [8].

Karbon; borür tabakası içerisinde çözünmez ve tabakayla bulk malzeme arasında birikerek burada karbonca zengin bir bölge oluşturur [8, 30]. Borür tabakasının altında, perlitik bir faz meydana gelmektedir. Bunun sebebi ise C atomlarının matrise doğru yayınması sonucunda Fe atomlarıyla ya da ana malzemenin kompozisyonunda bulunan alaşım elementleri ile birlikte çeşitli karbürler (Cr_{23}C_6 , Fe_3C , Fe_6C_3 vb.) oluşturması ve bu karbür yapıların borür tabakasının hemen altında toplanmasıdır [8, 9, 31, 32].

Alüminyum ve Silisyum; karbon gibi borür tabakası içerisinde çözünmezler ve borlama işlemi esnasında bor atomları tarafından parçanın merkezine doğru gitmeye zorlanırlar. Borür tabakasının hemen alt kısmında toplanıp $\text{FeSi}_{10,4}\text{B}_{0,6}$ ve Fe_4SiB_2 gibi bileşikler ve ferrit fazı oluşmasına sebep olurlar. Bu fazlar aşınma direnci gibi özellikleri negatif yönde etkilediği için yüksek oranda alüminyum ve silisyum içeren çeliklerin borlanması çok da tercih edilmemektedir [28, 33].

Krom; Borlama işleminde hem borür tabakasının kalınlığını hem de tabakanın morfolojisini etkilemektedir. Çeliğin kompozisyonundaki krom miktarı arttıkça dişli yapı oluşumu azalır daha düz bir tabaka oluşmaktadır [32, 34].

Krom içeriği %4 olan çeliklerde borlama işlemi sonucunda oluşan borür tabakasının kalınlığı 65-95 µm olurken, %12 krom içeren çeliklerde bu tabakanın kalınlığı 65 µm olmaktadır. Krom içeriği %26' ya çıktığında ise oluşan borür tabakasının kalınlığı maksimum 5 µm olmaktadır ve bu tabakada CrB fazına denk gelmektedir. Ayrıca krom miktarı arttıkça oluşan tabakanın matris ile arasındaki kısım, kolonsal yapıdan daha düz bir yapıya doğru gitmektedir [12, 13, 34].

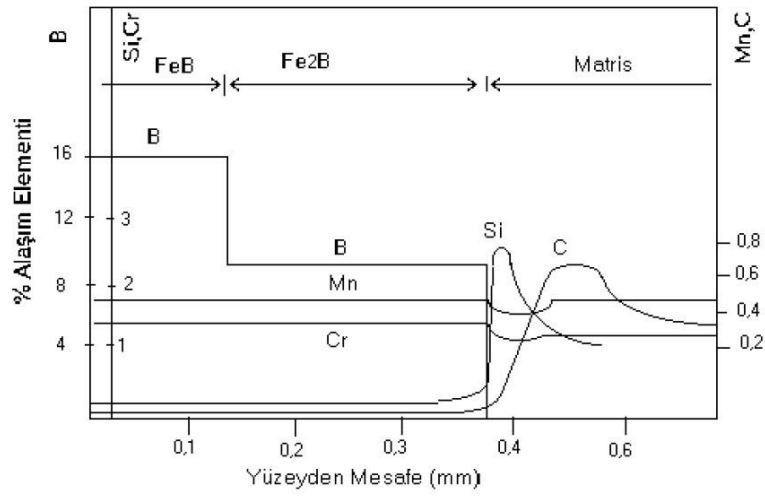
Nikel; borür tabakasının derinliğini ve kolonsal yapısını azaltan bir alaşım elementidir. Ayrıca çelikteki demir atomlarıyla (Fe,Ni)B ve (Fe,Ni)₂B bileşikleri oluşturur [35]. Nikel içeriği %4 olan çeliklerde 90 µm kalınlığında borür tabakası oluşturulabiliyorken, bu içerik %14'e çıkarılınca aynı koşullar altında 60 µm' lik borür tabakası oluşturulabilmektedir [31, 34].

Yapılan bir çalışmada, düşük karbonlu ve nikel içeriği %1 ile %5 olarak değişen çeliklere 950 °C'de 3 saat boyunca borlama işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak nikel oranı arttıkça oluşan borür tabakasının sertliğinin artmasına karşın tabaka kalınlığı azalmıştır ve dişli olan morfoloji düzleşmeye başlamıştır [36].

Mangan; krom elementine benzer bir şekilde tercihen borür tabakasında çözünmektedir. Araştırmacıların bir kısmı manganın FeB fazı içerisinde çözündüğünü savunurken, diğer kısım manganın, matrise daha yakın olan Fe₂B fazı içerisinde çözündüğünü savunmaktadırlar. Ayrıca mangan, oluşturulan borür tabakasının uzamasını engellemektedir ve dişli olan morfolojinin düzleşmesine neden olmaktadır [14, 28, 37].

Tungsten, Molibden ve Vanadyum; oluşturulmak istenen borür tabakasının kalınlığının artmasını engeller ve dişli olan yapısının düzleşmesine neden olmaktadır. Vanadyum, ergime sıcaklığı, sertliği ve aşınma direnci yüksek olan kararlı VB, V₂B₃ gibi borür fazları oluşturmaktadır [14, 28].

Şekil 2.9'da borlanmış bir parçanın yüzeyinden merkezine doğru alaşım elementlerinin değişimini göstermektedir [14].



Şekil 2.9: Borlanan bir parçanın merkezine doğru alaşım elementlerinin değişimi [14].

3. KONU HAKKINDA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Özbek ve Bindal [38] AISI M2 yüksek hız çeliğinin borlama kinetiğini inceledikleri çalışmada Ekabor tozlarını kullanarak 850 °C, 900 °C ve 950 °C sıcaklık değerlerinde, sırasıyla 2, 4, 6 ve 8 saat boyunca kutu borlama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonrasında optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yaptıkları incelemeler sayesinde, kalınlığı 3 ila 141 µm arasında değişen, sertliği 1600-1900 HV aralığında bulunan, pürüzsüz ve kompakt bir morfolojiye sahip, FeB ve Fe₂B fazlarından oluşan bir borür tabakası elde ettiklerini teyit etmişlerdir. Ayrıca oluşan borürlerin kırılma tokluğunu 4,80 ila 5,21 MPa.m^{1/2} arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Günen ve arkadaşları [39] AISI H13 çeliğini, değişen işlem sıcaklığı ve sürelerinde, B₄C ve NaBF₄ tozlarını kullanarak kutu borlama yöntemiyle borlamışlardır. Çeliğin yüzeyinde oluşturdukları borür tabakasının yapısal ve mekanik özelliklerini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu, X-ışını difraksiyometresi, enerji dağılım spektrometresi, 2D yüzey profilometresi, mikrosertlik ve elektrokimyasal korozyon (ağırlıkça %3,5 NaCl) testleri kullanmışlardır. 800 °C’de yaptıkları deneyin sonucunda tek fazlı (Fe₂B) borür tabakası elde ederken daha yüksek sıcaklıklarda (900 °C ve 1000 °C) çift fazlı (FeB+Fe₂B) borür tabakası elde etmişlerdir ve tüm deney koşullarında oluşan borür tabakalarının çatlaksız ve kompakt bir morfoloji gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca borlama parametrelerine bağlı olarak borür tabakalarının kalınlığının 5,81 ila 102,46 µm arasında değiştiğini, mikrosertliklerinin 1635-1915 HV arasında olduğunu ve ortalama yüzey pürüzlülüğünün (R_a) 0,312 ila 0,650 µm arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Borladıkları AISI H13 çeliğinin korozyon direncinin, herhangi bir işlem görmemiş AISI H13 çeliğine göre 33,5 kat ve martenzitik AISI 431 çeliğine göre 2,4 kat daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun sonucunda borladıkları AISI H13 çeliğinin, buhar türbinlerinde ve denizcilik uygulamalarında kullanılan ve daha pahalı olan martenzitik ve dubleks paslanmaz çeliklerin yerine kullanılabileceğini önermişlerdir.

Muhammad [40] yaptığı çalışmada, zımba ve kalıpların kesilmesinde ve soğuk şekillendirilmesinde kullanılan yüksek karbonlu yüksek kromlu soğuk iş takım çeliği olan D3 takım çeliğini, daha yüksek aşınma direncine sahip bir yüzey elde etmek için %30 B₄C- %70 boraks karışımında, 950 °C sıcaklıkta, 2,4 ve 6 saat işlem sürelerinde borlama işlemini gerçekleştirmiştir. Bunun sonucunda kalınlıkları 40 ila 80 µm arasında değişen borür tabakaları elde etmiştir. İşlem süresinin artışına bağlı olarak elde edilen yüzey sertliğinin 1430 ila 1544 arasında olduğunu belirtmiştir. Ayrıca yaptığı X-ışını kırınım analizinde çift katlı (FeB+Fe₂B) borür tabakası oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca yaptığı pin-on-disk testi ile, borladığı D3 çeliği numunelerin, hiç işlem görmemiş D3 çelik numunelere göre daha üstün aşınma direnci gösterdiğini ve işlem süresi ile bu direncin arttığını belirtmiştir.

Vera Cárdenas ve arkadaşları [41] kutu borlama yöntemi kullanarak AISI H13 ve D2 çeliklerinin yüzeyinde oluşturdıkları borür tabakalarını karakterize etmişlerdir ve bu tabakaların tribolojik davranışlarını araştırmışlardır. 1273 K sıcaklıkta ve 8 saat boyunca kutu borlama uygulanan AISI H13 ve D3 çeliklerine yaptıkları X-ışını kırınımı testi ile yüzeyde FeB, Fe₂B ve CrB fazlarının bulunduğunu göstermişlerdir. Ayrıca numunelerin yüzeyindeki ağır elementlerin dağılımını tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi kullanmışlardır. Borür tabakalarının yapışma özelliklerini incelemek için yaptıkları Daimler-Benz Rockwell-C analizi sonucunda borlanan AISI H13 çeliği için HF5 kategorisini bulurlarken borlanan D2 çeliği için ise HF3 kategorisini bulmuşlardır. Ayrıca yaptıkları aşınma testi analizinde, borlanmış çeliklerin aşınma direncinin borlanmayan çeliklere oranla 13 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Campos ve arkadaşları [42] (Campos et al., 2008) çelik kesici takımı yapımında kullanılan AISI M2 çeliğinin borlandıktan sonraki kullanım ömrünü ve kırılma tokluğunu incelemek amacıyla 1173 ve 1273 K sıcaklıklarda, 4 saat boyunca, parça yüzeylerine 3 ve 4 mm kalınlığında bor karbür macun sürerek macun borlama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları X-ışını kırınımı analizine göre parçaların yüzeyinde FeB, Fe₂B ve CrB fazlarını gözlemlemişlerdir. Mikro-indentasyon kırılma tokluğu yöntemi kullanarak yaptıkları analiz sonucunda ise yüzeyine 4 mm kalınlığında bor karbür macunu sürülen, 1273 K sıcaklıkta ve 4 saat boyunca borlanan AISI M2 çeliği numunelerde oluşturulan borür tabakasının kırılma tokluğunu ortalama değer olarak $2,1 \pm 0,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bulmuşlardır. Ayrıca macun borlama ile yüzeyleri borlanan kesici

takımların, borlama işlemi uygulanmayan kesici takımlara göre daha uzun ömürlü olduklarını görmüşlerdir.

Jurči ve Hudáková [43] yaptıkları çalışmada AISI H13 çeliğini ilk olarak 1030 °C sıcaklıkta 30, 45, 75 ve 150 dakika boyunca kutu borlama yöntemi ile borlamışlardır, sonrasında 1020 °C sıcaklıkta 30 dakika ostenitleme yapmışlar ve sonrasında nitrojen gazı ile su vermişlerdir. Daha sonra her döngü 2 saat sürecek şekilde üçlü temperleme sırasıyla 570 °C, 610 °C ve 550 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu işlemlerin sonucunda çeliğin merkezindeki sertlik değerini 47-48 HRC olarak bulmuşlardır. Oluşturulan borür tabakasını incelediklerinde ise kalınlığı 50 µm'nin üzerinde olan testere-dişli morfoloji ile karşılaşmışlardır. İşlem süresi 150 dakika olan durumlarda borür tabakası FeB ve Fe₂B fazlarından oluşurken daha kısa işlem sürelerinde borür tabakasında sadece Fe₂B fazına rastlamışlardır. Sertlik değerlerini incelediklerinde ise 150 dakika boyunca borlanan numunelerde FeB ve Fe₂B bölgelerinin mikrosertlik değerlerini sırasıyla 2325 HV_{0.1} ve 1700 HV_{0.1} olarak bulmuşlardır. Ayrıca borlama sonucunda AISI H13 çeliğinin çentik darbe tokluğunun önemli ölçüde düştüğünü fark etmişlerdir.

Domínguez ve arkadaşları [44] AISI T1 çeliğini kullanarak 1123-1273 K sıcaklık aralığında, 2 ila 8 saat boyunca kutu borlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çeliğin yüzeyinde oluşturdukları tek fazlı (Fe₂B) borür tabakasının büyümesine, integral yöntemine dayalı bir kinetik model uygulamışlardır ve bu modeli yaptıkları deneysel çalışmalar ile doğrulamışlardır. Kutu borlama yöntemi ile AISI T1 çeliğine bor difüzyonu için aktivasyon enerjisi değerini 212.76 kJ.mol⁻¹ olarak bulmuşlardır. Yaptıkları X-ışını kırınımı analizi ile yüzeyde oluşan borür tabakasının Fe₂B fazından oluştuğunu göstermişlerdir. 1173 K sıcaklıkta yaptıkları 2, 4, 6 ve 8 saatlik borlama işlemi sonucunda ortalama borür tabakası kalınlıklarını sırasıyla 39, 52, 70 ve 83 µm olarak elde etmişlerdir. VDI 3198 standardını göre yaptıkları Daimler-Benz Rockwell-C analizi sonucunda 1173 K sıcaklıkta 2 saat boyunca borlanan AISI T1 çeliğinin HF3 kategorisinde olduğunu, aynı sıcaklıkta 8 saat boyunca borlanan AISI T1 çeliğinin ise HF2 kategorisinde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca 1223 K sıcaklıkta 8 saat boyunca borlanan numunelerin, hiç işlem görmemiş numunelere göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduklarını görmüşlerdir.

Domínguez ve arkadaşları [45] yaptıkları diğer bir çalışmada, AISI T1 çeliğinin yüzeyinde pasta-kutu borlama yöntemiyle oluşturdukları Fe₂B tabakasının, mikroyapısını ve aşınma özelliğini incelemişlerdir. Bor kaynağı olarak B₄C, Na₃AlF₆,

SiC ve SiC₈H₂₀O₄ karışımı kullanmışlardır. Deneyleri saf argon atmosferi altında, 1123 K sıcaklıkta 2 saat ve 1273 K sıcaklıkta 6 saat olmak üzere iki farklı koşul altında gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları Daimler-Benz Rockwell-C analizine göre; 1123 K sıcaklıkta 2 saat borladıkları numuneyi HF4 kategorisinde kabul ederken, 1273 K sıcaklıkta 6 saat borladıkları numuneyi HF3 kategorisinde olduğunu tespit etmişlerdir. Borlanmış ve borlanmamış numunelere uyguladıkları aşınma testleri sonucunda; borlanmış numunelerin sürtünme katsayısının, borlanmamış numunelere göre daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Borlanmamış numune için ortalama sürtünme katsayısının 0,306 ile 0,295 arasında değişirken, borlanmış numune için 0,246 ile 0,253 arasında bir sürtünme katsayısı değerine sahip olduğunu bulmuşlardır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda taban malzemesi olarak, kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.1’de verilen, endüstriyel çalışmalarda kullanılmış ve ıskartaya ayrılmış yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmış olan AISI T1 takım çeliği kullanılmıştır. Yüzey modifikasyon yöntemi olarak KRTD-Bor borlama yöntemi seçilmiştir. Borlama işlemi süresince sadece zaman ve sıcaklık değerleri değişirken diğer değerler (akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi vb.) sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.1: AISI T1 çeliğinin kimyasal kompozisyonu.

Çelik	% W	% Cr	% V	% Mn	% Si	% C	% Fe
AISI T1	17,2- 18,7	3,80- 4,50	1,00- 1,20	< 0,40	<0,45	0,73- 0,83	Kalan

KRTD-Bor yönteminde ve borlanan çelik numunelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar ve markaları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Deneylerde kullanılan cihazlar ve markaları.

Cihaz	Marka
Orta Frekanslı İndüksiyon Fırını	Opdel
Doğru Akım Kaynağı	Instek
Kesme Diski	Struers 20s25
Parlatma Cihazı	Presi Mecapol P230
Optik Mikroskop	Leica
XRD Cihazı	Philips PW-3710
Taramalı Elektron Mikroskobu	Jeol-JSM5410
Mikro Sertlik Cihazı	Wilson Tukon 1102
Rockwell C Yapışma Testi Cihazı	Zwick Roell

4.2 Deneylerin Yapılışı ve Karakterizasyon

4.2.1 Borlama Deneyleri

Borlama deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir; ilk aşamada sadece elektroliz işlemi yapılarak numune üzerinde bor atomlarının redüklenmesi sağlanmıştır. Diğer aşamada ise elektroliz işlemine ilave olarak faz homojenleştirme işlemi uygulanmıştır.

Faz homojenleştirme işlemi; numunenin elektroliz işleminden sonra banyo içerisinde sabit bir sıcaklıkta ve belli bir süre akımsız olarak bekletilmesidir. Daha sonrasında borlanan numunelerin XRD, SEM-EDS analizleri ve sertlik ölçümleri yapıp borür tabakalarının oluşumu incelenmiştir.

KRTD-Bor ve faz homojenleştirme deneylerinde seçilen sabit ve değişen parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Deneyler esnasında sabit ve değişen parametrelerin çizelgesi.

KRTD-Bor Deneyleri		Faz Homojenleştirme Deneyleri	
Sabit Parametreler	Değişen Parametreler	Sabit Parametreler	Değişen Parametreler
Akım Yoğunluğu = 200 mA/cm ²	t_1^* = 15, 30, 60 dk	Akım Yoğunluğu = 200 mA/cm ²	t_2^{**} = 45, 60, 75 dk
Elektrolit Bileşimi = %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃	T^{***} = 850-900-950 -1000-1050 °C	Elektrolit Bileşimi : %90 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10 Na ₂ CO ₃	T^{***} = 850-900 °C
		Elektroliz Süresi, t_1^* = 15 dk	

* t_1 = elektroliz süresi, ** t_2 = faz homojenleştirme işlemi süresi, T^{***} = işlem sıcaklığı

Iskartaya ayrılmış ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmış AISI T1 çeliklerinden, 45 mm x 15 mm x 1 mm boyutlarında parçalar kesilmiştir. Kesilen numuneler yüzeylerindeki pürüzlülüğün ve oksitlerin ortadan kaldırılması için 800 numaralı zımparaya kadar zımparalanmıştır. Daha sonrasında yüzeyde kalan kir ve lekeleri temizlemek için aseton içerisinde ultrasonik banyoda 15 dakika temizlenmiştir. Asetondan çıkartılan numuneler kurutularak tutuculara asılmıştır.

Borlama işlemi için Şekil 4.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Numuneler katot olarak polarize edilirken grafit pota anot olarak polarize edilmiştir. Güç kaynağından istenilen akım aralığı girilip numuneler tutucu yardımıyla ergimiş tuz banyosuna daldırılmıştır. Belirlenen süre ve sıcaklık parametrelerinde borlama deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 : Borlama deney düzeneğinin genel bir görüntüsü.

Borlama işleminden sonra ergimiş tuz banyosundan çıkarılan numuneler havada soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen numuneler, Şekil 4.2’de gösterildiği gibi yüzeylerindeki artık tuzların temizlenmesi için manyetik karıştırıcıda bulunan kaynar suya daldırılıp yaklaşık olarak 15-20 dakika boyunca bekletilmiştir. Yüzeyi artık tuzlardan temizlenen numuneler etanol ile tekrardan yıkanıp kurutulmuştur.



Şekil 4.2: Ergimiş tuz banyosundan çıkarıldıktan sonra üzerinde artık tuz kalan borlanmış numune.

4.2.2 Borür Tabakasının Karakterizasyonu

Borür tabakasının karakterizasyonu için borlanan numuneler kesilip soğuk bakalite alınmıştır. 24 saat sonra kalıptan çıkarılan bakalitler parlatma cihazında sırasıyla 80-120-240-400-600-800-1000-1200-2500 numaraları zımparalar ile zımparalanıp 3

μ 'luk elmas solüsyonu ile çuha üzerinde parlatılmıştır. Daha sonrasında Nital-2 çözeltisi ile dağlanıp optik mikroskop altında görüntüleri alınmıştır.

Görüntüleri alınan numunelerin kesit alan sertlik değerlerini bulmak için Vickers sertlik cihazında 50 gf ile analiz yapılmıştır.

Daha sonrasında oluşturulan borür tabakasındaki elementlerin dağılımını görmek için EDS ataçmanlı SEM cihazı ile elemental analiz yapılmıştır.

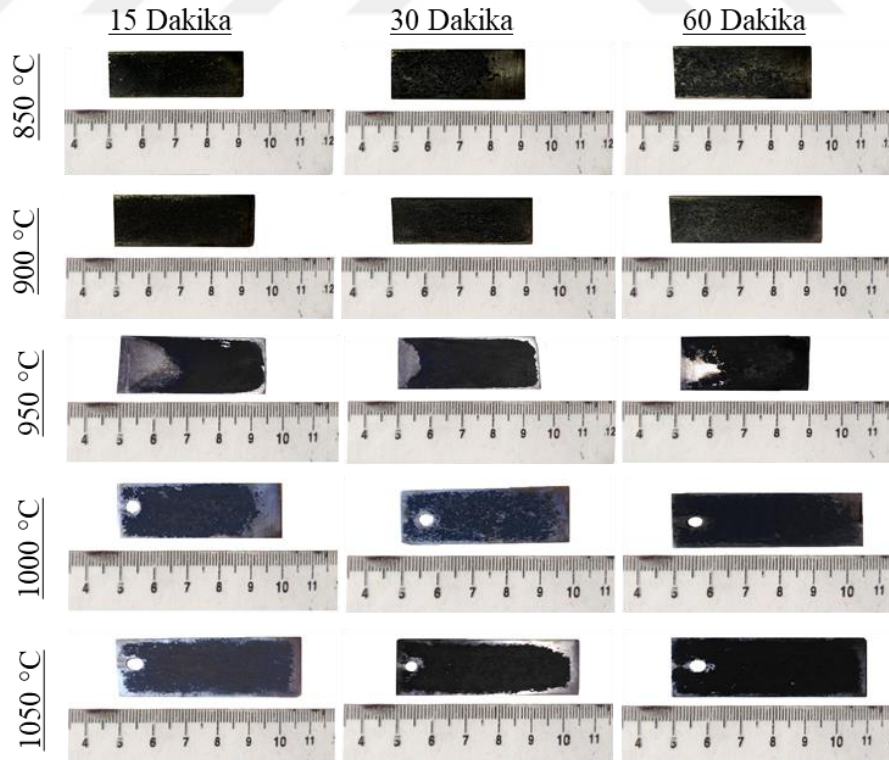
Kesilen numunelerin geri kalan kısımları ile ince film X-ışını kırınımı analizi yapılmıştır. 2θ giriş açısıyla ve 20° - 90° aralığında çekilen X-ışını kırınımı analizi sonuçları normalize edilerek grafik halinde verilmiştir.

Oluşturulan borür tabakasının yapışma özelliğini incelemek için numunelere VDI 3198 standardına göre Daimler-Benz Rockwell-C yapışma testi uygulanmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

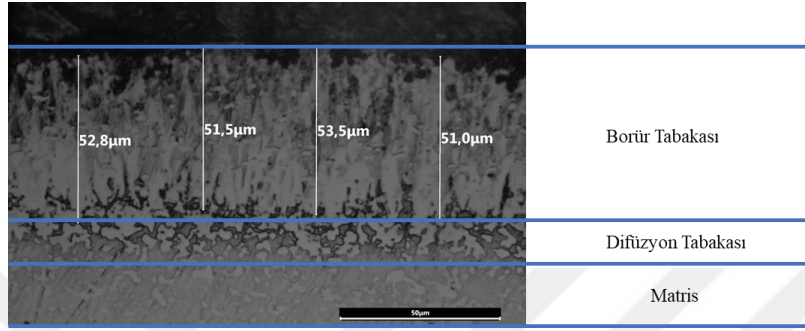
5.1 Borlama Sıcaklığının ve Süresinin Borür Tabakası Üzerindeki Etkisi

Kartal G.'nin çeliklerin elektrokimyasal olarak borlanması üzerine daha önce yaptığı çalışmalara göre [46] yüksek akım yoğunluğu değerlerinde daha homojen borür tabakaları edildiği fakat tabaka belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra difüzyon mekanizmasının durma noktasına geldiği ortaya koyulmuştur. Bu nedenden dolayı optimum değer olarak 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu seçilmiştir. Ayrıca yine Kartal G.'nin bir çalışmasına göre [47] hem oluşturulmak istenen borür tabakasının daha homojen ve kalın olması için hem de elektrolitin daha homojen ve viskozitesi düşük olması için en ideal elektrolit bileşimi olarak %90 boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve %10 sodyum karbonat (Na_2CO_3) bileşimi bu tez kapsamında kullanılmıştır. Deneyler; 850-900-950-1000-1050 °C'lerde 15-30-60 dakika sürelerinde yapılmıştır. Şekil 5.1'de AISI T1 çeliğinin elektrokimyasal olarak borlandıktan sonraki yüzey görüntüleri verilmiştir.



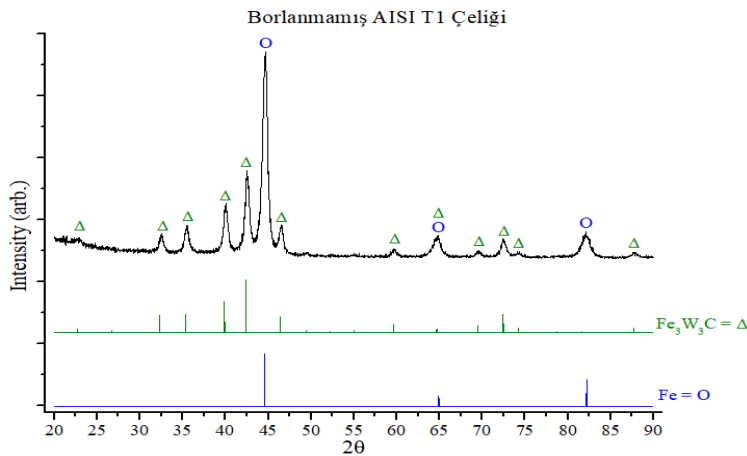
Şekil 5.1: AISI T1 numunelerinin elektrokimyasal olarak borlandıktan sonraki yüzey görüntüleri. [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

Şekil 5.2’de kullanılmış malzemeden kesilen AISI T1 takım çeliğinin borlandıktan sonraki genel mikroyapı görüntüsü ilgili faz tanımlamaları ile verilmiştir. Görüntüde gösterildiği üzere üst kısımda borür tabakası bulunmaktadır. Oluşturulan borür tabakası dışsız yapıdadır. Borür tabakasının alt kısmındaki bölge ise borür tabakasında çözünmeyen elementlerin ve karbürlerin toplandığı difüzyon tabakasıdır. En altta gösterilen matris yapısında ise çok sayıda karbür bulunmaktadır.



Şekil 5.2: AISI T1 takım çeliğinin borlandıktan sonraki genel mikroyapı görüntüsü [1050 °C, 30 dk, 200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃, 750X].

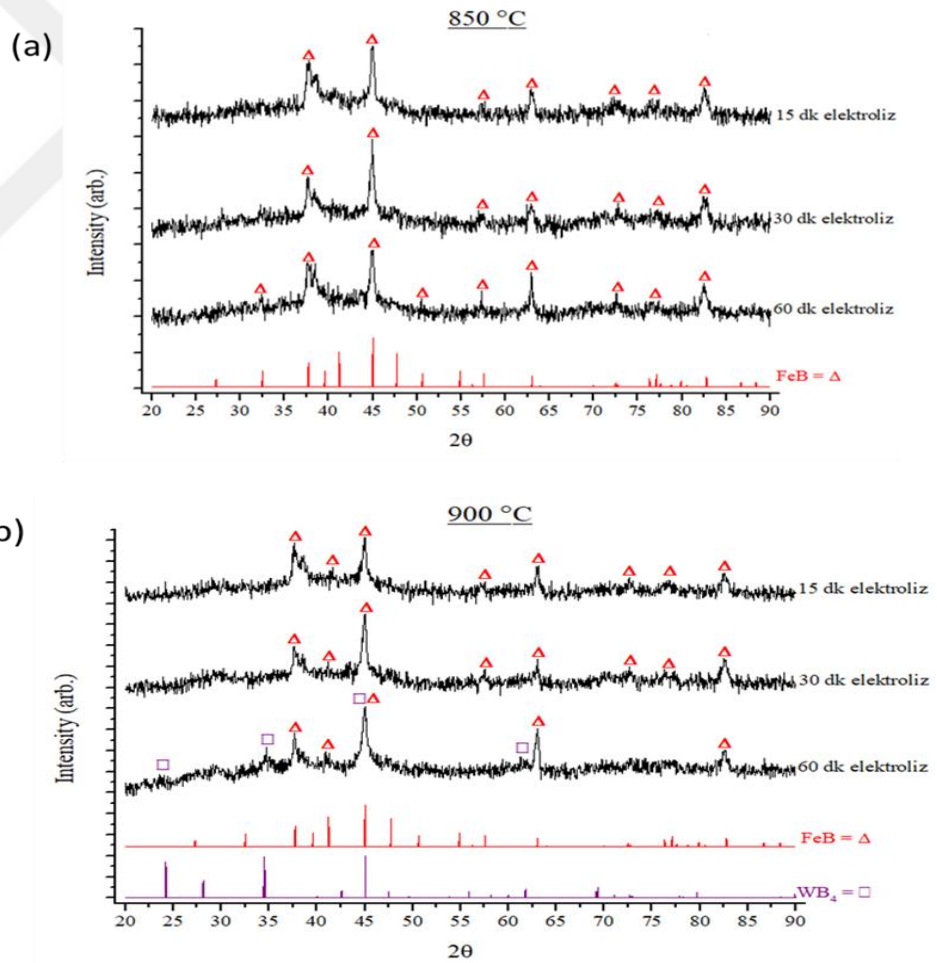
Deneyisel çalışmalarda kullanılan AISI T1 numunelerin borlama işlemi öncesi XRD analizlerine bakıldığında, daha öncesinde farklı üretim koşullarında kullanıldığı için matris içerisinde Fe₃W₃C kompozisyonunda karbür yapısının oluştuğu görülmektedir. (bknz. Şekil 5.3) Oluşan bu karbür fazları, borlama işlemi esnasında hem bor atomlarının matris içerisinde ilerlemesini zorlaştırması hem de oluşturulan borür tabakasının homojenliğini bozması problemlerine neden olması olasıdır.



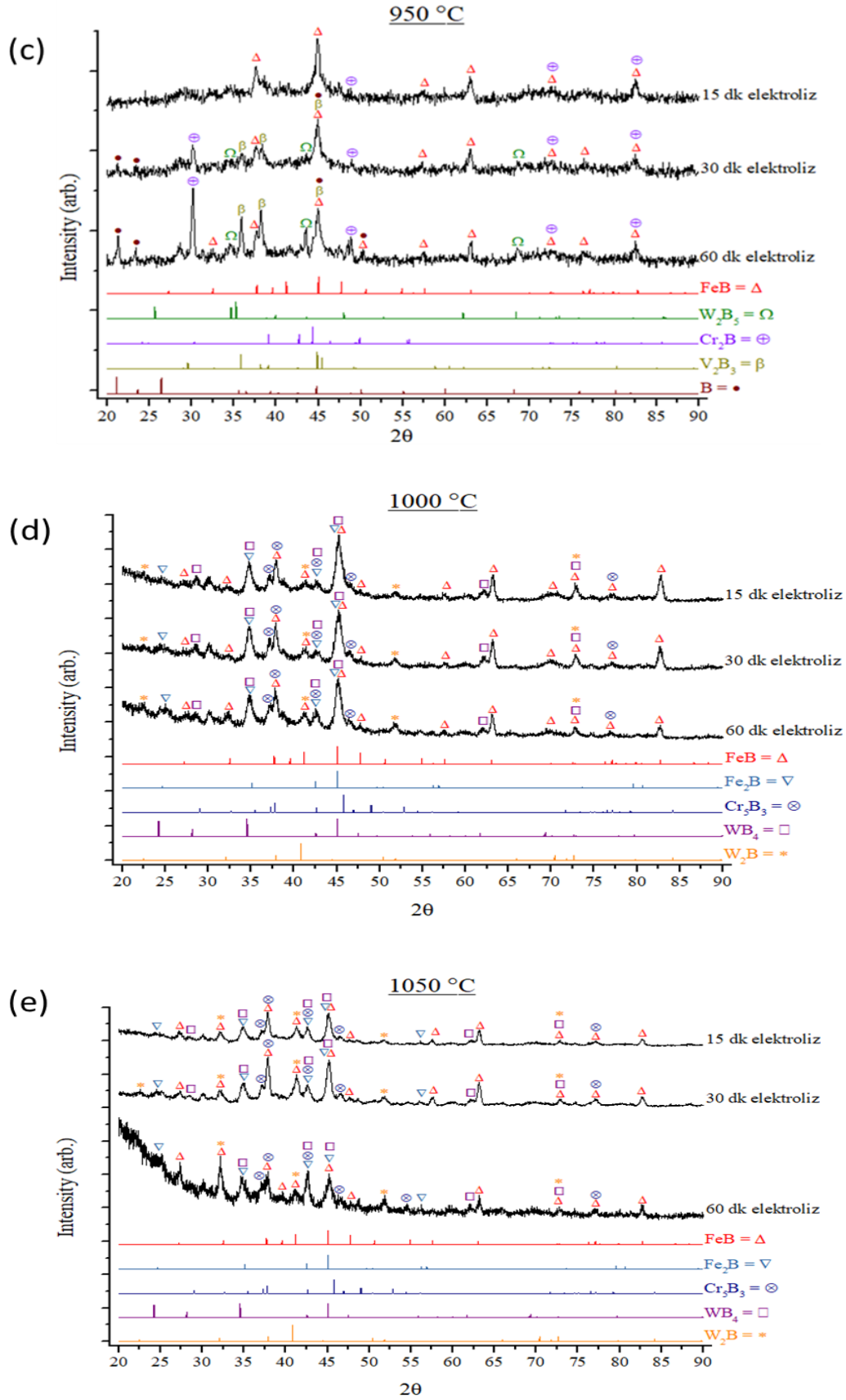
Şekil 5.3: Borlanma işlemine tabi tutulacak olan kullanılmış AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınım analizi.

Şekil 5.4’te farklı sıcaklıklarda ve sürelerde KRTD-Bor yöntemi ile borlanan numunelere ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre 850 °C borlama

sıcaklığında tüm borlama sürelerinde (15, 30 ve 60 dakika) sadece FeB fazı tespit edilmiş olup artan süre ile özellikle 63° deki pikin şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. 900 °C'ye çıkıldığında ise 15 ve 30 dakikalık borlama süreleri sonucunda yine FeB fazına rastlanırken 60 dakikalık borlama süresi sonunda, FeB fazıyla beraber WB₄ fazının oluştuğu görülmektedir. 950 °C'de 15 dakika boyunca yapılan borlama işlemi sonucunda yapıda FeB ve C₂B fazlarına rastlanmıştır. İşlem süresi arttıkça yapıda W₂B₅ ve V₂B₃ fazlarının oluştuğu ve piklerinin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca artan sürelerde yapıda ilaveten bor elementinin difraksiyonuna rastlanmıştır. Bunun sebebinin borlama işlemi sonrasında numune yüzeyinde redüklenen bor atomlarının yeterince temizlenemediği olduğu düşünülmektedir. 1000 °C ve 1050 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise, sıcaklık artmasına bağlı olarak yüzeyden taban malzemeye doğru difüzyonun kolaylaşması nedeniyle bor içeriği nispeten düşük alaşım elementlerinin fazlarına (FeB, Fe₂B, WB₄, W₂B ve Cr₅B₅) rastlanmıştır.

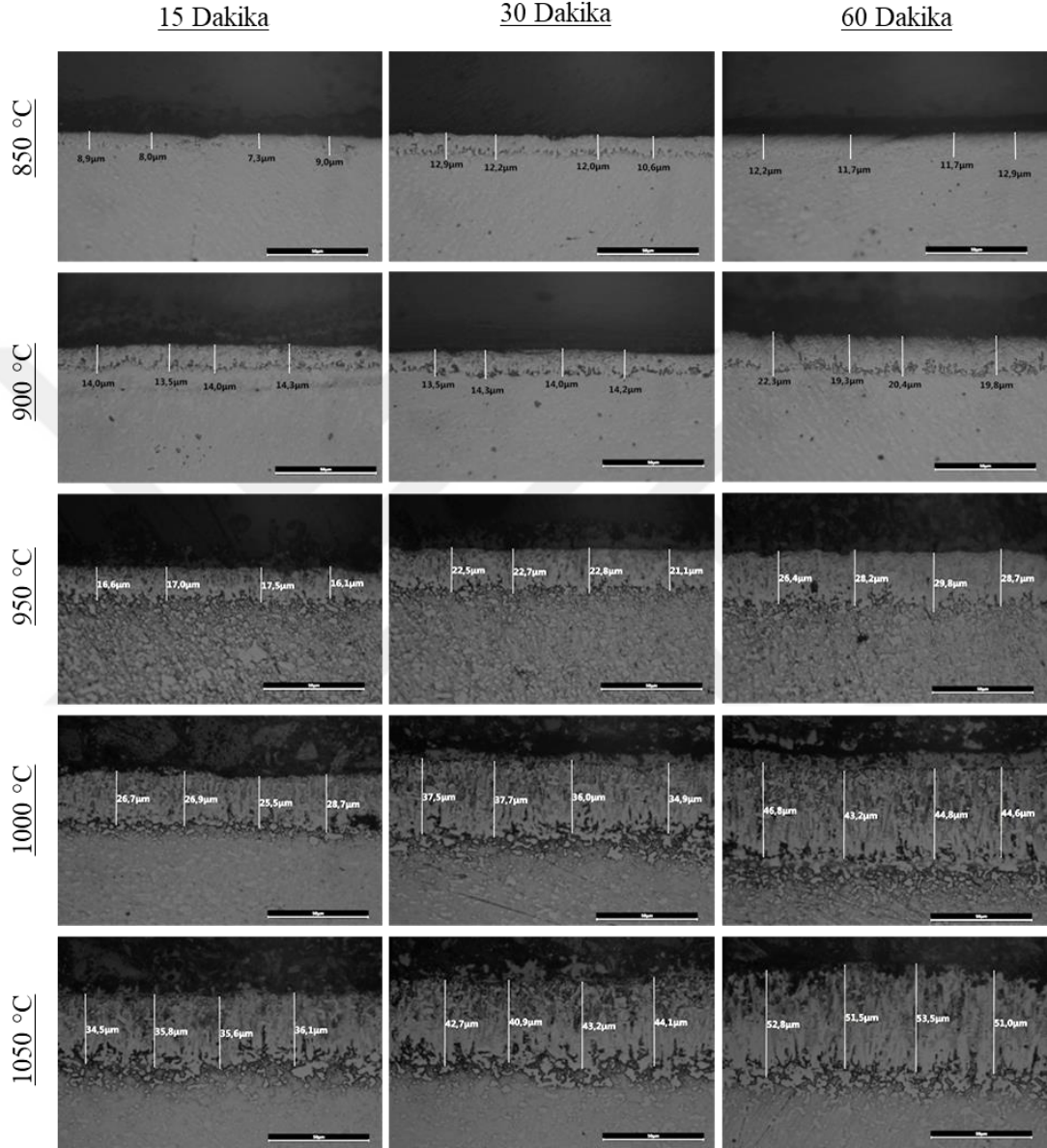


Şekil 5.4: Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde borlanan AISI T1 çeliği numunelerine ait X-ışını kırınımı analizi sonuçları (a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C (d) 1000 °C (e) 1050 °C [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].



Şekil 5.4 (devam): Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde borlanan AISI T1 çeliği numunelerine ait X-ışını kırınımı analizi sonuçları (a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C (d) 1000 °C (e) 1050 °C [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Şekil 5.5'te farklı sürelerde ve sıcaklıklarda borlanan AISI T1 numunelerinin mikroyapı görüntüleri bulunmaktadır. Sıcaklık ve süre arttıkça, redüklenen ve taban malzemeye difüze olan bor miktarının artmasına bağlı olarak borür tabakasının kalınlığı artmaktadır.



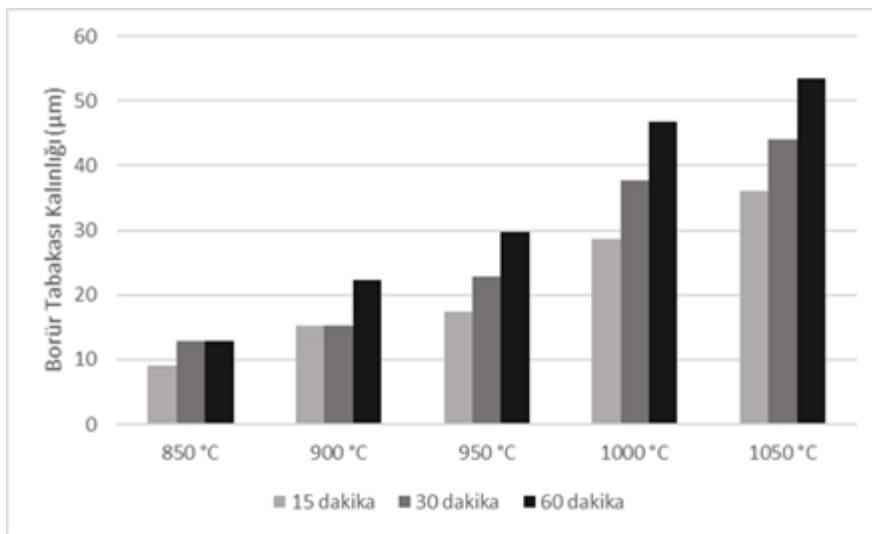
Şekil 5.5: Farklı sürelerde ve sıcaklıklarda borlanan AISI T1 çelik numunelerinin 750X büyütmeli optik mikroskop görüntüleri [200 mA/cm^2 , $90\% \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$].

Genel olarak, düşük alaşımlı çeliklerden gözlenen tipik dişli borür tabakası, alaşım elementlerinin bor difüzyonunu yavaşlatmasına bağlı olarak yüksek alaşımlı AISI T1 çeliğinin borlanmasında gözlenmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber difüzyon tabakası olarak tanımlanan bölgenin, özellikle 1000 °C ve üzeri sıcaklık uygulamalarında belirginleşerek kalınlaştığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, 1000 °C

ve üzeri sıcaklık uygulamalarında yine borür tabakası ve çelik ara yüzünün nispeten daha dişli yapı sergilediği gözlemlenmiştir.

Şekil 5.6'da farklı sürelerde ve sıcaklıklarda borlanan AISI T1 çeliği numunelerin yüzeyinde oluşturulan borür tabakalarının toplam kalınlıkları verilmiştir. İşlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla oluşturulan toplam borür tabakası kalınlığının da arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek borür tabakası kalınlığı 1050 °C sıcaklıkta ve 60 dakika işlem süresinde gerçekleştirilen deney sonucunda ortalama 53 µm olarak bulunmuştur. Bu değerin diğer çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakası kalınlıklarına oranla düşük olmasının sebebi içerdiği alaşımların yüksek oranda (%17,2-18 W, %3,8-4,5 Cr, %1-1,2 V) olmasından kaynaklanmaktadır.

KRTD-Bor yöntemi sonucunda elde edilen tabaka kalınlık değerleri, Domínguez ve arkadaşlarının [44] yaptıkları çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında; KRTD-Bor yöntemi ile 900 °C sıcaklıkta ve 60 dakika işlem süresinde yaklaşık olarak 23 µm kalınlığında borür tabakası elde edilirken, Domínguez ve arkadaşları kutu borlama yöntemi ile aynı sıcaklık değerinde 120 dakika işlem süresinde yaklaşık olarak 39 µm kalınlığında borür tabakası elde etmişlerdir. Sonuç olarak kalın tabakalar elde edebilmek için kutu borlama yönteminde uzun işlem süreleri gerekirken KRTD-Bor yöntemi ile kısa sürelerde de borür tabakası elde edilmektedir. Ayrıca KRTD-Bor yöntemiyle borlanan AISI T1 çeliğini, daha öncesinde kullanılıp ısıkartaaya çıkan parçalardan elde edildiği için yapıda bulunan çok sayıda karbür çökmesi bor atomlarının difüzyonunu engellemektedir.



Şekil 5.6: Farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda oluşturulan borür tabakalarının kalınlıkları [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Difüzyon kontrollü diğer yüzey sertleştirme işlemlerinde olduğu gibi borlama işleminde oluşturulan borür tabakasının kalınlığı da işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Borür tabakasının büyüme kinetiği parabolik hız kanunu (5.1) ile açıklanmaktadır [7, 8].

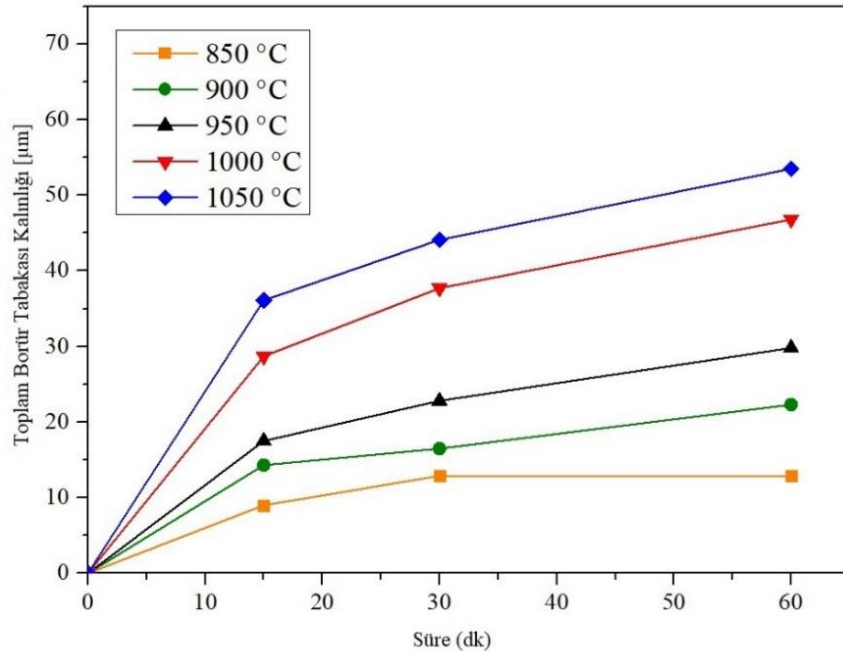
$$d^2 = K.t \quad (5.1)$$

Bu denklemde “d”, oluşturulan borür tabakasının kalınlığı ve “t”, borlama işlem süresidir. Borür tabakasının oluşum hızını hız sabiti “K” belirler ve Arrhenius eşitliğine (5.2) göre sıcaklıktan etkilenmektedir;

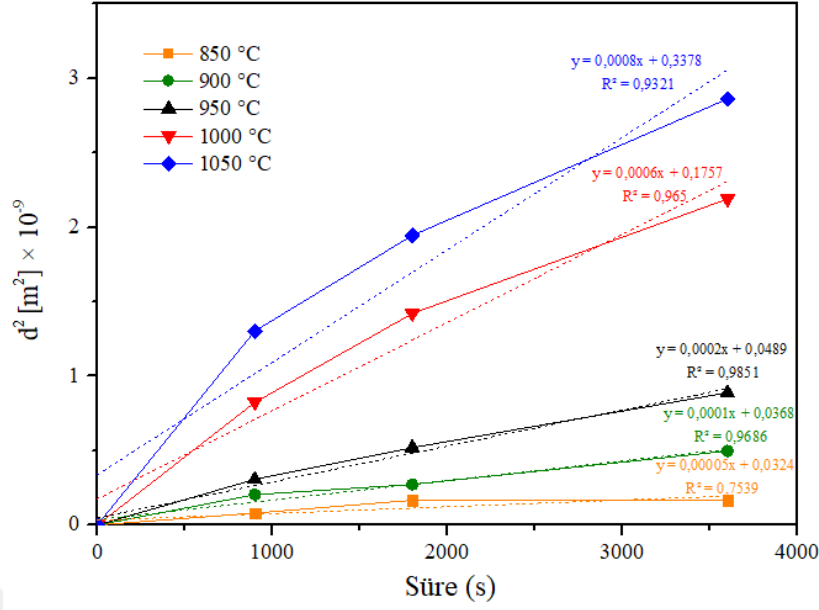
$$K = K_0 e^{-Q/RT} \quad (5.2)$$

K_0 : üstel etken, Q: aktivasyon enerjisi, T : sıcaklık ve R : gaz sabitidir.

Şekil 5.6’da verilen toplam borür tabakası kalınlıklarından yola çıkarak Şekil 5.7’de verilen toplam borür tabakası kalınlığı-işlem süresi grafiği çıkarılmıştır. Şekil 5.8’de ise borür tabakasının karesi ile borlama işlemi arasındaki bağlantı çıkarılarak hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.7: Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam borür tabakası kalınlığının işlem süresi arasındaki ilişki grafiği [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].



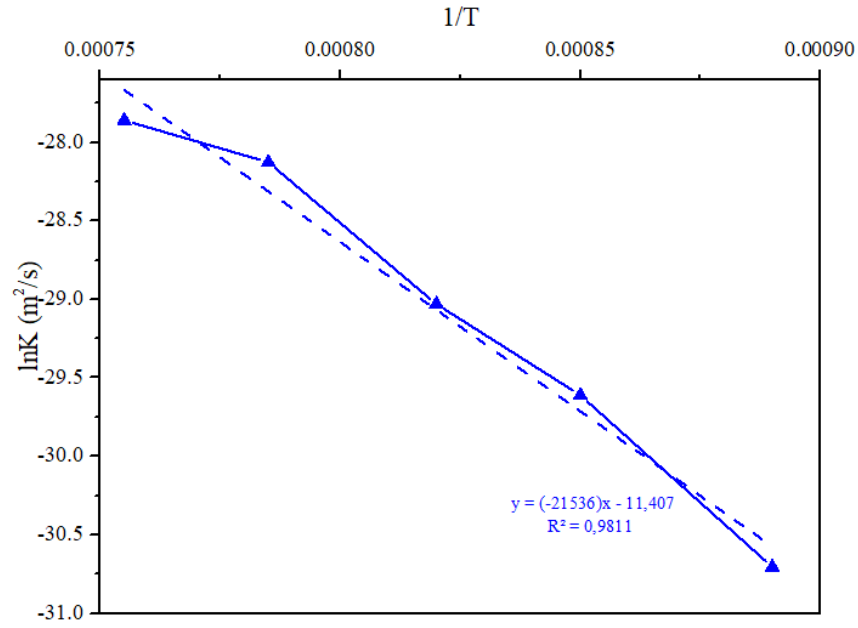
Şekil 5.8: Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen borür tabakalarının karesinin işlem süresine bağlı grafiği [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Şekil 5.8’de verilen değerler kullanılarak uygulanan her borlama sıcaklığı için ayrı ayrı K değerleri hesaplanıp Çizelge 5.1’de listelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla bor atomlarının difüzyonu kolaylaştığı için K değerleri de artmıştır.

Çizelge 5.1: Değişen borlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen hız sabiti (K) değerleri.

Sıcaklık [K]	K [m ² /s]
1123	0,046 x 10 ⁻¹²
1173	0,138 x 10 ⁻¹²
1223	0,246 x 10 ⁻¹²
1273	0,608 x 10 ⁻¹²
1323	0,795 x 10 ⁻¹²

Elde edilen farklı K değerlerine göre Şekil 5.9’da verilen lnK - 1/T grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (Q) 179,05 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2’de ise farklı takım çeliklerinin borlanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri ile bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda bulunan aktivasyon enerjisi değeri karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında kullanılan ergimiş tuz elektrolizi esaslı KRTD-Bor yöntemi ile elde edilen değer, diğer takım çeliklerinin kutu borlama yöntemi ile borlanması sonucunda elde edilen değerlere göre çoğunlukla daha düşüktür.



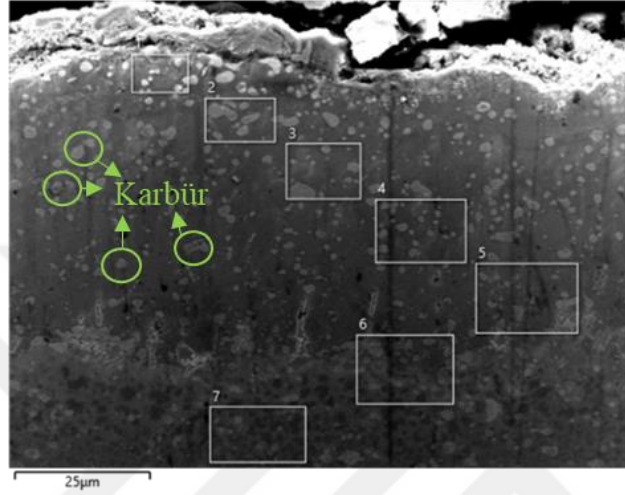
Şekil 5.9: Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen borür tabaka kalınlıklarına ait $\ln K$ - $1/T$ grafiği [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

Çizelge 5.2: Farklı takım çeliklerinin kutu borlama yöntemiyle borlanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjileri ve tez kapsamında bulunan aktivasyon enerjisi değeri.

Taban Malzemesi	Borlama Yöntemi	Sıcaklık Aralığı [K]	Bor Aktivasyon Enerjisi [kJ/mol]	Kaynak
AISI O1	Kutu Borlama	1123–1273	197,2	[48]
AISI H13	Kutu Borlama	1073-1273	186,2	[49]
AISI D2	Kutu Borlama	1123-1273	201,5	[50]
AISI M2	Kutu Borlama	1173-1323	220,2	[51]
AISI W1	Kutu Borlama	1123-1323	171,2	[52]
AISI T1	KRTD-Bor	1123-1323	179,05	Bu Çalışma

Borlama işleminde yeterli aktivasyon enerjisi verildiği zaman ortamda bulunan bor atomları taban malzeme üzerinde redüklenerek parçanın merkezine doğru ilerlemeye başlamaktadırlar. Ayrıca artan işlem sıcaklığına bağlı olarak bor atomlarının taban malzemeye doğru difüzyon hızı artmaktadır ve bunun sonucunda toplam borür tabakası kalınlığında artış gerçekleşmektedir.

Borlanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınıp belli bölgelerden noktasal element analizi yapılmıştır. Şekil 5.10'da elektroliz deneyleri sonucunda en kalın borür tabakasına sahip numune olan, 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borlanan AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve Çizelge 5.3'te aynı numune üzerinde, farklı bölgelerde yapılan noktasal element analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.10: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borlanan AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

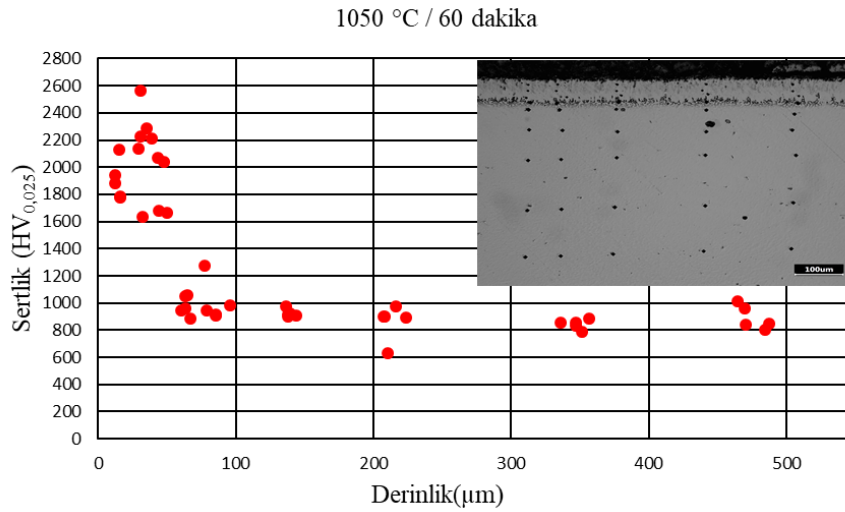
Çizelge 5.3: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca elektrokimyasal olarak borlanan AISI T1 çeliğine ait noktasal element analizinin atomik % sonuçları [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Nokta	Fe	B	W	Cr	V	C
1	35,98	44,66	2,22	2,29	0,47	14,39
2	33,18	47,28	4,32	2,09	0,65	12,48
3	37,18	45,75	2,78	2,25	0,51	11,53
4	39,42	41,22	2,48	2,25	0,56	14,07
5	48,96	28,24	3,34	3,26	0,64	15,49
6	52,44	18,47	4,85	3,39	0,66	20,17
7	61,06	8,69	3,54	3,50	0,65	19,36

Analiz sonuçlarına göre; 1,2,3 ve 4 numaralı bölgelerdeki B oranı ele alınınca bu bölgelerde FeB fazının oluşmuş olduğu görülmektedir. Ayrıca 5 numaralı bölgede elde edilen B oranına göre ise bu bölgenin Fe₂B fazına ait olduğu anlaşılmaktadır (bknz. Şekil 2.7). 6 ve 7 numaralı bölgelerde ise borür tabakası içerisinde çözünmeyen elementlerin biriktiği difüzyon bölgesi olduğu görülmektedir. Ayrıca görüntüden de anlaşılabileceği üzere tabaka içerisinde çözünmeyen karbürler (açık renkli parçalar)

bulunmaktadır. C elementinin dağılımına dikkat edildiğinde bu karbürlerin varlığı ispatlanmaktadır.

Ergimiş tuz elektrolizi sonucunda oluşturulan borür tabakasının sertlik analizini yapmak için en kalın borür tabakasına sahip numune olan 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca borlanan numune ele alınmıştır. Şekil 5.11’de verilen sertlik analizi sonuçlarına göre borür tabakasının sertlik değeri 2300 ± 200 HV olarak elde edilmiştir. Sertlik değerinin bu kadar yüksek çıkmasının sebebi, borlama işlemi esnasında tungsten ile bor arasında oluşan fazların (WB_4 , W_2B vb.) borür tabakasının sertlik değerini yükseltmesi olarak düşünülmektedir. Yüzeyden merkeze doğru ilerledikçe sertlik değeri düşmüştür ve 900 ± 100 HV değer aralığında sabitlenmiştir.



Şekil 5.11: 1050 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca borlanan AISI T1 çeliğine ait sertlik analizi sonuçları [200 mA/cm^2 , %90 $Na_2B_4O_7$ + %10 Na_2CO_3].

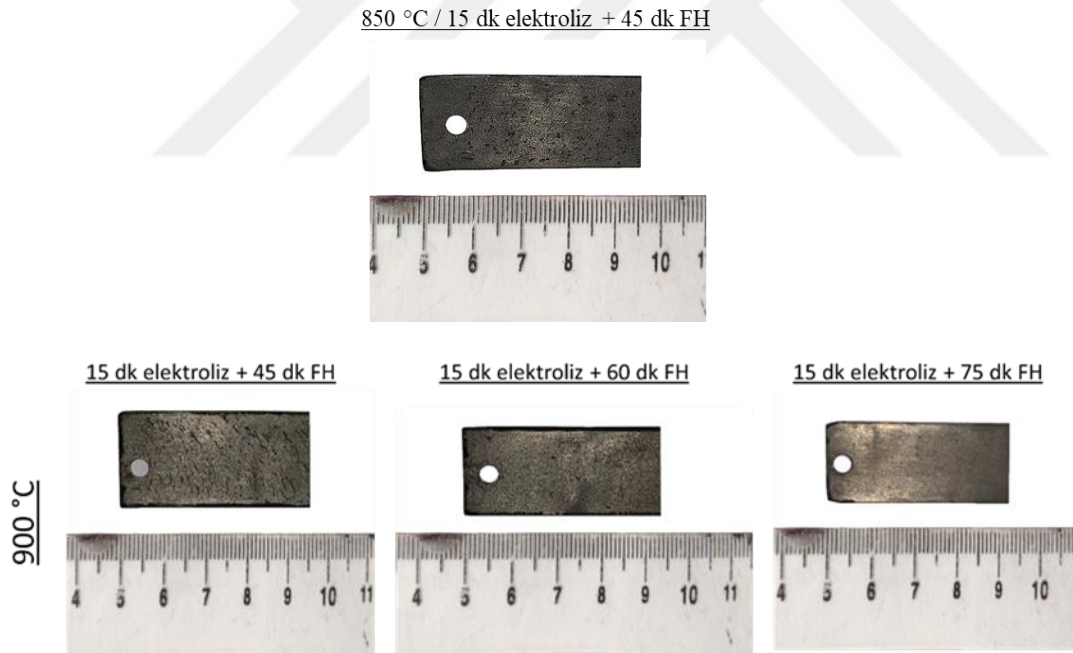
5.2 AISI T1 Taban Malzemesi Üzerinde Tek Fazlı Fe_2B Borür Tabakası Büyültülmesi

Yüksek alaşımlı çeliklerin borlanması sonucunda genellikle FeB ve Fe_2B borür tabakaları elde edilmektedir. Bu iki faz yapısı, farklı genleşme katsayılarına sahip oldukları için, bir arada bulundukları zamanlarda FeB tabakasında çekme gerilimi oluşurken Fe_2B tabakasında basma gerilimi oluşur ve bunun sonucunda iki tabaka arasında mikro ve/veya makro çatlaklar oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu da iş parçasının çalışma ömrünü kısaltacağı için endüstriyel uygulamalarda tek fazlı Fe_2B tabakasının oluşturulması tercih edilmektedir [8, 9]. Bunun için, KRTD-Bor işleminin esnekliği kullanılarak, elektroliz basamağının ardından ilave olarak faz

homojenleştirme işlemi entegre edilmiştir. Böylelikle, FeB fazının Fe₂B fazına dönüştürülmesi hedeflenmektedir.

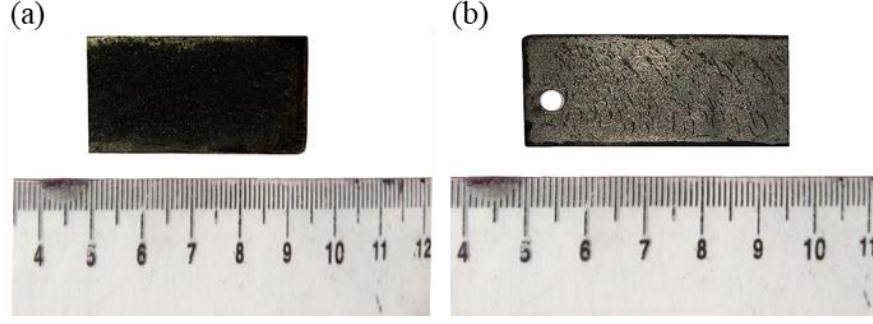
Faz homojenleştirme işlemi; KRTD-Bor elektrolizi sonrasında numuneye verilen akımın kesilip anot-katot polarizasyonunu sona erdirerek, aynı elektrolit bileşimi (%90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃) ve sıcaklık değerlerinde parçanın elektrolit içerisinde bekletilmesiyle gerçekleştirilir. Bu tez kapsamında, AISI T1 çeliği numunelere 850-900 °C sıcaklık değerlerinde, 15 dakika boyunca ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda ergimiş işlemi uygulanmış ve sonrasında akım kesilerek 45-60-75 dakika faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirildi. Genel olarak nispeten düşük faz homojenleştirme sıcaklıklarının seçilmesindeki temel neden, kullanılmış olan T1 parçalarının kesitlerinin ince olması ve borlama işlemi sonrası tekrar kullanılması hedeflenen bu malzemeler de bir çarpılma olmasının önüne geçilmesidir.

Şekil 5.12’de farklı sıcaklık ve faz homojenleştirme sürelerinde KRTD-Bor işlemi uygulanan AISI T1 çeliğinin yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.12: Farklı sıcaklık ve faz homojenleştirme sürelerinde KRTD-Bor işlemi uygulanan AISI T1 çeliğinin yüzey görüntüleri [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

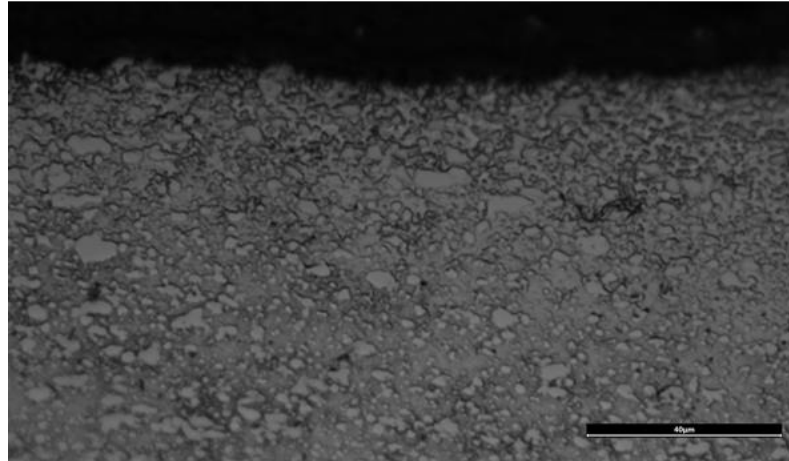
Şekil 5.13’te faz homojenleştirme işleminin numunelerin renklerindeki değişimi gösteren görüntüler verilmiştir. Ergimiş tuz elektrolizi sonucunda parçaların yüzeyi siyah (koyu) olurken faz homojenleştirme işlemi uygulanan numunelerin yüzeyleri gri (açık) renge dönmektedir.



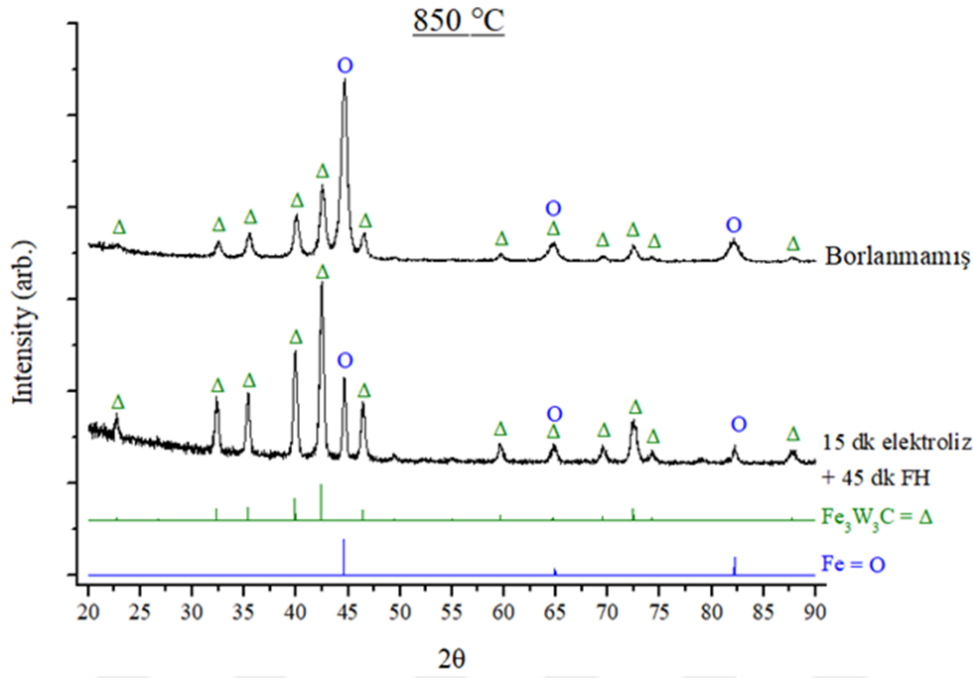
Şekil 5.13: Faz homojenleştirme işlemi sonucunda numunelerin renklerindeki değişim a) 900 °C'de 15 dakika elektroliz işlemi uygulanan numune b) 900 °C'de 15 dakika elektroliz + 45 dakika faz homojenleştirme işlemi uygulanan numune [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Şekil 5.14'te 850 °C sıcaklıktaki 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen numuneye ait optik mikroskop görüntüsü bulunmaktadır. Görüntüye göre parça üzerinde herhangi bir tabaka oluşturulmadığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak; bu sıcaklıkta yapılan deney sonucunda elektroliz ile parça üzerinde redüklenen bor atomlarının sıcaklığın yetersizliği nedeniyle tekrardan elektrolit içerisinde çözündüğü “de-boriding” olarak tanımlanan bor kaybının gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunu kanıtlamak için ise Şekil 5.15'te bu numuneye ait XRD sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre yapıda, borlama öncesinde de bulunan Fe₃W₃C karbür fazına rastlanırken herhangi bir borür fazı bulunamamıştır. 850 °C'de bulunan bu sonuçlar doğrultusunda 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemleri yapılmayıp 900 °C'deki deneylere geçilmiştir.

850 °C / 15 dk elektroliz + 45 dk FH



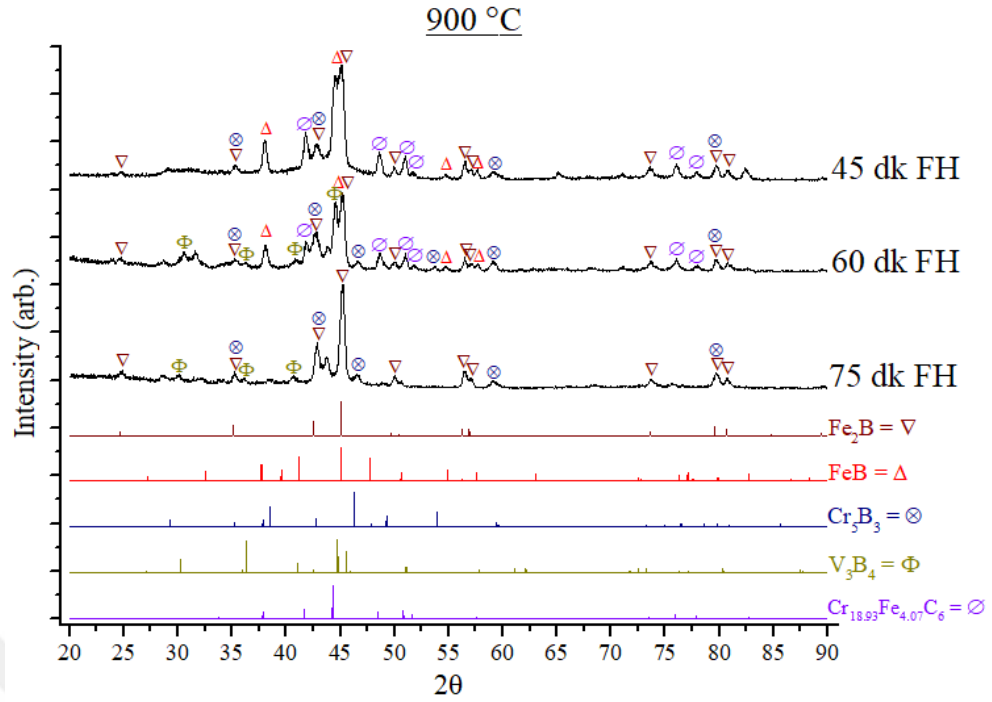
Şekil 5.14: 850 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait optik mikroskop görüntüsü [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].



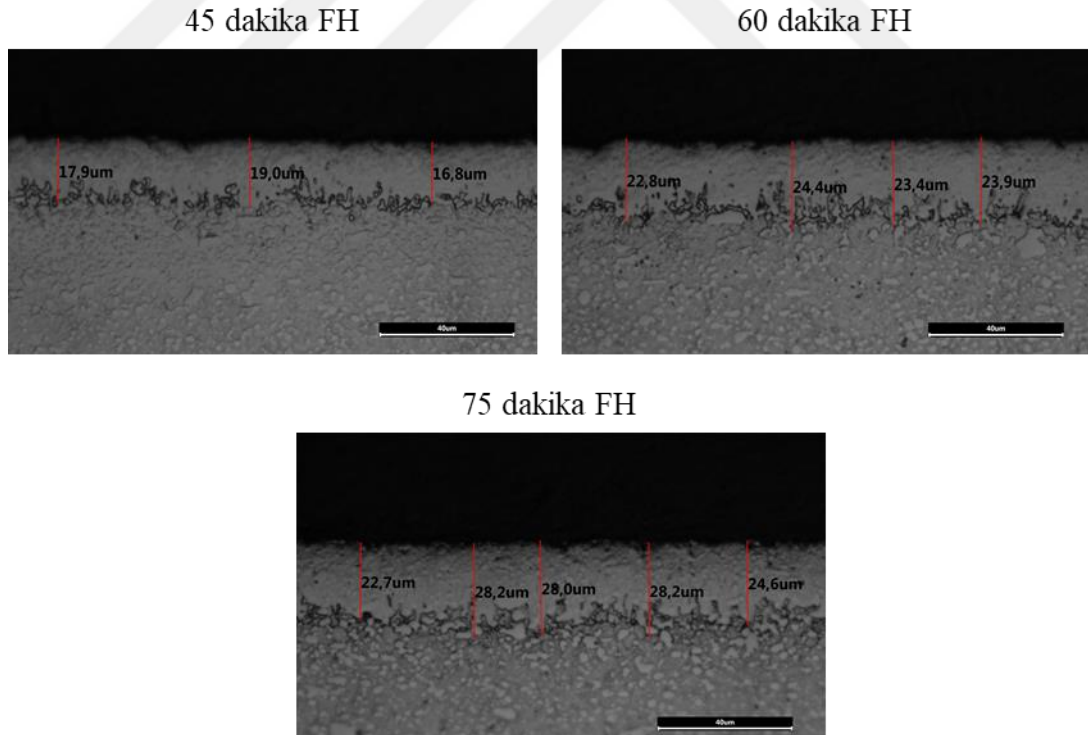
Şekil 5.15: Borlanmamış AISI T1 çeliğine ve 850 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınımı sonucu [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

900 °C’deki deneylerde yine 15 dakikalık KRTD-Bor elektrolizi yapılmış, sonrasında 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi uygulanmıştır. Oluşturulan borür tabakasının hangi fazlardan oluştuğunu belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.16’da verilen XRD analiz sonuçlarına göre 900 °C sıcaklıkta FH uygulanan tüm numunelerde Fe_2B fazına rastlanmıştır. 45 ve 60 dakika FH uygulanan numunelerde FeB ve $\text{Cr}_{18.93}\text{Fe}_{4.07}\text{C}_6$ fazları gözlemlenirken, 75 dakika FH uygulanan numunede bu fazların ortadan kalktığı belirlenmiştir. Ayrıca yapıda alaşım elementlerinin borür fazlarına (Cr_5B_3 ve V_3B_4) rastlanmıştır.

Şekil 5.17’de 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemine ilaveten 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi uygulanan AISI T1 çeliğine ait optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. 45 dakikalık FH işlemi sonrasında $19 \mu\text{m}$, 60 dakika FH işlemi sonrasında $24 \mu\text{m}$ ve 75 dakikalık FH işlemi sonrasında $28 \mu\text{m}$ kalınlığında ortalama borür tabakası elde edilmiştir. Tabaka kalınlığının artmasının sebebi ise; faz homojenleştirme işlemi esnasında yüzeyden taban malzemeye doğru ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}$) bor atomlarının yayınmasına süre tanınmış olmasıdır.

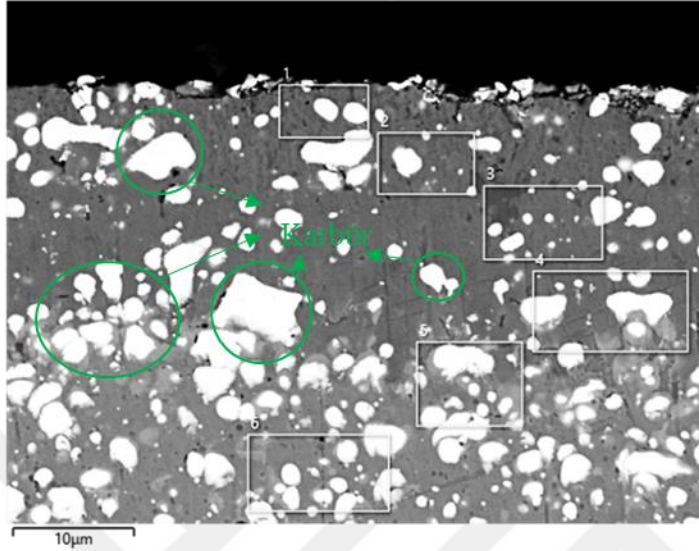


Şekil 5.16: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait X-ışını kırınımı sonucu [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].



Şekil 5.17: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemine ilaveten 45, 60 ve 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi uygulanan AISI T1 çeliğine ait optik mikroskop görüntüleri [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

Şekil 5.18’de 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektrolize ilave olarak 75 dakika faz homojenleştirme işlemi uygulanan AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve Çizelge 5.4’te yine aynı numuneye ait belli noktalardan alınan noktasal element analizi sonuçları verilmiştir.



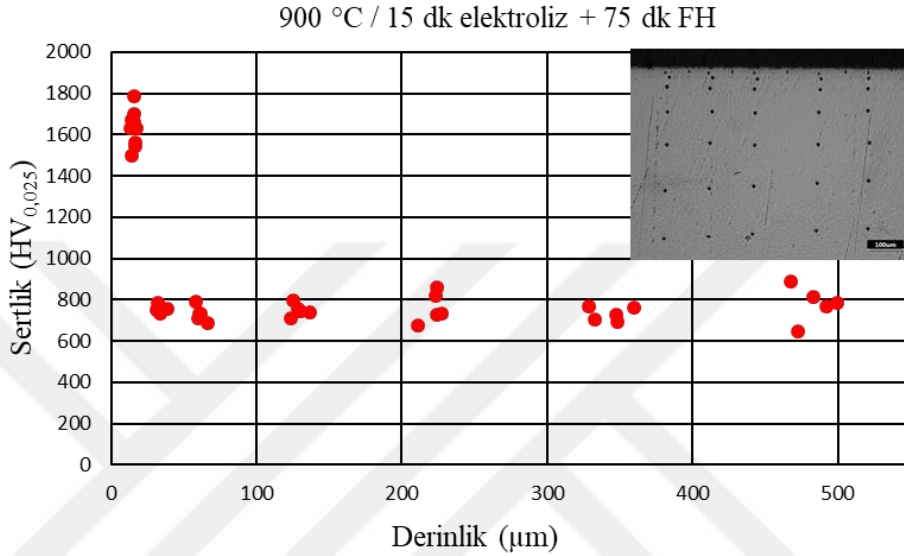
Şekil 5.18: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Çizelge 5.4: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait noktasal element analizinin atomik % sonuçları [200 mA/cm², %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

Nokta	Fe	B	W	Cr	V	C
1	44,07	31,34	3,77	2,54	0,75	17,52
2	42,58	39,21	2,30	2,38	0,47	13,05
3	41,80	39,70	1,98	2,54	0,45	13,54
4	47,21	28,31	4,78	3,15	0,93	15,61
5	51,25	17,74	6,28	3,77	1,11	19,86
6	64,06	5,09	6,31	4,59	1,17	18,78

Analiz sonuçlarına göre; 1, 2, 3 ve 4 numaralı bölgelerden elde edilen B oranlarına göre bu bölgede Fe₂B fazının olduğu anlaşılmaktadır. Bu bölgelerdeki alaşım elementlerinin oranlarının, diğer bölgelerle karşılaştırılınca daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak alaşım elementlerinin borür tabakası içerisinde çözünme oranlarının düşük olmasıdır. 5 ve 6 numaralı bölgelerdeki analiz sonuçlarını ele alınca, borür tabakasından matrise doğru ötelenen alaşım elementlerinin bu bölgede birikip difüzyon bölgesi oluşturduğu tespit edilmiştir.

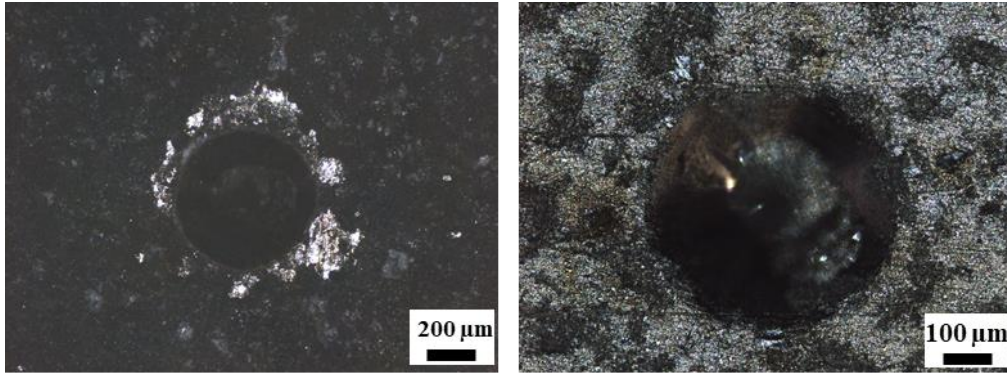
Şekil 5.19’da 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait sertlik analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre oluşturulan borür tabakasının sertlik değeri 1600 ± 150 HV olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sertlik değeri, literatürdeki diğer çalışmalar [38, 39, 46] ile karşılaştırılınca benzerlik göstermektedir. Yüzeyden merkeze doğru ilerledikçe sertlik değerleri ani bir düşüş yaşayarak 750 ± 100 HV aralığında sabitlenmiştir.



Şekil 5.19: 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakikalık faz homojenleştirme işlemi gerçekleştirilen AISI T1 çeliğine ait sertlik analizi sonuçları [200 mA/cm^2 , %90 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + %10 Na_2CO_3].

AISI T1 çeliği üzerinde KRTD-Bor yöntemiyle oluşturulan borür tabakasının yapışma özelliklerini incelemek için The Daimler-Benz Rockwell C testi uygulanmıştır. Ek A’da verilen Mercedes Benz yapışma tablosundan yararlanılarak borür tabakası üzerinde bırakılan indentasyon izlerinin hangi kategoride olduğu tespit edilmiştir. Tabloda HF1-HF6 arasında değişen sınıflarda HF6 en kötü yapışma özelliğine sahipken HF1 en iyi yapışma özelliğini temsil etmektedir. Şekil 5.20’de KRTD-Bor deneyi ve Faz Homojenleştirme deneyi uygulanan iki farklı numune üzerinde bırakılan indentasyon izlerinin görüntüsü verilmiştir. 900 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca KRTD-Bor uygulanan numunede (Şekil 5.20-a) HF5 kötü yapışma özelliği görülürken, 900 °C sıcaklıkta 15 dakika elektrolize ilaveten 75 dakika boyunca FH uygulanan numunenin (Şekil 5.20-b) HF2 ve üzeri iyi yapışma sergilediği belirlenmiştir. 900°C sıcaklıkta 15 dakika boyunca KRTD-Bor uygulanan numunenin FeB oranının yüksek olması nedeniyle kötü yapışma sergilediği gözlenmiştir. 900 °C

sıcaklıkta 15 dakika elektrolize ilaveten 75 dakika boyunca FH uygulanan numunede ise, kırılğan FeB fazının olmaması, iyi yapışmanın gözlenmesine neden olmuştur.



a) 900 °C / 15dk elektroliz

b) 900 °C / 15 dk elektroliz + 75 dk FH

Şekil 5.20: Farklı KRTD-Bor parametrelerinde borlanan AISI T1 çeliğine ait Daimler-Benz Rockwell C yapışma testi sonrası indantasyon izleri a) 900 °C / 15 dk elektroliz b) 900 °C / 15 dk elektroliz +75 dk FH [200 mA/cm² , %90 Na₂B₄O₇ + %10 Na₂CO₃].

6. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezi kapsamında; yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmış ve ıskartaya ayrılmış AISI T1 çelik malzeme, KRTD-Bor yöntemi ile borlanmıştır. Yapılan deneylerde elektrolit bileşimi ve akım yoğunluğu sabit tutulup, değişen elektroliz sıcaklığı ve elektroliz süresi ile taban malzemesi üzerinde borür tabakası oluşturulmuştur. Farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak borür tabakalarının kalınlığı, kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemlerinin sonuçları aşağıda listelenmiştir;

1. Tez kapsamında tedarik edilen AISI T1 çeliği parçalar, daha öncesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanıldığından XRD ile faz analizi yapılmış ve yapının her yerinde homojen olarak dağılmış Fe_3W_3C karbürüne rastlanmıştır. 850 – 1050 °C sıcaklık ve 15-30-60 dakika süre aralığında yapılan elektroliz işlemlerinin hepsinde taban malzemesinin yüzeyinde borür tabakası olduğu gözlemlenmiştir.
2. 850 °C sıcaklık değerinde yapılan elektroliz işlemlerinde taban malzemesi üzerinde tek fazlı FeB tabakası oluşurken, artan elektroliz sıcaklığı ile yapıda Fe_2B , W_2B , WB_4 , Cr_5B_3 ve V_2B_3 fazlarının olduğu görülmüştür.
3. 1050 °C - 15 dakika değerlerinde yapılan elektroliz sonucunda 36 μm kalınlığında borür tabakası elde edilirken aynı sıcaklık değerinde elektroliz süresi 60 dakikaya çıkarılınca borür tabakasının kalınlığı 53 μm olarak ölçülmüştür.
4. Elektroliz işlemi sonucunda yapılan kinetik çalışma ile aktivasyon enerjisi $Q = 179.05$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan aktivasyon enerjisi değerinin, farklı takım çeliklerine uygulanan kutu borlama işlemi sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin çoğundan daha düşük olduğu görülmüştür.
5. Yine 1050°C sıcaklık ve 60 dakika değerlerinde yapılan elektroliz sonucunda oluşturulan borür tabakasının sertlik değerleri ölçüldüğünde; yüzeyden merkeze doğru 0-50 μm aralığında 2300 ± 200 HV değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Taban malzemenin sertliği 900 ± 100 HV olarak ölçülmüştür.

6. Elektroliz işlemi sonucunda oluşturulan FeB ve Fe₂B fazlarından oluşan borür tabakası, uygulanan faz homojenleştirme işlemi ile tek fazlı Fe₂B tabakasına dönüştürülmüştür.
7. 850 °C sıcaklıkta uygulanan faz homojenleştirme işlemi sonucunda taban malzemesi üzerinde borür tabakasına rastlanmamıştır. Bunun sebebi olarak sıcaklık değerinin düşük gelmesinden dolayı parça yüzeyinde redüklenen bor atomlarının tekrardan elektrolit içerisinde çözünmesi olarak düşünülmektedir.
8. 900 °C sıcaklıkta, 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 45, 60 ve 75 dakika boyunca faz homojenleştirme işlemi uygulanan parçalarda sırasıyla 19, 24 ve 28 µm kalınlığında borür tabakaları elde edilmiştir.
9. 900 °C sıcaklıkta, 15 dakika elektroliz işlemi sonrasında 75 dakika boyunca faz homojenleştirme işlemi sonucunda oluşturulan Fe₂B tek fazlı borür tabakasının noktasal element analizine bakıldığında Fe₂B fazından oluştuğu ispatlanmaktadır. Bu bulgu ince film XRD analizi ile de desteklenmiştir. Ayrıca alaşım elementlerinin oranlarının, borür tabakanın alt bölgesinde artış gösterdiği ve bu bölgede bir difüzyon tabakası oluşturduğu anlaşılmaktadır.
10. 900 °C sıcaklıkta, 15 dakika elektroliz + 75 dakika faz homojenleştirme uygulanan AISI T1 çelik taban malzemesine yüzeyinin 1600 ± 150 HV sertlik değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Taban malzemenin sertliği 750 ± 100 HV olarak belirlenmiştir.
11. 900 °C sıcaklıkta, 15 dakika elektrolize ilaveten 75 dakika boyunca FH uygulanan numunenin üzerinde oluşturulan borür tabakasının, HF2 iyi yapışma kategorisinde olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **ASM International Handbook Committee.** (1989). *ASM Handbook Volume 16 Machining*. Ohio: ASM International.
- [2] **ASM International Handbook Committee.** (1990). *ASM Handbook Volume 1 Properties and Selection: Iron Steel and High Performance Alloys*. Ohio: ASM International.
- [3] **Viale, D., Béguinot, J., Chenou, F. & Baron G.** (2002). Optimizing Microstructure for High Toughness Cold-Work Tool Steels, *6th International Tooling Conference*, Karlstad, Sweden: September 10-13.
- [4] **Roberts, G., Krauss, G. & Kennedy, R.** (1998). *Tool Steel, Fifth Edition*. USA: ASM International.
- [5] **Schmolz Bickenbach Çelik A.Ş.** (2009). *Takım Çelikleri El Kitabı*.
- [6] **Maili, I., Rabitsch, R., Liebfahrt, W., Makovec, H. & Putzgruber, E.** (2002). New Powder Metallurgy High Speed Steel with Excellent Hot Hardness, *6th International Tooling Conference*, Karlstad, Sweden : September 10-13.
- [7] **Kartal, G.** (2012). *Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon Yöntemi İle Metallerin Borlanması (KRTD-Bor)*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Sinha, A. K.** (1991). Boriding (Boronizing) of Steels. *ASM Handbook Vol 4 Heat Treating*. (pp. 437-447). USA: ASM International.
- [9] **Matuschka, A. G.** (1980). *Boronizing*. München, Wien: Hanser.
- [10] **Holleman, A.F. & Wilberg, E.** (1995). *Lehr Buch der Anorganische Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter*, ISBN 3-11-012641-9, Berlin.
- [11] **Hobbs, D.Z., Campbell, T.T. & Block, F.E.** (1997). Multiphase reaction Diffusion in Transition Metal-Boron System. *Journal of Alloys and Compounds*. 262-263, 390-396.

- [12] **Yapar, U.** (2003). *Düşük ve Orta Karbonlu Çeliklerin Termokimyasal Borlama ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Şen, U.** (1997). *Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Borlanması ve Özellikleri.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Özbek, İ.** (1999). *Borlama Yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) Yüksek Hız Çeliklerinin ve AISI W1 Çeliginin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi.* (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [15] **Graf, A. & Matushcka, W.** (1997). *Borieren*, pp.1-87, München, Wien: Carl Hanser Verlag.
- [16] **Gopalakrishnan, P., Shankar, P., Palaniappa, M. & Ramakrishnan, S.S.** (2002). Interrupted boriding of medium-carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions*. May 33A, 1475-1485, (5).
- [17] **Tkachev, V.N., Grigorov, P.K. & Katkhanov, B.B.** (1975). Bath for Electrolytic Boriding. *Metal Science Heat Treatment*. 17, 348-350.
- [18] **Bozkurt, N.** (1984). *Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Timur, S., Kartal, G., Eryilmaz, O. L. & Erdemir, A.** (2009). USA Patent No. US8951402B2. Chicago, IL (US): Uchicago Argonne, LLC.
- [20] **Yukin, G. I.** (1971). The mechanism of electroplating with boron. *Metal Science and Heat Treatment*. 13(8), 662-664.
- [21] **Bayça U.S. & Şahin S.** (2004). Borlama. *Mühendis Ve Makine*. 532, 51-59.
- [22] **Filepa, E. & Farkas, S.** (2005). Kinetics of Plasma-Assisted Boriding. *Surface & Coatings Technology*. 199, 1-6.
- [23] **Yoon, J.H., Jee, Y.K. & Lee, S.Y.** (1999). Plasma Paste Boronizing Treatment Of The Stainless Steel AISI 304. *Surface and Coatings Technology*. 112, 71-75.
- [24] **Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R. & Kacprzak, L.** (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. *The Materials Information Society*. (2nd ed., Vol 1). Ohio, USA : ASM International.

- [25] Göy, Z. (1984). *Borlama*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Caruta, B. M. (2005). *Thin Films and Coatings: New Research*. New York, USA : Nova Science.
- [27] Uzun, H.A. (2002). *Borlama ile Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Asınma ve Korozyona Karşı Dayanımları*. (Yüksek Lisans Tezi). T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [28] Çelebi, G.F. (2005). *31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 Çeliklerinin Borlama Kinetiklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [29] Jain, V. & Sundararajan, G. (2002). Influence of the Pack Thickness of the Boronizing Mixture on the Boriding on the Steel. *Surface & Coatings Technology*. 119 (1), 21-26.
- [30] Pokhmurskii, V.I. & Kucherepa, L.M. (1977). Boriding of High-Carbon Steels. *Metal Science Heat Treatment*. 12, 1048-1049.
- [31] Badini, C., Gianoglio, C. & Pradelli, G. (1987). The Effect of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of Borided Layers. *Surface and Coating Technology*. 30, 157-170.
- [32] Carbucicchio, M. & Palombarini, G. (1987). Effects of Alloying Elements on the Growth of Iron Boride Coating. *J. of Mat. Sci*. 6, 1147-1149.
- [33] Karaman Y. (2003). *Endüstriyel Borlama ve Tekstil Endüstrisinde Bir Uygulama*. (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [34] Goeriot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver, J.H. & Bruyas, H. (1982). The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels. *Materials Science and Engineering*. 55, 9-19.
- [35] Lin, H.R., & Cheng, G. H. (1987). Hardenability Effect of Boron on Carbon Steels. *Materials Science and Technology*. 3, 855-859.
- [36] Yıldızlı, K., Nair, F. & Eroglu, M. (2004). Düşük Karbonlu Çeliklerin Borlanmasında Nikel İçerisinin Borür Tabakası Özelliklerine Etkileri, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye : Eylül 23-25.
- [37] Bindal, C. (1991). *Az Alasımlı 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.

- [38] Ozbek I. & Bindal. C. (2011). Kinetics of borided AISI M2 high speed steel. *Vacuum*. 86 (4), 391-397.
- [39] Günen, A., Karahan, İ. H., Karakaş M. S., Kurt B., Kanca, Y., Çay, Y., Yıldız, M. (2019). Properties and Corrosion Resistance of AISI H13 Hot-Work Tool Steel with Borided B4C Powders. *Metals and Materials International*. 26 (9), 1329–1340.
- [40] Muhammad, W. (2014). Boriding of high carbon high chromium cold work tool steel. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 60, 1-6.
- [41] Cárdenas, E. E. V., Lewis, R., Pérez, A. I. M., Ponce, J. L. B., Pinal, F. J. P., Domínguez, M. O., & Arreola, E. D. R. (2016). Characterization and wear performance of boride phases over tool steel substrates. *Adv. Mech. Eng.* 8 (2), 1-10.
- [42] Campos, I., Farah, M., López, N., Bermúdez, G., Rodríguez, G. & VillaVelázquez. C. (2008). Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process. *Appl. Surf. Sci.* 254 (10), 2967-2974.
- [43] Jurči, P. & Hudáková M. (2011). Diffusion boronizing of H11 Hot work tool steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 20 (7), 1180-1187.
- [44] Ortiz-Domínguez, M., Keddām, M., Elias-Espinosa, M., Ramírez-Cardona, M., Arenas-Flores, A., Zuno-Silva, J., ... Cardoso-Legorreta, E. (2019). Characterization and boriding kinetics of AISI T1 steel. *Metallurgical Research and Technology*. 116, 102. <https://doi.org/10.1051/metal/2018081>
- [45] Morgado-González, I., Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O., Nieto-Sosa, J., Monroy-Palafox, C., Ortiz-Ocampo, M., & Solís-Romero, J. (2021). Microstructure and mechanical properties of borided AISI T1 high-speed steel by dehydrated paste-pack boriding. *Microscopy and Microanalysis*. 27, 2376–2379.
- [46] Kartal, G., Eryilmaz, O. L., Krumdick, G., Erdemir, A., & Timur, S. (2011). Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel. *Applied Surface Science*. 257(15), 6928-6934.
- [47] Kartal, G. (2004). *Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] Elias-Espinosa, M., Ortiz-Domínguez, M., Keddām, M., Gómez-Vargas, O. A., Arenas-Flores, A., Barrientos-Hernández, F. R., ... Sinclair, D. C. (2015). Boriding kinetics and mechanical

behaviour of AISI O1 steel. *Surface Engineering*. 31(8), 588-597.
<https://doi.org/10.1179/1743294415Y.00000000065>

[49] **K. Genel**. (2006). Boriding kinetics of H13 steel. *Vacuum*. 80, 451-457.

[50] **Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Elias-Espinosa, M., Damián-Mejía, O., Flores-Rentería, M. A., Arenas-Flores, A., & Hernández-Ávila, J.** (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering. Surf. Eng.* 30 (7), 490-497.

[51] **Z. Nait Abdellah & M. Keddám** (2014). Estimation of the boron diffusion coefficients in FeB and Fe₂B layers during the pack-boriding of a high-alloy steel. *Mater. Technol.* 48, 237–242.

[52] **Genel, K.; Ozbek, I.; Bindal, C.** (2003). Kinetics of boriding of AISI W1 steel. *Matls. Sci. Eng. A*. 347, 311–314.

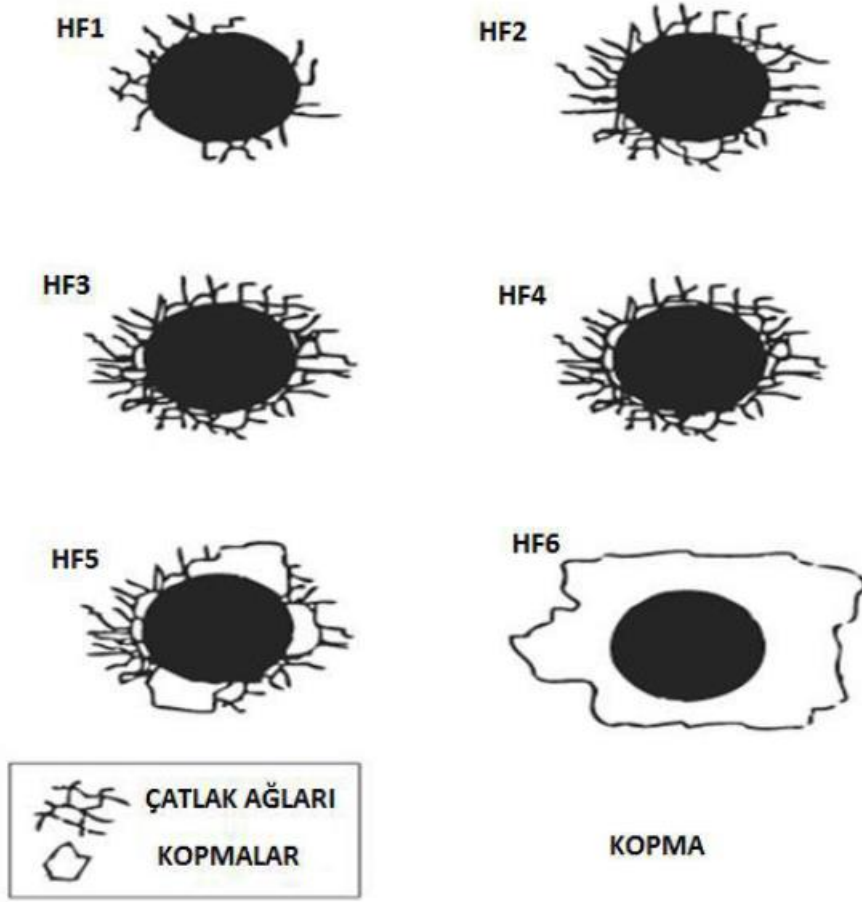


EKLER

EK A: Mercedes Benz yapışma özelliği değerlendirme tablosu

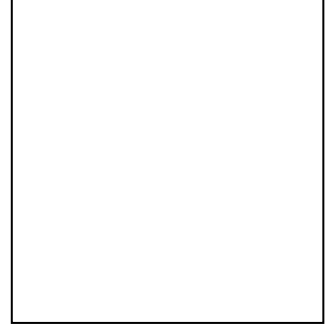


EK-A



Şekil A.1: Mercedes Benz Rockwell C testi değerlendirme.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Hamit YÜCE

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği