

**FeB TOZ BOYUTUNUN AISI 4140 ÇELİĞİNİN BORLAMA
PARAMATRELERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Uzman Selçuk KARATAŞ

Doktora Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. S. Osman YILMAZ

ŞUBAT-2016

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FeB TOZ BOYUTUNUN AISI 4140 ÇELİĞİNİN BORLAMA
PARAMATRELERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Uzman Selçuk KARATAŞ

082130203

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Malzeme Bilimi

Danışman: Prof. Dr. S. Osman YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 04 Şubat 2016

ŞUBAT-2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FeB TOZ BOYUTUNUN AISI 4140 ÇELİĞİNİN BORLAMA PARAMATRELERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Uzman Selçuk KARATAŞ

(082130203)

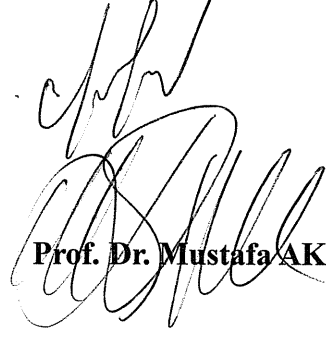
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 04 ŞUBAT 2016

Tezin Savunulduğu Tarih: 26 ŞUBAT 2016

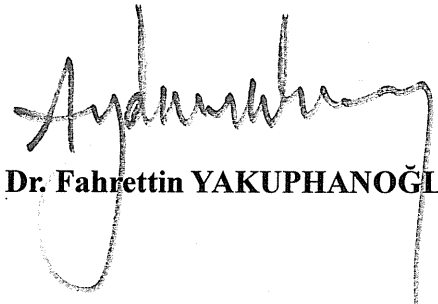
Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Osman YILMAZ

Diğer Jüri Üyeleri :


Prof. Dr. Gültekin GÖLLER


Prof. Dr. Mustafa AKSOY


Prof. Dr. Mehmet EROĞLU


Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

ŞUBAT 2016

ÖNSÖZ

Yaptığım doktora tezi süresince benden maddi manevi bütün yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. S. Osman YILMAZ’a teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mustafa AKSOY ve sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU hocalarıma da ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. MEKANİK ALAŞIMLAMA/ÖĞÜTME.....	5
2.1. Mekanik Alaşımlamanın Avantajları.....	7
2.2. Mekanik Alaşımlama/Öğütme (MA/Ö) İşlem Mekanizması	8
2.2.1. Sünek-Sünek Alaşımlama	10
2.2.2. Sünek-Kırılgan Alaşımlama.....	11
2.2.3. Kırılgan-Kırılgan Alaşımlama	12
2.3. Mekanik Alaşımlamanın Kinetikleri	13
2.3.1. Çarpışma Süreçleri.....	14
2.3.2. Difüzyon	14
2.3.3. Kontak Alanları Boyutu	15
2.3.4. Reaksiyon ve Kimyasal Kinetikler	15
2.4. MA/Ö Ekipman ve İşlem Parametreleri	16
2.4.1. MA/Ö İşleminde Kullanılan Hammadde ve Boyutları	16
2.4.2. Öğütücü Değirmenin Tipi	17
2.4.2.1. Titreşimli Bilyalı Değirmen	17
2.4.2.2. Yatay Bilyalı Değirmen	18
2.4.2.3. Atritör Değirmeni	18
2.4.3. Öğütücü Kap	21
2.4.4. Öğütme Hızı.....	22
2.4.5. Öğütme Zamanı	22
2.4.6. Öğütücü Kollar.....	23
2.4.7. MA/Ö İşleminde Kullanılan Bilyalar.....	24
2.4.8. Toz-Bilya Oranı	25
2.4.9. Kabın Doluluk Oranı.....	25

2.4.10. Değirmenin Atmosferi	25
2.5. Sıcaklığın Etkisi.....	26
2.6. Tozların Karakterizasyonu	26
3. BORLAMA İŞLEMİ.....	30
3.1. Borlama	30
3.2. Borlama İşleminin Uygulanışı.....	31
3.2.1. Borlama İşleminin Avantajları.....	32
3.2.2. Borlama İşleminin Dezavantajları	33
3.3. Borlama Yöntemleri	34
3.3.1. Kutu Borlama.....	34
3.3.1.1. Akışkan Yatakta Borlama	37
3.3.1.2. Çok Bileşenli Borlama	37
3.3.2. Pasta Borlama	38
3.3.3. Sıvı Borlama	39
3.3.4. Gaz Borlama	40
3.4. Borlanabilen Malzemeler Ve Borürlerin Genel Özellikleri	41
3.4.1. Borürlerin Özellikleri.....	44
3.4.2. Fe-B İkili Faz Diyagramı	46
3.4.3. Borür Tabakasının Yapısı, Bileşimi Ve Kalınlığı.....	47
3.4.4. Borürlerin Büyüme Mekanizmaları ve Özellikleri	50
3.4.5. Borür Tabakasının Termodinamiği ve Büyüme Kinetiği	52
3.4.6. Borür Tabakası ve Arayüzey Morfolojisine Alaşım Elementlerinin Etkisi.....	58
3.5. Borlama İşleminin Endüstriyel Uygulamaları	62
3.6. Borlama Sonrası Isıl İşlemler ve Termal Çevrimli Borlama.....	65
3.7. Aşınma.....	69
4. AŞINMA.....	73
4.1. Aşınma Mekanizmaları.....	73
4.1.1. Adhezif Aşınma (Yapışma Aşınması)	73
4.1.2. Abrazif Aşınma	74
4.1.3. Yorulma Aşınması	75
4.1.4. Eroziv Aşınma	76
4.1.5. Öğütmeli Aşınma	76
4.1.6. Oymalı Aşınma	77
4.1.7. Kazınmalı Aşınma	77

4.1.8. Koroziif Aşınma.....	78
4.2. Çeliklerdeki Borlamanın Aşınma Özellikleri	78
4.2.1. Borlanmış Çeliklerde Aşınma Esnasında Bor Oksit Oluşumu	78
4.2.2. Borlanmış Çeliklerin Aşınma Özellikleri	81
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	84
6. DENEY SONUÇLARI	87
6.1. Mikroyapı incelemeleri.....	87
6.2. XRD Sonuçları	93
6.3. Mikrosertlik Sonuçları.....	96
6.4. Borür Tabakası Büyüme Kinetiği.....	104
6.5. Borlama İşleminin Termodinamiği	113
6.6. Aşınma Sonuçları	113
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	143
7.1. Öneriler	147
KAYNAKLAR	148
EKLER.....	159
EK 1.1. 60 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri	159
EK 1.2. 120 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri	171
EK 1.3. 240 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri	172
EK 1.4. Muhtelif Karışımlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri.....	173
Ek 1.5. Silikatsız Yapılan Borlama Sem Görüntüleri.....	174
EK 1.6. Mekanik Alaşımlanmış Toz Karışımının Sem Görüntüleri	175
EK 2. Mekanik Alaşımlama Sonrası EDS Sonuçları	185
EK 3. XRD Sonuçları	206
EK 4. DTA ve TGA sonuçları	216
EK 5. GDOES Analiz Sonuçları.....	219
EK 6. Optik Mikroyapı Görüntüleri	219
Ek 7. Aşınma Sonuçları.....	288
Ek 8. Aşınma Sonrası Mikroyapı Görüntüleri	307
ÖZGEÇMİŞ	327

ÖZET

Borlama işlemi, termokimyasal kaplamalar arasında yüksek yüzey sertliği, düşük sürtünme katsayısı, yüksek korozyon ve oksidasyon direnci gibi üstün özelliklere sahip olması ve birçok metalik malzemeye uygulanabilmesi sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Borlama işlemi için yeni bir borlama tekniği geliştirilmiştir. Kaplama işleminde, bor kaynağı olarak ferrobor alyajı tozu kullanılıp ferrobor ve sodyum silikat karıştırılarak jel haline getirildi. Ferrobor tozu ile sodyum silikat karışımı mekanik alaşımlamada kullanılan hızlı öğütücü (mekanik alaşımlama cihazı) vasıtasıyla öğütüldüler. Borlama karışımı Spex tipi öğütücüde (1200 dev/dak) 1, 2 ve 4 saatlik öğütmelere tabi tutuldu. Öğütülen tozların DTA'sı alınarak tozların yüzey enerjilerindeki değişim belirlendi. İşlem AISI 4140 çeliğinin yüzeyine tatbik edildi. Borlama parametreleri olarak; sıcaklık 750-950 °C ve süre 2-8 saat aralıklarında seçildi. Borlama işlemi sonrası, demir borür tabakası ile kaplanan numunelerin mikroyapıları ve aşınma karakteristikleri incelendi. Mikro yapı çalışmaları esnasında numunelerin optik ve SEM ile mikroyapı görüntüleri alınarak tabaka kalınlıkları ve tabaka morfolijisi tespit edildi. XRD işlemi ile yüzeydeki borürlerin tipleri belirlendi. DTA (diferansiyel termik analiz) ile borür tabakasındaki fazların entalpileri ve bu fazların dönüşüm sıcaklıkları tespit edildi. Mikro sertlik yöntemi ile kaplanmış tabakaların sertlikleri belirlendi. Yüzeydeki sertlik dağılımı, kaplama kalınlığı, mikro yapı gibi sonuçlar sıcaklığın, sürenin ve atritörde öğütme süresinin fonksiyonu olarak belirlendi. Kaplama kalınlığı kinetiği incelendi. GODES ile numunelerin yüzeyinden içeriye doğru bor konsantrasyonu değişimi belirlendi. Kaplamada mekanik alaşımlamanın aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi, yüzey enerjisi üzerindeki etkisi ve tabakalaşmada faz dönüşümü üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışıldı. Borlamada sodyum silikat dışında Na_2SO_4 , NaF , NH_3Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl gibi bağlayıcılar kullanılarak sodyum silikatlı sonuçlar ile karşılaştırıldı. Aşınma testleri için “pin-on-disc” konfigürasyonu kullanıldı. İşlem kuru ve atmosfere açık ortamda, 0.8 ms^{-1} hızlarında, 40 ve 60 N yükleri altında gerçekleştirildi. 8 saatlik borlama süresi ve 900-950 °C sıcaklıkta borlanmış numunelerde, aşınma yüzeyde deformasyon oluşumu safhasına kadar oksit oluşumu ile gerçekleşirken, 4-6 saatlik borlama süresi ve 800-850 °C sıcaklık şartlarında borlanmış numunelerde, aşınmış yüzeylerde oksitli aşınma belirlenirken yüzeydeki bor tabakasında aşınma sonrası çatlama oluşmadığı görüldü.

Anahtar kelimeler: Demir borürler, Borlama, Mekanik alaşımlama.

SUMMARY

The Effect of FeB Particle Size on Boronizing Parameters of AISI 4140

Boronising, has a spectacular place in thermochemical claddings because of higher surface hardness, lower friction coefficient, high corrosion and oxidation resistance and applicability to many metallic materials. A new boronising technique was developed for designing boronising coatings. Ferroboron was chosen as boron source for the coating process. Ferroboron powders were mixed with sodium silicate and the obtained jell was applied on the surface of AISI 4140 steel. The jell was mechanically alloyed before boronizing. The ferroboron and sodium silicate mixture was mechanically alloyed in a Spex type high energy attritor (1200 rev/min) for 1, 2 and 4 hours. The surface energy of the powders were determined by DTA analysis. Boronising parameters were chosen as 750-950 °C temperatures and 2-8 hour intervals. The microstructure and wear properties of the samples coated by iron boride plates were investigated. Optical microscope, SEM and XRD were used for determination of the borides. Microhardness was used for determination of the hardness of the borides. It was aimed to decrease the temperature and time of the boronizing. The distribution of the hardness on the coated surface, coating thickness, and the change of the microstructure were investigated as the parameters of the boronizing temperature, boronizing time and the mechanical alloying time. The kinetic of the diffusion was investigated by using GDOES analysis. Na_2SO_4 , NaF, NH_3Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl were used as binder material, and the coating thickness were compared. Finally, the effect of the mechanical alloying on the activation energy, surface energy of the powders and the thickness of the boride plates were determined. Wear tests were performed by means of a tribometer in pin-on-disc configuration, without lubricant and in air, by using 20, 40 and 60 N coupling loads and 0.8 ms^{-1} sliding speeds. On samples coated for 8 hour and 900-950 °C conditions, wear is essentially oxidative until the failure of the coating, the fragments of which caused a third body abrasion. On the 4-6 hour and 800-850 °C coated samples the wear mechanism is mainly oxidative and the coating totally wears out without any cracks.

Keywords: Iron boride; Iron borides, Boronising, Mechanical alloying.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Yüzey Mühendisliği işlemlerinin sınıflandırılması	1
Şekil 2.1.	Mekanik alaşımlamada kullanılan element başlangıç tozlarının ve deformasyon karakteristiklerinin gösterimi.	8
Şekil 2.2.	Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması.....	9
Şekil 2.3.	Tozların sünek-kırılgan kombinasyonunun öğütülme esnasında mikroyapısal gelişiminin şematik gösterimi. Bu tipik bir oksit dağılımıyla dayanımın artırıldığı durumdur	12
Şekil 2.4.	Tozların birleşme süreçlerinin şematik gösterimi.	13
Şekil 2.5.	(a) Titreşimli bilyalı değirmen, (b) karıştırıcı hazne	17
Şekil 2.6.	(a) Yatay bilyalı değirmen, (b) değirmen içerisindeki bilyaların hareketinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.7.	(a) Laboratuvar tipi atritör değirmeni, (b) değirmenin şematik gösterimi	19
Şekil 2.8.	Atritör değirmeninde öğütme esnasında oluşan hareketler, (a) darbe, (b) kesme.	20
Şekil 2.9.	Atritörde toz şarjı ile bilyaların hareketi, (a) düzensiz hareket, (b) grup hareketi.	20
Şekil 2.10.	Atritörde alaşımlama esnasında meydana gelen en büyük aşınma alanı.....	21
Şekil 2.11.	Öğütme süresiyle ortalama tane boyutunun azalması	21
Şekil 2.12.	Zamana göre toz boyutundaki değişim	23
Şekil 3.1.	Fe-B faz diyagramı	46
Şekil 3.2.	Borür tabakasının şematik olarak gösterilişi	47
Şekil 3.3.	Borür tabakalarının türleri, a-FeB; b-Fe ₂ B; c-Geçiş bölgesi.....	48
Şekil 3.4.	Bazı çeliklerde, borür tabakası kalınlığının borlama süresi ile değişimi	50
Şekil 3.5.	FeB ve Fe ₂ B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi	51
Şekil. 3.6.	B-BF ₃ -Fe ve B-BF ₃ -H ₂ -Fe sisteminde sıcaklığa bağlı olarak termodinamik potansiyel diyagram	56
Şekil 3.7	(a) FeB ve (b) Fe ₂ B içerisinde bor atomu etrafındaki demir atomu konfigürasyonu (O: Fe atomları)	58
Şekil 3.8	Borlama sonrası uygulanabilen ısıt işlemler	66
Şekil 4.1.	Adhezif aşınma örnekleri.	73
Şekil 4.2.	Adhezif aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.	74
Şekil 4.3.	İki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınma.	75

Şekil 4.4.	Abrazif aşınma örneği.	75
Şekil 4.5.	Erozif aşınma örnekleri.	76
Şekil 4.6.	Öğütmeli aşınma örneği.	76
Şekil 4.7.	Oymalı aşınma örnekleri.	77
Şekil 4.8.	Kazınmalı aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.	77
Şekil 4.9.	Korozif aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.	78
Şekil 4.10.	Bor kaplanmış çelik yüzeyinde oluşturulan bor oksit ve borik asit tabakasının şematik gösterilişi.....	80
Şekil 4.11.	Çeşitli difizyonal kaplama işlemleri uygulanmış bir çeliğin aşınma davranışları.	81
Şekil 5.1.	Vickers uç ile oluşturulan sertlik izinin ve çatlağın şematik gösterimi	86
Şekil 6.1.	1 saatlik mekanik alaşımlamaya maruz bırakılmış borlama tozu kullanılarak a) 700, b)750, c)800 d) 850 °C sıcaklık ile 8 saatlik borlama e) 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik, borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri.	92
Şekil 6.2.	1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla a) 850 °C sıcaklıkta 2 saatlik borlamalar b) 850 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama, c) 850 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama, d) 850 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama neticesinde oluşan borürlerin XRD sonuçları	95
Şekil 6.3.	a)700, b)750, c)800, d)850 °C sıcaklıklarda 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlama numunelerinin mesafeye göre mikrosertlik dağılımları.	98
Şekil 6.4.	1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozların 8 saatlik borlama sonrası mesafeye göre mikrosertlik dağılımları	99
Şekil 6.5.	a) 800 °C de 2 saat, b) 800 °C de 4 saat, c) 800 °C de 8 saat borlanan numunelerde mekanik alaşımlama süresinin mesafe ve sertlik dağılımına etkisi.....	100
Şekil 6.6.	700 °C sıcaklıkta 1 saatlik mekanik alaşımlama ile üretilen tozlarla borlanmış yüzeyde sinter süresi-mikrosertlik ve difizyon mesafesi ilişkisi.	101
Şekil 6.7.	Bir saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlama işlemi sonrası a) 2 saatlik borlama, b) 4 saatlik borlama, c) 6 saatlik borlama, d) 8 saatlik borlama sonrası borlama ortam sıcaklığının mikrosertlik dağılımı üzerindeki etkisi.	103
Şekil 6.8.	1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi.	106
Şekil 6.9.	1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi.	107

Şekil 6.10. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası nın lnK ile 1/T değişiminin borlama süresine göre değişimi.	108
Şekil 6.11. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi108	
Şekil 6.12. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi	109
Şekil 6.13. İki saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının lnK ile 1/T değişimi.....	109
Şekil 6.14. 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi110	
Şekil 6.15. 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi	111
Şekil 6.16. 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının lnK ile 1/T değişimi.	111
Şekil 6.17. 800 °C sıcaklıkta yapılan borlama işleminde borlama süresi ve mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi.....	112
Şekil 6.18. a) 800 ve 850 °C sıcaklıklarda 8 saatlik borlama işlemi sonrası mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi, b) 850 °C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saatlik borlama sürelerinde mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi	113
Şekil 6.19. a) Atritörde 1 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı tozlar, b) atritörde 2 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı, c) atritörde 4 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı.	114
Şekil 6.20. Atritörde öğütülmemiş ve Silikat ilavesiz 150µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.115	
Şekil 6.21. Atritörde öğütülmemiş, Sodyum Silikat ilaveli 150 µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.	115
Şekil 6.22. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 1 saatlik öğütme sonrası sonuçları...	116
Şekil 6.23. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 2 saatlik öğütme sonrası sonuçları...	116
Şekil 6.24. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 4 saatlik öğütme sonrası sonuçları...	117
Şekil 6.25. Bor konsantrasyon profil kesiti.	119
Şekil 6.26. İşlem görmemiş numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	121

Şekil 6.27. 1 saat öğütmede 850 °C de 4 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	122
Şekil 6.28. 1 saat öğütmede 800 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	122
Şekil 6.29. 1 saat öğütmede 700 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	123
Şekil 6.30. 1 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	123
Şekil 6.31. 1 saat öğütmede 850 °C de 6 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	124
Şekil 6.32. 1 saat öğütmede 850 °C de 2 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	124
Şekil 6.33. 1 saat öğütmede 750 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	125
Şekil 6.34. 4 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	125
Şekil 6.35. 2 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı.....	126
Şekil 6.36. 850 °C de 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde öğütme süresinin etkisi	126
Şekil 6.37. 1 saat öğütmede 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde sıcaklığın etkisi.....	127
Şekil 6.38. 1 saat öğütülmüş 850 °C de borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi.....	127
Şekil 6.39. 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi	128
Şekil 6.40. 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi	128
Şekil 6.41. 20 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi	129
Şekil 6.42. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi	129
Şekil 6.43. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi	130

Şekil 6.44. 40 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi	130
Şekil 6.45. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi	131
Şekil 6.46. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 oC'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi	131
Şekil 6.47. 60 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi	132
Şekil 6.48. 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi	132
Şekil 6.49. 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi	133
Şekil 6.50. 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunelerde sıcaklık ve ağırlık kaybı ilişkisinde aşınma yükünün etkisi.....	133
Şekil 6.51. 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C'de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	134
Şekil 6.52. 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	134
Şekil 6.53. 20 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	135
Şekil 6.54. 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C'de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	135
Şekil 6.55. 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	136
Şekil 6.56. 40 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	136
Şekil 6.57. 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C'de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	137
Şekil 6.58. 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	137
Şekil 6.59. 60 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi	138
Şekil 6.60. 20 N yük altında 850 °C'de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi ...	138

- Şekil 6.61.** 40 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi ... 139
- Şekil 6.62.** 60 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi ... 139
- Şekil 6.63.** 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin aşınma yüküne bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi 140

TABLÖLAR LİSTESİ

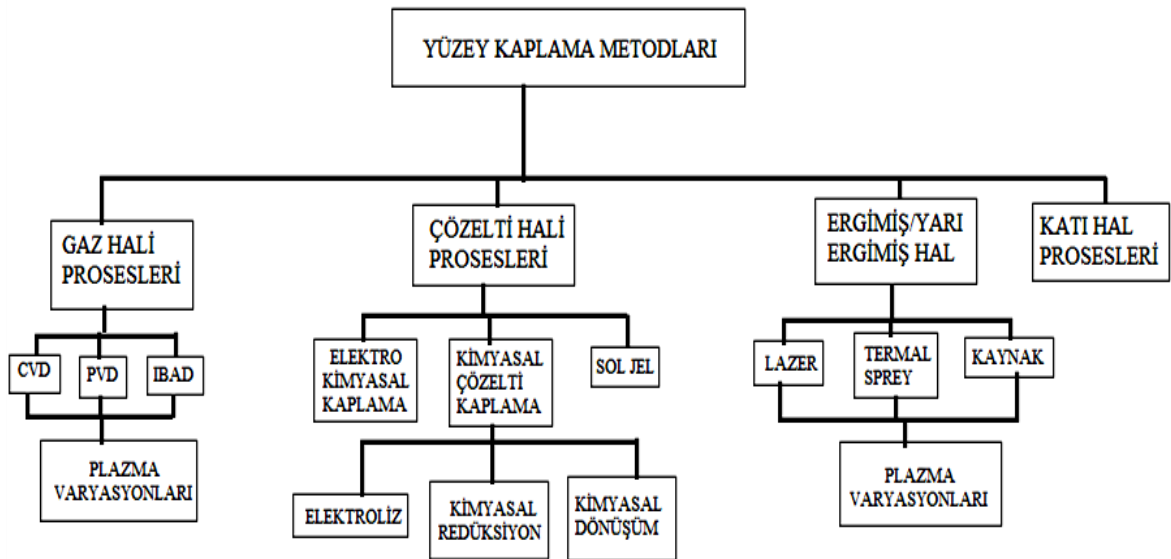
Sayfa No

Tablo 1.1. Aşınma hasar tipleri yaklaşık oranı	2
Tablo 3.1. Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması	33
Tablo 3.2. Katı ortamda borlama işleminde kullanılan bazı bor kaynakları	36
Tablo 3.3. EKabor borlama ürünleri.....	36
Tablo 3.4. Toz ortamda borlanan bazı malzemelerin borlama sıcaklıkları ve elde edilebilecek optimumtabaka kalınlıkları.....	43
Tablo 3.5. Çeşitli altlık malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime noktaları ve mikrosertlik değerleri	44
Tablo 3.6. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri.....	45
Tablo 3.7. Borür tabakası kalınlığını tespit etmekte kullanılabilecek eşitlikler	53
Tablo 3.8. Fe ₂ B ve FeB fazlarının tipik özellikleri.....	55
Tablo 3.9. Çeşitli malzemelerde FeB ve Fe ₂ B fazları içerisinde bor difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri	58
Tablo 3.10. %0.45 C'lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısı işlemlerle matris malzemesinin özgül hacminin değişimi	67
Tablo 4.1. Yayınma işlemlerine ait bazı özellikler	81
Tablo 4.2. Borlanmış ve borlanmamış bazı malzemelerin statik sürtünme katsayıları ...	82
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan borlama tozlarının kimyasal kompozisyonu (%).....	84
Tablo 5.2. Çalışmada kullanılan AISI 4140 çeliğinin kimyasal kompozisyonu (%).....	84
Tablo 5.3. Mekanik alaşımlı numuneler ve çalışma parametreleri.....	85
Tablo 6.1. Borlama sonrası numune yüzeyindeki tabaka kalınlıkları	87
Tablo 6.2. 1073, 1123 ve 1173 °K'de 6 ve 8 saat süreyle borlanan çeliklerde borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri ve standart sapmaları	104
Tablo 6.3. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (1 saat MA)	107
Tablo 6.4. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (2 saat MA)	110
Tablo 6.5. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (4 saat MA)	112

Tablo 6.6. Mekanik alaşımlama sonrası tozların 100 °C sıcaklıkta entalpi ve serbest enerji değişimleri	117
Tablo 6.7. 1 saatlik mekanik alaşımlama sonrası borlanmış numunelerde tabaka kalınlığı dağılımı.....	120

1. GİRİŞ

Kullanım esnasında malzemelerin performansı, genel olarak kütle ve yüzey özelliklerine bağlı olduğundan, yüzey mühendisliği ve yüzey işlem teknolojilerinde son yıllarda çok önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Malzemenin kullanımı sırasında çevre ile olan etkileşimi öncelikle malzemenin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Yüzey işlemleri ile malzemenin sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özellikleri, sürtünme ve aşınma gibi tribolojik özellikleri ile oksidasyon özellikleri ve korozyon özellikleri geliştirilmektedir (2,3). Bu özellikler arasından, tribolojik özelliklerin geliştirilmesi önem açısından ilk sırayı teşkil etmektedir(4). Yüzey işlemleri daha ucuz ve daha kolay üretilebilen altlık malzemesinin yüzeyini çeşitli işlemlerle değiştirerek istenilen özellikte malzeme elde edilmesini ve bunu çok amaçlı kullanarak ekonomik fayda kazanılmasını sağlamaktadır. Bu işlemlerin en önemli avantajı ucuz bir altlık malzeme yüzeyine yapılacak işlemlerle yüzey ortam etkileşimine dayanan optik, manyetik, elektrik, termal, kimyasal, korozyon, oksidasyon ve triboloji gibi mühendislik özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilebilmesidir. Şekil 1.1’de dört sınıfa ayrılan bu yüzey işlemleri belirtilmiştir.



Şekil 1.1. Yüzey Mühendisliği işlemlerinin sınıflandırılması [5].

Gaz hali proseslerinin en önemlileri fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon ışın destekli biriktirme (IBAD (ION BEAM ASISTED DEPOSITION)) ve bunların plazma versiyonlarıdır. Çözelti hali prosesleri ise kimyasal çözelti biriktirme, elektrokimyasal biriktirme sol-jel prosesidir. Ergimiş veya yarı ergimiş hal prosesleri; lazer, termal spre ve kaynak prosesleri ile bunların plazma varyasyonlarıdır. Katı hal prosesleri ise önceki proseslere göre daha kalın kaplamaların gerçekleştirildiği difüzyon esaslı uygulamalardır(5). Makinalarda ortaya çıkan arızaların ve konstrüksiyon elemanlarının kullanım dışı kalmasının en büyük sebeplerinden birisi belki de en önemlisi aşınmadır. Sürtünme nasıl bir enerji kaybı nedeni ise aşınma da tekrar geriye kazanılamayan bir madde kaybı sebebidir. Bu yüzden, dünyada her yıl önemli ölçüde ekonomik kayıplar meydana gelmekte, buna paralel olarak kayıpların önlenmesi için çeşitli tedbirler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Endüstride aşınmadan dolayı meydana gelen hasarların aşınma tiplerine yaklaşık oranı tablo. 1.1 de verilmiştir(6).

Tablo 1.1. Aşınma hasar tipleri yaklaşık oranı

Abraziv	Adhesiv	Erozif	Kimyasal	Korozif	Yorulma ve diğer
Aşınma	Aşınma	Aşınma	Aşınma	Aşınma	aşınmalar
%50	%15	%8	%8	%5	%14

Malzemede hasar oluşturan sebeplerden olan aşınmaya karşı alınan önlemlerin en başında seramik kaplamalar gelmektedir. Mekanik malzemelere aşınmaya karşı çeşitli prosesler ile özellikle karbür, nitrür ve borür gibi sert kaplama da denilen seramik kaplamalar yapılarak başarılı sonuçlar alınmaktadır. Ayrıca bu kaplamalar metallerin korozyon dirençlerinin artırılması yanında yüksek sıcaklık uygulaması, enerji tasarrufu gibi amaçlarla da tatbik edilmektedir. Fakat bu proseslerin çoğunun uygulanabilirliği için yüksek teknolojiler ve yüksek maliyetler gerekmektedir. Buna karşılık malzeme yüzeyinde pratik ve ekonomik bir şekilde termokimyasal işlemlerle oksit olmayan seramiklerden olan borür tabakasının oluşturulması avantaj sağlayacaktır. Termo-kimyasal bir yüzey işlemi olan borlama neticesinde metalik malzemelerin; yüzey sertliği, aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci oldukça yüksek seviyelere çıkarılabilmektedir.

Dünya bor rezervi açısından avantajlı bir konumda olan ülkemiz bunu teknolojiye yansıtmak durumundadır. Bor cevherinden katı ve gaz ortamında kullanılan bor bileşiklerinin üretimi endüstriyel çapta gerçekleştirilmelidir. Batı Avrupa da özellikle

Almanya’da borlama konusunda oldukça yoğun araştırmalar yapılmakta iken ülkemizde son yıllarda çeşitli demir alaşımları üzerine bor kaplama konusunda akademik çalışmalar yapılmaktadır (9,13,19).

Bor elementi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bor ve bor bileşikleri; plastik, elyaf, lastik, kâğıt, cam, nükleer enerji, ilaç, kimya, kozmetik, fotoğrafçılık, boya, deri, imento, emaye ve elik gibi endüstrilerde kullanılmaktadır(8). Borun titanyum, zirkonyum, molibden, tungsten, krom ve demir gibi elementler ile yaptığı bileşiklerin oldukça yüksek ergime sıcaklığı ve sertlik ile yüksek korozyon ve aşınma dirençlerine sahip olduğu bilinmektedir. Bor kaplama sonrasında çok yüksek olan sürtünme katsayısını (0.65 seviyesinden(, 0.05 seviyelerine indiren, yüzeyde bor oksidin oluşturulması ve havanın nemi ile de bunun borik aside dönüşmesi sayesinde kendinden yağlamalı kaplamalı üretim gerçekleştirilerek aşınmayı çok küçük seviyelere indirmek mümkündür (14).

Endüstrileşmiş toplumlarda sürtünme ve aşınmanın kontrol altında tutulması veya azaltılması bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmaktadır. Makinenin servis ömrünü uzatmak, daha etkili makine ve aletler yapmak, gittikçe azalan malzeme kaynaklarını muhafaza etmek, enerjiden tasarruf etmek ve daha emniyetli malzeme ve makinalar geliştirmek büyük ölçüde sürtünme ve aşınmanın nlenmesine bağlıdır. Sıvı veya katı yağlayıcı kullanmakla önlenmeye çalışılan bu problemlerin çözümü için tribolojistler yüzey işlemleri ve kaplamalarının kullanılmasını önermektedir. Malzeme yüzeylerine uygulanan klasik ve modern kaplama yöntemleri ülkemizde ve dünyada hızla gelişerek yaygınlaşmaktadır. Parça yüzeyi sadece mekanik ve kimyasal özellikleri değil, elektronik, manyetik ve optik özellikleri de belirlemektedir. Rekabet şartlarının çok ağırlaştığı günümüzde bilim adamları ve araştırmacılar daha yüksek performans sergileyen parçalar üretmek için yoğun bir çaba göstermektedir. Yüzey işlemleri sayesinde malzemenin sahip olması istenilen özelliklerinin çoğu elde edilebilmektedir.

Günümüzde tasarımcılar ve kullanıcılar için oldukça zengin bir yelpazeye sahip olan yüzey işlemleri için altlık malzemelerin özellikleri üç şekilde değiştirilebilir:

1. Malzeme yüzeyine değişik metal veya bileşikleri kaplayarak (PVD, CVD, Seramik ve organik kaplamalar)

2. Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek yani farklı bir elementin difüzyonu ile altlık malzeme yüzeyinde bileşik oluşturmak (borlama, nitrüleme, karbürleme vb)
3. Altlık malzemesinin kendisinden kaynaklanan oksit tabakasını kalınlaştırarak, başka maddeler ile reaksiyona sokarak veya yüzeyin mikro yapısını değiştirerek (alüminyum anodizasyonu, kromatlama, indüksiyon ile sertleştirme vb) (17).

Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek gerçekleştirilen yüzey sertleştirme işlemleri; katı, sıvı veya gaz fazındaki elementlerin yüksek sıcaklıklar yardımı ile malzeme yüzeyine yayındırılması esasına dayanır. Değişik elementlerin farklı prosesler ile metalik yüzeylere yayındırıldığı difüzyon işlemleri endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

2. MEKANİK ALAŞIMLAMA/ÖĞÜTME

Mekanik alaşımlama (MA) ısı ve kimyasal işlemlere başvurmaksızın metallerin alaşımlanması işlemidir. Bu işlem asal bir atmosfer ortamında yoğun bir öğütme işlemi ile sürekli olarak plastik deformasyon, kırılma, soğuk kaynak ve yeniden kırılma ve kaynaklanma ile çok ince ve son derece homojen mikroyapılar üretilmesi işlemidir [13].

Homojen bileşimli tozların öğütülmesi genellikle saf metal, metallerarası bileşikler veya alaşımlanmış tozlar gibi malzemeler için homojenizasyona ihtiyaç duyulmadığından öğütme terimi kullanılmaktadır. Bir amorf fazı veya metallerarası bileşik karışımı üretmek için, metallerarası bileşik malzemeleri uzun süreli deforme etme işlemi mekanik karıştırma olarak adlandırılır. Mekanik öğütmenin yada mekanik karıştırmanın mekanik alaşımlamaya göre avantajı ise mekanik olarak ihtiyaç duyulan diğer dönüşümlere veya sadece partikül boyutundaki azalma, alaşımlamada ihtiyaç duyulan işlem süresinin kısa oluşudur [14].

MA hemen hemen her kompozisyonda toz üretiminde kullanılır. MA 1960' lardan beri, oksit dağılımıyla mukavemetlendirilmiş (ODS) süper alaşımlarda yüksek sıcaklıkta sürünme dayanımını iyileştirmek için kullanılmaktadır. Bu yöntem tek alaşım kompozisyonunda, tek kalite ve arzu edildiğinde yeni alaşımların geliştirilmesinde çok kullanışlıdır [15].

MA işlemi ile yakın ortam sıcaklıklarında çok homojen tozlar üretilebilir. MA yönteminde bir tozun ortalama boyutu, boyut dağılımı, şekli ve diğer nitelikleri işlem sırasında kontrol edilebilir. MA işlemi doğrudan kimyasal sentez yoluyla veya homojen bir dağılım (karıştırma) olmayan ingot metalurjisi yoluyla veya çok aktif elementlerinin alaşımlarının üretimi için bir avantaj sağlamaktadır. MA ile elde edilen çok ince tane mikroyapılar sebebiyle olağandışı özellikler ve bunların tipik sonuçları üretilebilir olduğu görülmüştür. MA küçük miktarlarda veya hızlı prototip için standart dışı bileşimler veya standart bileşimin hızlı bir şekilde üretilmesine müsaade eder [13]. MA ile üretilen malzemelerde matris içerisindeki parçacıklar arası mesafenin azalması sonucu malzemenin mukavemetinin arttığı gözlenmiştir [16].

MA ile üretilen malzemelerin diğer üretim teknikleri ile üretilen malzemelere göre üstünlüklerini ise şöyle özetleyebiliriz; normal üretim teknikleri (döküm, ergitme) ile üretilmesi zor olan parçaların üretilebilmesi, süper korozyon dirençli alaşımları üretilebilmesi, oldukça farklı ergitme noktalarına sahip malzemelerden metallerarası bileşikler oluşturulabilmesi, MA ile üretilen tozların yapısında tamamen homojenlik elde edilmesi, karmaşık şekilli, hassas toleranslar dahilinde parça ve ergitme derecesine yakın sıcaklıklarda çalışabilen malzemeler üretilebilmesi bu yöntemin avantajları olarak özetlenebilir [16].

MA işleminin avantajlarının yanı sıra yüksek maliyet, aşırı uzun karıştırma süresi ve özellikle oksijen içeren yabancı maddeler başlıca problemler olarak söylenebilir. Burada yabancı madde problemini asal atmosfer kullanarak ve diğer takım malzemelerini dikkatlice seçerek veya karıştırıcıyı

öğütülecek aynı malzeme ile kaplamayla giderilebilir. Uzun karıştırma süresi maalesef bütün karışırtmaların bir karakteristik özelliğidir. Tipik bilyalı karışırtmalarda her şarj (karışırtılan toz miktarı) için 10-50 saattir. Bazı durumlarda karıştırma süresi birkaç yüz saatten fazla olabilir [13]. MA ile üretilen malzemelerin kullanım özellikleri göz önüne alındığında maliyetinin de diğer alaşımlara nazaran çok yüksek olmadığı görölmektedir [17].

MA için literatürde bazı başka terimlerde kullanılmaktadır. Bunlar; reaksiyon öğütme, sıfırın altında öğütme, çubuk öğütme, mekanik aktiviteli tavlama işlemi, ikili mekanik alaşımlama, mekanik aktiviteli kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi öğütmedir.

Reaksiyon öğütme: Bu işlem katı hal reaksiyonu olarak MA'ya eşlik eden ifadedir. Bu yöntemde DİSPAL adı verilen Al matris ve alaşımlarında Al_2O_3 ve Al_4C_3 dağılımı içeren malzeme elde edilmiştir [18]. Reaktif katı-sıvı-gazların bulunduğu metal tozların öğütölmesi, metal oksitleri, nitrürleri ve karbürleri sentezlemek için düzenli bir uygulamadır. Bu yöntemle TiN, WC, TiB_2 gibi bileşikler üretilebilir [19].

Sıfırın altında (aşırı soğukta) öğütme: Bu üretim yöntemi her geçen gün artarak yaygınlaşmaktadır. Bu öğütme uygulamasında çok düşük sıcaklıklarda veya sıvı azot gibi aşırı soğuk madde kullanılarak yapılır. Böylece Al ve Al alaşımları 1-10 nm boyutunda Al-Nitrit veya Oksi-Nitrit partikülleriyle mukavemetlendirilmiş Al matris tozlar öğütölür [20].

Çubuk öğütme: Çubuk öğütme özellikle işlem sırasında toz kirlenmesini azaltmak amacıyla Japonya'da geliştirilmiştir. Klasik bilyalı öğütmede, öğütme malzemelerinin yüzeyi darbe etkisiyle aşınmakta ve buradan dökülen parçacıklar alaşımı kirletmektedir. Buradaki kirlenmeyi azaltmak için bilyalar çubuk öğütmede uzun çubuklarla yer değiştirilmiştir. Çünkü malzemede kesme kuvveti daha çok silindirik kapta uzun çubukların dönmesiyle sağlanır. Bu yöntem sonucunda tozların kirlenmesinin bilyalı öğütmeden çok daha az olduğu görölmüştür [21].

Mekanik aktiviteli tavlama işlemi: Mekanik aktiviteli tavlama işlemi kısa süreli MA ile düşük sıcaklıkta izotermal tavlamanın birleşmesinden oluşan bir işlemdir. Bu iki aşamanın birleşmesinin silikatlar gibi üretimi zor olan refrakterler için verimli (etkili) olduğu tespit edilmiştir. Örneğin Mo ve silika tozlarını 1-2 saat bilyalı değirmende mekanik alaşımlamasını takiben, 2-24 saat 800°C'de tavlama sonucu $MoSi_2$ fazı oluşur [22].

İkili mekanik alaşımlama: Bu yöntemde iki aşama vardır. Birinci aşamada, bileşiği meydana getiren element toz boyutları inceltir ve karışımda homojen bir dağılım oluşur. Bu karışımda yüksek sıcaklıkta yapılan tavlama ısı işlemine bağlı olarak metallerarası bileşikler oluşur. Bu metallerarası bileşiklerin arasındaki mesafe $<1\ \mu m$ -birkaç μm dur. İkinci aşama sırasında, metallerarası bileşikler inceltmek ve matrisin tane boyutunu azaltmak için ısı işlem görmüş tozlar tekrar öğütölür. Gaz çıkarma işleminden sonra tozlar hacim şekli için birleştirilir. Bu yöntem ince metallerarası bileşikler üretmek için kullanışlı bir yöntemdir [23].

Mekanik aktiviteli kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi: Bu yöntem kendi kendine oluşan yüksek sıcaklık sentezi ve mekanik alaşımlamanın bileşimiyle meydana gelmiştir. Bu yöntemde toz karışımı fırında bir paket ve yanma içinde tozun preslenmesiyle başlatılan nanokristal yapı ve sonra kendi kendine yüksek sıcaklık sentezlemesi reaksiyonu üretmek için mekanik olarak alaşımlanmıştır. Bazı alüminat ve Niyobyum-Alüminat gibi metallerarası bileşik bu metotla sentezlenebilir [24].

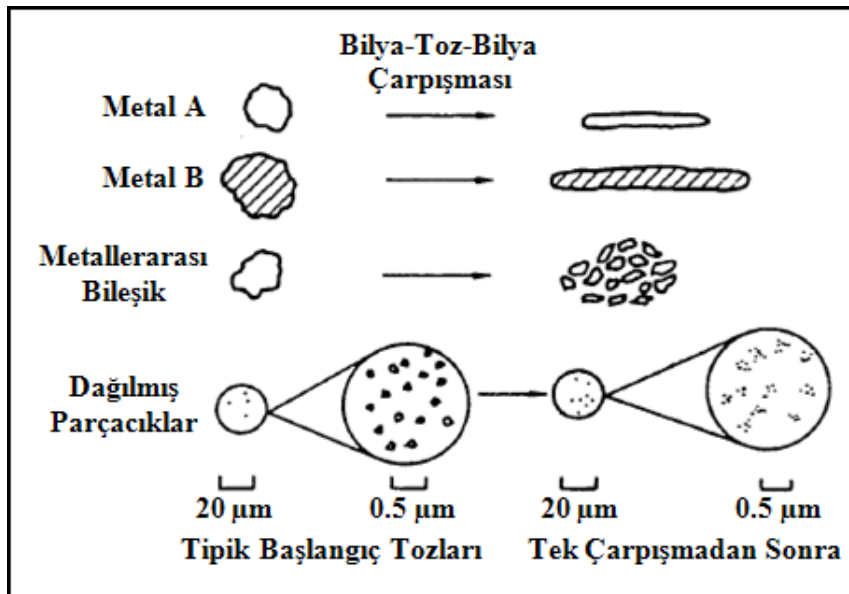
2.1. Mekanik Alaşımlamanın Avantajları

Mekanik alaşımlama yöntemi, deneysel ve üretim süreçleri olarak tüm ikili, üçlü ve çoklu sistemlere kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu yüzden MA tekniği üretim ve ticari anlamda çeşitli avantajlar sunmaktadır [2]. Bu avantajları şu şekilde sıralanabilir.

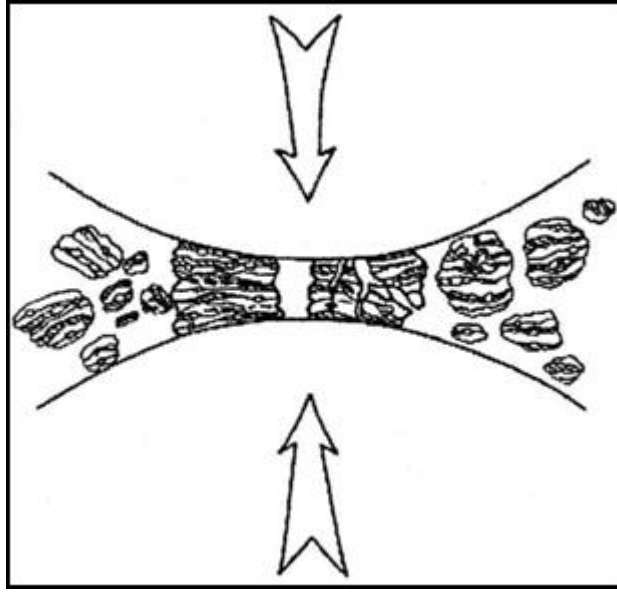
- MA işlemi, bir katı hal işlemi olmasından dolayı, normal ergitme teknikleriyle üretilmesi zor ve/veya olanaksız olan elementlerin (WC-Co gibi) üretilebilmesi,
- Birbiri içinde sıvı fazda (Cu-Pb) veya katı fazda (Fe-Cu) çözünmeyen elementlerin alaşımlanması,
- Oldukça farklı ergime sıcaklığına sahip malzemelerden intermetaliklerin üretilebilmesi,
- Katı-sıvı-gaz şeklinde alaşımlama sırasında oksit, nitrür ve karbürlerin takviye edilebilmesi,
- Termodinamik olarak, alaşımlamada kompozisyon sınırlaması yoktur. Böylece çok geniş ve sıra dışı alaşımların elde edilmesi mümkündür,
- Matris içindeki homojen dağılmış partiküller sayesinde dislokasyon hareketleri engelleyen bariyerlerin oluşturulması,
- Partiküller sayesinde, toparlanmayı ve yeniden kristalleşmeyi engellenmesi veya yavaşlatılması, böylece malzemelerin yüksek sıcaklık kararlılığının artırılması,
- MA ile elde edilen tozların yapısında tamamen homojenlik sağlanabilir. Böylece segregasyon problemi minimuma indirilebilir.
- Korozyon ve aşınma direnci yüksek, termal kararlılığı gelişmiş uygun malzeme üretilebilmesi,
- Bir seferde oldukça fazla miktarda tozun üretilebilmesi ve alaşımlanması,
- Depolanma ve fabrikasyon kolaylığı,
- Sinterleme ile birlikte kritik sıcaklıklarda ısıtım işlemi imkânı,
- Nano kristalli malzemelerin üretimine elverişlilik,
- İstenilen reaksiyonları oluşturması veya hızlandırması,
- Presleme ve sinterleme işlemleriyle %100 yakın yoğunlukta parça üretilmesi.

2.2. Mekanik Alaşımlama/Öğütme (MA/Ö) İşlem Mekanizması

Çoğunlukla katı hal alaşımlaması olarak isimlendirilen mekanik alaşımlama/öğütme yöntemi, kontrollü mikroyapıya sahip ve tane boyutu oldukça ince tozlardan oluşan kompozit metal alaşım tozları üretiminde kullanılan kuru ve yüksek enerjili bir öğütme işlemidir [25]. Mekanik olarak alaşımlanacak başlangıç tozları Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir. Yüksek enerjili öğütme sırasında, toz parçacıklar hızla yassılaşır, soğuk kaynaklanır, kırılır ve tekrar kaynaklanır. İki çelik bilya çarpıştığında bir miktar toz aralarında sıkışır. Tipik olarak, toplam yaklaşık 0.2 mg ağırlığında yaklaşık 1000 parçacık her bir çarpışmada sıkışır (Şekil 2.2). Çarpma kuvveti toz parçacıklarını plastik deformasyona uğratar ve bu da deformasyon sertleşmesi ve kırılmaya sebep olur. Oluşan yeni yüzeyler parçacıkların birlikte kaynaklanmasını sağlar ve bu parçacık boyutunda artışa neden olur. Öğütmenin başlangıç aşamasında parçacıklar yumuşak olduğu için (sünek-sünek ya da sünek-kırılgan malzeme kombinasyonu kullanılırsa), parçacıkların birlikte kaynaklanması ve büyük parçacıklar oluşturma eğilimi yüksektir. Çok geniş bir grup parçacık boyutları oluşur ve bazıları başlangıç parçacıklarından üç kat büyük olabilir. Bu aşamada kompozit parçacıklar başlangıç içeriklerinin çeşitli kombinasyonlarını içeren bir karakteristik katmanlı yapıya sahiptir. Devam eden deformasyonla parçacıklar deformasyon sertleşmesine uğrar ve bir yorulma mekanizmasıyla ve/veya kırılma katmanların ayrılmasıyla kırılır. Bu mekanizma ile oluşan parçacıklar birleştirici kuvvetler olmadığı zaman boyut olarak küçülmeye devam eder. Bu aşamada kırılmaya olan eğilim soğuk kaynaklanmadan fazladır. Örneğin bilyaların devam eden darbelerinden dolayı parçacıkların yapısı sürekli olarak inceltirilir, fakat parçacık boyutu aynı kalmaya devam eder. Sonuç olarak katmanlar arası mesafe azalır ve parçacık içindeki katmanların sayısı artar [2].



Şekil 2.1. Mekanik alaşımlamada kullanılan element başlangıç tozlarının ve deformasyon karakteristiklerinin gösterimi.



Şekil 2.2. Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması.

Bununla birlikte, hatırlanmalıdır ki geleneksel bilya değirmende parçacık boyut azalma kabiliyeti çok azdır, yaklaşık %0.1'dir. Bu verim yüksek enerjili bilya öğütme işlemlerinde biraz yüksek olabilir, fakat hala %1'den azdır. Kalan enerji çoğunlukla ısı olarak kaybedilir, fakat az bir miktar toz parçacıklarının elastik ve plastik deformasyonunda kullanılır.

Belli bir öğütme zamanından sonra, ortalama parçacık boyutunu artıran kaynaklanma hızı ve ortalama kompozit parçacık boyutunu azaltan kırılma hızı arasında bir denge yakalandığında sabit durum, denge elde edilir. Küçük parçacıklar kırılmadan deformasyona dayanabilirler ve büyük parçacıklara kaynaklanma eğilimindedirler, burada çok ince ve çok büyük parçacıkları ortalama bir boyuta yaklaştıran genel bir eğilim vardır [26]. Bu aşamada her bir parçacık başlangıç içeriklerinin hepsini birlikte karıştırıldığı oranda bileşik içerir ve parçacıklar deformasyon enerjisinin birikiminden dolayı doyma sertliğine ulaşırlar. Bu aşamada parçacık boyut dağılımı dardır. Çünkü ortalamadan büyük parçacıkların boyutu ortalamadan küçük parçacıkların topaklanarak büyüme hızıyla aynı oranda küçülür [27].

Yukarıda sözü edilenlerden açıkça görüldüğü gibi MA esnasında, parçacıklar aşırı deformasyona maruz kalır. Bu, dislokasyonlar, boşluklar, istifleme hataları ve artan tane sınırı sayısı gibi çeşitli kristal hatalarının varlığıyla görülür. Bu hata yapısının varlığı çözen elementlerin matris içerisine dağılma kabiliyetlerini artırır. Ayrıca, inceltirilmiş yapısal özellikler difüzyon mesafelerini azaltır. Ek olarak, öğütme esnasındaki sıcaklıktaki az miktarda artış difüzyon davranışına daha fazla yardım eder ve sonuç olarak içerik elementleri arasında doğru alaşımlama olur. Bu alaşımlama nominal olarak oda sıcaklığında olurken, bazen alaşımlamanın yapılabilmesi için mekanik alaşımlanmış tozun yüksek sıcaklıkta tavlınması gerekebilir. Bu özellikle metallerarası bileşiklerin oluşumu istendiğinde doğrudur.

Herhangi bir sistemde muayyen bir yapı geliştirmek için gerekli özel zaman başlangıç parçacık boyutunun ve içeriklerin (karışımın) karakteristiklerinin ve MA operasyonu yapmak için özel ekipman ve bu ekipmanın çalışma parametrelerinin bir fonksiyonu olabilir. Fakat çoğu durumda, içyapının inceltme hızı (parçacık boyutu, tane boyutu, lameller boşluk vb.) işleme hızıyla kabaca logaritmiktir ve bu yüzden başlangıç tozların boyutu nispeten önemsizdir. Birkaç dakikadan bir saate, lameller mesafe çoğunlukla küçülür ve tane boyutu nanometre boyutlarına inceltir. Nanoyapılı malzemelerin elde edilebilme kolaylığı niçin MA'nın nanokristal malzeme üretmek için yaygınca kullanıldığının bir sebebidir [28, 29].

Yukarıda bahsedildiği gibi, metallerin ve alaşımlarının üç farklı kombinasyonlarının; sünek-sünek, sünek-kırılgan ve kırılgan-kırılgan mekanik alaşımlamasını yapmak mümkündür. Bu yüzden, MA mekanizmasını bu kategorilerin altında incelemek uygundur.

2.2.1. Sünek-Sünek Alaşımlama

Bu MA için ideal malzemelerin kombinasyonudur. Benjamin alaşımlamayı başarabilmek için en azından %15 sünek olması gerektiğini önermiştir [1]. Çünkü doğru alaşımlama, toz parçalarının tekrar eden soğuk kaynaklanması ve kırılması ile olur; parçacıklar sünek değilse soğuk kaynaklanmaz.

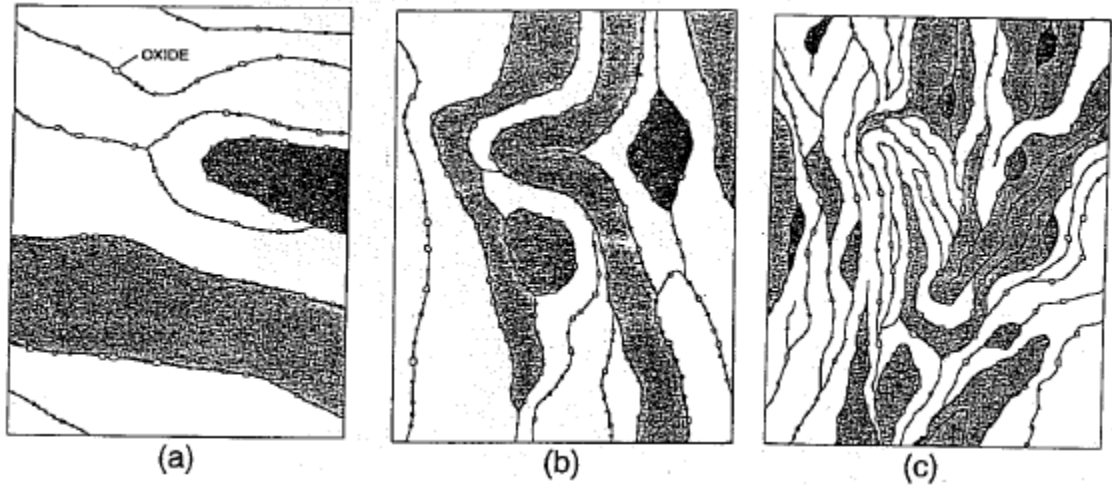
Benjamin ve Volin ilk olarak alaşımlamanın mekanizmasının tanımını; iki farklı sünek eleman içeren bir sistemde yapmıştır [30]. MA' nın ilk aşamalarında sünek elemanların bir mikro dövme işlemiyle yassılaşarak yassıkek şeklini aldığını göstermiştir. Az miktarda toz, çoğunlukla bir veya iki parçacık kalınlığında da bilya yüzeylerine kaynaklanır. Öğütme elemanı üzerinde bu tozun kaplaması öğütme elemanının aşırı aşınmasını engellediği için faydalıdır; ayrıca öğütme elemanının aşınması tozu kirletmez. Ancak, öğütme elemanı üzerindeki toz katmanının kalınlığı heterojen ürün oluşumundan kaçınmak için minimum seviyeye indirilmelidir [31]. Bir sonraki aşamada yassılaşmış parçacıklar birbiri ile soğuk kaynaklanır ve içerik metallerin bir lamel (levha) kompozit yapısını oluşturur. Parçacık boyutundaki artışta bu aşamada gözlemlenir. Artan MA zamanı ile kompozit toz parçacıklar deformasyon sertleşmesine maruz kalırlar, sertlik ve dolayısıyla kırılgenlik artar ve parçacıklar parçalara ayrılarak daha düzgün eř boyutta parçacıklar oluşur. Daha fazla öğütme ile kaynaklanmış tozlar doğrusal olmaktan ziyade dentiritik olur. Bu kaynaklandıkları yönlenmeye herhangi bir özel tercih olmadan eşit boyutlu toz parçacıklarının rastgele kaynaklanmasından dolayısıdır. Alaşımlama azalan difüzyon mesafeleri (lameller arası mesafe), artan kafes hata yoğunluğu ve öğütme işlemi esnasında olan herhangi bir ısıtmanın kombinasyonundan dolayı bu aşamada olmaya başlar. Sertlik ve parçacık boyutu bu aşamada bir doyum değerine ulaşma eğilimindedir, sabit durum işleme aşaması olarak isimlendirilir. Daha fazla öğütme ile katı çözeltiler, metallerarası bileşikler veya hatta amorf fazların oluşumuna sebep olan doğru alaşımlama atomik seviyede olur. Katman aralıkları bu aşamada öyle ince veya gözükmez olur ki optik mikroskop altında gözükmez.

MA işleminin tamamlandığının ve tozda homojen yapının elde edildiğinin bir göstergesi öğütme elemanlarından tozun ayrılabilme kolaylığıdır. Benjamin element tozlardan başlayarak doğru Ni-Cr alaşımı üretmenin mümkün olduğunu ve mekanik olarak alaşımlanmış tozun manyetik davranışının ergiterek ve çalışarak üretilmiş homojen Ni-Cr alaşımınıninkine benzer olduğunu göstermiştir.

Özellikle MA başlangıç aşamalarında çok çeşitli yapı olduğu için yapısal inceltme istatistiği bir işlem olsa bile, yapısal inceltme hızı işleme giren mekanik enerji hızına ve işlenen malzemenin pekleşmesine (deformasyon sertleşmesi) bağlı bulunmuştur [32].

2.2.2. Sünek-Kırılğan Alaşımlama

Geleneksel ODS alaşımları (Oksitle güçlendirilmiş) bu kategoriye girer çünkü kırılğan oksit parçacıkları sünek bir matris içerisine dağıtılmıştır. Bu tür sistemde mikroyapısal gelişim (mikroyapının oluşumu) Benjamin ve diğerleri tarafından da tanımlanmıştır. Öğütmenin ilk aşamalarında, sünek metal parçacıkları bilya-toz-bilya çarpışmalarıyla yassılaşıırken kırılğan oksit veya metallerarası bileşik parçacıklar parçalanır. Bu parçalanmış kırılğan parçacıklar sünek elemanlar tarafından engellenir ve bu sünek elemanların arasında kalırlar. Kırılğan içerik lameller arası boşluklar boyunca sıkıca yerleşirler (Şekil 2.3a). Daha fazla öğütme ile sünek toz parçacıklar deformasyon sertleşmesine maruz kalır, lamel kıvrımlaşır ve inceltir (şekil 2.3b). Her bir parçacığın kompozisyonu başlangıç toz karışımının kompozisyonuna doğru yaklaşır. Devam eden öğütme ile lamel daha fazla incelir, lameller arası boşluk azalır ve eğer kırılğan parçacıklar çözünabilir değilse, mesela bir ODS alaşımında olduğu gibi (Şekil 2.3c), sünek matris içerisinde düzgünce dağılırlar. Diğer yandan, eğer kırılğan faz çözünabilir ise sünek ve kırılğan elemanlar arasında alaşımlama da olur ve kimyasal homojenlik elde edilir. Saf Zr (sünek) ve $NiZr_2$ metallerarası bileşik (kırılğan) toz parçacıklarının karışımının öğütülmesi üzerine amorf bir faz oluşumu bu tür sistemin tipik bir örneğidir [33]. Sünek-kırılğan bir sistemde alaşımlamanın olup olmayacağı da sünek matris içerisinde kırılğan elemanın katı çözünabilirliğine bağlıdır. Eğer bir eleman ihmal edilebilir katı çözünabilirliğe sahipse alaşımlamanın olması muhtemel değildir, mesela demir içinde bor gibi. Bu yüzden, MA esnasında sünek-kırılğan elemanların alaşımlaması kısa mesafeli difüzyona imkân sağlaması için sadece kırılğan parçacıkların parçalanmasını gerektirmez aynı zamanda sünek matris elemanı içinde makul katı çözünabilirliği de gerektirir.



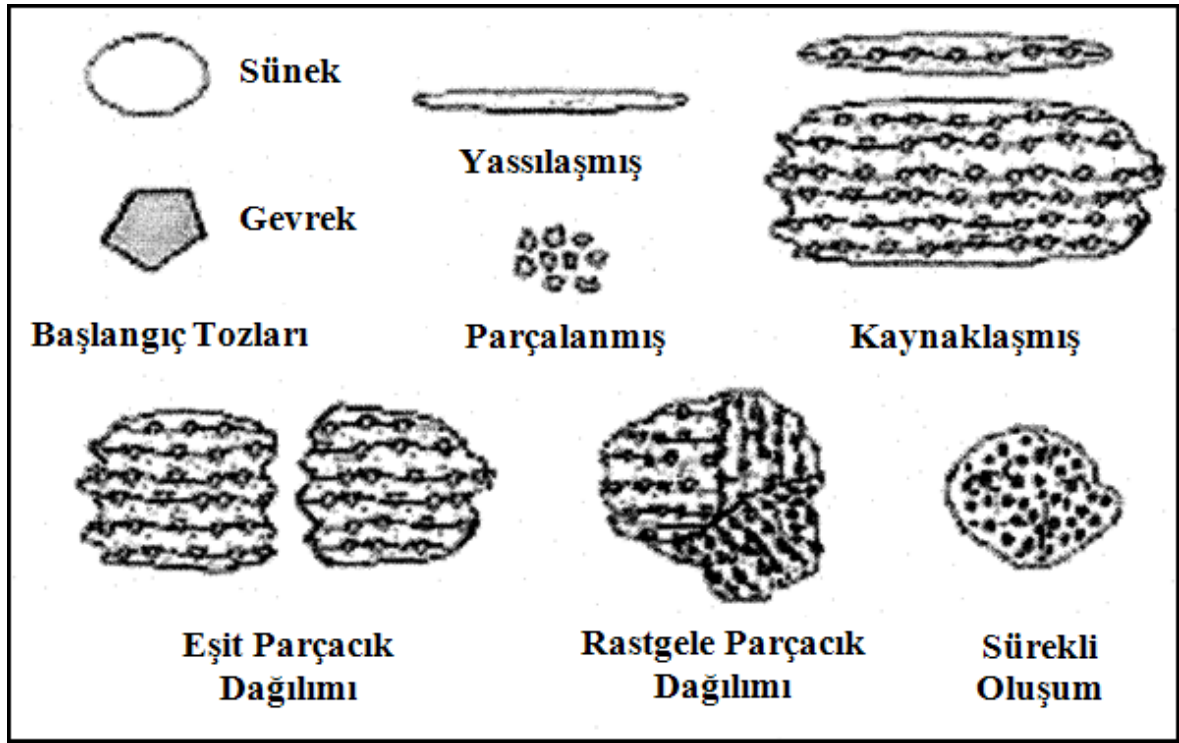
Şekil 2.3. Tozların sünek-kırılgan kombinasyonunun öğütülme esnasında mikroyapısal gelişiminin şematik gösterimi. Bu tipik bir oksit dağılımıyla dayanımın artırıldığı durumdur [1].

2.2.3. Kırılgan-Kırılgan Alaşımlama

Sezgisel bir bakış açısından iki veya daha fazla kırılgan bileşenlerden oluşan bir sistemde alaşımlamanın olması muhtemel gözükmebilir. Çünkü sünek bileşenin olmaması herhangi bir kaynaklanmayı engeller ve bunun olmadığı durumda da alaşımlamanın olması beklenmez. Bununla birlikte, alaşımlamanın Si-Ge ve Mn-Bi gibi kırılgan-kırılgan bileşen sistemlerinde olduğu rapor edilmiştir [34]. Kırılgan metallerarası bileşiklerin karışımlarının öğütülmesi de amorf fazlar oluşturmuştur [35].

Yukarıda bahsedildiği gibi, kırılgan bileşenler öğütme esnasında parçalanır ve parçacıklarının boyutları sürekli küçülür. Bununla birlikte, çok küçük parçacık boyutlarında toz parçacıklar sünek biçimde davranırlar ve boyuttaki daha fazla küçülme mümkün değildir; bu küçülme sınırı olarak adlandırılır [36].

Kırılgan bileşenlerin öğütülmesi esnasında malzeme geçişine (transferine) katkıda bulunan muhtemel mekanizmalar a) sıcaklık artışı, b) kusursuz hacimlerde mikro deformasyonu, c) yüzey deformasyonu, ve/veya d) öğütme esnasında tozlarda hidrostatik gerilim durumuyla oluşabilen plastik deformasyonu içerir [37].



Şekil 2.4. Tozların birleşme süreçlerinin şematik gösterimi.

2.3. Mekanik Alaşımlamanın Kinetikleri

Belirli bir mekanizmanın anlaşılmasında çok önemli olan bir diğer hususta mekanizmanın kinetikleridir. Mekanik alaşımlamanın istenilen özelliklerde gerçekleşmesi ve uygun oranlarda ilerleyebilmesi için genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren katı hal reaksiyonlarının, nasıl olup da oda sıcaklığında gerçekleştiği üzerinde durulması gereken bir konudur.

Tüm katı hal reaksiyonları, işleme giren elemanlar arasında bir veya daha fazla ürün safhasının oluşumunu gerektirir. İşlemde reaksiyon hacmi, reaksiyona girenler ayrıldıkça kademe kademe düşürülür.

2.3.1. Çarpışma Süreçleri

Çarpışan bilyaların nispi hızı MA işleminin mekaniğini tanımlamada çok önemlidir. MA işleminde bu hızlar kullanılan öğütme cihazı geometrisi ve işleme karakteristikleri bazında yaklaşık olarak deneysel bir şekilde belirlenebilir. n çarpışma hız aralıklarının atritör için saniyede metrenin ondallığında, spex ve yatay değirmenler için ise saniyede metreye ulaştığı belirlenmiştir.

Tozlu çarpışmalarda ise topaklanan toz parçacıklarının aralarında sıkışmaları öğütücü bilyalara göre çok küçüktür. Bu nedenle çarpışan cisimleri yüzeylerinin toza göre sonsuz eğrilikte olduklarını kabul etmek oldukça geçerli bir yaklaşımdır. Tozlu çarpışmalar bu nedenle iki paralel tabaka arasında özel bir mini dövme işlemi olarak düşünülebilir. Atritörde serbest bilya hareketi nedeniyle çarpışmalar çok farklı türde gerçekleşir buna bağlı olarak tozlara farklı mekanik kuvvetler etki eder. Birbirine yakın tozlarda kesme kuvveti etkinken, bilyalar arasındaki tozlara darbe kuvveti etki eder. Aynı etkiler kollar ve bilyalar arasında da gerçekleşir. Çarpışmadan ve dönme yönünden kaynaklanan farklılık, sistem içerisinde gelişi güzel yönlenmeler doğurur. Atritrlerde diğer sistemlere göre temel farklılık kollar ile bilyalar arasında oluşan bu etkidir. Kol-bilya-toz-kazan çarpışmaları şeklinde gerçekleşen bu kombinasyonlar temelde atritrn birim alanda harcanan kuvvetin maksimum enerjiye dönüşümünü sağlar. Bu da minimum enerji ile maksimum öğütme anlamına gelir. Bu arpışma süreçlerinin etkin olabilmesinde BTO ve öğütme hızı en etkin parametrelerdir.

2.3.2. Difüzyon

Mekanik alaşımlamada reaksiyon oranları, ilk kontak bölgeleri ve üretim kademeleri süresince reaksiyona giren elemanların birbirleri içerisindeki difüzyonu ile değişir [60]. Pek çok katı-hal reaksiyonları için parçacıkların ilk temas alanı sabittir ve buna bağlı olarak difüzyon da sınırlıdır. Bundan dolayı katı hal işlemleri sıcaklığa aşırı derecede bağlıdır ve reaksiyonlar ısıl olarak gerçekleşir. Mekanik olarak geliştirilmiş reaksiyonlar için, reaksiyon oranları (belli şartlar altında) ve sıcaklıktaki düşme, faz değişmesi ile artar. Katı-hal reaksiyonlarının oda sıcaklığında oluşmasını engelleyen olumsuzluklar, çok sayıda şartın bir arada bulunması ve mekanik alaşımlama ile ortadan kaldırılabilir [63, 64]. Difüzyonun gerçekleşmesinde diğer bir etken de tozların reaktiflik derecesidir. Yüzeyde oluşabilecek oksit ve/veya benzeri tabakalar difüzyonu etkiler. Bu etki sinterlemede olduğu gibi, film şeklinde bir engelleyici şeklindedir. Bu yüzden kullanılan atmosfer çok önemlidir.

Alaşımlamanın türüne bağlı olarak difüzyon sürecini hızlandırıcı etkisinden dolayı öğütme sırasında ısıнын öğütücüde yükselmesine (belli değerlere kadar) izin verilebilir. Ancak bunun olumsuz etkileri göz önünde bulundurulmalıdır (tozun kirlenmesi, aşınma olayları gibi).

2.3.3. Kontak Alanları Boyutu

Reaksiyon ara yüzey alanı sadece ilk kontak alanlarına bağlı değildir. Aynı zamanda, öğütme işlemi sırasında parçacık büyüklüğü azaldıkça ara yüzey alanı da artar. Böylece kimyasal reaktivite öğütme sırasında sürekli artar [64]. Dahası bu artırılmış reaksiyon ara yüzeyi, dinamik olarak kırılma olayları ve tekrar kaynaklaşma sırasında tozlar sürekli kırıldıkça sürekli oluşur.

Reaksiyon oranını arttırıcı üçüncü etki de, mekanik alaşımlanmış tozlar içinde mevcut bulunan artan difüzyon oranıdır. Bunun sebebi de difüzyonun oda sıcaklığında olmasını sağlayan plastik deformasyon yoluyla çok sayıda kristal bozulmasının ortaya çıkmasıdır [64]. Aslında M.A. devamınca reaksiyon oranı o kadar artar ki öğütme sırasında kendini sürdüren yanma olayları bile olabilir.

2.3.4. Reaksiyon ve Kimyasal Kinetikler

Mekanik alaşımlama sırasındaki reaksiyon kinetikleri ve bunun sonucu ortaya çıkan kimyasal kinetikleri arasındaki ilişki; öğütme parametrelerinden yük oranı ile öğütme süresi arasında ters orantı olduğunu gösterilmiştir [64]. Bunun bilya/toz çarpışmalarının sayısı olmadığını, ama öğütme zamanını kontrol eden bir çarpışma sırasında her bir parçacığın absorbe ettiği enerji olduğunu belirtmektedir.

Ancak M.A kinetikleri, hem bilya etkili çarpışmaların sayısal toplamına hem de çarpışma enerjisine bağlıdır. Sonuç olarak mekanik alaşımlamanın kimyasal kinetiklerini etkileyen faktörlerin anlaşılması suretiyle, mekanik alaşımlama için relatif işleme süreleri optimum hale getirilebilecektir.

2.4. MA/Ö Ekipman ve İşlem Parametreleri

- Kullanılan tozun hammaddesi ve boyutları
- Öğütücünün tipi
- Öğütücü kap
- Öğütücü hızı
- Öğütme zamanı
- Öğütücü kollar
- Öğütücü bilyalar
- Toz-bilya oranı
- Kabın doluluk oranı
- Değirmenin atmosferi
- Değirmenin sıcaklığı

2.4.1. MA/Ö İşleminde Kullanılan Hammadde ve Boyutları

Mekanik alaşımlama için kullanılan başlangıç malzemeleri 1-200 µm ölçülerinde çok miktarda bulunan ticari saf tozlardır. Fakat öğütme bilyasının ölçülerinden küçük olmak kaydıyla parçacık toz boyutu çok kritik değildir. Çünkü parçacık toz boyutu zamanla üstel olarak azalır ve sadece birkaç dakika öğütmeden sonra birkaç mikron boyutuna düşer. Başlangıç tozları saf metaller, esas alaşımlar, ön alaşımlanmış tozlar ve refrakter bileşikler grubuna ayrılır. Dağılımla dayanımı artırılmış malzemeler genellikle karbür, nitrür ve oksit katkısını içerirler. Oksitler en genel olanıdır ve bu alaşımlar oksit dağılımıyla dayanımı artırılmış malzemeler olarak bilinir. Mekanik alaşımlamanın ilk zamanlarında, değirmene doldurulan tozların en azından hacimce %15'i tutucu olarak görev yapması için sıkıştırılarak deforme edilebilir sünek metal tozlardan oluşmaktaydı. Bununla birlikte, son yıllarda, başarılı bir şekilde alaşım oluşturan tamamen kırılgan malzemelerin karışımının öğütülmesi gerçekleştirilmiştir [38]. Dolayısıyla, öğütme esnasında sünek bir malzemenin gerekliliği kalmamıştır. Sünek-sünek, sünek-kırılgan ve kırılgan-kırılgan toz karışımları yeni alaşımlar üretmek için öğütülür. Katı toz parçacıklar ve sıvıların karışımı da son zamanlarda öğütülmüştür [39].

2.4.2. Öğütücü Değirmenin Tipi

MA işleminde; tane boyutunu azaltma, karıştırma veya harmanlama ve tane şeklinin değişmesi gibi aşamalar öğütme işleminin önemli aşamalarıdır. Bu aşamalarda kullanılan öğütücülerin cinsi de çok önemlidir. MA işleminde çok çeşitli öğütücüler (değirmenler) kullanılmaktadır. MA işleminde, işlem hızı, öğütmenin değişik sıcaklıklarda kontrol yetenekleri, tozun kırılma zamanının en aza indirme, tozun tipi, tozun niceliği, istenilen en son oluşum gibi özellikler değirmenin tipine bağlıdır. MA işlemi için genellikle titreşimli, yatay bilyalı ve atritör tipi öğütücüler kullanılmaktadır.

2.4.2.1. Titreşimli Bilyalı Değirmen

Bir defasında yaklaşık 10-20 gr toz öğütebilen SPEX değirmenler gibi karıştırıcılar genellikle laboratuvar araştırmaları için kullanılırlar. Bu değirmenler SPEX CertPrep Metuchen, NJ tarafından üretilir (Şekil 2.5a). Bu değirmenlerin genel olanı bir hazneye sahiptir. Dakikada ileri ve geri birkaç bin defa salınım hareketi yaptırılır. Geri ve ileri salınım hareketi hazne bitiminin yanal hareketiyle birleştirilir ve bu yüzden hazne sekiz hareketi yapar olarak gözüktür. Haznenin her bir salınımla bilyalar tozlara çarpar ve haznenin sonu tozu hem öğütür hem de karıştırır. Bağlama hareketinin genliği (yaklaşık 5 cm) ve hızından dolayı (1200 dev/dak), bilya hızları yüksektir (5 m/s büyüklüğünde) ve sonuç olarak bilyaların vuruş kuvveti anormal olarak büyüktür. Bu yüzden, bu değirmenler yüksek enerjili tür olarak bilinir.

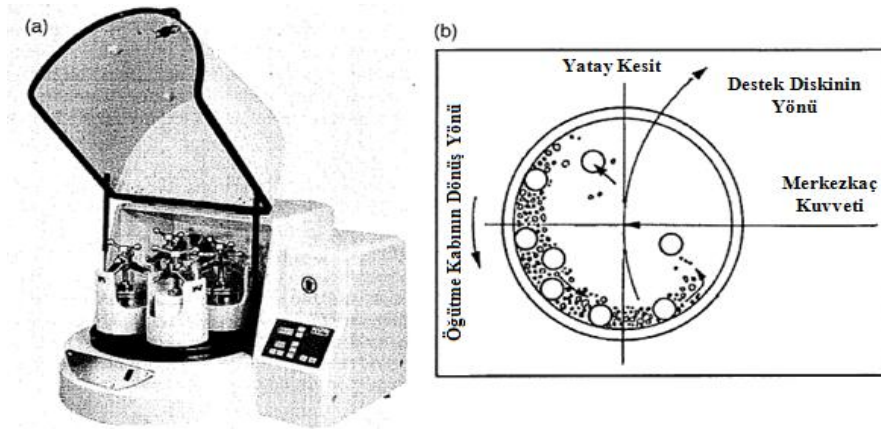
En son tasarlanan değirmenler öğütülen miktarı artırmak için tozu eşzamanlı olarak iki haznede öğütme imkânına sahiptir. Bu makine öğütme zamanını uzatmak için basınçlı soğutma imkânına sahiptir. Hazne malzemelerinin çeşitleri SPEX değirmenler için mevcuttur. Bu malzemeler sertleştirilmiş çelik, alüminyum oksit, tungsten karbür, zirkonyum dioksit, paslanmaz çelik, silis nitridi, hamatit, plastik ve metakrilik gibi malzemelerdir. SPEX değirmenler için tipik bir paslanmaz çelik hazne ve öğütme bilyaları örneği Şekil 2.5b'de gösterilmektedir. MA' nın temel yönleri üzerindeki araştırmaların çoğu bu SPEX değirmenlerinin bazı çeşitleri kullanılarak yapılmaktadır.



Şekil 2.5. (a) Titreşimli bilyalı değirmen, (b) karıştırıcı hazne [2].

2.4.2.2. Yatay Bilyalı Değirmen

MA deneylerini yapmak için diğer popüler değirmen yatay bilyalı değirmendir. Bu değirmende birkaç yüz gram toz bir defada öğütülebilir. Bunlar Almanya'daki Fritsch GmbH tarafından üretilmektedir. Bu değirmenler haznelerinin gezegen gibi hareket etmesinden dolayı 'planeter' ismini alırlar. Bunlar dönen bir destek diski üzerine yerleştirilirler ve kendi eksenleri etrafındaki hareketlerini özel bir mekanizmadan alırlar. Kendi eksenleri etrafında dönen hazneler tarafından oluşan merkezkaç kuvvet ve dönen destek diski tarafından oluşan kuvvetin her ikisi de hazne içinde öğütülen malzeme ve öğütme bilyalarına etki ederler. Hazne ve destek diski zıt yönlerde döndüğü için merkezkaç kuvvetler sıra ile benzer ve zıt yönlerde etki yapar. Bu öğütme bilyalarının haznenin iç duvarlarından aşağıya doğru kaymasına sebep olur ve sürtünme etkisi yapar, öğütülen malzeme ve öğütme bilyalarının serbest kalıp hazne içerisinde serbest dolaşım ve karşı duvara çarpmasıyla darbe etkisi yapar MA işlemi bu şekilde gerçekleşir (Şekil 2.6).

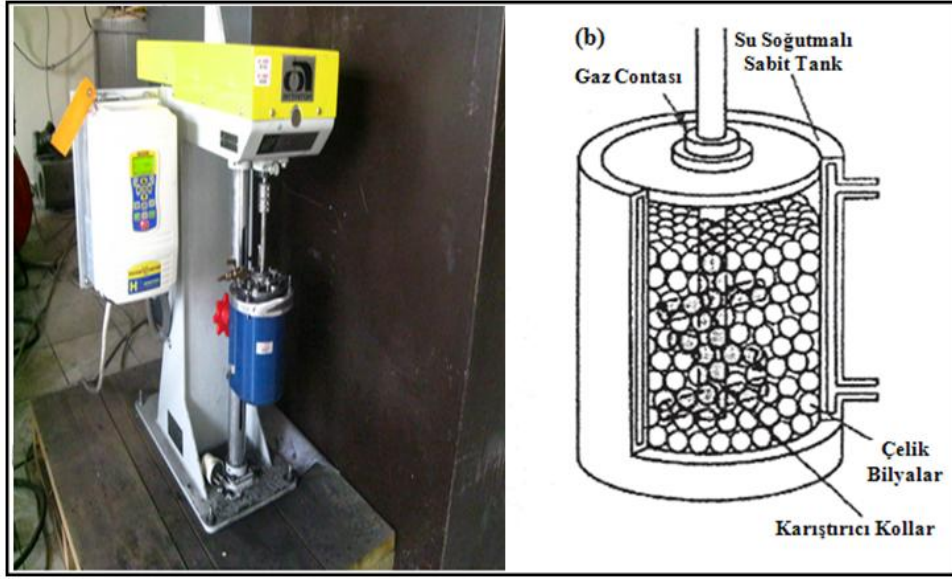


Şekil 2.6. (a) Yatay bilyalı değirmen, (b) değirmen içerisindeki bilyaların hareketinin şematik gösterimi [2].

Öğütme hazneleri ve bilyalar hamatit, silis nitridi, sinterlenmiş korundum, zirkonyum dioksit, kromlu çelik, Cr-Ni çelik, tungsten karbür ve plastik polyemitten yapılmaktadır. Bu tür değirmendeki bilyaların doğrusal hızı SPEX değirmenlerinkinden daha fazla olsa bile, vuruş frekansı SPEX değirmenlerde çok daha fazladır [2].

2.4.2.3. Atritör Değirmeni

Atritör öğütme değirmeni, küçük çelik bilyalarla yarıya doldurulmuş dönen bir yatay tamburdan ibarettir (Şekil 2.6b). Tamburun dönmesiyle metal tozların bulunduğu zemin üzerine çelik bilyaların dönmesiyle oluşur. Yüksek hızdaki dönmelerde öğütme oranı da artar. Bununla beraber çelik bilyalar üzerindeki merkez kaç kuvveti etkisi, yerçekimi gücü etkisini geçer ve bilyalar tambur duvarına çarparak kuvvetten düşer. Bu noktada öğütme işlemi durur. Bir atritör bir dikey tambur ile iç kısımlarda karıştırıcı kollardan oluşan bir milden oluşur. Kap içerisine alışımlanmak için konan tozlar da; karıştırıcı kollar, karıştırıcı mil, bilyalar arasında ve bilya-kap arasındaki darbelerin etkisinden dolayı bilyaların karıştırıcı kollardan şarj ettiği enerji neticesinde toz boyutları küçülür ve alışımlama işlemi gerçekleşir. Şekil 2.7a'da laboratuvar ölçekli bir atritör değirmeni görülmektedir.



Şekil 2.7. (a) Laboratuvar tipi atritör değirmeni, (b) değirmenin şematik gösterimi [2].

Boyut küçülmesi, bilyaların kaymasıyla ve partiküller arası çarpma sonucunda oluşur. Güçlü bir motorla dönen karıştırıcı kollar, tambur içerisindeki çelik bilyaların dönmesini sağlar. Toz büyüklüğünün miktarı atritör değirmenlerde öğütme zamanına bağlıdır.

MA işleminde kullanılan atritörlerin tipik özellikleri ise şunlardır:

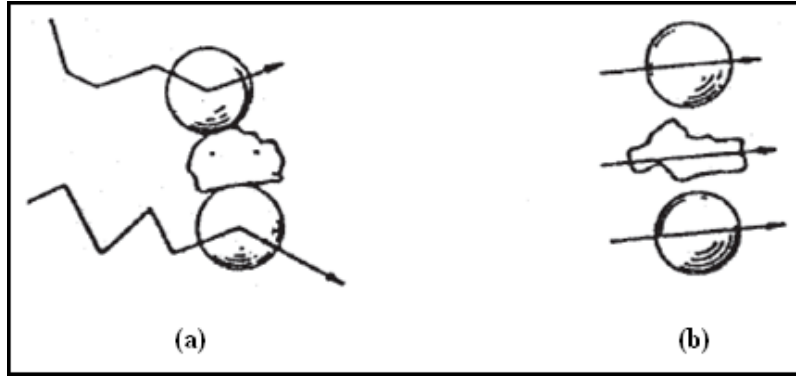
- Farklı devir sayıları için hız değiştirme sürücüsü
- Takometre devir sayısı
- Kolay değiştirilebilir tank ve tanka uygun kollar
- Tank yüksekliğini ayarlama mekanizması
- Öğütülen malzemenin hızlı boşaltılma sistemi
- Soğutma tankı
- Su bağlantısını kesme tertibatı
- Gaz giriş-çıkış tertibatı.

Atritör değirmeni ile MA işlemi; uygun bir toz şarjı (element veya ön alaşımlanmış) uygun öğütücü bilyalarla birlikte yüksek enerjili değirmene yerleştirilir ve toz şarjı döner bir merkezi şaft kolu ile aşındırılır. Darbe ve kesme kuvvetlerinin tane boyutu azaltma ve tank duvarları üzerine küçük bir etki ile beraber homojen bir tane dağılımı yapar. Etkili bir ince öğütme için, hem darbe etkisi hem de kesme kuvveti bir arada olmalıdır. Atritörde öğütme bilyaların rastgele hareketleri nedeniyle değişik yörüngelere sçarlar, bu yüzden birbirine yakın tozlara kesme kuvveti uygulanır ve bilyaların çarpmasıyla bu darbe etkisi oluşur [38]. Bu darbe ve kesme kuvvetlerinin etkisi Şekil 2.8' de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Atritör değirmeninde öğütme esnasında oluşan hareketler, (a) darbe, (b) kesme.

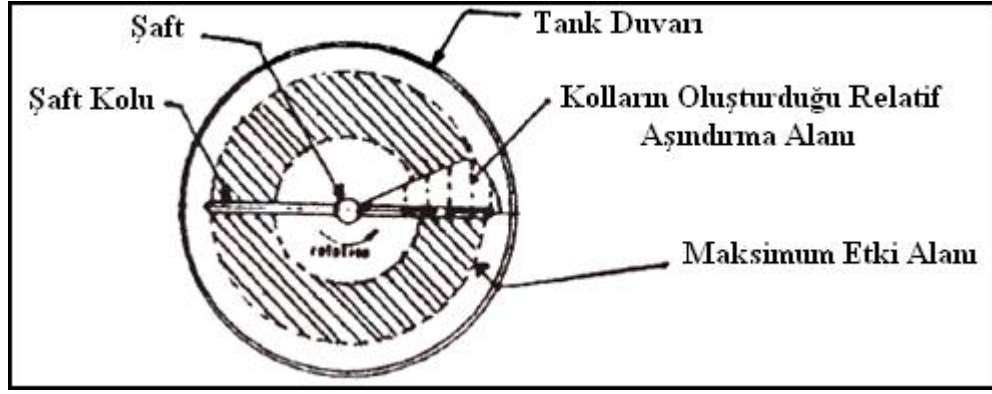
Atritörde mevcut olan aşındırıcı kollar vasıtası ile öğütücü bilyaların düzensiz hareketi sayesinde darbe etkileri oluşur. Kesme etkisi ile gelişigüzel hareket eden bilyaların farklı dönme hareketlerine yayılmasıyla oluşur. Atritörün etkili olmasının sebebi ise birkaç yatay kola sahip merkezi döner bir kol sayesinde öğütücü bilyalarla toz şarjının beraber hareketinin bozulması ve böylece tank hacmi boyunca düzensiz hareketlerin ve çarpışmaların artmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Atritörde toz şarjı ile bilyaların hareketi, (a) düzensiz hareket, (b) grup hareketi.

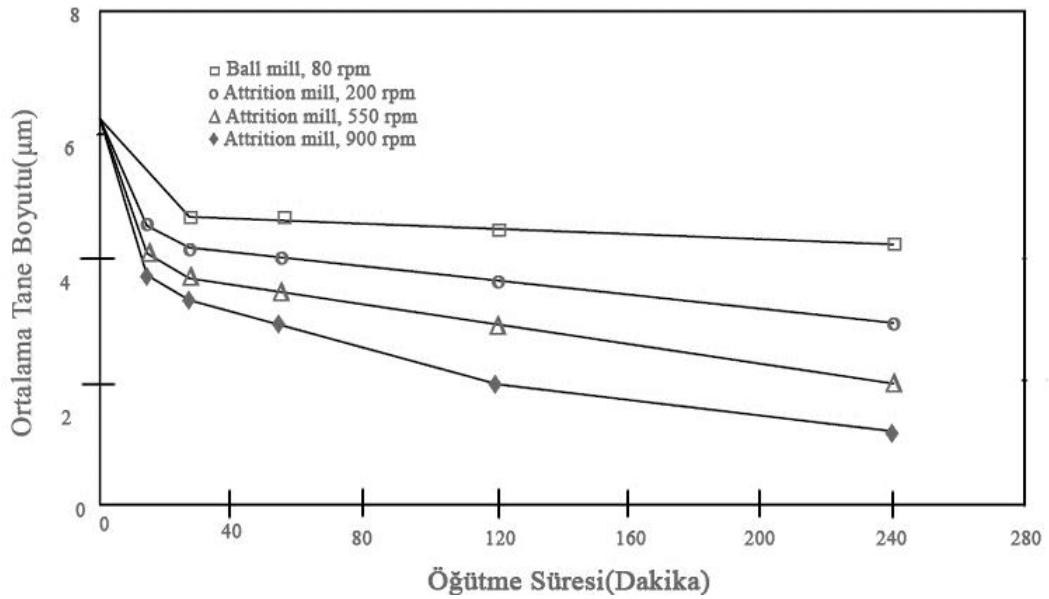
Atritör değirmenini, titreşimli veya yatay bilyalı değirmenden ayıran en önemli özellik MA işleminin shaft kolu yardımı ile gerçekleştirilmesidir. Bu sayede, bilya-toz-bilya veya bilya-toz-shaft kolu gibi çarpışma sayılarının artmasıyla daha kısa sürede ve daha etkili bir şekilde MA işlemi gerçekleşir. Bu şekilde de atritör diğer değirmenlere nazaran giren enerji bilya şarjına ilave olarak kabın hareketi için kullanılmadığından daha az enerji ile öğütme işlemi yapılır.

Atritörde aşındırıcı kuvvetlerin dağılımı, tank etrafında sabit bir hareket kuvveti ile sonuçlanır. Bilya aşındırmasının en çok olduğu alan Şekil 2.10'de gösterilen merkezi shaftın 2/3'ü kadar yer kaplayan alandır. Aşınmanın tank duvarında yer almaması tank duvarında çok az aşınmaya neden olur. Bu yüzden tank duvarının kalın yapılması gibi fazladan maliyete gerek yoktur, bu nedenle daha uzun kullanım ömrüne sahip olmakla beraber ısı transferi ve büyük ısı kontrolü de sağlamaktadır. Atritörde kullanılan kollar paslanmaz çelik, teflon kaplama, alümina, seramik, silika nitrür ve zirkonyum oksit gibi malzemelerden farklı boyutlarda yapılmaktadır [41].



Şekil 2.10. Atritörde alایشımlama esnasında meydana gelen en büyük aşınma alanı.

Öğütme süresi ile ortalama toz boyutu arasında ters orantı vardır. Öğütme süresi arttıkça ortalama toz boyutu azalmaktadır. Şekil 2.11' e bakıldığında bilyalı değirmende öğütülen tozlar başlangıçta hızlı bir boyut küçülmesi göstermiş ancak artan öğütme süresi ile bu hız azalmıştır. Atritörde ise bu öğütme hızı daha yüksektir ve zamanla da artmaktadır. Ayrıca atritörde artan şaft hızıyla da tane boyutundaki azalma artmaktadır [42].



Şekil 2.11. Öğütme süresiyle ortalama tane boyutunun azalması [25].

2.4.3. Öğütücü Kap

Öğütücü kap için kullanılan malzeme önemlidir; çünkü öğütme kazanının iç duvarlarına çarpmasından dolayı bir kısım malzeme kopup tozun içerisine karışarak tozu kirlitebilir veya kimyasını değiştirebilir. Eğer öğütme haznesinin malzemesi tozun malzemesinden farklı ise toz hazne

malzemesiyle kirlenebilir. Diğer taraftan, eğer iki malzeme aynı ise, tozun kimyası toz içine karışacak ek elementi hesaba katacak doğru önlemler alınmadıkça değişir. Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve rulman çeliği öğütme haznesi yapımında en çok kullanılan malzeme türleridir. Özel amaçlar için kullanılan bazı özel malzemeler de şunlardır: bakır, titanyum, sinterlenmiş korundum, yitrium oksit-stabilize edilmiş zirkon (YSZ), kısmen dengelenmiş zirkon + yitrium oksit, safir, hamatit, sert porselen, Si_3N_4 ve Cu-Be.

2.4.4. Öğütme Hızı

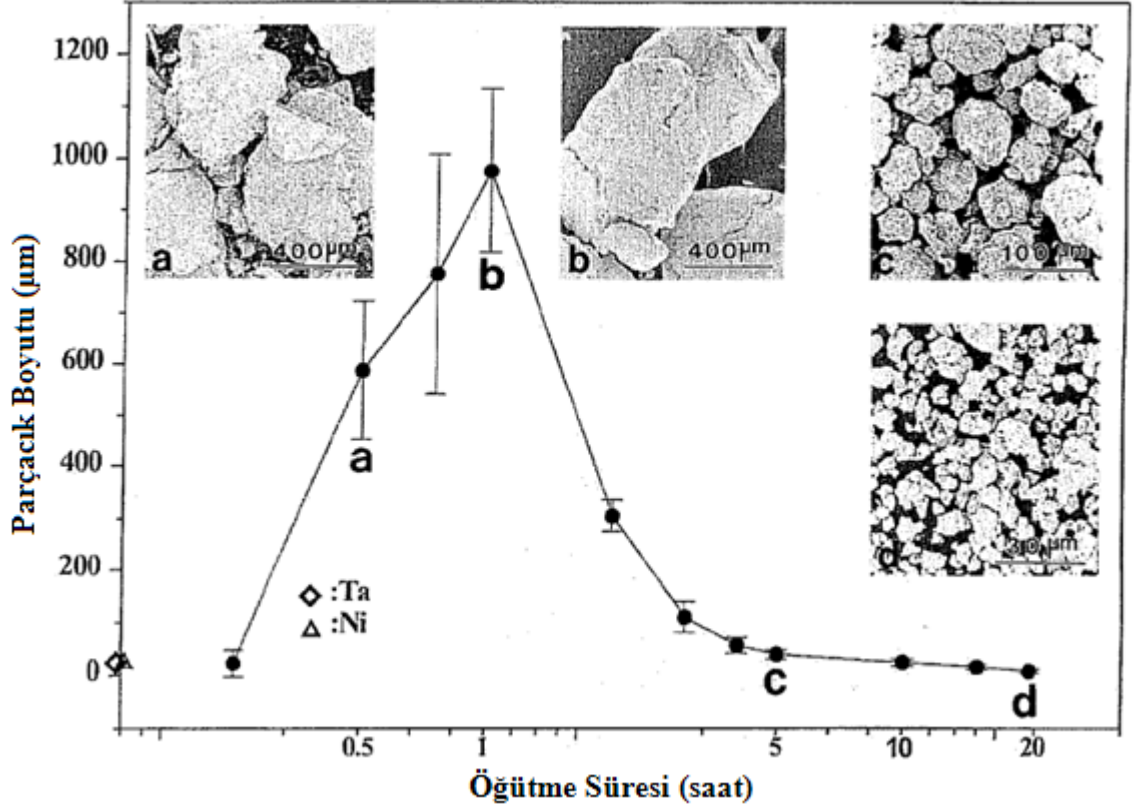
Değirmen daha hızlı döndükçe toza verilen enerjinin daha çok olacağını anlamak kolaydır. Fakat değirmen tasarımına bağlı olarak kullanılabilecek maksimum hıza belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilya değirmenlerde artan dönme hızı bilyaların hareket ettiği hızı artırır. Kritik hızın üzerinde, bilyalar haznenin iç duvarlarına yapışır ve darbe kuvveti oluşturmak için aşağı düşmezler. Bu yüzden, maksimum hız kritik hızdan biraz az olmalıdır ki bilyalar maksimum çarpışma enerjisi oluşturmak için maksimum yükseklikten aşağıya düşsünler.

Maksimum hıza diğer bir sınırlama da yüksek hızlarda (veya öğütme yoğunluklarında) haznenin sıcaklığının yüksek değerlere ulaşmasıdır. Bazı durumlarda, örneğin tozun homojenleştirilmesini ve alaşımlanmasını iyileştirmek için difüzyonun gerektiği yerlerde, bu faydalı olabilir. Fakat bazı durumlarda, sıcaklıktaki bu artış dönüşüm işlemini hızlandırdığı için ve aşırı doymuş katı çözeltilerin veya öğütme esnasında oluşan yarı kararlı fazların ayrışmasına sebep olduğu için zararlı olabilir [43]. Ayrıca, oluşan yüksek sıcaklık tozu da kirlitebilir. Nanokristal oluşum esnasında ortalama kristal boyutunun arttığı ve artan dinamik yeniden kristalleşmeden dolayı yüksek öğütme yoğunluklarında dâhili deformasyonun azaldığı rapor edilmiştir [43]. Farklı tür değirmenlerde ulaşılan maksimum sıcaklık farklıdır ve değerler çok miktarda değişir.

2.4.5. Öğütme Zamanı

Öğütme zamanı en önemli parametredir. Normalde zaman toz parçacıkları arasında kırılma ve soğuk kaynaklanma sabit durumunu yakalayacak şekilde seçilir. Gerekli zaman kullanılan değirmen tipine, öğütme yoğunluğuna, bilya toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bu zamanlar yukarıdaki parametrelerin her bir kombinasyonu için ve özel toz sistemi için belirlenmelidir. Fakat toz gereğinden fazla öğütülürse kirlenmenin artacağı ve bazı istenmeyen fazların oluşacağı bilinmelidir [44]. Bu yüzden tozun sadece gerekli miktarda öğütülmesi ve gereğinden fazla sürede öğütülmemesi istenir.

Belli bir öğütme zamanından sonra, ortalama parçacık boyutunu artıran kaynaklanma hızı ile birlikte artmaktadır. Yeterli deformasyon sertliğine ulaşan tozlar kırılma eğilimine gireceklerdir. Dolayısıyla ortalama tane boyutu da buna paralel olarak azalacaktır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Zamana göre toz boyutundaki değişim [2].

2.4.6. Öğütücü Kollar

Sertleştirilmiş çelik, takım çelikleri, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik öğütücü kollar için en önemli malzeme tipleri olarak kullanılır. Bununla birlikte öğütme kabının içinde titanyum, niobyum, zirkonyum, yitrium oksit ile sağlamlaştırılan zirkonyum gibi özel malzemelerde kullanılabilir [45]. Öğütücü kolların yoğunluğu yeteri kadar olmalıdır. Çünkü bilyalar ile tozların yeterli çarpışma kuvvetini meydana getirir.

Öğütücü kolların seçimini yaparken alaşımlanacak olan malzemenin cinsinden ya da ona yakın bir malzemeden seçmek gerekir. Burada da öğütücü tanktaki gibi aşınma söz konusu olabilir ve aşınan partiküller alaşımlanan toza karışarak kirlenmeye ve tozun kimyasını değiştirmeye neden olabilir.

Öğütücü kolların ölçüsünün de mekanik alaşımlama üzerine etkisi vardır. Genellikle, öğütücü kolların ölçüsünün büyüklüğü ve yüksek yoğunluğunun kullanışlılığı, bilyaların daha geniş yüksekliğinden toz partiküllerinde daha çok çarpışma enerjisi transfer olur.

2.4.7. MA/Ö İşleminde Kullanılan Bilyalar

Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve rulman çeliği en çok kullanılan bilya malzemeleridir. Öğütme malzemelerinin yoğunluğu bilyaların toz üzerine yeterli vuruş kuvveti oluşturması için yeterli büyüklükte olmalıdır. Bununla birlikte, öğütme haznesinde olduğu gibi, bilya malzemesi olarak bazı özel malzemeler kullanılır ve bunlar bakır, titanyum, niobiyum, zirkon (ZrO_2), hamatit, yitriyum oksit stabilize zirkon, kısmen stabilize zirkon+ yitriyum oksit, safir, silis nitridi (Si_3N_4) ve Cu-Be'dir. Mümkün olduğu zaman öğütme haznesi ve öğütme elemanının aynı malzemeden yapılmış olması karışan tozun fazla kirlenmesinden kaçınmak için daima istenilir [2].

Bilya boyutu da öğütme verimliliği üzerinde bir etkiye sahiptir. Genelde, büyük boyutlu (ve yüksek yoğunluklu) bilya faydalıdır. Çünkü bilyaların fazla ağırlığı toz parçacıklarına daha fazla vurma enerjisi iletirler. Tozun son içeriğinin kullanılan öğütme elemanının boyutuna bağlı olduğu da rapor edilmiştir. Örneğin, 15 mm çaplı bilyalar element Ti-Al toz karışımını öğütmek için kullanıldığında, titanyum içerisinde alüminyum katı çözeltisi oluşturulmuştur. Diğer taraftan, 20 ve 25 mm çaplı bilyaların kullanılması çok uzun zaman öğütmelerden sonra bile sadece titanyum ve alüminyum fazlarından oluşan karışım oluşturmuştur [46].

Çoğu araştırmacılar genelde sadece tek boyutlu öğütme elemanı kullansalar dahi, aynı araştırmada farklı boyuttaki bilyaların kullanıldığı durumlar vardır. Eğer farklı çaplı bilyalar kullanılırsa en yüksek çarpışma enerjisinin elde edilebileceği tahmin edilmiştir [47]. Öğütmenin başlangıç aşamalarında, öğütülen toz öğütme elemanlarının yüzeyine kaplanır ve de soğuk kaynaklanır. Bu öğütme elemanlarının aşırı aşınmasını engellediği için faydalıdır ve dolayısıyla öğütme elemanlarının aşınması engellendiğinden toz kirlenmesi önlenir. Bununla birlikte bu kaplanan tabakanın kalınlığı bir heterojen son ürün oluşumunu engellemek için minimum olmalıdır [32]. Fakat bu toz kaplamanın dezavantajı ayrılmasının zor oluşu ve bu yüzden toz veriminin düşük olmasıdır. Öğütme esnasında küçük ve büyük çaplı bilyaların kombinasyonunun öğütme esnasında soğuk kaynaklanma miktarını ve bilyaların yüzeyine kaplanan toz miktarını azalttığı rapor edilmiştir [48]. Bu şartlar altında artan verim için hiçbir özel açıklama verilmemesine rağmen, farklı çaptaki bilyaların yüzeyindeki tozun ayrılmasına yardım edebilen kayma kuvveti oluşturması mümkündür.

2.4.8. Toz-Bilya Oranı

Bilyaların ağırlığının toza oranı, bazen doldurma oranı olarak da isimlendirilir, öğütme işleminde önemli bir değişkendir. Bu birçok araştırmacı tarafından 1:1 [5] gibi küçük değerlerden 220:1 [49] gibi büyük değerlerle doğrulanmıştır. Genelde, 10:1 oranı SPEX değirmen gibi küçük kapasiteli bir değirmenle tozun öğütülmesinde en çok kullanılır. Fakat öğütme büyük kapasiteli, bir atritör gibi, bir değirmende gerçekleştirilirse, yüksek bir toz-bilya oranı, 50:1'e kadar ya da daha yüksek 100:1 kullanılır.

Toz bilya oranı öğütülen tozda belli bir fazı elde etmek için gerekli zaman üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bilya-toz oranı ne kadar yüksek olursa gerekli zaman da o kadar kısa olur. Örneğin, bir SPEX değirmende bir Ti-%33 Al toz karışımında amorf fazın oluşumu için 10:1 bilya-toz oranında 7 saat, 50:1 bilya-toz oranında 2 saat, 100:1 bilya-toz oranında da 1 saat öğütme yapılmıştır. Yüksek bilya-toz oranında, bilyaların ağırlık oranındaki artıştan dolayı, birim zamandaki çarpışma sayısı artar ve sonuç olarak toz parçacıklara daha çok enerji iletilir ve bu yüzden alaşımlama daha hızlı olur. Diğer araştırmacılar da benzer sonuçları rapor etmişlerdir [50]. Yüksek enerjiden dolayı daha çok ısının üretileceği ve bunun tozun içeriğini değiştirmesi de mümkündür. Oluşan amorf faz sıcaklık artışı yeterli ise kristalleştirilebilir.

2.4.9. Kabın Doluluk Oranı

Toz parçacıkları arasındaki alaşımlanma bu tozların üzerine etkiyen vurma kuvvetlerinden kaynaklandığı için, bilyaların ve toz parçacıklarının öğütme kazanı içinde serbestçe hareket etmesi için yeterli miktarda yerin olması gereklidir. Bu yüzden, haznenin toz ve bilyalarla doldurulma miktarı önemlidir. Bilyaların ve tozun miktarı çok az ise, üretim hızı çok yavaş olur. Diğer taraftan, miktar fazla ise bilyaların etrafta dolaşması için yeterli yer yoktur ve bu yüzden vurma enerjisi azdır. Dolayısıyla, haznenin fazla doldurulmaması için önlem alınmalıdır; genelde yaklaşık haznenin % 50'si boş bırakılmalıdır [2].

2.4.10. Değirmenin Atmosferi

Öğütme atmosferi esas olarak tozun kirlenmesine etki eder. Bu yüzden, içinde tozlar öğütülen kazanın ya havası boşaltılmalıdır ya da argon ve helyum gibi asal gazlarla doldurulmalıdır (Azotun metal tozlarıyla etkileştiği ve sonuç olarak öğütme esnasında kirlenmeyi engelleyemediği görülmüştür, fakat nitrikler üretilmek istenirse kullanılabilir). Yüksek saflıktaki argon oksitlenmeyi ve/veya tozun kirlenmesini engellemek için en yaygın kullanılan gazdır.

Özel amaçlar için öğütme esnasında farklı atmosferler kullanılmıştır. Azot ve amonyak atmosferleri nitrürleri üretmek için kullanılmıştır [51]. Hidrojen atmosferi hidrid üretmek için kullanılmıştır [52]. Haznenin içinde havanın bulunması toz içerisinde oksitleri ve nitrürleri oluşturduğu görülmüştür. Bu

durum özellikle tozların yapıları itibariyle reaktif oldukları durumda daha önemlidir. Bu yüzden öğütme esnasında asal bir atmosferin kullanılması için önlem alınmalıdır.

Atmosfer tipi son fazın niteliğini etkiler olarak da gözükmektedir. Örneğin, Cr-Fe toz karışımı farklı türlerdeki atmosferde öğütüldüğünde oluşan son tozun içeriğinin farklı olduğu görülmüştür [53]. Toz argon atmosferinde öğütüldüğünde amorf faz oluşmamıştır ve Cr çıkıntıları X-ışınımı kırınım grafiklerinde kalmıştır. Diğer yandan, toz ya hava içeren argon ya da bir azot atmosferinde öğütüldüğünde tamamen amorf olmuştur. Benzer olarak, oksijen Ni-Nb sisteminde amorflanma kinetiğini artırıcı olarak bulunmuştur [54].

Nadiren, metal tozları sıvı bir nesne ile öğütülür ve bu ıslak öğütme olarak adlandırılır, eğer hiçbir sıvı kullanılmazsa bu da kuru öğütme olarak adlandırılır. (Düşük sıcaklıkta öğütme de eğer kullanılan sıvı düşük sıcaklıkta kullanılırsa ıslak öğütmedir). İnce öğütülmüş ürünler elde etmek için ıslak öğütmenin kuru öğütmeden daha iyi olduğu rapor edilmiştir çünkü çözücü moleküller parçacıkların yeni oluşan yüzeylerine emilirler ve bu parçacıkların yüzey enerjilerini azaltırlar. Islak durumda toz parçacıkların az topaklanmış durumu da faydalı bir faktördür. Amorflanma hızının ıslak öğütme esnasında kuru öğütme esnasında olandan daha fazla olduğu rapor edilmiştir [55]. Islak öğütmenin bir dezavantajı artan toz kirlenmesidir. Bu yüzden çoğu MA/MÖ işlemleri kuru olarak yapılmıştır.

2.5. Sıcaklığın Etkisi

Mekanik alaşımlama işleminde sıcaklık önemli bir etkidir. MA esnasında tozların maruz kaldığı sıcaklık şüphesiz ki alaşımlama, ara faz oluşumu, amorf yapı (cam) oluşumu gibi işlemler üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Ayrıca, bölgesel yüzey sıcaklıklarının yapışma olaylarına etkisi de önemlidir. MA sırasında meydana gelen sıcaklıkla ilgili çalışmalar yapılmış ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bazı araştırmacılar 38°K, bazıları 300°K ve bazıları da 600°K çıktığını hesaplamışlardır. MA işlemi sırasındaki sıcaklık artışı çarpışma sırasında kaynaklanma sırasında meydana gelmektedir.

2.6. Tozların Karakterizasyonu

MA/Ö işleminden sonra elde edilen tozların ölçüleri, yüzey alanları, faz içerikleri ve mikroyapısal özellikleri için karakterize edilmelidir. Ek olarak, tavlama veya diğer işlemlerden sonra mekanik olarak alaşımlanmış tozların dönüşüm davranışı da karakterize edilebilir. Mekanik olarak alaşımlanmış tozlarda tane boyutunun ve kafes gerilmesinin ölçülmesi çok önemlidir. Çünkü faz bileşiği ve dönüşüm karakteristikleri kritik olarak bunlara bağlı gözüktür. Prensip olarak, geleneksel tozları karakterize etmek için kullanılan geleneksel yöntemler mekanik olarak alaşımlanmış tozları da karakterize etmek için kullanılabilir.

Toz parçacıklarının boyutu ve şekli doğrudan ölçme yöntemi olan ya tarama elektron mikroskobu (SEM) nispeten kaba tozlar için veya transmisyon (geçirme) elektron mikroskobu (TEM) ince tozlar

için kullanılarak doğruca belirlenebilir. TEM’ de mikroyapısal özellikleri gözlemek için mekanik alaşımlanmış tozlardan ince film numuneler hazırlamak için özel metotlar da geliştirilmiştir [56]. Eğer tozlar şeklen küresel iseler, boyutları parçacık çapı ile belirlenir. Fakat çok nadiren, mekanik olarak alaşımlanmış parçacıklar mükemmel bir küresel şekle sahiptirler. Öğütmenin ilk aşamalarında (ve bazı durumlarda son aşamalarında da) toz pul pul bir şekle sahip olabilir. Böyle durumlarda, eşdeğer küresel çap hacimden, yüzey alanında veya yansıtılmış alandan veya çökme hızı ölçümlerinden belirlenebilir. Örneğin, ölçülen hacim V ise, eşdeğer küresel çap D_v ile verilir;

$$D_v = (6V / \pi)^{1/3}$$

Alternatif olarak, ölçülen bir yüzey alanı S için, eşdeğer bir küresel çap D_s basitçe;

$$D_s = (S / \pi)^{1/2}$$

Formülüyle hesaplanır. Parçacık boyut dağılımı geleneksel olarak eleme (elekleme, kalburlama) tekniğiyle elde edilir. Toz karışımı sırasıyla incelen veya kalınlaşan eleklerle elenir, bu elekler kare kesite sahiptir. Bu elekler çoğunlukla ızgara ölçüleriyle isimlendirilirler, belirli birim uzunluktaki tellerin sayısı ile belirlenir. Açıklık ölçüsü ızgara boyutuyla ters orantılı olarak değişir; büyük ızgara boyutları küçük açıklık ölçüsüne ve küçük ızgara boyutları da büyük açıklık ölçüsüne tekabül ederler. Örneğin, eğer tozlar 325 ızgaradan geçerse, bu tozlar 325 ızgara boyutuna sahip olarak bilinirler veya parçacık boyutu 45 μm 'den küçüktür. Bu yüzden parçacık boyutlarını ölçerek veya her bir parçacık boyutunun ağırlık yüzdesini hesaplayarak ağırlık yüzdesini ve parçacık boyutunu ilişkilendiren bir histogram elde edilir, mekanik alaşımlanmış tozlarda parçacık dağılımı genelde Gaussian dağılımını belirtmek faydalıdır, yani frekans doğrusal ölçekte parçacık boyutunun logaritmasına karşın çizilirse bir çan eğrisi elde edilir.

Toz parçacıklarının çoğunlukla topaklandığını hatırlamak önemlidir ve bu yüzden doğru parçacık boyutunun belirlenmesinde buna dikkat edilmelidir. Bir toz parçacığı birkaç ferdi parçacıktan oluşabilir. Ayrıca, tek bir parçacık yapışık kırınım alanı olarak tanımlanan birkaç tane içerebilir. Mikroskobik inceleme normalde parçacık boyutunu verirken (veya hatta çözünürlük yeterli ise tane boyutunu verir) kırınım teknikleri (yani, X ışınları) tane boyutunu verir.

Toz parçacıklarındaki tane boyutu veya kafes gerilmesi X ışını çıkıntı genişletme teknikleri kullanılarak belirlenebilir. X ışın kırınım çıkıntıları a) enstrüman etkilerinden, b) küçük parçacık boyutundan ve c) malzemedeki kafes gerilmesinden dolayı genişletilir. Bu etkilerin toplam genişletmeye ferdi katkısı standart teknikler kullanılarak ayrılabilir ve bunlar bazı kaynaklarda bulunabilir [57, 58]. Bunlar bu tekniklerin ayrıntıları ve sınırlamaları için başvurulabilir. Çoğunlukla, tane boyutu yarı maksimum yoğunlukta Bragg çıkıntı genişliği ölçülerek ve Scherrer formülü kullanılarak belirlenir. Scherrer formülü;

$$D = (0.9\lambda) / (B\cos\theta)$$

olarak verilir.

Burada D tane boyutu, λ kullanılan X ışını radyasyonunun dalga boyu, B yarı maksimum yoğunlukta çıkıntı genişliği ve θ da Bragg açısıdır. Bu metot eğer enstrümental ve gerilme genişlemesi için doğru düzeltmeler yapılırsa doğru değerler verir. Bununla birlikte, sadece öğütme şartları ile tane boyut değişiminin eğilimi takip edilmek isteniyorsa, bu basit teknik kabul edilebilir.

X ışını çıkıntı genişletme küçük tane boyutundan dolayı $\cos\theta$ ' ya ters orantılı iken kafes gerilmesinden dolayı $\tan\theta$ ' ya doğru orantılıdır. Bu yüzden, bu iki eşitliği birleştirerek toplam genişleme için bir eşitlik elde edilir (enstrümental genişletme çıkartıldıktan sonra);

$$B = (0.9\lambda) / (d\cos\theta) + \eta\tan\theta$$

burada η gerilmedir ve düzenlemeden sonra, yukarıdaki eşitlik;

$$B\cos\theta = (0.9\lambda) / (d) + \eta\tan\theta$$

şeklini alır. Bu yüzden, B ve $\theta \sin\theta$ ya karşı çizildiğinde eğimi η ve $0.9\lambda/d$ de keseni olan bir doğru çizgi elde edilir. Buradan, tane boyutu d ve kafes gerilmesi η hesaplanabilir.

Dolaylı X ışını çıkıntı genişletme çalışmalarıyla elde edilen tane boyutları ve doğrudan elektron mikroskobu teknikleri daima tamamen birbirine uymayabilir. Elektron mikroskop teknikleri hemen hemen herhangi bir tane boyutunu ölçmede kullanılsa da, 10-100 nm boyutlu taneler için X ışını çıkıntı genişletme metotları en uygun olanıdır.

MA ve MÖ' nin çeşitli alaşım sistemlerinde amorf fazlar oluşturduğu bilinmektedir. Doğru amorf yani bir sıvıda olduğu gibi uzay kafesinde simetrisiz ve mikro tanemsi yapı yani kaba bir tanemsi fazın rastgele yönlenmiş toplanması arasında farklılık kırınım çalışmalarına göre kolay olmamıştır; literatürde önemli çelişkiler vardır. Amorf bir yapının bir kırınım deneyinde, dağılmış radyasyonun fazı değil yoğunluk ölçülür. Bu verilerin Fourier inversiyonu sadece atomik konumları eşsizce tanımlayamayan yapının radyal dağılım fonksiyonunu verir. Yapıyı belirlemek için, deneysel olarak belirlenmiş radyal dağılım fonksiyonu dikkate alınmış yapısal modellerden hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu ile karşılaştırılmalıdır [59].

Bir amorf fazın oluşması genellikle X ışını kırınım şekillerinde geniş çıkıntıların varlığını gözlemleyerek tahmin edilir. Bununla birlikte, bilinmelidir ki X ışını kırınım şekilleri sadece ortalama bir görünüm verir. Bu yüzden, sadece geniş X ışını çıkıntılarını gözlemleyerek, a) doğru amorf, b) aşırı ince taneli veya c) amorf bir matris içerisine çok küçük kristallerin gömüldüğü bir malzeme gibi malzemeler arasından hangisi olduğunu ayırt etmek mümkün değildir. Bu nedenle, son yıllarda, böyle “ X ışını amorf” yani tanımlamanın sadece X ışını kırınımı metotları ile yapıldığı ima eden gözlemleri kabul etmek yapılan uygulamadır. Sadece X ışını kırınımı çalışmalarına göre üretilen bir fazın “amorf” olarak gözlemlenmesinin çeşitli örnekleri vardır; fakat nötron kırınımı ve geçirme elektron mikroskobu ile ek araştırmalara bağlı olarak, üretilen fazın doğru amorf olmadığı şüphesizce teyit edilebilmiştir [60]. Nötron kırınım tekniklerinin avantajı ağır atomların olduğunda hafif atomların

seçilebilmesidir. Ek olarak, nötron kırınım tekniği periyodik tabloda komşu elementler arasında ayırt edebilme kabiliyetine sahiptir [60]. X ışınımı kırınımı teknikleri bunun için uygun değildir çünkü komşu elementler birbirine çok yakın atomik dağılma faktörlerine sahiptirler ve bu yüzden bunların farkı makul miktarda dağılmayı fark edebilmek için çok küçük olur. Bu yüzden, X ışını kırınımı gözlemlerinin diğer tekniklerle de doğrulanması istenir. Örneğin, geçirme elektron mikroskobu çalışmaları tam bir amorf fazın fotoğraflarında kontrast eksikliğini doğrulayabilir. Diferansiyel termal (ısı) analiz (DTA) çalışmaları esnasında cam geçiş sıcaklığının görünümü bir amorf fazın varlığının açık ve şüphesiz göstergesidir. Fakat bir cam geçişi kristalleşme başlangıcı ile engellenebilir (çünkü cam geçiş ve kristalleşme sıcaklığı birçok metalik sistemlerde birbirine çok yakındır) ve bu yüzden çoğu durumlarda gözlemlenmeyebilir. Bununla birlikte, DTA çalışmaları amorf fazın kristalleştiğini gösteren numuneyi ısıtmadan sonra bir ekzotermik çıkıntının varlığını gösterebilir. Eğer malzeme aşırı ince taneli ise (nanokristalli, amorf değil), sadece bu alışımlarda tane büyümesi, tane sınırı serbest enerjisindeki azalmayla, bu tanelerin yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla olabilir. Tane büyümesinin diğer göstergeleri tarama çıkıntılarıdır. Bunlar yüksek sıcaklıklarda düşük ve geniştirler; ayrıca, bu çıkıntılar ön tavlama sonra yüksek sıcaklıklara dönerler [61]. Bu yüzden mikroskopi, kırınım ve termal analiz gibi tekniklerin bir kombinasyonu kullanılarak MA teknikleriyle üretilen numunelerin amorf ve küçük tane olduğu ayırt edilebilmelidir.

3. BORLAMA İŞLEMİ

3.1. Borlama

Makine ömrünü etkileyen en önemli faktörler; aşınma, yorulma ve korozyondur. Dünyada sürtünme ve aşınmanın kontrol altında tutulması veya azaltılması gittikçe artan bir ihtiyaç olmuştur. Makinenin servis ömrünü uzatmak, çevre kirliliğine yol açmamak, daha etkili makine ve aletler yapmak, gittikçe azalan malzeme kaynaklarını muhafaza etmek, enerjiden tasarruf etmek ve daha emniyetli alet ve makineler geliştirmek, büyük ölçüde sürtünme ve aşınmanın önlenmesine bağlıdır. Aşınma dirençli yüzeylerin oluşturulması olgusu öncesi, sadece sıvı veya katı yağlayıcı kullanmakla önlenmeye çalışılan aşınmaya artık yüzey işlemleri ve kaplamaların kullanılarak aşınmanın önlenmesi olgusu yerleşmiştir [5]. Parça yüzeyi, sadece mekanik ve kimyasal özellikleri değil, elektronik, manyetik ve optik özellikleri de belirleyen unsurdur. Rekabet şartlarının çok ağırlaştığı günümüzde, bilim adamları ve araştırmacılar, daha yüksek performans sergileyen parçalar üretmek için çok yoğun bir gayret sarf etmektedirler. Yüzey işlemleri sayesinde, malzemenin sahip olması istenen özelliklerinin hemen hemen çoğu elde edilebilmektedir. Yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olacak şekilde tasarlanan bir malzemeye uygulanan kaplama işlemi ile parçanın; aşınmaya, termal yüklere ve korozyona da dirençli hale gelmesi sağlanmaktadır [5].

Günümüzde tasarımcılar ve kullanıcılar için oldukça zengin bir yelpazeye sahip olan yüzey işlemleri, uygulanan yüzey işlemlerine bağlı olarak, altlık malzemenin özellikleri üç şekilde değiştirilebilir. Bunlar:

1. Malzeme yüzeyine değişik metal veya bileşikleri kaplayarak (PVD, CVD plazma püskürtme gibi yöntemlerle metalik, seramik ve organik kaplamalar gerçekleştirmek),
2. Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek yani farklı bir elementin difüzyonu yoluyla altlık malzeme yüzeyinde bileşik oluşturarak (borlama, nitrürleme, karbürleme, borsilisyumlama ve karbonitrürleme işlemleri gibi),
3. Altlık malzemesinin kendisinden kaynaklanan oksit tabakasını kalınlaştırarak (alüminyum ve titanyumun anodizasyonu gibi), başka maddelerle reaksiyona sokarak (kromatlama ve fosfatlama gibi) [16] veya yüzeyin mikroyapısını (indüksiyonla Sertleştirme, Alevle Sertleştirme vb.) değiştirerek [17] gerçekleştirilmektedir.

Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek gerçekleştirilen yüzey sertleştirme işlemleri, katı, sıvı veya gaz fazındaki elementlerin yüksek sıcaklıklar yardımıyla malzeme yüzeyine difüze edilmesi esasına dayanır. Değişik elementlerin, farklı proseslerle metalik yüzeylere

yayındırıldığı difüzyon işlemleri, endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüzey işlemlerinin en geniş uygulama alanı bulduğu demir esaslı alaşımlarda, yüzey modifikasyonu için kullanılan difüzyon esaslı metotların sertlik derinliği ve işlem sıcaklığına bağlı olarak kıyaslanmasıdır.

3.2. Borlama İşleminin Uygulanışı

Türkiyede yüksek kalitede Bor rezervi, bor cevheri piyasasında rakipsiz konumdadır [8]. Oksit olmayan seramiklerden olan borürler, üstün özelliklere sahip olduklarından bor ve bor bileşikleri ile çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Demir esaslı alaşımlar üzerine termokimyasal yöntemle bor kaplamalar ilgi odağı olmuştur. Böylece kaplanan malzemenin matris özellikleri yanında, yüzeyinde oluşacak bor bileşiklerinin özelliklerine bağlı olarak yüksek aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci ile üstün mekanik özellikler elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Bor elementi, periyodik sistemde 3A grubunda yer almakta olup, atom ağırlığı 10,81 gram ve atom numarası 5'tir. Yoğunluğu $2,33 \text{ g/cm}^3$ olan borun, ergime noktası 2092°C iken kaynama noktası 2550°C , atom yarıçapı $0,46\text{\AA}$ ve iyon yarıçapı da $0,23\text{\AA}$ olup valansı $+3$ 'tür. Bor elementi genellikle hem tetragonal ve hegzagonal kristal yapıda, hem de amorf yapıda olabilir [10-21]. Amorf yapıdaki yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$ olan bor elementinin sertliği ise 9,3 Mohs'dur [8].

Borlama, Alman Endüstri Standardı DEM 17014'e göre 'termokimyasal işlem yoluyla iş parçasının yüzeyinin bor atomlarıyla zenginleştirilmesi olarak tarif edilen termo-difüzyonal yüzey işlemidir. Yani, borlama, termal enerji yoluyla bor atomlarının iş parçasının yüzeyindeki metal latisin içerisine yayılması ve orada ana malzemenin atomları ile borürlerin oluşturulmasıdır [22-31].

Borlama işlemi; yüzey sertleştirilmiş çelikler, temperlenmiş çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklerle, döküm çeliklere, Armco demirine, gri ve sfero dökme demirlere; sinterlenmiş metal tozlarına, çeliklere ve karbürlere; nikel, kobalt, molibden ve titanyum gibi demirdışı alaşımlara uygulanabilmektedir [22,31]. Genellikle borlama işlemi, $700-1050^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 1-12 saat sürelerde çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Borlama ortamı katı, sıvı veya gaz olup bor kaynağı (FeB , B , B_4C , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_2B_6), aktivatör (KBF_4), dolgu malzemesi ve deoksidanlardan meydana gelmektedir. Burada aktivatörler tabakanın düzenli büyümesini sağlarken, dolgu ve deoksidan malzemeler işlem sıcaklığında oksijeni tutarak redükleyici bir ortam oluşturmakta

ve ayrıca ortamdaki malzemelerin ana malzemeye yapışmasını önlemektedirler. Plazma ve akışkan yatakta borlama işlemleri, gaz ortamda borlama teknikleri içerisinde yer alırlar. Günümüzdeki eğilim çok bileşenli borlamanın kullanımına doğrudur [21,22].

3.2.1. Borlama İşleminin Avantajları

- Borlama işleminin en önemli karakteristik özelliği, elde edilen borür tabakasının çok yüksek sertlik (1450-2500 HV) ve ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Sade karbonlu çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının sertliği, diğer geleneksel sertleştirme yöntemleri olan sementasyon ve nitrürasyona göre çok daha yüksektir. Hatta bu sertlik, sertleştirilmiş takım çeliklerinin ve sert krom kaplamanın sertliklerinden daha yüksek, tungsten karbürüne ise eşdeğerdir. Bor kaplanmış çeliklerin ve diğer sert metallerin yüzey sertlikleri Tablo 3.1'de verilmektedir [22-25].
- Borür tabakalarının yüksek yüzey sertliğine ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları; adhezif, tribo-oksidasyon (kimyasal), yüzey yorulması ve abrazif aşınma gibi temel aşınma mekanizmalarının oluşumunu önlemede çok önemli fayda sağlar. Bu sayede kalıp üreticilerinin, pahalı ve zor işlenen takım çelikleri yerine, üstelik orijinal malzemeninkinden daha üstün özelliklere ve aşınma direncine sahip olan kolay işlenen çelikleri kullanabilmeleri mümkün olmuştur. Bu ise takım ve kalıp ömrünü artırdığı gibi yağlayıcı kullanımını da azaltır.
- Borür tabakası, 550-660°C sıcaklıklarda bile sertliğini korumaktadır.
- Isıl işlem uygulanabilen malzemeler performanslarını optimize etmek için borlama sonrası tamamen sertleştirilebilirler.
- Borlama, bir iş parçasının sertleştirilmesi istenen seçilmiş bölgelerine, düzensiz karmaşık şekillere üniform bir şekilde uygulanabilir.
- Soğuk yapışma kaynağına eğilimi azaltmaktadır.
- Borlama işlemi, demir esaslı malzemelerin oksitleyici olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon dirençlerini artırmaktadır. Bu özellikleri sebebiyle de endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Borlama işlemi ile, düşük alaşımlı çeliklerin, H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HCl gibi asitlere karşı direncini artırmak mümkündür.
- Borlanmış yüzeyler çok yüksek sıcaklıklarda (850°C) orta seviyede oksidasyon direncine ve oldukça yüksek ergimiş metal korozyon direncine sahiptir.
- Oksitleyici ve koroziv ortamlarda parçanın yorulma ömrünü artırır.
- Borlama yüzeyi, çok hassas bir şekilde parlatılabilir [22,23].

Tablo 3.1. Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması [22].

Malzeme	Mikrosertlik (Kg/mm ² veyaHV)
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 çeliği BM 42	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

3.2.2. Borlama İşleminin Dezavantajları

Borlama işleminin bu avantajlarının yanı sıra bazı sınırlamaları da mevcuttur:

- Borlama teknikleri esnek değildirler. Gaz ortamında sementasyon ve plazma nitrürasyonu gibi diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine göre işçilik ve işletim maliyeti daha yüksektir. Daha esnek olan gaz karbürizasyonu ve plazma nitrürasyonu işlemlerinin kısa sürede ve daha kolay gerçekleşmesi borlamaya göre avantajlar sağlamaktadır. Buna rağmen; yüksek sertlik ve kalıcı yüksek aşınma ve korozyon direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilmektedir. Ucuz iş gücü temin edilebilen yerlerde de borlama tercih edilen bir işlemdir.
- Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabaka kalınlığının %5-20'si oranında boyutsal olarak artış gözlenmektedir. Örneğin, 25 µm'lik bir tabaka kalınlığı, 1,25 - 6,25 µm'lik bir büyümeye neden olmaktadır. Bu kalınlık artışı borlanan malzemenin cinsine ve borlama şartlarına bağlıdır. Çok hassas toleranslarla olduklarından bor ve bor bileşikleri üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır.
- Çalışmak gerektiği zaman, kaplamanın işlenmesi elmas takımlarla mümkün olmaktadır. Çünkü yüzeyin geleneksel tekniklerle işlenmesi sırasında kaplama

tabakasında kırılmalar meydana gelmektedir. Bu da kaplama kalitesinde bozulmalara ve çatlamalara yol açmaktadır.

- Genelde borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özellikleri yüksek basınçlı yüzeylerde (2000 N) karbürizasyon ve nitrasyonla kıyaslandığı zaman, çok zayıftır. Borlamanın bu özelliği sebebiyle, dişli üretiminde bir sınırlama söz konusudur.
- Borlama sonrası ısıtıl işlem görecektir olan çeliklerde borür tabakasının özelliklerinin korunması için inert atmosfer veya vakum gerekmektedir [22].

3.3. Borlama Yöntemleri

Borlama işlemleri, termokimyasal ve termokimyasal olmayan yöntemler olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı termokimyasal yöntemlerdir. Termokimyasal bor kaplama yöntemleri sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bor atomunun metale difüzyonu prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemler; kutu borlama, sıvı borlama, pasta borlama ve gaz ortamda borlama şeklinde sıralanabilir. Termokimyasal olmayan fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme gibi yöntemler ile de borlama işlemi gerçekleştirilebilmektedir [20-22].

3.3.1. Kutu Borlama

Kutu borlama, borlanacak malzemenin bor verici ortam olan bir toz karışımı içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Borlanacak parçanın etrafı yeterli miktarda (yaklaşık 10-20mm) borlama tozuyla kaplanarak üst kısma SiC gibi bir dolgu malzemesi doldurulur ve kapak, hava girişini mümkün mertebe engelleyecek şekilde kapatılır. Kutu borlamada çok farklı bor bileşenleri kullanılabilir. Kutu borlamada kullanılan toz karışımlarını meydana getiren bileşenler; katı bor kaynağı, akışkanlar ve aktivatörlerdir [21,31]. Ticari uygulamalarda genellikle bu toz karışımlar yöntem; işlem kolaylığı, toz bileşiminin kolayca değiştirilebilmesi, faz bileşenlerinin fazla değişikliğe uğramaması, gerekli cihaz ve donanımın basitliği ve ekonomik yönden de ucuz olması gibi faktörler dolayısı ile geniş bir uygulama alanına sahiptir. Pota veya kutunun, yüksek iç gerilmeler, çatlaklar ve kalkmalara sebebiyet vermemesi ve yeniden toz ilavesiyle (%20-50) borlamaya devam edilebilmesi açısından fırın hacminin %60'ını geçmemesi tavsiye edilmektedir. Kutu olarak, alaşımsız çelik, paslanmaz çelik veya alümina kutular kullanılabilir. Homojen bir ısı dağılımı için borlanacak parçaların şekli firma uygun olmalı ve yerleştirme bu durum göz

önüne alınarak yapılmalıdır [31]. Katı ortam borlamasında kullanılan bazı bor kaynakları Tablo 3.2'de, literatürde rastlanan katı ortamda borlama bileşiklerine ait örnekler ise aşağıda verilmiştir [9,11,25,31-34]:

Bazı borlama toz karışımlarının bileşimleri (% ağırlıkça);

- %5 B₄C, %90 SiC, %5 KBF₄
- %50 B₄C,%45 SiC, %5 KBF₄
- %85B₄C,%15Na₂CO₃
- %95 B₄C, %5 Na₂B₄O₇
- %84B₄C,%16Na₂B₄O₇
- Amorf bor (%95-97)
- %(40-80) B₄C +% (20-60)Fe₂O₃
- %60 B₄C+%5 B₂O₃+%5NaF+%30 Demir oksit
- %50 Amorf bor+%1NH₄F.HF+%49Al₂O₃
- %100B₄C
- %20 B₄C +%5KBF₄+%75 Grafit
- %95 Amorf bor, %5 KBF₄

Tablo 3.2. Katı ortamda borlama işleminde kullanılan bazı bor kaynakları [31].

Malzeme	Bileşim	Molekül Ağırlığı	Teorik Bor Oranı(%)	Ergime Sıcaklığı, (°C)
Amorf Bor	B	10.82	95-97	2050
Ferro Bor	FeB	-	17-19	1500
Bor Karbür	B ₄ C	55.29	77.28	2450

En yaygın olarak kullanılan bor kaynakları; bor karbür (B₄C), ferrobor ve amorf bordur. Ferrobor ve amorf bor çok iyi bor kaynakları olup borür tabakası oluşumunda beklenen sonuçları vermede yaygınca kullanım alanı bulmuşlardır. Akışkan olarak SiC ve Al₂O₃, aktivatör olarak NaBF₄, KBF₄, (NH₄)₃BF₄, NH₄Cl, Na₂CO₃, BaF₂ ve Na₂B₄O₇ kullanılmaktadır. Amorf bor oldukça pahalı olup yaklaşık fiyatı 350 \$/kg'dır. Ferro borun fiyatı ise 5 \$/kg dır. Endüstriyel uygulamalar için üretilen bor karbür fiyatı (40 \$/kg). Borlama işlemi, uygun bir toz karışımı ile yapılabileceği gibi değişik ticari toz karışımları (Tablo 3.3) ile de yapılabilmektedir [21,22-39].

Tablo 3.3. EKabor borlama ürünleri [21].

Tip	Tane Boyutu (μm)	Yoğunluk Kompakt, gr/cm^3	Özellik
EKabor 1	≤ 150	1.80	Yüzey kalitesi en yüksek tabaka için; parça yüzeyine yapışmaya eğilimli
EKabor 2	≤ 850	1.50	Mükemmel yüzey kalitesi; işlem sonrası parçadan kolaylıkla ayrılma
EKabor 3	≤ 140	0.95	Çok iyi yüzey kalitesi, işlem sonrasındaki toz akıcılığı hala iyidir
EKabor HM	≤ 150	0.95-1.50	Çok iyi yüzey kalitesi; sert metal, küçük delik ve kalın tabakalar için
EKabor WB	220-350	0.95	Oksijensiz gaz atmosferde, akışkan yatakta borlama için
EKabor Pasta	-	1.90	Daldırma, fırça ile sürme ve püskürtme ile uygulanabilir, inert gaz altında çalışılmalı
EKrit	≤ 420	1.55	Örtü malzemesi, borlama suresince toz borlama ürünlerine oksijen sızmasını önler

Kutu borlamada kullanılan pota, borlama işlemi boyunca bor kaynağının kaybını önlemek için kaplanarak tüm malzemeler doldurulduktan sonra ağız kısmı demir cürufu veya oksitlenmeyi önleyecek bir madde ile kapatılmaktadır. Hazırlanan kutular, işlem sıcaklığına getirilmiş fırına yerleştirilir. İşlem sıcaklığı borlanacak malzemeye bağlı olarak 840-1050°C arasında, borlama süresi ise 1-8 saat arasında seçilmektedir. İşlem süreleri; sıcaklığın yanında, kullanılan borlama ortamının ne kadar reaktif olduğuna da bağlıdır.

Bazı çalışmalarda, özel bir borlama işlemi geliştirilmiş ve aktivatör olarak KBF_4 yerine BF_3 ve SiC 'ün kullanılması önerilmiştir[35]. Böylece tek fazlı Fe_2B tabakasının elde edilmesinin kolaylaştığı iddia edilmiştir. Çift fazlı borür tabakası çatlamaya ve dağılmaya oldukça eğilimlidir. Bunun sebebi ise bu iki borür fazının iç gerilmelerindeki farklılıktır. Fe_2B fazında basma gerilmesi, FeB fazında ise çekme gerilmesi hakimdir. Ticari borlama tozlarının kullanımıyla %100 tek fazlı borür tabakası elde edilmesinin, özellikle yüksek alaşımlı çelikler için mümkün olmadığı belirtilmiştir [31]. Fakat Fichtl [39], düşük denilebilecek sıcaklıklarda ($\sim 800^\circ\text{C}$) ve kısa işlem sürelerinde (max.2-3 saat), FeB fazı içermeyen yaklaşık 40 μm kalınlığa kadar tek fazlı borür tabakası meydana getirilebildiğini, daha kalın tabakalarda ise tabakanın %50'den fazlasının FeB fazından meydana gelmesinin kaçınılmaz olduğunu ifade etmektedir.

Altlık malzemenin borlanmasıdaki borlama sıcaklığı ve süresi ile ısıtma hızı önemli rol oynar. Özellikle 700-800°C arasındaki bölge çok önemlidir. Çünkü alaşımsız ve düşük alaşımlı çeliklerde bile bor atomlarının difüzyon hızı 800°C'nin yukarıdaki sıcaklıklarda teknik olarak kullanılabilecek borür tabakasının üretimi için yeterli bir büyüklüğe ancak erişir. Diğer taraftan, 700°C'nin üzerinde termokimyasal reaksiyonlar tarafından üretilen aktif borun konsantrasyonu sürekli bir şekilde artmaktadır. Bu nedenle, hızlı ısıtma ile bu sıcaklık aralığının yukarısına hızlı bir şekilde geçilmedikçe, bor atomları parça yüzeyinde birikecek ve FeB fazının oluşumunu sağlayacaktır. İnce tabakalarda bazı problemler oluşturan bu FeB fazı ise borlamanın daha ileri safhalarında giderilemeyecektir. Termal iletkenliğinin kötü olmasından dolayı, gerekenden daha fazla miktarda toz kullanımı bu sebeple tavsiye edilmemektedir [39]. Tablo 3.4'de toz karışımındaki B₄C içeriğinin farklı yapıdaki çeliklerde borür tabakasının oluşumuna etkisi görülmektedir. B₄C miktarı % 2,5'e düşürülerek FeB fazı ihtiva etmeyen borür tabakası elde edilebilir. Bu yöntem, yüksek alaşımlı çeliklerde aynı ölçüde başarılı sonuçlar vermemektedir [36].

3.3.1.1. Akışkan Yatakta Borlama

Katı ortamda borlamanın bir diğer uygulama alanı akışkan yatakta borlama yönteminde, akıcı ortam olarak özel borlama tozu (EKabor v.b. gibi) kullanılır. Bu toz, oksijensiz gaz (N₂/H₂ karışımı) ile akıcı hale gelmektedir. Bu prosesin sahip olduğu bazı avantajlar şunlardır:

- İşlem sıcaklığına hızlı ısıtma ve daha kısa süreli işlem görecektir parçaları doğrudan dışarıya alabilme mümkündür.
- Borlanan parça ve hareketli partiküller arasındaki çok yüksek ısı transfer hızı sebebiyle mükemmel termal kararlılığa sahiptir.
- Sürekli ve otomatik çalışma imkânı vardır. Borlanacak parçalar aralıklı bir şekilde şarj edilebilir ve fırından dışarı alınabilir.
- Borlama sonrasında parçaya doğrudan su verilebilir. Bu ise borlama ve su verme işlemlerini tek bir işleme indirgeme demektir.
- Kitlesel üretilmiş parçaların işlemlerinde zaman ve enerji tasarrufu sağlar.

3.3.1.2. Çok Bileşenli Borlama

Çok bileşenli borlama, bor elementi yanında, alüminyum, krom, silisyum, vanadyum ve titanyum gibi metalik elementlerden bir veya birkaçının, çelik yüzeyine aynı anda veya birbiri

ardına yayındırılması esasına dayanan termokimyasal bir işlemdir. Katı ortamda yapılabildiği gibi sıvı boraks ortamında da yapılabilmektedir. Çok bileşenli borlama, genellikle iki kademeli bir işlem olarak, 850-1050°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada borlama işlemi, geleneksel yöntemlerden biriyle yapılmaktadır ve daha çok kutu borlama tercih edilmektedir. FeB fazının oluşumu iyi sonuçlar vermekte ve 30µm civarındaki kaplamalar yeterli olmaktadır, ikinci aşamada, elementin tabakaya difüzyonu gerçekleştirilmektedir. Kutu borlama sırasında oluşan sinterleşmeyi önlemek için ortamdan Ar veya H₂ gazı geçirilmektedir. Çok bileşenli borlama; bor-alüminyumlama, bor-silisyumlama, bor-kromlama, bor-krom-titanyumlama, bor-krom-vanadyumlama ve borvanadyumlama şeklinde altı gruba ayrılmaktadır [22,26]. Bor ile silisin birlikte kullanımı sonucu parçaların yorulmalı korozyon dirençlerinde artış sağlanırken, bor ile alüminyumun borlamada birlikte kullanımı sonrası rutubetli ortamlarda daha iyi korozyon ve aşınma direncine sahip parçalar elde edilmektedir. Bor-kromlama işlemi ile bor-alüminyumla işlemindekinden daha yüksek oksidasyon direncine ve geleneksel borlamadakinden daha iyi korozyon ve yorulmalı korozyon direncine ulaşılmaktadır. Bor-kromlanmış parçaların ısıtılma işlemleri, bu sebepten dolayı kontrollü atmosfer gerektirmeksizin yapılabilmektedir. Bor-krom-titanyumlama işlemi sonrasında parça yüzeyinde 5000 kg/mm² sertlik değerine sahip titanyum borür tabakası oluşmakta, bu da çok yüksek abrazif aşınma ve korozyon direnci sağlamaktadır. Bor-vanadyumlama ve bor-krom-vanadyumlama işleminde sertliği 3000 kg/mm² olmasına rağmen oldukça sünek tabakalar elde edildiğinden, bu işlem, darbeli yüklemelere maruz kalacak olan parçalara uygulanabilmektedir [26].

3.3.2. Pasta Borlama

Pasta borlama, kutu borlamanın zor ve daha pahalı olduğu veya fazla zaman kaybının olduğu durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Pastalarla yapılan kısmi borlama işlemleri, son zamanlarda yaygınlaşmaktadır [21,36]. Karmaşık şekilli veya kitlesel üretilmiş parçaların tamamen veya kısmen seri bir şekilde borlanması, borlama pastası ile yapılabilir. Bu proseste %45 B₄C (200-400 mesh arası) ve %55 kriyolit (Na₂AlF₆, fluks ilaveli [37]) veya geleneksel borlama toz karışımı B₄C + SiC + KBF₄ iyi bir bağlayıcı ajan ile (Bütıl asetatta çözünmüş nitroselüloz, metil selülozun sulu çözeltisi veya hidrolize edilmiş etil silikat) uygulanmaktadır. Hazırlanan borlayıcı karışım yani pasta, malzemenin yüzeyine püskürtülerek 1-2 mm civarında tabaka oluşturulmakta ve kurutulmaktadır. İşlem, demir esaslı malzemelere geleneksel fırınlarda 800-1000°C sıcaklık aralığında 5 saat süreyle uygulanmaktadır. Bu

işleminde koruyucu atmosfer olarak Argon, NH_3 , veya N_2 kullanılmaktadır. Borlayıcı ürünün davranışı, gaz özellikleri tarafından büyük oranda etkilendir. Argon en iyi sonucu verse de NH_3 de kullanılabilir. Endotermik veya CO ihtiva eden gazlar kullanılamazlar. Pasta borlama işleminde 1000°C 'de 20 dakika süre sonunda $50\mu\text{m}$ kaplama kalınlığı elde edilebilmektedir. Büyük parçaların veya seçilmiş alanların borlanması için oldukça elverişlidir [22].

3.3.3. Sıvı Borlama

Bu yöntemde borlama banyosu sıvı haldedir. Borlama işlemi $670-1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda borlama, elektrolitik sıvı borlama ve elektrolizle sıvı borlama olarak iki ana grupta toplanmaktadır. Bu proses bir çok dezavantaja sahiptir. Bunlar:

- Borlama sonrasında parça yüzeyinde tuz kalıntıları ve reaksiyona girmeyen bor vardır. Bunların giderilmesi zaman ve para kaybına yol açar.
- Borlamanın başarılı olabilmesi, borlama sırasında banyo viskozitesinin artmamasına bağlıdır. Bu sebeple sıvı banyoya tuz ilavesi yapılmaktadır ki bu da maliyeti yükseltir.
- Korozyon ortamlara dayanıklı fırınlara ihtiyaç vardır.

Demir esaslı malzemelerin elektrolitik sıvı borlama işlemi, $900-950^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Borlama işlemi aynı zamanda, %55 boraks, %40-50 ferro-bor ve %4-5 ferro-alüminyum ilavesiyle de yapılmaktadır. Nikel alaşımlarının borlanması, $\text{KBF}_4:\text{KF}$ tuz banyosu, 670°C 'nin altındaki uygulamalarda 75:25 oranında kullanılarak istenen kalınlıkta bor tabakası elde edilebilmektedir [22]. Aynı zamanda daha yüksek sıcaklıklarda demir esaslı malzemeler için de iyi sonuçlar sağlanmaktadır. %55 boraks, %45 B_4C karışımı ve 1:1 oranında NaCl ve BaCl_2 kullanılarak çok yüksek tabaka kalınlıkları elde edilmektedir. Sıvı borlama ayrıca, boraks, ferro-silis, borik asit ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) esaslı tuz banyolarında da gerçekleştirilmektedir [9,22,28,29].

Tuz banyosunda elektrolizle borlama işleminde, katot olarak borlanacak demir esaslı malzeme, anot olarak grafit elektrot ve elektrolit olarak ise boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanılmaktadır. Borlama işlemi, $900-950^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 4-6 saat süre ile $0,15-0,20 \text{ A/cm}^2$ akım altında gerçekleştirilmektedir [22,28,29]. Parçanın her tarafında homojen bir kaplama tabaka kalınlığı elde edebilmek için elektroliz sırasında parça döndürülmektedir. Düşük alaşımlı çeliklerde çok ince kaplamaların elde edilmesinde, yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürelerde borlama yeterli olmaktadır. Alaşımlı çeliklerde ise kalın kaplama tabakalarının elde edilmesi için düşük akım yoğunluğu ve uzun sürelerde borlama

işlemi gerekmektedir [22]. Yapılan araştırmalarda borür tabaka kalınlığının borlama süresi, borlama sıcaklığı ve akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Ancak, tabakanın yapısal karakteri bu durumdan etkilenmemektedir [28]. Elektrolizle sıvı borlama işlemi sırasında, ergimiş haldeki tetraborat, borik asit ve elementel oksijene dönüşmektedir (Eşitlik 3.5). Elektroliz banyosunda şu reaksiyonlar cereyan etmektedir:



Bu durumda katoda yakın bölgede bol miktarda bor oluşturulmaktadır. Benzer şekilde iyi sonuçlar veren elektrolit bileşikleri aşağıda verilmektedir [31,32]:

- KBF_4 -LiF-NaF-KF karışımı 600-900°C arasında,
- 20KF-30NaF-50LiF-0.7BF₂, 800-900°C arasında (% mol) 90N₂-10H₂ ortamında,
- 9:1 (KF-LiF) - KBF_4 karışımı argon atmosferinde,
- KBF_4 -NaCl karışımı 650°C'de
- 90 (30LiF + 70KF) - 10 KBF_4 karışımı 700-850°C'de,
- 80Na₂B₄O₇ - 20NaCl, 800-900°C'de.

3.3.4. Gaz Borlama

Gaz borlama işleminde kullanılan bor taşıyabilen gazlar, bor halojenler veya bor hidrürlerdir. Gaz borlamada en çok kullanılan ortamlar aşağıda verilmektedir:

- Diborane (B_2H_6)-H₂ karışımı,
- Bor halid-H₂/veya (75:25 N₂-H₂) gaz karışımı,
- (CH_3)₃B ve (C_2H_5)₃B gibi organik bor bileşikleri

Gaz fazında borlama işlemi kompleks ekipmanlar gerektirmektedir. Halbuki proses kendi içerisinde oldukça basittir. Fakat dezavantajlı olduğu iki durum vardır [22]:

1. Son derece tehlikeli olan hidrojen siyanürün (prüsik asit) zehirlilik sınırı 10 ppm iken diboranın zehirlilik sınırı 0,1 ppm'den düşüktür.
2. Hidrojen ile seyreltilse bile diboran oldukça pahalıdır.

(B_2H_6)-H₂ karışımı, zehirli ve patlayıcı olma özellikleri sebebiyle ticari olarak kullanılmamaktadır. Organik malzemeler kullanıldığı takdirde borür ve karbür bileşikleri birlikte oluşmaktadır. BBr₃, çok pahalı ve suyla olan kuvvetli reaksiyonu ayrıca yüksek sıcaklıkta kararlılığının ayarlanması için BF₃'e ihtiyaç duyulması sebebiyle kullanım açısından tercih edilmemektedir. Gaz borlama işlemi için en çok BCl₃ tercih edilmektedir. Parça gaz borlamaya tabi tutulacağı zaman 1:15 BCl₃+H₂ gaz karışımında 700-950°C arasında

ve 67 KPa basınç altında (0.67 bar) borlanmaktadır. Son çalışmalar, H₂ yerine 75:25 oranında N₂:H₂ kullanılmasıyla FeB fazının azaldığını ve daha iyi kalitede tabakaların elde edildiğini göstermiştir. Bu işlem titanyum ve alaşımlarına da uygulanabilmektedir [22,38].

3.4. Borlanabilen Malzemeler Ve Borürlerin Genel Özellikleri

Borlama işlemi, demir esaslı alaşımların hemen hepsine ve bazı demir dışı alaşımlara uygulanmaktadır. Sade karbonlu, paslanmaz ve takım çelikleri gibi yapısal çeliklere, döküm çeliklere, gri ve küresel grafitli dökme demirlere, sinterlenmiş demir ve çeliklere uygulanabilmektedir. Buna ilaveten, nikel, kobalt, molibden, titanyum, krom, mangan ve tantalum gibi demir dışı metal ve alaşımlarına, bazı seramiklere de uygulanmaktadır [22,31]. Altlık malzemenin uygunluğuna göre borlama işlemi 800-1050 °C sıcaklık aralığında yapılabilir. Fakat gri dökme demir ve sert metallerde bu kadar yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Gri dökme demirlerin borlanması 850-880°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Çünkü steadit ötektiği içeren gri dökme demir, 950°C'de ergimeye başlayacak ve bunun sonucunda ise iş parçasının yüzeyi deforme olacaktır [21]. Sert metallere için tavsiye edilen sıcaklık ise en fazla 900°C civarındadır. Daha yüksek sıcaklıklarda altlık malzemenin borlanmasının yanında wolfram karbür partiküllerinin veya mevcut diğer sert karbürlerin de parçalanıp borürlere dönüşmesi mümkündür [21]. Alüminyum, çinko ve magnezyum alaşımları düşük ergime sıcaklıklarından dolayı borlanamayan alaşımlardır [31]. Borlama işleminin ostenit fazında gerçekleşmesi sebebiyle havada sertleşen çelikler, borlama sonrasında anında sertlik kazanırlar. Suda sertleşen parçalar borür tabakasının termal şoka maruz kalması sebebiyle su verilmesi gerekli olduğu durumlarda borlanmazlar. Benzer şekilde kükürtlü ve kurşunlu çelikler yüzeyde çatlak oluşturma eğilimleri, nitrürlenmiş çelikler ise çatlak hassasiyetleri sebebiyle borlama işlemine tabi tutulmamaktadır [22,23,31]. Tablo 3.5'de toz ortamda borlanan bazı malzemelerin borlama sıcaklıkları ve elde edilebilecek optimum tabaka kalınlıkları verilmiştir [27]. Alüminyum içeren çeliklerin borlanması tavsiye edilmemektedir. İçerisinde ağırlıkça ~%1'den fazla silisyum bulunan çelikler kalın borür tabakası için uygun olmayan malzemelerdir. Bu malzemelerdeki alüminyum ve silisyum, bor atomlarının difüzyonu sırasında yüzeyden içeriye doğru itilirler. Difüzyon bölgesinde Fe₂B fazının altında ferritik bir bölgenin oluşumuna yol açarlar. Bunun sonucu olarak son derece sert borür tabakasının altında orijinal altlık malzemeden daha yumuşak bir tabaka yer alacaktır. Eğer iş parçası, oldukça yüksek gerilmelere maruz kalırsa, sert borür tabakası bunu yumuşak ferrit bölgesine iletecek ve borür tabakasının parçalanmasına (yumurta kabuğu etkisi) yol açacaktır

[22,39]. Titanyum ve alaşımlarının borlanması, 1000-1200°C sıcaklık aralığında, kutu borlama yöntemi ile yüksek vakumda (0,0013 Pa veya 10^{-3} torr) ve yüksek saflıkta argon kullanılarak oksijensiz amorf bor ortamında; gaz borlama yönteminde ise H_2-BCl_3-Ar gaz karışımında yapılmaktadır. Titanyumun borlanması sonucunda, aşınmaya karşı oldukça dayanıklı, %18 bor ağırlık yüzdesi ile TiB, %30-31 bor ağırlık yüzdesi ile TiB_2 ve Ti_3B_4 oluşmaktadır [36,41]. Kobalt ve nikel gibi metaller ve alaşımları ile bu elementleri ihtiva eden sert metaller borlanabilen malzemelerdir. Kobalt ve nikel esaslı WC ve TiC gibi karbürler çok sert ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarına karşılık, nemli atmosferik şartlarda, oksidasyon dayanımları düşüktür. Bunu önlemek için borlama uygulanabilir. Nikel ve kobalt gibi yumuşak metallerin borlanması ile sinterlenmiş karbürlerin aşınma dirençleri yükseltilebilir [22,23]. Ancak, tatmin edici bir sonuç alabilmek için kobalt veya nikel oranı, hacimce %6'dan yüksek olmalıdır [36,39]. Bakır atomları, bor atomlarının difüzyonuna engel olduğu için bakır veya bakır alaşımları borlanmaya uygun değildirler. Fakat bölgesel borlama işleminde borlanmayacak kısımların maskelenmesinde kendinden yapışan ince film veya sac olarak kullanılırlar. İşlem sıcaklığı 950°C'nin üzerine çıkarsa, EKabor bileşimindeki bileşikler ile bakır arasında ötektik reaksiyonu sonucu ergime meydana gelir. Batır ile korunan parçaların borlanmasında bu yüzden 930°C'nin yukarısına çıkılmamalıdır. Tablo 3.6'da çeşitli altlık malzemelerin borlanması sırasında oluşan borürlerin ergime sıcaklıktan ve mikrosertlik değerleri verilmektedir [22,39].

Alaşımlar elementleri borür tabakası içerisinde katı eriyik borürleri oluşturduğu için borür tabakasının sertliğini artırır [22]. Titanyum, nikel ve kobalt gibi alaşımlar elementlerinin ilavesi, borür tabakasının büyümesini yavaşlatıp, yüksek bor konsantrasyonuna sahip borürlerin oluşumuna sebebiyet vererek çok fazlı, daha kaliteli borür tabakaları meydana getirirler (Mesela, titanyumda TiB_2 fazının meydana gelmesi gibi). Kobalt ve titanyumun borlanmasında meydana gelen borür tabakası kolonsal değil oldukça üniform düz bir yapıdadır [22-42].

Tablo 3.4. Toz ortamda borlanan bazı malzemelerin borlama sıcaklıkları ve elde edilebilecek optimum tabaka kalınlıkları [27].

Malzeme Gereç No	DIN	Borlama Sıcaklığı, (°C)	Tabaka Kalınlığı, (µm)
1.0037	St 37-2	900 -1000	50-500
1.0050	St 50-2	900-1000	50-500
1.1141	Ckl5	900-1000	50-500
1.1191	Ck45	900 - 950	40-200
1.7131	16MnCr5	880 - 950	40-200
1.8159	50 CrV 4	880 - 900	15 -150
1.8519	31CrMoV7	880 - 900	15 -150
1.4541	X10 CrNiTi 18 10	880-980	20-60
1.4571	X10 CrNiMoTi 18 10	880 - 980	20-60
1.2080	X210Cr12	940 - 980	40-80
1.2162	21MnCr5	880 - 950	40-200
1.2312	40 CrMnMoS 8 6	880	40 -120
1.2316	X 35 CrMo 17	1010-1030	40-100
1.2379	X 155 CrVMo 12 1	1020 - 1050	40-80
1.2436	X 210 CrW 12	940-980	40-80
1.2764	X19NiCrMo4	880 - 920	40-150
1.2787	X22CrNi17	950	20-60
1.2842	90 MnCrV 8	880 - 900	40 -150
	GGL 25	850	40-200 40-200
	GGG 60	850	
	Sert Metal GL20	Max. 880	10-30

Tablo 3.5. Çeşitli altlık malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime noktaları ve mikrosertlik değerleri [22].

Altlık Malzeme	Sürekli Faz	Tabaka Sertliği (HVveya Kg/mm ²)	Ergime Sıcaklığı, °C
Fe	FeB	1900-2100	1390
	Fe ₂ B	1800-2000	
Co	CoB	1850	
	Co ₂ B	1500-1600	
	Co ₄ B	700-800	
Co-27.5Cr	CoB	2200 (100gr)	
	Co ₂ B	1550 (100gr)	
	Co ₄ B(?)	700-800	
Ni	Ni ₄ B ₄	1600	
	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
Inco 100		1700 (200gr)	
Mo	Mo ₂ B	1660	2000
	MoB ₂	2330	2100
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100
W	W ₂ B ₅	2600	2300
Ti	TiB	2500	1900
	TiB ₂	3370	2980
Ti-6Al-4V	TiB	3000 (100gr)	
Nb	NbB ₂	2200	3050
	NbB ₄		
Ta	Ta ₂ B		3200-3500
	TaB ₂	2500	3200
Hf	HfB ₂	2900	3250
Zr	ZrB ₂	2250	3040

3.4.1. Borürlerin Özellikleri

Bor, periyodik tabloda birçok elementle bileşik oluşturmaktadır. Borür bileşiklerinin çoğu kuvvetli kovalent bağ yapısına sahip olduklarından ergime sıcaklık dereceleri, elastisite modülleri ve sertlikleri oldukça yüksektir. Borürlerin oluşumu, büyük ölçüde bileşik yaptığı atomla arasındaki atomik boyut faktörüne ve elektrokimyasal etkiye bağlıdır. Diğer seramik bileşiklere göre borürlerin termal genişleme katsayıları orta seviyelerde, ısı iletkenlik katsayıları ve termal şok dirençleri ise oldukça yüksek seviyelerdedir. Borürlerin çoğunun elektriksel dirençleri, 5-80 $\mu\Omega$ -cm aralığında olup, diğer seramik bileşiklere göre iyi elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Kristal yapılan ve latis parametreleri benzer olan borürler katı eriyik oluşturabilirler. Borürlerin kimyasal dirençleri, birçok seramiğe nazaran oldukça yüksektir. Tablo 3.7'de bazı metal borürlerin özellikleri verilmektedir [42].

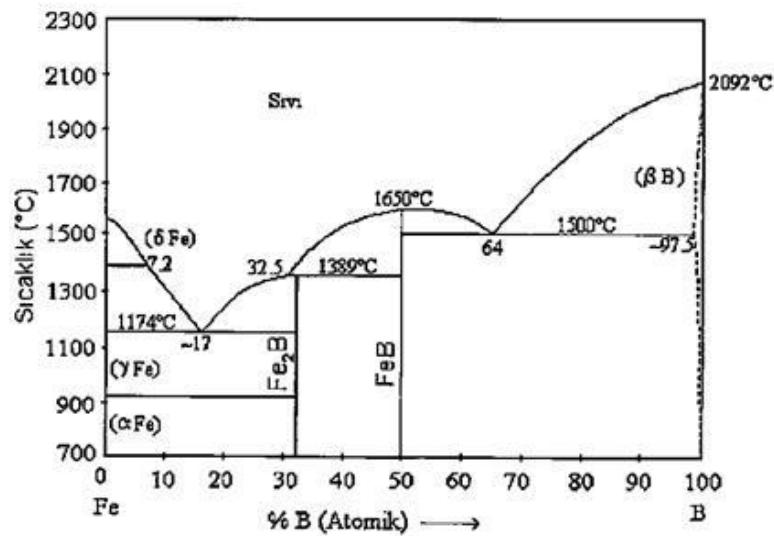
Tablo 3.6. Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri [42].

Borür	Kristal Yapı	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Termal Genleşme (10 ⁻⁶ /K)	Termal İletkenlik (W/m.K)	Sertlik (GPa)	Elastik Modül (GPa)	Elektrik Direnci (10 ⁶ Ω.cm)
Co ₃ B	Ortog.	8,13	1110	..	17	11,3	..	28
Co ₂ B	Tetra.	8,05	1260	..	14	11,3	..	33
CoB	Ortog.	7,32	..	..	17	11,3	..	76
Cr ₂ B	Ortog.	6,58	1870	14,2(27-1027°C)	10,9 (20°C)	13,2	..	107
CrB	Tetra.	6,14	..	12,3 (27-1027°C)	20,1 (20°C)	11,8	..	46
Fe ₂ B	Tetra.	7,34	1410	8,9 (20-800°C)	17,4	13,1-17,7	284	38
FeB	Ortor.	6,73	1650	~12(400-1000°C)	12 (20°C)	16,2-18,6	343	80
Mn ₂ B	Tetra.	7,18	1580	..	6,6	17,7	..	40
MnB	Ortog.	6,36	1890	..	7,7	20,1	..	57
Mo ₂ B	Tetra.	9,23	2280	5 (25-500°C)	..	24,5	..	40
MoB ₂	Hegz.	7,99	2375	7,7 (300-900°C)	..	11,8	..	45
Mo ₂ B ₅	Ortog.	7,45	2140	8,6 (27-1027°C)	~ 50 (20°C)	23	672	26
NbB	Ortog.	7,57	2917	12,9(27-1027°C)	15,6 (27°C)	21,5	..	40
NbB ₂	Hegz.	7,00	3036	8(27-1027°C)	23,5 (1027°C)	25,5	637	26
Ni ₃ B	Ortog.	8,20	1175	..	41,8	11,7	..	21
Ni ₂ B	Tetra.	8,05	1225	..	54,8	14	..	14
NiB	Ortog.	7, 17	1590	..	21,9	14	..	14
TiB	Ortog.	4,56	2190	..	..	22,7	..	40
Ti B ₂	Hegz.	4,52	3225	..	64,4 (27°C)	33-25,5	551	9
VB	Ortog.	5,60	2570	..	..	..	..	35
VB ₂	Hegz.	5,07	2742	7,6 (27-1027°C)	42,3 (27°C)	20,6-27,5	268	23
W ₂ B	Tetra.	17,09	2670	6,7	..	23,7	..	..
WB	Ortog.	..	2665	~ 6,9 (20-2205°C)	..	36,3	..	..
W ₂ B ₅	Ortog.	13,17	2365	7,8 (27-1027°C)	~ 52 (20°C)	26,1	775	22
ZrB ₂	Hegz.	6,10	3245	55,9 (27-1027°C)	57,9 (27°C)	22,1-17,9	343-500	10

Ortog.: Ortogonal, Hegz.: Hegzagonal, Tetra.: Tetragonal, Ortor.: Ortorombik

3.4.2. Fe-B İkili Faz Diyagramı

Periyodik tablonun IIIA grubunda yer alan bor elementinin atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10.81 gram'dır. Borun atom yarıçapı, $0.46\text{\AA}$ ve ergime sıcaklığı 2092°C 'dir. Bor elementinin valansı +3, iyon yarıçapı $0.23\text{\AA}$ 'dur. Bor elementi, rombohedral kristal yapısına sahip olup latis parametreleri sırasıyla $a=1.093\text{ nm}$ ve $c=2.381\text{ nm}$ 'dir [43]. Bor, amorf yapıda da olabilmektedir [19,20]. Bir alaşımda katı eriyik oluşum şartları arasında en önemli olanı, atomik boyut faktörüdür [44]. Bor elementi $\alpha\text{-Fe}$ 'de atom çapına bağlı olarak hem arayer hem de yeralan konumunda bulunabilmektedir. Fe-B sisteminde B'nin atom yarıçapının Fe'nin atom yarıçapından 2,69 kat daha küçük olması, bu elementle katı eriyik yapma imkanı sağlamaktadır (Şekil 3.4). Bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 62 kcal/mol olarak tespit edilmiştir [45-49]. Fe-B ikili denge diyagramının $\alpha\text{-Fe}$ fazına yakın bölgesi, son yıllarda birçok kez değişikliğe uğramış, fakat yapılan son çalışmalarda, borun $\alpha\text{-Fe}$ ve $\gamma\text{-Fe}$ fazları içerisinde ağırlıkça %0.5B kadar çözündüğü tespit edilmiş, $\delta\text{-Fe}$ fazı içerisindeki çözünürlüğü ise tam olarak tespit edilememiştir [46]. Denge diyagramından demir ile bor arasında Fe_2B (ağırlıkça %8.83 B) ve FeB (ağırlıkça % 16.23 B) bileşikler oluşmaktadır. Ötektik reaksiyon bor iyon difüzyonunun hakim olduğu $\gamma\text{-Fe}$ tane sınırlarında ve/veya Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ 'de başlamaktadır. Ötektik yapısı ve özellikleri, bileşimin yanında sıvı tabakanın soğuma hızına da bağlıdır. Yüksek soğuma hızında ince mikroyapı, yüksek sertlik ve tokluk elde edilmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından, Fe_2B fazının ergime sıcaklığının $1389\text{-}1410^{\circ}\text{C}$ arasında ve FeB fazının ise $1550\text{-}1657^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu belirtilmektedir [46]. Kubaschewski ise Fe_2B 'nin, peritektik reaksiyon sonucu 1407°C 'de meydana geldiğini ifade etmektedir [48].

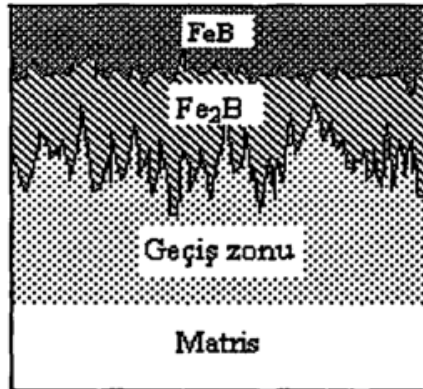


Şekil 3.1. Fe-B faz diyagramı [45-47].

3.4.3. Borür Tabakasının Yapısı, Bileşimi Ve Kalınlığı

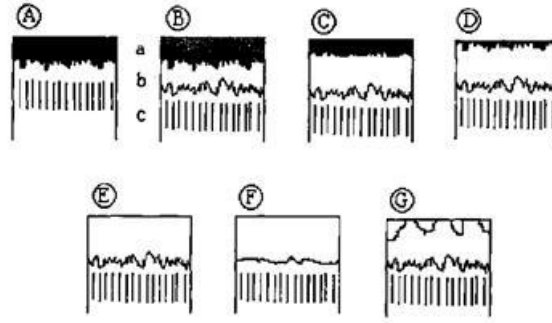
Borür tabakasının özellikleri; borlanacak malzemenin bileşimine, borlama metoduna, borlama ortamına ve borlama sıcaklığı ve süresi gibi işlem şartlarına bağlı olarak, ya düz bir formda veya dişli/kolonsal formda olabilir. Borlama işlemi sonucunda çeliklerde başlıca iki tabaka meydana gelmektedir. Bunlar; borür tabakası ve geçiş bölgesidir (Şekil 3.1). Borür tabakalarının şekli ile ilgili olarak kaplama tabakalarının bileşim ve belirleyici görünüşleri esas alınarak geliştirilmiş bir sınıflandırma sistemi Şekil 3.2'de görülmektedir [31].

Borlanmış bir numunenin metalografik olarak hazırlanması sonucunda, borür tabakasının kalınlığı, yapısı (kolonsal veya düz), porozite içerip içermediği tesbit edilebilir. Bu tabaka türlerinin görünüşlerinden, kaplama yapısının özelliklerini belirlemek mümkün değildir. Oluşturulan bu sınıflandırma sistemi borür tabakasının görünüşünü karakterize etmek ve borlama işleminin uygun olup olmadığına karar vermek için imkân sağlamaktadır [31]. Bu borür tabaka türlerinden E ve F grubu borürler yani tek fazlı (Fe_2B) tabakalar endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu tip tabakalar her zaman elde edilmeyebilir.



Şekil 3.2. Borür tabakasının şematik olarak gösterilişi [13].

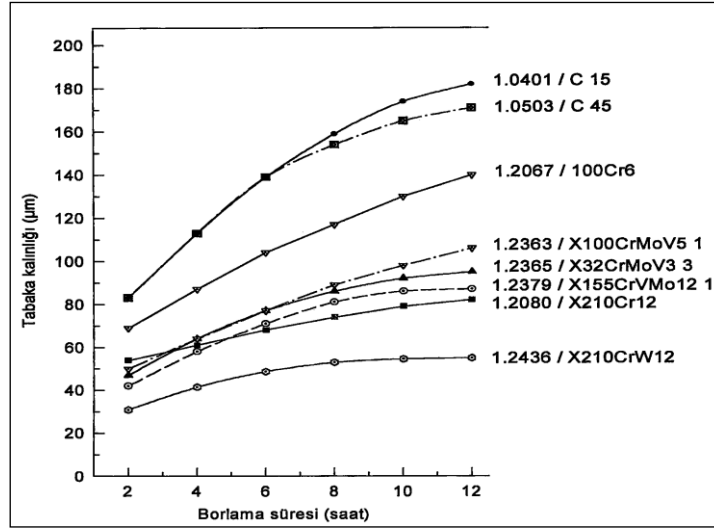
Özellikle kalın tabakalarda daha çok D tipi borür tabakası elde edilmektedir. Yüksek silisyum veya alüminyum ihtiva eden çeliklerde, bu elementlerin kaplama-matris arayüzeyinde birikerek yumuşak ferrit fazı oluşturmaları sebebiyle, borlama işlemi tercih edilmemektedir (Şekil 3.2 G tipi).



Şekil 3.3. Borür tabakalarının türleri, a-FeB; b-Fe₂B; c-Geçiş bölgesi [13,31].

Borlama işlemi sonucunda elde edilen tek fazlı (Fe₂B) borür tabakasının bazı avantajları vardır. Bunlar; Fe₂B fazının, FeB fazına göre daha az kırılgan olması, borlama sonrası ısıtılma işlemi veya işlemlere uygun olması ve kaplamanın özellikleridir. Difüzyon yönüne bağlı olarak, kolonsal yapı sergileyen tek fazlı Fe₂B fazı, çift fazlı Fe₂B+FeB fazlarına göre daha çok tercih edilmektedir. Gerçekte FeB ve Fe₂B fazları birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamakta ve çoğu zaman bu gerilmeler sebebiyle, iki faz arasında yüzeye paralel veya dik ilerleyen çatlaklar oluşmaktadır. Fe₂B basma, FeB fazı çekme etkisi yapmaktadır. Genellikle FeB/Fe₂B arayüzeyinde, FeB fazının çekme gerilmelerine Fe₂B fazının ise basma gerilmelerine maruz kaldığı ileri sürülmektedir. Bu yüzden termal şok veya mekanik etkiler altında ayrılımlar ve tabaka halinde kalkmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple, minimum FeB içeriğine sahip kaplama tabakaları elde edilmeye çalışılmaktadır [22,31]. Çift fazlı borür tabakalarında yüzeyin hemen altında porozite oluşumu görülür. Bor kaplamalarda, borür tabakasının ince olması durumunda, porozite oluşumu ve tabakanın kalkma riskinin düşük olduğu düşünülmektedir. Eğer çift fazlı Fe₂B+FeB borür tabakası, vakum veya tuz banyosunda 800°C sıcaklık civarında uzun süre ısıtılma işlemi tabi tutulursa, tek fazlı Fe₂B fazı elde etmek mümkün olmaktadır [39]. Borlama işlemi esnasında çelik bileşiminde bulunan elementler yeniden dağılırlar. Bu arada FeB ve Fe₂B tabakalarının, karbon ve silisyum çözündürme kabiliyeti olmamasından dolayı, bor yayılımı esnasında karbon ve silisyum borür tabakasından içeriye doğru itilirler. Bunun sonucu olarak borür tabakası ile borlanan metal matris arasında 'geçiş bölgesi' olarak adlandırılan bir yapı meydana gelir [50]. Geçiş bölgesindeki mikroyapı, matrisin mikroyapısından farklı bir görünüme sahiptir ve borür tabakasına göre daha kalındır [9]. Borür tabakası tarafından karbonun içeriye doğru itilmesi sonucunda geçiş bölgesinde, esas malzemeye göre daha fazla perlit bulunacağı, çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir. Bu bölgedeki bor dağılımının otadyografi yöntemi ile incelenmesi sonucu, geçiş bölgesi kalınlığının, normal metalografik yöntemle belirlenene göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir [51]. Aynı

yöntemi kullanan Bozkurt [9], geçiş bölgesinin, borür tabakasından 10-15 kat kadar fazla bir kalınlığa sahip olduğunu bulmuştur. 950°C sıcaklıkta bor atomlarının difüzyon katsayısı bor tabakası için $1.82 \times 10^{18} \text{ cm}^2/\text{sn}$, geçiş bölgesi için $1,53 \times 10^{17} \text{ cm}^2/\text{sn}$ dir. Bu ise, geçiş bölgesi kalınlığının, borür tabakası kalınlığından yaklaşık 7 kat daha fazla olması demektir [22]. Genel olarak, geçiş bölgesindeki tane boyutu, ana malzeme tane boyutuna göre daha büyük olduğu halde, sinterlenmiş Fe-C alaşımlarında bu bölgede tane büyümesine rastlanmadığı ileri sürülmektedir [25]. Borür tabakasının kalınlığı, borlanan parçanın kullanım şartlarına göre; borlanan malzemenin cinsi, borlayıcı ortamın bileşimi, işlem süresi ve borlama sıcaklığına bağlı olarak belirli sınırlar dahilinde istenilen kalınlıkta ayarlanabilir. Optimum borür tabaka kalınlığı mümkün olan en kaim tabaka demek değildir. Tabaka kalınlığı, daima amaca uygun olmalıdır. Eroziyon aşınma için (seramik endüstrisinde kullanılan pres takımlarında olduğu gibi) kaim tabakalar uygundur. Mesela, termoplastik ve termoset malzemelerin ekstrüzyonunda malzeme hamurunda cam ve asbest fiberler, ağaç talaşı veya TiO_2 gibi pigment olarak kullanılan ve oldukça aşındırıcı olan dolgu maddeleri vardır. Adheziyon aşınma için ise (zımba takımlarında olduğu gibi) ince tabakalar gereklidir. Teorik olarak borür tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak $5 \mu\text{m}$ olması adheziyon aşınmadan korunmak için yeterli olacaktır. Bununla beraber Fe_2B kristallerinin birbirine kenetlenen dişli bir yapıya sahip olmaları sebebiyle alaşımsız veya az alaşımlı çeliklerde bu kalınlıkta homojen bir tabaka üretmek mümkün değildir. Metallerin talaşsız şekillendirilmesinde kullanılan yüksek alaşımlı takım çeliklerinde bu amaç için en iyi sonuç 15-20 μm tabaka kalınlığında elde edilmiştir [20,39]. Bazı çeliklerde, borür tabakası kalınlığının borlama süresi ile değişimi Şekil 3.4'de verilmektedir [21]. Tabaka kalınlığı arttıkça tabakanın gevrekliği de artacağı için, özellikle çift fazlı ($\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$) tabakalarda, tabakanın çok kalın olmamasına dikkat edilmelidir. Alaşım elementlerinin oranı arttıkça çelik içerisine bor yayılımı daha zorlaşacak, oluşan borür dişleri daha yoğun, daha üniform ve kapalı olacaktır [21].



Şekil 3.4. Bazı çeliklerde, borür tabakası kalınlığının borlama süresi ile değişimi [21].

3.4.4. Borürlerin Büyüme Mekanizmaları ve Özellikleri

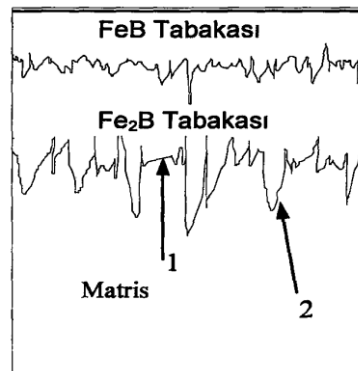
Borlama süreci iki aşamada meydana gelmektedir. Birinci aşamada, borlama bileşenleri arasında cismin yüzeyinde reaksiyonlar meydana gelir. Parçalanmış bileşenler, yüzeyde çok hızlı bir şekilde, sıkı ve ince bir borür tabakası oluştururlar. Bu oluşumun süresi, sıcaklığa bağlıdır ve 900°C'de 10 dakika civarındadır. Bu aşama, toplam borlama süresine oranla çok kısa bir zaman aldığından ihmal edilebilir. İnce ve sağlam olan birinci tabakanın oluşumundan hemen sonra ikinci adım başlar. Bu adım yayınma kontrollüdür. Oluşacak borlu tabakaların kalınlığı, yayınma kanunlarına uygun şekilde, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak parabolik bir artış göstermektedir [36]. Borür fazlarının oluşumu, borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların, yüzey pürüzlülükleri ve çizikleri gibi makro hataların bulunduğu daha reaktif noktalarda başlamaktadır. Yüksek saflıktaki demirde olduğu gibi, demir-bor reaktivliğinin çok düşük olduğu şartlarda, bu noktalardan sadece bir kaç reaksiyona girer ve rastgele dağılmış reaksiyon ürünü adacıklar meydana gelir. Ortamın bor potansiyelinin daha yüksek olduğu durumlarda, metal yüzeyindeki daha az reaktif olan noktalar da devreye girerek sürekli bir tabaka oluşur. Bu durum, daha düşük bor potansiyelli ortam ile daha reaktif metal şartlarında da sağlanabilmektedir [50-57]. Bor atomlarının yayınma mesafesi, borür tabakasından daha uzundur. Fakat borür tabakasında bor yoğunluğu çok daha yüksektir [58,59]. Bir çok araştırmada, hacim merkezli tetragonal yapıya sahip Fe₂B fazında, çoğu zaman yüzeye dik olan [001] yönünde, borun en kolay şekilde yayındığı belirtilmektedir [52,53,60,61]. Diğer taraftan kuvvetli bir kolonsal büyümenin, (002) düzleminde ortaya çıktığı açıklanmaktadır [52,57,62]. Yapılan araştırmalarda, ilk oluşan borür fazının FeB olduğu ancak en dış yüzeyde

ise FeB_{1+x} ($x > 1$) fazının ve Fe_2B fazı üzerinde FeB fazının olduğu Mössbauer spektroskopu ile belirlenmiştir [57]. Bor atomlarının yayınması, Fe_2B ile matris ve FeB ile Fe_2B arasında gerçekleşmektedir. Kaplama yüzeyinden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe_2B fazının varlığı artmaktadır. Bu durum, yüzeyden belirli oranlarda tabakalar kaldırılarak yapılan x-ışınlar analizleri ile ispatlanmaktadır [35,57]. Amulevicius ve arkadaşlarının [63], Fe-B sisteminde yapmış olduğu çalışmalarda, Fe_3B , Fe_2B ve FeB fazlarının varlığı lazer radyasyon tekniği ile belirlenmiştir.

Fe_2B tabakasının büyümesi konusunda iki mekanizma ileri sürülmektedir:

1. Difüzyon kanalı büyüme mekanizması; ortogonal prizma, bor atomlarının yayınmasını kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir ve Fe_2B kristalinde, [001] doğrultusunda, bor atomları için bir yayınma kanalı oluşturur. Bor tabakasından metal matris ara yüzeyine sürekli olarak yayınan bor atomları, borür tabakası yüzeyine dik doğrultuda Fe_2B kristalleri oluşturur ve bu kristaller kolonsal bir şekilde içeriye doğru büyür [57]. Difüzyon kanalı büyüme mekanizmasına göre, Fe_2B fazının kuvvetli bir tercihlili yönlenmeye sahip olması gerekmektedir. Ancak, Fe_2B /matris arayüzeyinde düşük veya ihmal edilebilir bir kolonsallaşma göstererek büyümesini veya kristallografik bir tekstürün olmadığı durumda ara yüzeydeki kolonlaşmayı açıklamakta yetersiz kalmaktadır [52,57]. Bu konuda, uçtan büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir.

2. Uçtan büyüme mekanizması; ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak başlangıçta oluşan Fe_2B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyümekte ve bor gradyanı boyunca ilerlemektedir. Bu durumda Fe_2B çekirdeğinin ucu civarında oluşan bölgesel yüksek gerilme alanları ve kafes distorsiyonları tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlamaktadır [63,64]. Uçtan büyüme mekanizmasında, Şekil 3.5'da görüldüğü gibi demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan, tabaka ile matris arayüzeyinde, 2 noktasındaki kolonsallık, 1 noktasına göre daha yüksektir [52].



Şekil 3.5. FeB ve Fe_2B tabakalarında, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan kolonsal büyümenin şematik gösterimi [52].

FeB fazının büyüme mekanizması Fe_2B fazı ile benzerlik göstermektedir. FeB/Fe $_2$ B ara yüzeyindeki kolonsallık Fe $_2$ B/matris ara yüzeyindekine nazaran daha azdır. FeB/Fe $_2$ B ara yüzeyindeki kolonsallığın az olmasının nedeni, Palombarini ve arkadaşlarının [52] yaptıkları araştırmalarda, fazların mekanik özelliklerindeki farklılıklar ile ilgili olabileceği belirtilmiştir. Fe $_2$ B fazının nispeten sünek olan bir malzeme üzerinde büyüyen bir faz iken; FeB fazı, daha sert bir tabaka üzerinde yani Fe $_2$ B fazı üzerinde büyümektedir. Böylece daha sert bir FeB fazı elde edilmektedir [65]. Demir karbon diyagramında A1 sıcaklığının altında yeni bir fazın oluşabildiği belirtilmektedir. Bu faz FeB $_x$ olarak belirtilmektedir ($x>0$) [68]. Buna sebebin B atomlarının difizyonunun düşük olması gösterilmektedir. Fe $_2$ B fazı çelik yüzeyine yakın bölgede oluşurken FeB $_x$ ve FeB borürleri borür katmanının dış yüzeyinde gelişeceklerdir. Borürlerin dağılımları yüzeyden numune içine doğru FeB $_x$ —FeB—Fe $_2$ B şeklinde dağılırlar [68]. 800°C nin altındaki sıcaklıklarda yapılan borlama işlemi A1 sıcaklığının altında sayılabilir. Bunun anlamı şudur; malzeme dokusu ferrit+sementit faz karışımıdır. Bu sıcaklıkta çelikteki Si ferrit fazı içine yayılırken Cr ve karbon atomları sementit fazına yayınırlar. Bu elementler borür içinde çözünürlüğe sahip değildir. Si atomlarının borür içinde çözünürlüğe sahip olmaması sebebiyle borür tabakası önünde Si atomlarınca zengin bir bölge oluşur [69]. Si difizyon oranı düşük sıcaklıklarda borürlerin büyüme oranından daha düşüktür. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda yapılan borlama işlemlerinde Si atomlarınca zengin bölgeler içimsi borür tanelerince sarmalanırlar. Deformasyona uğramış bir parçanın borlanması söz konusu olduğunda ise Si atomları ferrit fazı içinde rahatlıkla difüze olabilirler. Cr ve C atomlarının sementit fazı içindeki difizyonları da 780 °C nin altında düşüktür, bu durum 800 °C sıcaklığın altındaki borlama işlemlerinde kaplama kalınlığının ince olmasını açıkça göstermektedir. Deneysel çalışmalar neticesinde Fe $_2$ B fazı ilk oluşur ve FeB fazı oluşmadan önce Fe $_2$ B fazı uzun bir süreç içinde büyümesine devam eder. FeB fazı ise borlama işleminin sonlarına doğru oluşur.

3.4.5. Borür Tabakasının Termodinamiği ve Büyüme Kinetiği

Sen ve arkadaşlarının çalışmalarında borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak borür tabakası kalınlığı AISI 5140, AISI 4340 ve AISI D2 çelikleri için sırasıyla 45 - 238, 36 - 213 ve 21 - 173 μm aralığında tespit edilmiştir. Borür tabakası kalınlığının çeliğin kompozisyonuna bağlı olarak değişim eğrileri çizildiğinde proses sıcaklığına bağlı olarak borlama süresi artışı ile birlikte kalınlığın arttığı aşıkardır. Borür tabakası kalınlığının kullanılmasıyla borun büyüme sabiti her bir sıcaklık için $d^2 = Kt$ eşitliğinin kullanımı ile bulunabilir [70]. Bu eşitlikte

t borlama süresini, K büyüme oranı sabitini göstermektedir. Bu ifade borun difzyon sabitine bağlıdır. Borlamanın kinetiği düşünüldüğünde zamana bağlı olarak borür tabakasının kalınlığının karesinin lineer değiştiği görülmüştür [70]. Difzyon sabiti (Büyüme oranı sabiti: K (m^2s^{-1}), aktivasyon enerjisi Q (J mol^{-1}) ve proses sıcaklığı (Kelvin, T) Arrhenius eşitliği olarak [71]:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.3)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Burada K_0 frekans faktörü (eksponansiyel sabit), R ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) gaz sabitini göstermektedir. Bu eşitliğin logaritması alındığında $[\frac{Q}{RT}]\ln K = K_0$ eşitliği yazılabilir. $\ln K$ değerinin $1/T$ ye göre diyagramı çizildiğinde ortaya çıkan eğim bor difzyonunda aktivasyon enerjisi değeri olacaktır. K_0 değeri ise $1/T$ değeri 0 olduğunda eğrinin $\ln K$ değerini kestiği nokta olacaktır. Borür tabakası kalınlığını tespit etmek için Tablo 3.7 de verilen eşitlikler genellikle kullanılmakla birlikte en çok kullanılan eşilik genellikle kinetik eşitliğidir.

Tablo 3.7. Borür tabakası kalınlığını tespit etmekte kullanılabilecek eşitlikler

Parabolik	$d = Y_0 + at + bt + ct^2 + dt^2$
Gaussian	$d = ae^{-0.5\left[\left(\frac{t-x_0}{b}\right)^2 + \left(\frac{T-y_0}{c}\right)^2\right]}$
Lorentzian	$d = \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{t-x_0}{b}\right)^2 + 1 + \left(\frac{T-y_0}{c}\right)^2\right]}$
Kinetik	$d = a\sqrt{te^{-\frac{Q}{RT}}}$

Borlama işlemi sonrası elde edilecek kaplama kalınlığı belirleme işlemi için Tablo 3.7 de verilen eşitlikler denendiğinde en yakın sonucun kinetik eşitliği sayesinde elde edildiği belirlenmiştir [70]. Alaşım elementlerinin bor atomlarının difzyonunu etkilediği ve kaplama-çelik arayüzeyi morfolojisini değiştirdiği görülmüştür [72]. Ayrıca alaşım elementi atomlarının mesela kromun artışı ile birlikte kaplama kalınlığı da azalmaktadır. Borür tabakasının büyüme oranı bor atomlarının FeB ve Fe₂B tabakalarındaki difzyonu ile kontrol edilir. Bor tabakasının büyümesi ise bor atomlarının yüzeye dik olarak difzyonu sonucunda gerçekleşir. Fick kuralına göre FeB ve Fe₂B tabakalarındaki konsantrasyonların dikkate alınması sonrası borürlerin çelik içindeki büyüme hızları K difzyon sabitinin kullanılması sonrası belirlenebilmektedir. K difzyon sabiti prosesin sıcaklığına, yüzeydeki bor atomlarının

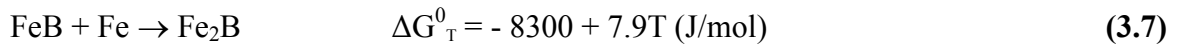
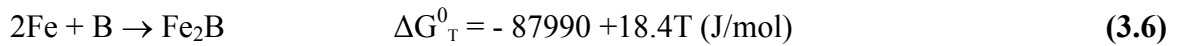
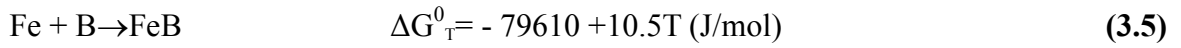
konsantrasyonuna ve çeklik içindeki alaşım elementlerinin miktarına bağlıdır [73, 74]. Büyüme oranı sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişim eğrisinden her bir malzeme için aktivasyon enerjisi belirlenmektedir [75]. Literatürde belirtilen difzyon katsayıları ve aktivasyon enerjisi verileri arasında büyük farklılıklar mevcuttur. Bu sonuçlardan bor tabakası büyüme oranını kesin olarak tahmin etme zorlaşmaktadır. Literatür de bu kinetik farklılıkların çelik içindeki alaşım elementleri (özellikle krom ve nikelden) kaynaklanabileceği ifade edilmektedir [70].

Borlama sırasında meydana gelen reaksiyonların termodinamik analizi Eşitlik 3.4 'de verilen Gibbs serbest enerjisi denklemi yardımıyla yapılmaktadır [76].

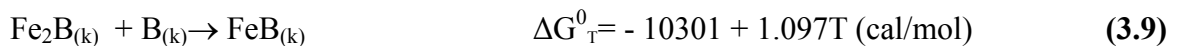
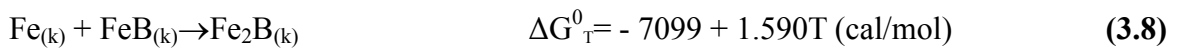
$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \quad (3.4)$$

Burada, ΔG^0_T , serbest enerji değişimini; ΔH^0 , entalpi değişimini; ΔS^0 , entropi değişimini ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. $\Delta G^0_T = 0$ ise reaksiyon denge halinde olup ilerlemeyecektir. $\Delta G^0_T > 0$ olduğunda da reaksiyonun belirtilen yönde ilerlemesi mümkün olmayıp ters yönde cereyan edecektir. $\Delta G^0_T < 0$ olması durumunda ise reaksiyon termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmektedir [77].

Borlama işlemi sırasında borürlerin oluşum reaksiyonlarının, Pertek [78] şu şekilde meydana geldiğini belirtmektedir:



Knocke [79] ve Barin'in [80] yapmış olduğu çalışmalarda belirttikleri FeB ve Fe₂B fazlarının oluşumuna ait termodinamik reaksiyonlar ise aşağıda verilmektedir:

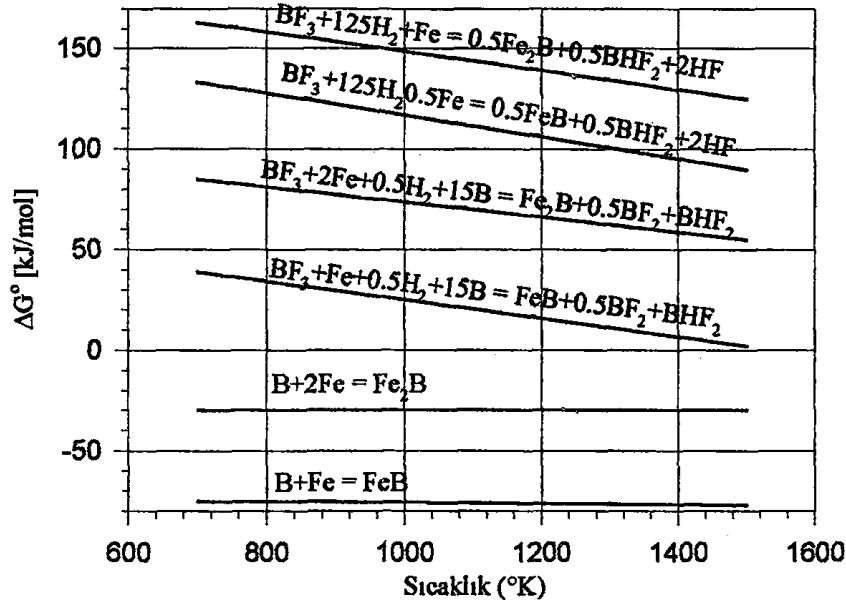


Tablo 3.8. Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri [22,42,46].

Özellik	Fe ₂ B	FeB
Kristal Yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Latis Parametresi (Å) [46]	a=5.099, c=4.240	a=4.053, b=5.495, c=2.946
Bor içeriği (%Ağırlıkça)	8.83	16.23
Yoğunluk (gr/cm ³)	7.43	6.75
Elastisite Modülü (GPa) [42]	284	343
Mikrosertlik (GPa)	18-20	19-21
Oluşuru Entalpisi (AH) (kJ/mol) [42]	-71.13 (298 °K) -77.82 (1000 °K)	-71.13 (298 °K) -72.96 (1000 °K)
Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol) [42]	-71.75 (298 °K) -68.19 (1000 °K)	-69.47 (298 °K) -68.05 (1000 °K)
Ergime Sıcaklığı (°C)	1389-1410	1540-1657
Termal Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	7.65 (200-600°C) 9.20 (100- 800°C)	23 (200-600°C)
Termal İletkenlik (W/mK) [42]	30.1 (20°C)	12.0 (20°C)
Elektriksel Direnç (10 ⁻⁶ Q.cm) [42]	38	80

Bahsi edilen reaksiyonlarına göre, serbest enerji değerlerinin belirlenmesi sonucunda, FeB fazının ΔG_T^0 değerinin, Fe₂B fazına göre daha düşük olduğu görülecektir. Daha küçük negatif serbest enerji değişim değerine sahip olan FeB fazının Fe₂B fazına kıyasla termodinamik kararlılığının daha yüksek olduğu söylenmektedir. Pertek'e [78] göre, borlama esnasında FeB fazından Fe₂B fazı oluşum reaksiyonunun gerçekleşmesi, serbest enerji değerinin daha pozitif çıkmasından dolayı mümkün olmamaktadır. FeB fazı, daha önceden oluşmuş ise Fe₂B fazının ortamdaki bor ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşması muhtemeldir. Eşitlik 3.7'deki reaksiyonun gerçekleşmesi, 3.8'deki reaksiyonun ΔG_T^0 değerinin daha büyük olması sebebiyle mümkün olduğu görülmektedir [79,80]. Ancak Formanek [76] ve Pertek'in [78] yapmış olduğu çalışmalara göre, FeB fazı daha yüksek negatif serbest enerji değişimi değerine sahiptir. Hatta sıcaklığa bağlı olarak, termodinamik potansiyel diyagramında Fe₂B fazının oluşumuna ait eğri, FeB fazına ait eğrinin üzerinde yer almaktadır (Şekil 3.6) [76]. Difüzyon kontrollü kaplama işleminin gerçekleşebilmesinde aktivasyon enerjisi, hem ana metalin yapısına hem de kaplama tabakasının yapısına bağlı olup kaplama kinetiğinin temelini teşkil etmektedir. Dislokasyonlar, tane sınırları, yüzeyler ve ara yüzeyler gibi yüksek enerjili olan başlıca malzeme yapı hataları ile difüzyon olayı arasında yakın bir ilişki

mevcuttur. Matris malzemede, düzenli bir yapı sergileyen tane içine göre tane sınırları, dislokasyonlar gibi hatalı bölgeler boyunca kütle taşınımı daha hızlıdır. Çünkü bu bölgeler, atom yayınımları için gerekli aktivasyon enerjisinin miktarını düşürürler [81].



Şekil. 3.6. B-BF₃-Fe ve B-BF₃-H₂-Fe sisteminde sıcaklığa bağlı olarak termodinamik potansiyel diyagram [68].

Demir esaslı malzemelerin borlanması sırasında, öncelikle malzeme yüzeyi üzerinde borür fazı çekirdeklenmektedir. Genellikle bu işlem sırasında elde edilen kaplama tabakası iki alt borür tabakasından meydana gelir. Fe₂B fazı kuvvetli olarak tercihli yönlendirilerek öncelikli olarak oluşmaktadır. Sistemdeki aktif bor atomları ile bu Fe₂B fazı reaksiyona girerek FeB fazını oluştururlar. Böylece kaplama, en dış yüzeyde (Fe,M)B ve daha iç kısımda yani matrisin hemen üzerinde (Fe,M)₂B fazlarını ihtiva eden iki farklı borür tabakasından meydana gelmektedir. Difüzyon işlemi, bor atomlarının FeB ve Fe₂B fazlarının içerisinde yayınımları yoluyla kontrollü olarak gerçekleşmektedir [82]. Çeliklerde yayınma mekanizmasını etkileyen en önemli faktör, yayınmanın gerçekleştirildiği sıcaklıktır. Borlama sıcaklığına bağlı olarak borür tabakasının büyüme kinetiği Eşitlik 3.12'de verilen bağıntı yardımıyla incelenerek yaklaşık tabaka kalınlığı belirlenebilmektedir. Eşitlik 3.12'de D, yayınma katsayısını; D₀, yayınan atomların yayınma sabitini (cm²/sn); Q aktivasyon enerjisini (cal/mol); R, gaz sabitini (1.987cal/mol. K) ve T, mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir [81].

C_{Fe2B} değerinin sıcaklığa bağlı değişimi D_{FeB} ve D_{Fe2B} difüzyon sabitlerinden kaynaklanmaktadır. Borür tabakasının büyümesi FeB ve Fe₂B fazlarında bor atomlarının difüzyon hızı tarafından kontrol edildiği ve bor atomlarının numune yüzeyine dik doğrultuda yayınımları sonrasında tabakanın büyüme gösterdiği kabul edilmektedir. Bazı

çalışmalarda [82] geliştirilen kinetik modelde borlama işlemi sırasında bor konsantrasyonlarının yüzey ve arayüzey boyunca değişmediği kabul edilerek şu bağıntılar geliştirilmiştir.

$$C_s - C_a \text{ ve } d = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3.10)$$

$$C_{FeB} - D_{FeB} (C_s - C_a) \quad (3.11)$$

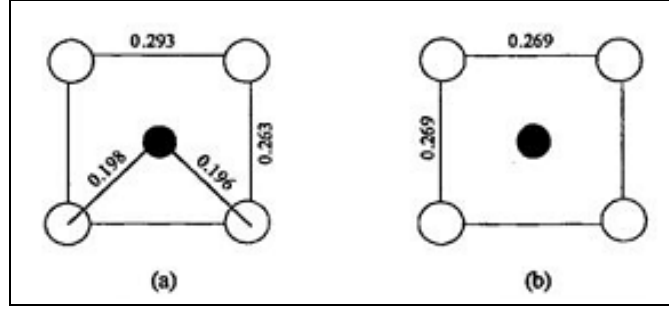
$$C_{Fe_2B} = D_{Fe_2B} (C_b - C_c) \quad (3.12)$$

Burada C_0 , C_a , C_b ve C_c konsantrasyon olup $C_0=0$ ve $C_b-C_c=0$ olarak kabul edilmektedir. Konsantrasyonun yüzeyden itibaren mesafeye bağlı olarak değişimi Şekil 3.13'de verilmektedir [82]. C_{FeB} ve C_c sıcaklığa önemli ölçüde bağlı değildir. Bundan dolayı;

$$C_{FeB} = K_{FeB} \exp(-Q_{FeB}/RT) \quad (3.13)$$

$$C_{Fe_2B} = K_{Fe_2B} \exp(Q_{Fe_2B}/RT) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 3.11 ve 3.12'deki K_{FeB} ve K_{Fe_2B} sabit değerlerdir. Her iki tabaka birbirine bağlı olarak büyümektedir. Bu yüzden, Fe_2B ve FeB fazlarının büyümesi ile ilgili kinetik parametrelerin belirlenmesinde her iki tabaka için verilerin bulunması gerekmektedir. $\ln C_{FeB}$ ve $\ln C_{Fe_2B}$ ile sıcaklık ($1/T$) arasında çizilen eğriler yardımıyla ordinatı kesim noktasından K sabiti ve eğiminden bor difüzyonu için gerekli olan Q aktivasyon enerjisi bulunabilmektedir [82]. Brakman ve arkadaşları [82] tarafından FeB ve Fe_2B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin aynı değere sahip olacağı ileri sürülmektedir. FeB ve Fe_2B fazı içerisinde bor difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri arasında çok az bir fark vardır (Tablo 3.9). Çelik içerisindeki alaşım elementlerinin oranı arttıkça aktivasyon enerjileri arasındaki fark da artmaktadır. Bu fark, B_{Fe} atomları arasındaki bağlanma farklılığından kaynaklanmaktadır. $Fe-B$ arasındaki en kısa mesafe FeB fazında Fe_2B fazına nazaran biraz daha küçük olduğundan (0.215nm'ye karşılık 0.218nm), $Fe-B$ bağının kovalentlik derecesi ve dolayısıyla mukavemeti, FeB fazı için daha büyük olabilir. Ayrıca FeB fazı içerisinde en kısa $B-B$ mesafesi B atomunun kovalent yarıçapının yaklaşık iki katıdır. Buna karşılık aynı değer Fe_2B fazı içerisinde belirgin olarak daha büyüktür (0.180 nm'ye karşılık 0.212 nm). Ayrıca, bor atomlarının en yakın komşu bor atomları ile arasındaki bağın kopması FeB fazı içerisinde Fe_2B fazına nazaran daha zor olduğu belirtilmektedir (Şekil 3.7) [82].



Şekil 3.7 (a) FeB ve (b) Fe₂B içerisinde bor atomu etrafındaki demir atomu konfigürasyonu (O: Fe atomları)

Tablo 3.9. Çeşitli malzemelerde FeB ve Fe₂B fazları içerisinde bor difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjileri [82].

	Q_{FeB} (KJ/mol)	Q_{Fe_2B} KJ/mol	Q_{FeB}/Q_{Fe_2B}
Fe	175	157	1.11
Fe-0.8C	176	154	1.14
Fe-0.5Cr	177	155	1.14
Fe-4Cr	289	210	1.38
Fe-4Ni	311	178	1.75
Fe-10Ni	286	157	1.82

3.4.6. Borür Tabakası ve Arayüzey Morfolojisine Alaşım Elementlerinin Etkisi

Demir esaslı alaşımların termokimyasal yöntemlerle borlanması; borür tabakası ve geçiş bölgesinin morfolojisine, tabakadaki fazların cinsine, tabaka ve geçiş bölgesi kalınlığına alaşım elementlerinin değişik şekillerde etkileri görülür. Borür tabakası içerisindeki alaşım elementlerinin cins ve miktarına bağlı olarak mekanik özelliklerde önemli ölçüde değişiklik görülür [83]. Alaşım elementleri, altlık malzemedeki ana elementin bor'a karşı olan aktivitesine, yani borun yayınmasına ve reaktifliğine tesir ederek, genellikle tabaka kalınlığını azaltıcı yönde etki gösterirler. Alaşım elementleri, borür tabakası içerisinde çözünebilme durumuna göre de iki gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi, borür tabakası içerisinde az veya oldukça kararlı borür oluşturarak çözünebilenler (Cr, Ni, Mn, V, Mo gibi), ikincisi ise borür tabakasında çözünürlüğü olmayan (C, Si, Al, Cu gibi) elementlerdir [41]. Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucunda, esas olarak (Fe,M)B ve (Fe,M)₂B, (M=Cr,Mn,Ni) bileşikleri elde edilir. Oluşan bu borürlere alaşım elementlerinin etkileri farklılıklar arzirmektedir [84]. Borlanan malzemedeki alaşım elementleri, atom numaralarına ve çaplarına bağlı olarak reaktivite gösterirler. Atom numaraları demirin atom numarasından küçük olan krom ve mangan, ana malzemenin içinden yüzeye doğru yayılırken, nikel ve karbon yüzeyden içeriye doğru yayınırlar [56].

Karbon çeliklerinin borlanması sonucu, genellikle yüzeyde kolonsal yapıda büyüyen iki tür borür fazı oluşmaktadır. Oluşan borür tabakasında, en dış yüzeyde FeB fazı, matrise doğru Fe₂B fazı ve bu fazın altında geçiş bölgesi yer almaktadır. FeB fazı ile Fe₂B ve Fe₂B ile matris arayüzeyindeki yapı da kolonsal tarzdadır. Ancak, yüksek alaşımlı çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabakası ve büyüme mekanizmasına etkisinden dolayı, arayüzey yapısının kolonsal yerine düz ve kompakt olduğu belirtilmektedir [29,32,41,52-54]. Alaşım elementlerinin matris ve borür tabakası içerisindeki çözünürlüklerine bağlı olarak, matrisin yakınında oluşturduktan bileşiklerin borlama mekanizmasını etkilemesinden dolayı borür tabakasının yapısı değişmektedir [55,56].

Karbon: Borür tabakasında önemli bir çözünürlüğü olmayan karbon atomları, borür tabakası boyunca difüzyona uğrayamaz ve borlama süresince yüzeyden matrise doğru sürüklenirler ve borla birlikte borosementit Fe₃(B,C) şeklinde Fe₂B-matris arayüzeyinde yer alır [22]. Karbon hem borür tabaka yapısına, hemde tabaka/matris arayüzey morfolojisine etki etmektedir [59,85]. Az ve orta karbonlu çeliklerde borür tabakası kolonsal bir yapıya sahip olurken, yüksek karbonlu çeliklerde borür tabakası/matris arayüzeyinin düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nispeten düz bir borür tabakası elde edilen %2 C ihtiva eden çeliklerde, borür tabakası/matris arayüzeyinde (002) düzleminde, Fe₂B fazı büyüme göstermektedir. Yani çelikteki karbon miktarı arttıkça, borür tabakasındaki Fe₂B fazının kararlılığı artmaktadır [53,56]. Karbon elementi kaplama tabakası içerisinde çözünmeyip, matrise doğru difüze olmakta [54,55,84] ve kaplama tabakasının hemen altındaki geçiş bölgesinde Fe₃C, Cr₂₃C₆, Fe₆C₃ gibi karbürlerin oluşumuna sebep olarak [11,86], borür tabakasının hemen altında tamamen perlitik bir yapı oluşturmaktadır [55]. Karbon, geçiş bölgesi denilen bu bölgenin yapısını etkilemekte ve daha düzenli ve sert bir yapı oluşmasına neden olmaktadır [55]. Karbon konsantrasyonundan bu artış, daha dengeli su vermeyi ve çok sert borür tabakasından, yumuşak olan matrise doğru daha dengeli bir geçişi sağlamaktadır [59]. Çeliklerde, borür tabakasında oluşan FeB, Fe₂B fazlarının sertlikleri karbon yüzdesinin artışına bağlı olarak artmaktadır (Şekil 3.16). Bu artış %0.4C'a kadar devam etmekte, bu değerin üzerinde ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durum, FeB, Fe₂B veya diğer borürlerde daha çok karbon çözünürlüğünün mümkün olmamasından kaynaklanmaktadır [55]. Karbon miktarının artışına bağlı olarak, tabaka kalınlığında bir azalmanın olduğu ve bu azalmaya, FeB fazının kararlılığının azalmasının neden olduğu belirtilmektedir [87].

Krom: Kromun, atom numarası demirin atom numarasından düşük olduğundan, altlık malzemeden ziyade borür tabakasında, yani $(Fe,Cr)B$ ve $(Fe,Cr)_2B'$ de daha fazla çözünür ve yüzeye doğru yayılır. Krom da, karbon gibi borür tabakasının hem morfolojisine hem de kalınlığına etki etmektedir. %4 Cr içeren çeliklerde kolonsal yapıda 65-95 μm kalınlığında, %12 Cr ihtiva edende ise düzlemsel yapıda 65 μm kalınlığında; %26 Cr içeren çeliklerde de düzlemsel yapıda ve kalınlığı 5 μm 'yi geçmeyen borür tabakaları elde edilmiştir. Fakat az sayıdaki iğnesel borür kristalleri, matrise doğru 50 μm içerilere kadar yayılmıştır [59]. Matristeki krom miktarı arttıkça, borür tabakası/matris arayüzeyinin kolonsal yapıdan düz hale gelmesi, alaşım elementinin borür tabakası içerisinde demir atomlarının yerini alması sebebiyledir [53,59,88]. Krom 1000°C'de FeB fazında ağırlıkça %40 oranında demirin yerini alabilmektedir ve burada $(Fe_{0,6} Cr_{0,4})B$ ve $(Cr_{0,75}Fe_{0,25})B$ bileşikleri bulunmaktadır. Aynı şekilde, Fe_2B fazı içerisinde ağırlıkça %17 oranında Cr çözünebilmektedir ve $(Fe,Cr)_2B$ ve $\gamma-(Cr,Fe)_2B$ fazları şeklinde yer almaktadır [55,89]. Demir esaslı malzemelerde krom, borür tabakasının kalınlığını azaltmaktadır [31,10]. Bu azalma karbon içeriğine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Carbucicchio ve arkadaşları [64] ise, krom artışına bağlı olarak toplam tabaka kalınlığının değişmediğini, buna karşılık FeB 'nin arttığını, Fe_2B 'nin ise azaldığını ileri sürmüşlerdir. Bir takım çalışmalarda ise kromun, ya demir borür tabakası içerisinde katı eriyik yaptığı veya geçiş bölgesinde konsantre olduğu, ayrıca %26 gibi çok yüksek krom içeriklerinde CrB fazının ancak oluştuğu belirtilmektedir [59]. Bindal [10], düşük krom yüzdelerinde dahi, krom borürler tespit ettiğini, çok fazla olmasa bile, kırılma tokluğunu düşürdüğünü belirtmektedir. Goueriot ve arkadaşları [59], borür tabakası boyunca krom konsantrasyonunun nisbeten sabit kaldığını, yalnızca, %12 Cr içeren çelik yüzeyindeki FeB bölgesinde az miktarda kromca fakirleşme gözlediklerini belirtmişlerdir. Kromun, $(FeCr)_2B$ oluşturmak için Fe_2B bölgesine girdiğini, fakat FeB tarafından kabul edilmediğini gösteren bu davranış, Cr_2B ve Fe_2B 'nin aynı, oysa FeB ve CrB 'nin farklı kristal yapıda olmalarından kaynaklanmaktadır. Krom, tabaka boyunca hemen hemen homojen bir dağılım gösterir ve kromlu çeliklerde oldukça düzgün bir geçiş bölgesi oluşur. Krom içeren borür tabakasının sertliği, krom miktarı ile doğru orantılı olarak artar [55,59]. Çelik mikroyapısında krom konsantrasyonu arttıkça FeB fazı tabaka kalınlığı Fe_2B fazına göre daha da kalınlaşmaktadır. Aynı zamanda FeB/FeB_x oranı da artmaktadır. Bu sonuç borür tabakasının dış kısmının iç kısmına göre yoğunluğunun daha da düşük olmasına sebep olur [22,28].

Nikel: Nikel, hem borür tabaka kalınlığı hem de tabaka morfolojisi üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Altlık malzemede ağırlıkça %9'a kadar nikel bulunması tabaka geometrisini olumsuz olarak etkilememektedir [31]. Borür tabakasında nikel miktarının artması, kaplama/matris ara yüzeyinde kolonsal yapının düzlemsel yapıya dönüşmesine ve porozitenin artmasına neden olurken, kaplama tabakasının sertliğini de düşürmektedir [41,59,87,88]. Nikel içeren çeliklerin yüzeyindeki borür tabakası, belirli bir yönlenme olmaksızın FeB ve Fe₂B fazlarından oluşmuştur. Bor tabakasındaki nikel dağılımı ise Fe₂B tabakasının altından bor tabakası yüzeyine doğru artış eğilimindedir. Bu yüzden Fe₂B fazındaki nikel konsantrasyonu, FeB fazından daha düşük olmaktadır. Borlayıcı ortamın bor konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça, yüzeyde oldukça yüksek nikel konsantrasyonunun sahip olan bölgenin kalınlığında artış görülür. Nikelce zengin olan yüzey bölgesi bu parametrelere bağlı olarak 3µm'den 8µm'ye kadar artar. Ostenitik paslanmaz çeliklerin borlanmasıyla yüzeyde elde edilen borür tabakasında FeB ile birlikte muhtemelen çözünmesi zor olan Ni₃B fazı bulunmaktadır [41,89]. Çeliklerde nikel konsantrasyonunun artması, (Fe,Ni)₂B fazının sertliğini azaltırken (Fe,Ni)B fazının sertliğinde herhangi bir azalmaya sebep olmamaktadır [55,90].

Mangan: Mangan, borür tabakasında krom atomlarının etkisine benzer bir davranış sergiler. Borür tabakası içerisinde çözünebilen mangan, yüzeye doğru yayınır ve borür tabakasının kalınlığını azaltıcı yönde etki yapar. Ancak, bazı [12] araştırmacılar manganezin kaplamanın yüzeye yalan kısmında yer alan FeB fazında daha fazla çözüldüğünü söylerken, bazı araştırmacılar [91,92] ise çözünmenin iç kısımdaki Fe₂B fazında olduğunu iddia etmektedirler. Diğer bir grup araştırmacı [59] ise manganezin Fe₂B fazı içerisinde matristen daha fazla çözüldüğünü belirtmişlerdir. Artan mangan oranına bağlı olarak, tabaka morfolojisindeki değişim hakkında da farklı ifadeler mevcuttur. Carbucicchio ve arkadaşları [93], mangan oranı arttıkça kaplama/matris arayüzey morfolojisinde kolonsallığın arttığını, Özsoy [11] ise düzleştiğini belirtmektedirler. Yine Carbucicchio ve arkadaşları [93], manganlı çeliklerin borlanması sonucunda, tabakada mangan borürlere raslanmadığını söylerken, Bindal [10], düşük manganlı çeliklerde, borlama süresine bağlı olarak mangan borürler (MnB, Mn₂B) tesbit ettiğini belirtmektedir.

Silisyum: Karbon elementi gibi silisyumun da borür tabakası içerisinde çözünürlüğü olmadığından borlama işlemi sırasında çeliğin iç kısımlarına doğru itilerek borür tabakası ile

metal arayüzeyinde yoğunlaşır ve burada ferrit fazı meydana gelir. Bu bölgede meydana gelen $\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ ve Fe_4SiB_2 bileşikleri ise mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır [59], Bu, çok yumuşak bir faz olduğu için tabakada çatlamalara, dökülmelere ve çökmelere neden olabilir. Alüminyumun davranışı da silisyuma benzer şekildedir [21,22]. Belirtilen bu alaşım elementlerinin dışında tungsten, molibden, vanadyum, titanyum ve kobalt, borür tabakasının kalınlığını azaltarak düzlemsel yapıda borür tabakası oluşumunu teşvik ederler. $\text{Co/Fe}_2\text{B}$ çiftinde sistemin çok karışık olduğu. $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ve $(\text{Co,Fe})_3\text{B}$ şeklinde borür bileşikleri oluştuğu belirtilmektedir [88,91]. Berzina ve arkadaşları [94] kobalt esaslı sert metallerin %70 B_4C ve kriyolit ortamında 900°C 'de borlamaları sonucunda kaplama tabakasının üç bölgeden oluştuğunu (borür, geçiş bölgesi ve matris) belirtmişlerdir. Borlama sıcaklığı 1050°C olduğunda ise kaplama tabakası dört bölgeden meydana gelmiştir. Bunlar, I) borür tabakası, II) kobalt matris içerisinde çok yüksek konsantrasyona sahip W_2C bölgesi, III) W_2C esaslı alaşım geçiş bölgesi ve IV) matris. Kobalt borürden oluşan birinci bölgede tungsten ve titanyum görülmezken; ikinci bölgede kobalt oranı azalmış, tungsten ve titanyum oranı ise artmıştır. Üçüncü bölgede ise kobalt oranı daha da azalmıştır. Yapmış oldukları çalışmalarda; titanyumun, borür tabaka kalınlığını azalttığını, kobaltın ters difüzyona uğradığını, borlama sırasında tungsten ve titanyumun yeniden dağılım sergilediklerini belirtmişlerdir. Borür fazı olarak ise tungsten ve titanyum borürlerin varlığından söz etmemişlerdir.

Knotek ve arkadaşları [34], ağırlıkça % 60Co, 27.5Cr, 5.5Mo, 2.5M, 2Fe ihtiva eden aşınmaya dirençli döküm alaşımının borlanması sonucunda üç bölgeden oluşan borür tabakası elde etmişlerdir. Birinci bölgenin CoB katı eriyiği (MeB) ve Co_2B 'den oluştuğunu belirlemişlerdir. %15Co-WC ihtiva eden sert metalin borlanması sonucu ise 1000°C 'nin üzerinde WC gözlemlenmiştir. Ancak kobalt-bor ötektiği ($\text{Co-Co}_3\text{B}$, 1110°C 'de [49]) sonucu yüzeyde ergimeler meydana gelmiştir. Sıcaklık 1400°C 'a çıktığında ise WB ve W_2B_5 meydana geldiğini tesbit etmişlerdir. 900°C 'de 8 saat borlama ile $\sim 35\mu\text{m}$ kalınlığında borür tabakası oluşmuştur. Borlanmış sert metalden çekme kalıbının aşınma testi sonunda servis ömrünün 3 kat arttığı belirlenmiştir [34].

3.5. Borlama İşleminin Endüstriyel Uygulamaları

Bor kaplanmış malzemeler, göstermiş oldukları üstün özellikler sebebiyle otomotiv, makine, kimya, tekstil ve gıda endüstrileri başta olmak üzere çok geniş bir endüstriyel

kullanım alanına sahiptir. Özellikle adhezif ve abrazif aşınma şartlarında birçok kullanım alanı mevcuttur. Aşınmanın büyük bir problem teşkil ettiği alanlarda borlama işlemi parçaların kullanım ömrünün artmasını sağlayarak büyük ekonomik katkılar sağlamaktadır. Borlamanın bazı endüstriyel uygulamaları şunlardır [21 -23,39]:

- Tütün yapraklarını delip şerit halinde kesen %17 Cr'lu paslanmaz çelik parça, tütün yaprakları üzerindeki mineral parçacıkları sebebiyle şiddetli bir erezyona uğrar. Her 4 haftada bir değiştirilmek zorunda kalan bu parça 850°C'de 5 saat süreyle borlanması sonucunda servis ömrü 2 yıla kadar çıkmış yani 25 kat artmıştır.
- Seramik pota üretimi için %0.9C, %2Mn CrV (DIN 1.2842) çeliğinden yapılan alt ve üst kalıpların servis ömrü, 900°C'de 5 saat borlamakla 3 kat artmıştır.
- Çok büyük kimya fabrikalarında kullanılan ve 18/10 CrNiMoTi (DIN no: 1.4571) çeliğinden yapılan dört delikli su besleme regülatörü valfinde, erozyon nedeniyle 2.000 saatlik bir çalışma süresi sonunda yarık oluşmuştur. Stellite kaplı parça ise yaklaşık 8.000 saat çalışma sonrasında kullanılamaz hale gelmiştir. Fakat %13Cr'lu çelikten (DIN no: 1.4006) yapılan bu valfin 900°C'de 6 saat borlanıp uygun bir ısıtıl işleminden geçirildikten sonra 18.000 saat çalışma süresi sonunda bile hala kullanılabilecek durumda olduğu tespit edilmiştir.
- Daha önceleri 90° açılı ve 100 mm çapındaki boru dirseği ve bunun sürgüsü ostenitik CrNi çeliğinden yapılıyor ve servis ömrü en fazla 6 hafta oluyordu. Bu dirsek St.37 çeliğinden yapılarak 1000°C'de 6 saat borlanmış ve servis ömrü 4-6 kat artmıştır.
- Japonya'da 1972'den beri geniş çapta ve başarılı bir şekilde dövme kalıpları borlanmaktadır. Bu kalıplar %0,4C, %5Cr, %1Mo,%1V (SKD 61) çeliğinden yapılmış olup 900°C'de 3 saat EKabor 1 ile borlanmıştır. Kalıplar havada sertleştirilip temperlenmiş ve servis ömürleri 2-3 ila 10 kat arasında artmıştır.
- Ticari kahve kavurma fabrikaları için %0,45C'hı çelikten (DIN no: 1.0503) yapılarak 850°C'de 4 saat süreyle borlanmış kahve öğütme diskleri, borlanmamış olanlarına nazaran 5 kat daha uzun ömürlü olmuştur.
- Endüstriyel yakıt yakma üniteleri ve kimya endüstrisinde sıvı kimyasal atıkların depolandığı yerlerde, yakma nozülleri, pervane gibi dönen parçalar ve enjektör başları başarı ile senelerden beri borlanmaktadır. Bu endüstrilerde yanan yakıt, buhar ve atıklar nozüle 8 barlık bir basınçla gelirler. Çoğunlukla düşük P ve S'lü %0,45 C'lu (DIN no: 1.1191, Ck 45) çelikten yapılan bu parçalar, 900°C'de 6 saat

- EKabor 2 ile borlama sonucunda servis ömrü yaklaşık 2-3 kat artmıştır. Sıvı atıkların pikrik asit içermesi durumunda ise (DIN no: 1.4571) AISI 316 Ti çeliğinden yapılan bu parçalar, 850 °C'de 6 saat EKabor 2 ile borlanması sonucunda servis ömrü yine yaklaşık 2-3 kat artmıştır.
- Ağırlığı yaklaşık 500 kg olan daralan dirseğin (çapı 400/250 mm) iç yüzeyi borlamapastası ile 950°C'de 10 saat süre ile ve argon gazı altında borlanmıştır. Pasta ile borlama maliyeti 1500 \$ olurken, borlama tozu ile yapılanda ise 2500 \$ olmuştur. Yani maliyet %40 azalmıştır.
- Demiryolu taşıyıcı bujilerin süspansiyon parçaları %3Ni, %1Cr, %0,5Mo (DIN no:1.6746) çeliğinden yapılmaktadır. Çok pahalı olan bu parçalar, 100.000km.de bir değiştirilirken, 900°C'de 4 saat borlama sonrasında 200.000 km'den sonra bile hala kullanılabilir özelliklerde olduğu tespit edilmiştir.
- Boru klipi yapımında kullanılan kalıplar %0,9C, %2Mo CrV (DIN no: 1.2842) çeliğinden yapıp sert krom kaplanmaktadır. Bu kalıplardan 10.000 parça ancak üretilebilirken, 900°C'de 6 saat EKabor 1 tozu ile borlanıp ısıtılma işlemi görmüş olan kalıplardan 17.000 parça üretildikten sonra bile temiz yüzeyli ve gerekli boyut toleransına sahip parçalar üretilebilmiştir.
- Geri dönüşüz valfler %1CrMo çeliğinden yapılır. Nitrürlenmiş olan bu valfler silikon içeren elastomerlerin işlenmesinde kullanıldığında 5 ila 8 gün içerisinde ömrünü tamamlamaktadır. Bu valfin, 950°C'de 5 saat süreyle EKabor 2 ile borlandıktan sonra vakum altında uygulanan ısıtılma işlemi ile çekirdek sertliğinin de artırılması sonucunda, servis ömrü ortalama 8 kat artmıştır.
- Kayaları delmekte kullanılan kesici uç, SAE EX 30 CrNi çeliğinden yapılmaktadır. Yüzeyden içeriye doğru homojen bir sertlik dağılımı sağlamak için önce karbürizasyon yapılan ve sonra 900-920°C'de 10 saat süreyle EKabor ile borlanan bu parçanın ömrü 3 kat artmış, %15 daha fazla yük uygulamak ve de dönme hızını daha da arttırmak mümkün hale gelmiştir.
- Kesici takımlarda genellikle iki farklı tipde aşınma meydana gelir. Bunlar, işlenen metal ise soğuk kaynak (adhezif aşınma), plastik gibi metalik olmayan bir malzeme ise eroziv aşındırma. Kesici takımların borlanması sonucunda her iki aşınma türü de büyük oranda ortadan kalkmaktadır. Mekanik test cihazları tutucu çenelerinin borlanması durumunda tutucu dişlerin daha fazla yüke dayandığı gözlenmiştir. Bu ise, tutucu çenelerin orijinal testere dişli profil yerine trapezoidal bir profile yapılabilmesine imkan sağlar ve

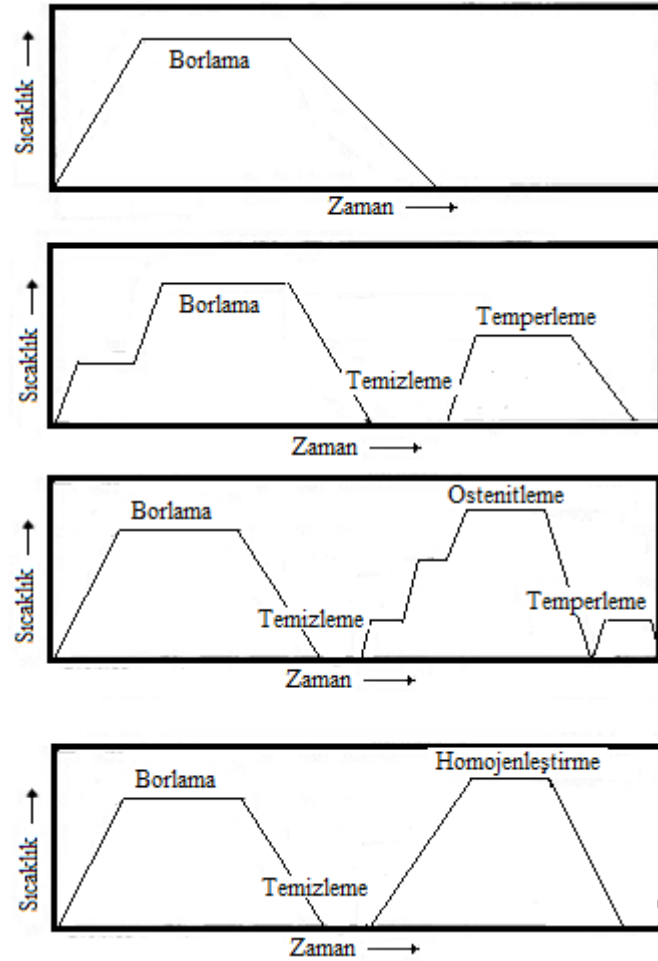
böylece üretimi daha kolay olur. Borlama işlemi ile üretim maliyetlerinin azaltılmasından başka, malzeme maliyetleri de düşürülür. Bu tutucu çenelerde yüksek alaşımlı takım çelikleri (%2,1C, %12Cr'lu çelik gibi) yerine, ısıl işlem görmüş daha ucuz çelikler (%1CrMo'li veya %1CrV'lu çelikler gibi) kullanılabilir. Bu çeliklerin borlanması 900°C'de 4-5 saat süre ile gerçekleştirilir. Borlanmış tutucu çeneler, yüksek basma gerilmelerinde borür tabakasının altlık malzemeden ayrılmasını önlemek ve yeterli çekirdek sertliğine ulaşmasını sağlamak için; ostenitleme nötral tuz banyosunda (siyanürlü), su verme ise yağda gerçekleştirilir.

- PVC üreten bir fabrikada vinil klorür taşıyan %18 Cr, %9 NiTi ile 18/10 CrNiMoTi (1.4571) çeliklerinden yapılan boruların servis ömrü 6 ay kadar iken, 850°C'de 4 saat süreyle EKabor 2 ile borlama sonrası ise borür tabakası kalınlığı 15µm olmasına rağmen, 2 yılın üzerine çıkmıştır.
- Rotorlar ve darbe ile kesici parçalardan %18 Cr, %9 NiTi çeliğinden yapılanların, 850°C'de 6 saat borlanmak suretiyle kullanım ömürleri 3 kat artmıştır.
- Bazı otomobillerin dizel motorlarının DIN 42CrMo4 çeliğinden yapılan yağ pompası dişlilerinin, 920 °C'de 1,5 saat EKabor 1 ortamında borlandıktan sonra su verme ısıl işlemi ile sertliği 52-55 Rc'ye getirilmiş ve böylece adhezif aşınmaya karşı direnç sağlanarak servis ömürleri artırılabilmiştir.

3.6. Borlama Sonrası Isıl İşlemler ve Termal Çevrimli Borlama

Borlama sonrası özelliklerin geliştirilmesi; borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris malzeme özelliklerinin birlikte düşünülmesiyle sağlanabilir. Yüksek yüzey basınçlarına maruz kalan borlanmış makine elemanları, borlama sonrasında borür tabakasının kalitesini ve aşınma direncini düşürmeden, çekirdek sertliklerini artırmak, dolayısıyla tabaka çökmesi ve dökülmesini önlemek için sertleştirilip temperlenirler. Uygun işlem yapıldığında 120-150 µm'ye kadar kalınlığa sahip borür tabakasının temperlenmesi, tabakada çatlak oluşumuna yol açmamaktadır. Dikey çatlaklar, genellikle ana malzemenin hacimsel değişiminin uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Tek fazlı Fe₂B tabakasının ısıl genleşme katsayısı, demir esaslı malzemelerin ortalama ısıl genleşme katsayılarına yakın olduğundan, bu özelliklere sahip parçalara hasar vermeden, borlama sonrası iyileştirici ısıl işlemler uygulanabilir (Şekil

3.8) [11,21]. Ötektik dönüşüm sıcaklığı 1174°C olduğundan, östenitleme sıcaklığı bu kritik sıcaklığın üzerinde olmamalıdır [46]. Borlama sonrası ısıtıl işlemlerde sertleştirme ve temperleme nötr atmosferde, koruyucu gaz, vakum veya nötr tuz banyolarında yapılmalıdır. 700°C civarındaki sıcaklıklarda, oksijen içeren ortamlarda borlu tabakalarda oksitlenme meydana gelir. Sertleştirme ortamı olarak sıcak yağ uygundur. Bunun yanında, malzemenin sertleşebilme kabiliyetine göre, sıcak tuz banyolarında veya havada sertleştirme, yüzey gerilmelerini en aza indirir [11]. Sıcaklık 600⁰C civarında iken demir-bor'dan önce demir-nitrür'e dönüşüm olacağından, amonyaklı ortamdan kaçınılmalıdır. FeB, 400°C sıcaklığa; Fe₂B, 352 °C sıcaklığa kadar amonyak içeren atmosfere karşı dayanıklıdır [31]. Borür tabakasının gevrekliği ve bunun sonucu olarak da servis özellikleri, borür tabakasındaki kalıntı gerilmelerin dağılımı ile doğrudan ilgilidir.



Şekil 3.8 Borlama sonrası uygulanabilen ısıtıl işlemler [21].

Bu dağılım, bitişik fazların ısı genleşme katsayıları arasındaki farka bağlı olduğu kadar, tabaka ile matris malzemenin özgül hacimleri arasındaki farka da bağlıdır. Dolayısıyla, borür tabakasının özellikleri, borlama sonrası uygun ısı işlemler uygulanarak tabaka ile matris malzeme özgül hacimleri arasındaki farkın azaltılmasıyla geliştirilebilir [11]. Liliental [51], borlamadan sonra, 'normalizasyon+sertleştirme+temperleme' (200°C'da) işleminin uygulandığı numunelerde, ana malzeme ile Fe₂B tabakası özgül hacimleri arasındaki farkın en düşük seviyede olduğunu (Tablo 3.10), bunun sonucu olarak; borür tabakasında kalıntı gerilmeler ve gevrekliğin en düşük, aşınma direncinin ise en yüksek değerde olduğunu ileri sürmektedir. Borür tabakalarının özelliklerini iyileştirmek ve yayınmayı hızlandırmak için termal çevrimli borlama işlemleri uygulanmaktadır. Termal çevrim; malzemeye, sıcaklık farkına, sıcaklığın değişim hızına ve çevrim sayısına bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve özelliklerini iyileştirmek için iş parçasının belirli sıcaklıklar arasında ısıtılıp-soğutulması işleminin birçok kez tekrarlanmasıdır. Termal çevrim sonucunda yayınma hızının arttığı, ostenit tane boyutunun küçüldüğü ve üniform bir yapı oluştuğu ve dolayısıyla da fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin iyileştiği belirtilmektedir. Pratikte termal çevrimle yayınmanın hızlandırılması; ya yayınma işleminden önce bir ön ısı işlemle veya işlem esnasında termal çevrimin uygulanmasıyla sağlanmaktadır [11]. Çelik, genellikle Ac1 sıcaklığının 30-50°C üzerine ısıtılır ve Ar1 sıcaklığının 50-199°C altına soğutulur. Çevrim sayısı 100'e kadar çıkabilir. Krishtal ve Kenis [11], klasik yöntemlere göre, 60 dakikalık karbürleme sonucunda yayınma katsayısının 2,5-3 kat arttığını ve tabakanın sertlik, darbe ve aşınma direnci gibi özelliklerinin iyileştiğini iddia etmişlerdir. Yayınma katsayısındaki artışı; tane incilmesi, yeniden kristalleşme, iç gerilmeler ile boşluk yoğunluğundaki artışa bağlamışlardır. Sabit sıcaklıkta borlama işleminde işlem süresi arttıkça tane boyutu da artar ve bazı taneler diğerlerini yok edebilir.

Tablo 3.10. %0.45 C'lu çelikte, borlama sonrası uygulanan ısı işlemlerle matris malzemesinin özgül hacminin değişimi [51].

Borlama sonrası uygulanan ısı işlemler	Özgül hacim (cm ³ /g)	
	Matris	Fe ₂ B
Yok	0.1276	0.1367
Normalleştirme, 900 °C/h	0.1278	
Normalleştirme+Sertleştirme+Temperleme, 200 °C	0.1289	
Normalleştirme+Serrtleştirme+Temperleme, 450 °C	0.1286	
Normalleştirme+Sertleştirme+Temperleme, 650 °C	0.1280	

Özsoy [11], sabit sıcaklıkta 125-200 μ m'ye çıkan tane boyutunun, termal çevrimli borlamada 30-40 μ m olduğunu ve geçiş bölgesi/borür tabakası oranının azaldığını belirtmektedir. Demir borürde, borun demire göre daha hızlı yayımını dolayısıyla tabakada porozite oluşmaktadır [95]. Uygun termal çevrimli borlama sonucu, daha üniform ve daha az poroziteli borür tabakalarının elde edilmesinin yanında, bölgeler arasındaki özgül hacim farkları azalmakta, tabakanın aşınma gibi servis özellikleri iyi yönde etkilenmekte ve gevreklik azalmaktadır [11]. Sabit sıcaklıkta ve termal çevrimli şartlarda borlanan numunelerin yüzey sertlikleri arasında bir fark olmadığı, ancak borür iğneleri yönünde artış olduğu belirtilmektedir [9,11]. Karbürize edilmiş olan düşük alaşımlı çeliklerin borlama sonrası yeniden ısıtılma işlemiyle sertleştirilebildiği, borlanmış olan havada sertleştirilen takım çeliklerinin ise çekirdek özelliklerini optimize edecek şekilde tamamen sertleştirilebildiği belirtilmektedir [23]. Borlama işleminde istenen tabaka kalınlığına bağlı olarak 15 dakika ile 30 saat arasında değişim gösteren işlem süresi, normal işlemlerde 1-8 saat arasındadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda kısa süreli işlemler, düşük sıcaklıklarda uzun süreli işlemlere tercih edilirse, parça üzerinde aşırı gerilmelerden kaçınılmış olur [39]. Borür tabakasının termal genleşme katsayısı, borlama sonrası tuz banyosunda, yağda veya havada su verilip temperleme yoluyla çekirdeğine kadar setleştirilebilen ticari demir alaşımları veya çeliklerin ısıtılma işlemleri için uygundur. Borlama işlemi hassas bir şekilde gerçekleştirilirse, borür tabakası 150 μ m kalınlığı aşmadıktan sonra su verme ve temperleme işlemlerinin çatlak oluşumuna sebep olmayacağı ifade edilmektedir. Ostenitlemeyi ve temperlemeyi nötr bir ortamda, tercihen koruyucu atmosfer veya nötr bir tuz banyosunda veya vakum altında gerçekleştirmek gerekir. İş parçası hemen hemen aynı işlem süresi gerektiren boyutlarda ise borlama ve ostenitleme işlemleri aynı anda da gerçekleştirilebilir [39]. Aynı anda hem erozif hem de korozyon aşınma gibi özel amaçlar için kimya endüstrisinde 20 μ m'den daha kaim ve yüzeye çok iyi yapışmış borür tabakasına sahip olan yüksek alaşımlı çelikler gereklidir. Bu problem ise bir seri ısıtılma işlemi ile giderilebilmekte ve FeB fazı, Fe₂B fazına dönüştürülerek problem çözülmektedir. Bu amaçla; DIN 1.4572 nolu çelikde, önce nisbeten daha kaim (30 μ m'den daha kaim) iki fazlı borür tabakası üretimi 900°C'de 6 saat EKabor 1 tozu ile gerçekleştirilmiş, sonra ise 1000°C'de 2 saat argon atmosferinde difüzyona tabi tutulmuştur. Orijinal çift fazlı borür tabakası (20 μ m FeB+10 μ m Fe₂B), bu ısıtılma işlemi yoluyla yaklaşık 36 μ m kalınlığında tek fazlı (Fe₂B) borür tabakasına dönüşmüştür. Böylece daha homojen olan bu tabakanın çatlama ve pul pul kalkma eğilimi azaltılmış ve tabaka kalınlığında da %20 artış sağlanmıştır. Pratikte, orijinal FeB fazında oluşmuş olan porların zararlı bir etkiye sahip olmadığı belirtilmektedir [39].

3.7. Aşınma

Aşınma; kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı veya gaz) teması neticesinde, mekanik etkenler ile yüzeyden küçük parçacıkların ayrılması sonucu istenmeyen yüzey bozulmasının meydana gelmesi şeklinde tanımlanmaktadır [96-99]. Bir aşınma sisteminde temel unsurlar olarak; (i) ana malzeme (aşınan), (ii) karşı malzeme (aşındıran), (iii) ara malzeme, (iv) yük ve (v) hareket mevcuttur. Bütün bu unsurların oluşturduğu sistem, teknikte tribolojik sistem olarak adlandırılmaktadır [100-101]. Holmberg [5], tipik aşınma mekanizmalarını, adhezif aşınma, abrazif aşınma, yorulma aşınması ve kimyasal aşınma olmak üzere dört gruba ayırmıştır. Birbiri ile sürtünme halinde olan yüzeyler arasında değişik türde aşınma mekanizmaları oluşur ve bunları kesin hatlarla birbirinden ayırmak mümkün değildir. Adhezif aşınma: Temas halindeki iki yüzey arasında, adhezyon ve kohezyon bağının oluşumu, büyük ölçüde yüzeylerin tekstür yapılarına ve bunların temas halindeki olası değme geometrilerine bağlıdır. İşleme kusurları nedeniyle, çok iyi parlatılmış yüzeylerde dahi malzeme çiftlerinin gerçek temas alanları, geometrik temas alanından çok daha düşüktür. Temas yüzeylerine normal bir kuvvetin etki etmesi durumunda, gerçek temas alanı çok küçük olduğundan, bu noktalardaki yerel basınçlar çok yüksek seviyelere çıkar. Özellikle akma sınırı aşıldığında, küçük kaynak bağları teşekkül eder (soğuk kaynama). Yüzeyler arasında izafi hareket başlayınca, yani kayma halinde, yüksek yerel basınçlara ilaveten, temas noktalarında ayrıca aşırı sıcaklık Yükselmelerinin de bulunması, kaynak bağlarının oluşumunu (sıcak kaynama) kolaylaştırır. Bu durumda, yumuşak olan malzeme yüzeyinden sürekli olarak kopmalar meydana gelecektir. Hatta arayüzey ürünü (oluşan kaynak bağı), çok sert ve kırılgan ise belirli bir kayma mesafesinden sonra kopup ayrılır ve yüzeyler arasında ayrıca abraziv aşınmaya da neden olur. Bu oluşumda yüzeylerin karşılıklı fiziksel ve kimyasal etkileşimleri önemli ölçüde rol oynar. Oluşan bağ, fonksiyon yüzeyleri ne kadar temiz ise, o oranda kuvvetli olmaktadır. Rutubet, absorbe gazlar, oksitler ve yağlayıcı maddelerin mevcudiyeti bağ kuvvetini dolayısıyla aşınmayı azaltır [102-104]. Abrazif aşınma, birbiri üzerinde kayan yüzeyler arasında aşındırıcı sert partiküllerin bulunması ile meydana gelmektedir. Sert partiküller ya dışarıdan sisteme girer veya adhezif aşınma ürünleri olarak sistem içinde meydana gelir. Yüzeylere yapışmış, pürüzlü çok sert bir partikülün veya yüzeylerde bulunan sert bir pürüzün karşı yüzeyde meydana getirdiği aşındırma şekli de abrazif aşınma olarak tanımlanabilir. Bu tanıma göre abrazif aşınma, iki elemanlı veya üç elemanlı olarak meydana gelmektedir. Abrazif aşınma mekanizmasında; sertlik, aşındırıcı tane veya pürüzün boyut ve şekli, atak açısı, uygulanan normal yük, kayma hızı, malzemelerin kırılma tokluğu önemli faktörlerdir. Abrazif aşınma, sert partikülün yumuşak malzemenin yüzeyinden parça

kopartarak uzaklaştırmasıyla olur ve bu kopma sırasında yapışma olmaz. Yüzeyden malzeme kaybının çok hızlı geliştiği ve yumuşak malzemenin üzerinde belirgin çizikler şeklinde ortaya çıkan bir aşınma mekanizmasıdır. Abrasif aşınma, çok yüksek aşınma hızına sahip olup sistemin hasarına sebep olacak şekilde etkisini anında gösteren bir aşınma türüdür [5,104]. Aşınma sebebiyle endüstride meydana gelen hasarların içinde, abraziv aşınmanın oranı çok yüksektir [6]. Bu sebeple aşınmanın önlenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, alaşımlama ile daha sert malzeme oluşturmak, ısıtma işlemi yapmak ve malzeme yüzeyinde sert bir yüzey tabakası oluşturmak esasına dayanır. Malzemelere uygulanan yüzey işlemlerinin çoğu aşınmayı kontrol altına almak için yapılmaktadır [104].

Yorulma aşınması, metal yüzeyinin yorulması sonucu ortaya çıkan bir hasardır. Oldukça düşük gerilmeler ve yüksek hız altında yapılan uygulamalarda metal yüzeyinde oyuklara benzer birçok boşluk meydana gelmektedir. Yorulma aşınması, malzeme yüzeyinde 0.5mm boyutuna varan büyüklüklerde oyuklanmaların oluşmasına ve yüzeyin hızla hasara uğramasına neden olmaktadır [104].

Kimyasal aşınmada, birbirine temas eden yüzeyler hava ile reaksiyona girerek, aşınmanın şiddetini azaltan oksit ve diğer tabakaları meydana getirmektedirler. Bununla beraber, kimyasal maddelerin mevcut olduğu ortamlarda kullanılan makine parçalarının yüzeyleri, bu maddelerle reaksiyona girerek ince fakat sert tabakalar oluşturmaktadır. Değişken yük altında bu sert tabakalar kırılmakta ve oluşan sert parçacıklar aşınmaya neden olmaktadır. Oksitlenmemiş metal yüzeylerinde ise reaksiyon sonucu sürekli olarak sert tabakalar oluşmakta ve bunların kırılmasıyla aşınma süreklilik kazanmaktadır. Diğer bir kimyasal aşınma da yüksek hızlarda birbirlerine sürtünen parçaların yüzeyinde meydana gelen yüksek sıcaklıklarda, bu parçaların kimyasal kararlılıklarını kaybetmeleri sebebiyle meydana gelmektedir [5].

Yağlama mekanizmaları başlıca iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar; basınçlı sıvı yağlaması ve yüzey film yağlamasıdır. Basınçlı sıvı yağlaması, temas sırasında yağlayıcıda oluşan akma hareketi sayesinde yüzeylerin birbirinden ayrılması esasına dayanmaktadır. Basınçlı sıvı yağlaması akışkan dinamiği ve reoloji ile tanımlanmaktadır. Yüzey film yağlama, iş yüzeyine depolanan koruyucu film ile yüzeylerin birbirinden kısmen ayrıldığı bir yağlama şeklidir. Bu tür filmler, yüzeyde fiziksel veya kimyasal olarak oluşturulabilir. Oluşan bağlar ise fiziksel veya kimyasal bağlar şeklindedir. Bu tür yağlama kimya ve malzeme bilimi ile incelenmektedir [5].

Seramik malzemelerde yağlama; mekanik, kimyasal ve ısı özelliklerinin bir kombinasyonu sebebiyle çalışma ortamlarında sergileyecekleri tribolojik problemlerin çözümü açısından önemlidir. Ancak seramiklerin sürtünme katsayılarının teknolojik uygulamalar için oldukça yüksek ve aşınma performanslarının zayıf olduğu belirtilmektedir. Bu arzu edilmeyen karakteristikler, seramiklerin önemli özelliklerini gölgelemektedir. Sürtünme ve aşınma hızlarının düşürülmesi, seramiklerin gelecekte kullanılabilirliğini sağlayacak yegâne etkindir.

Seramiklerde sürtünme ve aşınmayı azaltmanın önemli bir yolu temas yüzeylerinin kayma gerilmesini azaltıcı ince film uygulamasıdır. Bazı seramikler bulunduktan ortamlarda, yüzeylerinde sürtünme ve aşınmayı azaltıcı bir yapı sergilemektedir. Örneğin, Si_3N_4 'ün kayma yüzeyleri birçok ortamda düşük sürtünme ve aşınma sağlamak ve kolay kayma kabiliyeti olan ince silisyum oksit filmini oluşturduğu görülmektedir. Al_2O_3 seramikler, kayma yüzeylerinde yumuşak alüminyum oksit filmi ve suda test edildiği zaman alüminyum hidroksit oluşmakta, bunun sonucu olarak sürtünme katsayısını düşürmektedir [105]. Yağlayıcı filmlerin meydana gelmesi sebebiyle, seramik ara yüzeylerin, metalik ara yüzeylere göre çok daha düşük sürtünme katsayısına ulaşacağı muhtemeldir.

Yüksek sertlik ve elastik modüle sahip olan seramikler, normal yüklemeler altında metallere göre çok daha düşük temas alanı sergilediklerinden, yağlayıcı bir film uygulandığı zaman daha düşük sürtünme katsayısına sahip olurlar. Seramik yüzeylerde sürekli olarak düşük sürtünme katsayısına sahip ince film oluşturmak için kullanılan üç farklı yağlama yöntemi vardır. Bunlar buhar, sıvı ve katı faz yağlamadır.

Pratik uygulamalarda daha ziyade sıvı yağlayıcılar kullanılmaktadır. Ancak, bu yağlayıcıların geleneksel yağlayıcılarla seramik esaslı tribo-sistemlerde uygulanması bazı problemler ortaya çıkarmaktadır. Geleneksel sıvı yağlayıcılar, seramiklerin çalışma şartlarındaki sıcaklıklarda pek etkili olamamaktadır. Sentetik sıvı yağların yağlayıcı olarak görev yapabilmeleri için termal ayrışma ve buharlaşma sıcaklıkları olan 371°C 'nin altındaki sıcaklıklarda çalışılması bir mecburiyettir [98]. Bu yüzden geleneksel sıvı yağlayıcıların performansları, 300°C 'nin üzerinde düşmektedir. Bu problemi çözmek için yeni ilaveler ihtiva eden yüksek performanslı sıvı yağlayıcılar geliştirilmiş ve sürekli olarak seramik yüzeylerde test edilmiştir.

Buhar fazı yağlayıcıları düşük kayma gerilmesine sahip olan yüzey filmlerini elde etmede kullanılan diğer bir yöntemdir. Prensip olarak, sıcaklık karşısında oluşan reaksiyon ürünü ince bir film oluşturmaktadır. Bu yöntem, yüksek sıcaklık şartlarında gerçekleşen çeşitli tribolojik

uygulamalar için pratik ve uygun görülmektedir. Karbon içeren gazlar ve seramik yüzeyler arasında katalitik reaksiyonlar sonucunda oluşan ince karbon filmlerinin yüksek sıcaklıklarda, düşük sürtünme katsayılarına sebep olduktan belirtilmektedir.

Katı yağlayıcılar, kontrollü aşınma ve sürtünme istenen sert tribolojik şartları ihtiva eden uygulamalar için (örneğin, yüksek sıcaklık, korozyif ortam, vakum şartları, yüksek hız ve yük) uygun olan tek yöntemdir. Katı yağlayıcılar, tribolojik yüzeye ince bir film olarak uygulanabilir ya da yağ veya gresle karıştırılabilir. Katı yağlayıcıların kalıcı olarak uygulanması diğer yağlayıcılara göre biraz daha zordur. Metalik bir yüzeye kuvvetli yapışma, birçok kaplama metodu ile gerçekleştirilebilir. Ancak seramik yüzeylere yapışık, katı yağlayıcı filmlerin kaplaması geleneksel (Örneğin, Sputtering, iyon biriktirme, CVD gibi) biriktirme yöntemleri ile oldukça zordur [105-109].

Sputtering metodu ile SiC altlık malzeme üzerinde MoS₂ filmlerini oluşturulmaya çalışılmış, işlem öncesinde MoS₂ filmlerinin yapışmasını artırmak için malzeme yüzeyi kimyasal olarak dağlanmasına rağmen başarı elde edilememiştir. Oluşan MoS₂ filmlerin ömrünün aynı metotla çelik malzemeler üzerinde oluşturulan filmlere nazaran daha kısa olduğu görülmüştür. Diğer bir çalışmada, kaynak gaz olarak metan ve bütanın kullanıldığı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD) yöntemiyle Si₃N₄ altlık malzeme üzerinde oluşturulan hidrojenlenmiş amorf karbon filmlerinin sürtünme ve aşınma davranışları araştırılmıştır. Bu filmlerin yapışmalarının oldukça kuvvetli olduğu, vakum ve N₂ ortamlarında oldukça düşük sürtünme ve kayma sergilediklerini rapor edilmiştir [107-108].

Erdemir ve arkadaşları [14,109], vakumda buharlaştırma tekniği ile Al₂O₃ üzerinde boroksit (B₂O₃) filmleri oluşturarak bunların tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. B₂O₃ tabakasının yüzeyinde atmosferik şartlarda son derece iyi yağlama özelliği olan ve sürekli kendini yenileyen borik asit filmi oluştuğunu tespit etmişlerdir.

4. AŞINMA

Temas eden yüzeylerden mekanik etkilerle malzeme kaybına aşınma denir. Başka bir deyişle kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı-sıvı-gaz) teması neticesinde mekanik etkenlerle yüzeyden küçük parçacıkların ayrılması sonucu meydana gelen ve istenilmeyen yüzey bozulması şeklinde tarif edilir.

Birbiriyle temas eden yüzeylerde sürtünme kuvvetleri güç kaybına, aşınma ise işleme toleranslarının kötüleşmesine neden olduğundan aşınma çok önemli bir parametredir [69]. Bir aşınma sisteminde;

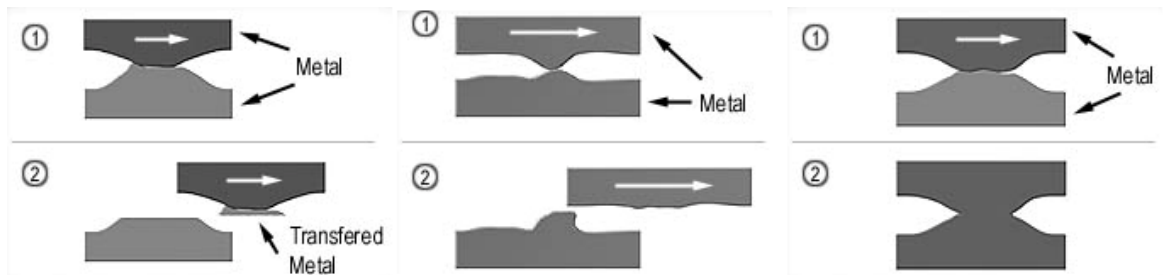
- a) Ana malzeme (aşınan)
- b) Karşı malzeme (aşındıran)
- c) Ara malzeme
- d) Yük
- e) Hareket,

aşınmanın temel unsurlarıdır.

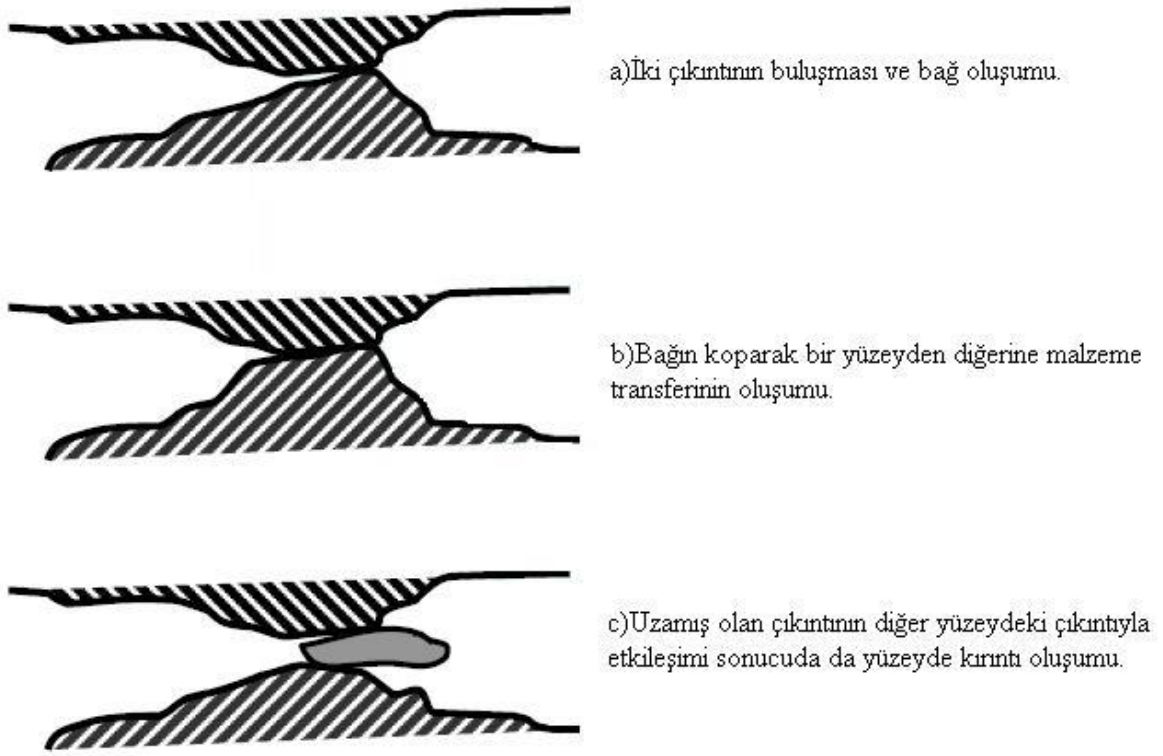
4.1. Aşınma Mekanizmaları

4.1.1. Adhezif Aşınma (Yapışma Aşınması)

Yapışma aşınması olarak da adlandırılan Adhezif aşınma, en sık rastlanılan aşınma türü olmasına rağmen, genellikle hasarları hızlandırıcı etkide bulunmaz. Adhezif aşınma en genel olarak, karşılıklı etkileşim içerisinde birbirlerine göre göreceli olarak hareket eden iki yüzeyin birisinden bir parçacığın koparak diğer yüzeye yapışması sonucunda, bir yüzeyden diğer yüzeye olan malzeme taşınımı olarak tanımlanabilir [69].



Şekil 4.1. Adhezif aşınma örnekleri.



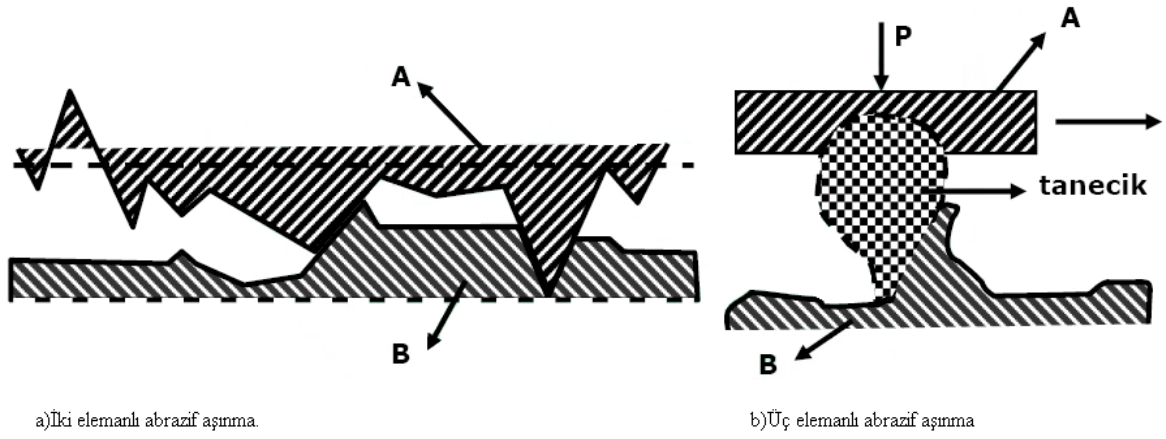
Şekil 4.2. Adhezif aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.

Adhezif Aşınmanın Önlenmesi:

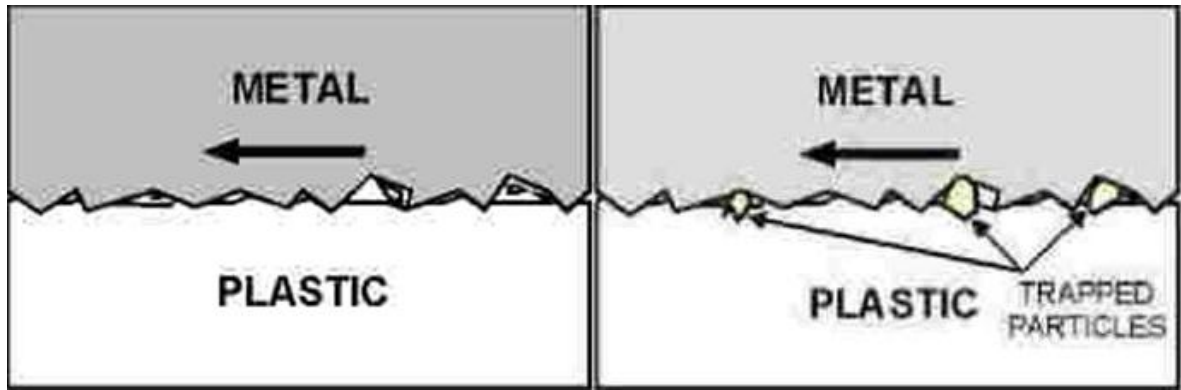
- 1. Yağlama:** İyi bir yağlamayla sürtünme azalır, ısı uzaklaştırılır. Sonuçta mikro kaynak bölgeleri önlenir.
- 2. Birbirleri içerisinde çözünmeyen metaller kullanmak:** Birbiri içerisinde çözünmeyen iki metal bir arada kullanılırsa mikro kaynaklanma engellenir. Ama pratikte kullanımı çok sınırlıdır.
- 3. Düz yüzeyler kullanmak:** Eğer temas eden yüzeylerde çıkıntılar yoksa aşınma meydana gelmez.
- 4. Metal-metal temasını önlemek:** Bu aşınmayı meydana getiren metal-metal yüzeylerinde kimyasal filmler oluşturursak (fosfat kaplama gibi) aşınmayı engellemiş oluruz.

4.1.2. Abrasif Aşınma

Yırtılma veya çizilme aşınması olarak adlandırılır. Genel olarak malzeme yüzeylerinin kendisinden daha sert olan partiküllerle basınç altında etkileşip sert partikülün malzeme yüzeyinden parça koparmasına abrasif aşınma denir. İki elemanlı ve üç elemanlı olmak üzere ikiye ayrılır [69].



Şekil 4.3. İki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınma.



Şekil 4.4. Abrazif aşınma örneği.

Abrazif Aşınmanın Önlenmesi:

1. Yüzey Sertliğini Arttırmak: Abrazif aşınmanın engellenmesinde en etkili yoldur fakat bu durumda malzemenin gevrek olarak kırılma riski artacaktır.

2. Abrazif Parçacıkları Uzaklaştırmak: Sert partiküllerin sistemden uzaklaştırılmasıyla abrazif aşınma engellenir. Kullanılan hava su ve yağlarda kullanılan partiküller filtre edilerek sistemden uzaklaştırılırlar.

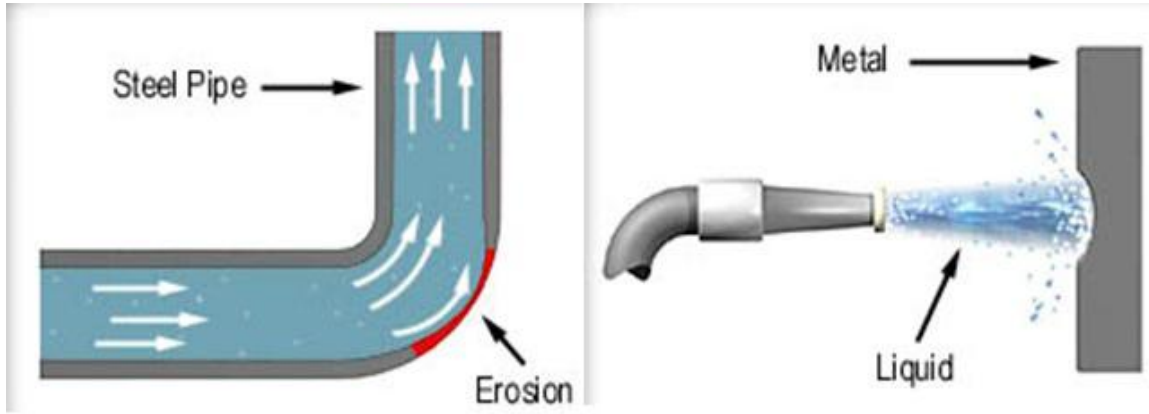
3. Aşınmış Parçaları Değiştirmek: Abrazif aşınmaya uğrayacak parçanın kolay bir şekilde değiştirilmesine imkân verecek tasarımların yapılmasıyla aşınma ortadan kaldırılır.

4.1.3. Yorulma Aşınması

Değişken tekrarlı yüklemeler sonucunda maksimum kayma gerilmelerinin bulunduğu yerlerde plastik deformasyon ve dislokasyona bağlı olarak çok küçük boşluklar meydana gelir, bu boşluklar zamanla yüzeye doğru ilerler, büyürler yüzeyde küçük çukurların ortaya çıkmasına sebep olurlar, buna yorulma aşınması denir. Bu aşınmalar dişli çarklarda rulmanlı yataklarda ve yuvarlanma hareketi yapan mekanizmaların yüzeyinde görülür.

4.1.4. Eroziyon Aşınma

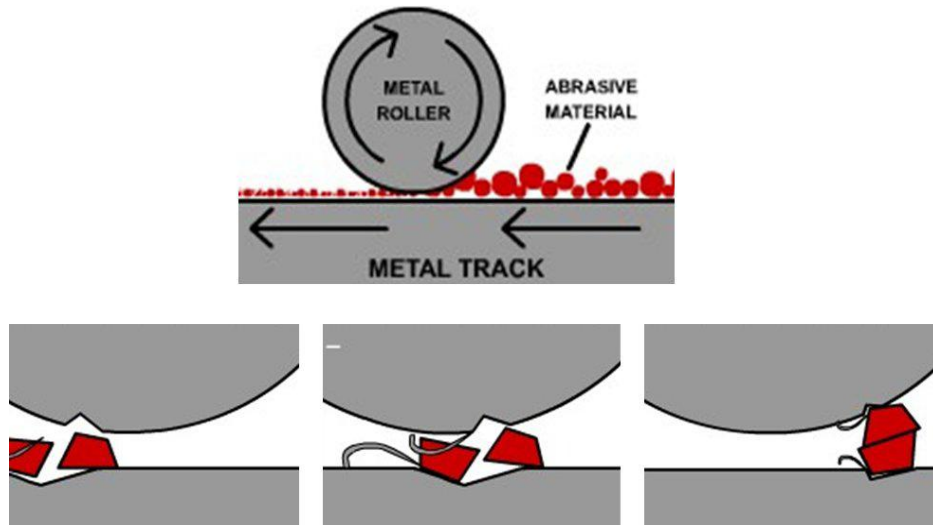
Eroziyon aşınma, bir sıvı veya taşıyıcı içerisindeki sert partiküllerin malzeme yüzeyinden yüksek hızlarda kayması ve yuvarlanması esnasında çok sayıda parça kopması sonucunda meydana gelir. En çok pompalarda, pervanelerde, fanlarda, nozularda, boru ve tüplerin dirseklerinde görülür [69].



Şekil 4.5. Eroziyon aşınma örnekleri.

4.1.5. Öğütme Aşınma

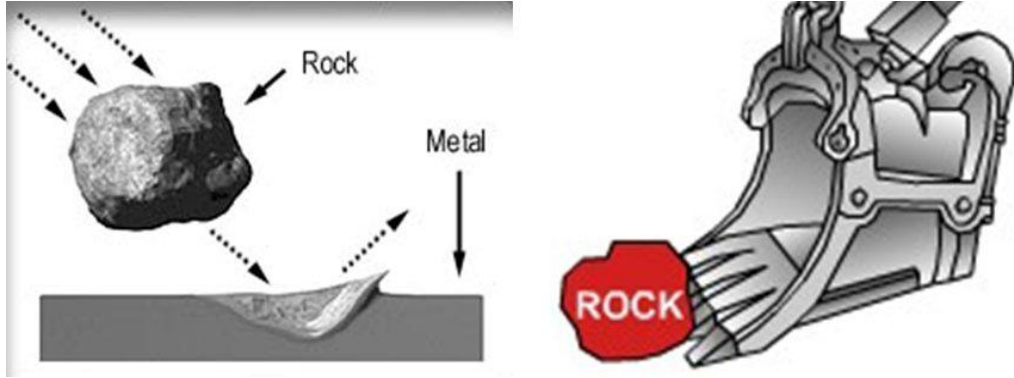
Yüksek basınç altındaki partiküllerin metal yüzeyi ile düşük hızlarda karşılaşmaları sonucunda metal yüzeyinden parçacıkların kesilip çok sayıda ufak çizikler açılarak kopartılması sonucu meydana gelir. En çok buldozer ve kepçe kesici uç yüzeylerinde aşınma sonucu körleşme oluşur. Bilyalı değirmenlerde görülür.



Şekil 4.6. Öğütme aşınma örneği.

4.1.6. Oymalı Aşınma

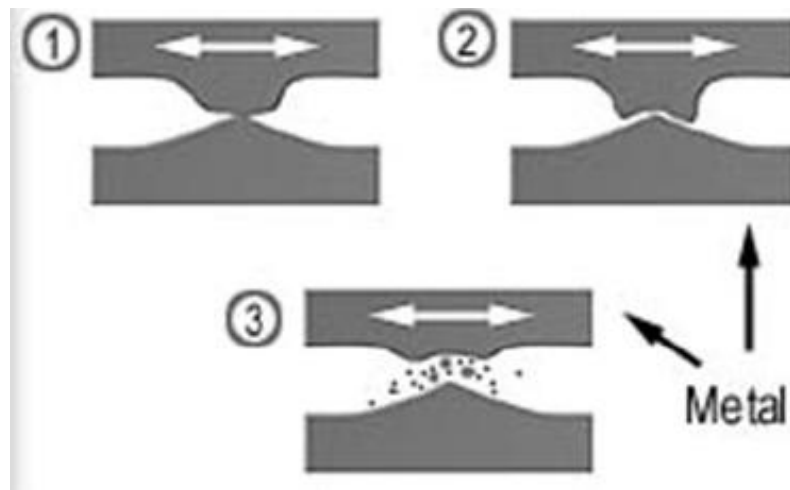
Bu aşınma tipi malzeme yüzeyinin çok yüksek gerilmelerdeki çarpma durumlarında yüzeyden bir parçanın kesilerek veya oyularak kopması sonucu meydana gelir. En çok hafriyat, madencilik ve petrol kuyularının delme işlemi yapan parçalarda görülür [69].



Şekil 4.7. Oymalı aşınma örnekleri.

4.1.7. Kazınmalı Aşınma

Bu aşınma tipi mikro kaynaşmanın meydana geldiği adhezif aşınmaya benzer, farkı ise adhezif aşınma birbiri üzerinde kayan yüzeylerde olurken kazınmalı aşınmada birbirine göre hareket etmeyen yüzeylerde gözükür. Titreşimli ortamda çalışan somun, perçin gibi bağlantı elemanları ve otomobil şaftlarının birleşme noktalarında ve yataklarında çok rastlanılan bir hasar tipidir [69].



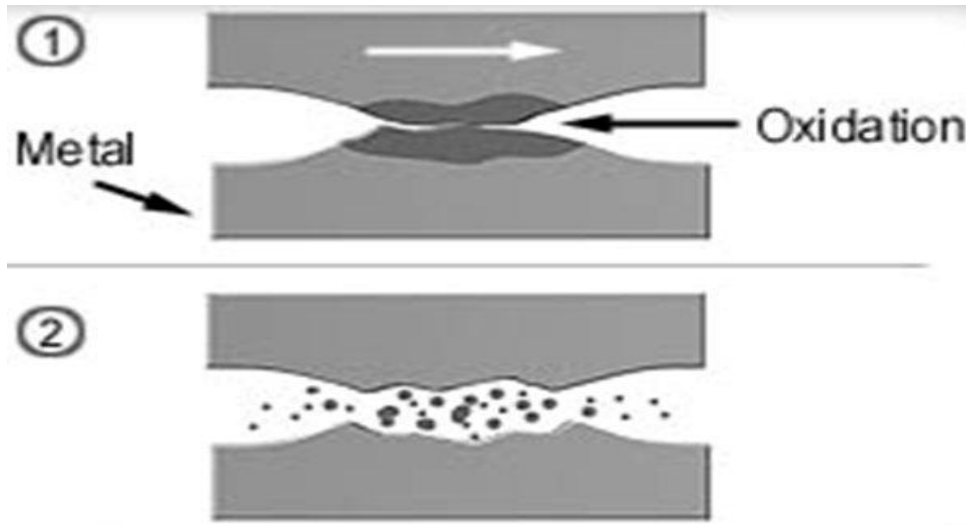
Şekil 4.8. Kazınmalı aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.

4.1.8. Korozi Aşınma

Bu aşınma tipinde çalışma ortamıyla parça yüzeyleri arasındaki etkileşim önemli rol oynar. Korozi aşınma iki kademede gerçekleşir:

- a) Temas halindeki yüzeyler ortamla reaksiyona girer yüzeyde bir tabaka oluşur.
- b) Daha sonra temas noktasında çatlak oluşur veya abrazif etkiden dolayı oluşan tabaka hasara uğrar.

Burada en önemli faktör pastır. Bu ise okside neden olur. Oksitten korunmak için kaplama yapmak, reaksiyona girmeyecek alaşım elemanları seçmek gerekir.



Şekil 4.9. Korozi aşınmanın meydana gelişinin şematik olarak gösterimi.

4.2. Çeliklerdeki Borlamanın Aşınma Özellikleri

4.2.1. Borlanmış Çeliklerde Aşınma Esnasında Bor Oksit Oluşumu

Bor kaplamaların sertlikleri çok yüksek olduğundan yüksek aşınma direncine ihtiyaç duyulan yerlerde tercih edilmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan bor kaplamalar, demir borür ve titanyum diborür kaplamalardır. Demir borür kaplamalar, çok düşük aşınma ve yüksek sürtünme katsayısını ($\mu=0.38-0.63$) bir arada bulunduran ilginç tribolojik özelliğe sahip malzemeler olmaları sebebiyle fren sistemlerinde kullanılabilirler [5].

Son yıllarda Sliney ve Peterson [14], borik asidin yağlayıcı özellikleri üzerine önemli çalışmalar yapmışlardır. Peterson, camsı borik asidin cam geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta (450°C) viskozitesinin hızlı bir şekilde azaldığını ve borik asitle yağlanan yüzeylerde sürtünme katsayısında önemli bir düşüş meydana geldiğini gözlemlemiştir. Takeuchi ve arkadaşları [110], FeB ve Fe₂B tabakalarında, koruyucu oksit tabakasının değişik

reaksiyon mekanizmaları sonucunda oluştuğunu belirtmişlerdir. FeB tabakasında FeB'nin bileşeni olan bor, ortamdaki oksijenle tercihli olarak reaksiyona girerek yüzeyde B₂O₃-Fe₂B tabakaları oluşturur. Bunun sonucunda Fe₂B tabakasının kalınlığında artış meydana gelir. Fe₂B tabakasında ise FeB'nin bileşeni olan bor, oksijenle birleşerek B₂O₃ ve α demirini meydana getirir.



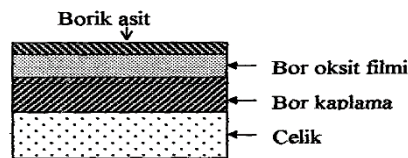
Bunun yanında Erdemir ve Bindal da [33], bor kaplanmış çelik yüzeylerinde spontane bir reaksiyonla borik asidin oluşturulabildiğini göstermişlerdir. Öncelikle Erdemir, Al₂O₃ üzerine kaplanan (B₂O₃) filmlerin %50 oranında nem içeren atmosferik şartlarda 0.02-0.05 sürtünme katsayısına sahip olduğunu tespit etmiştir. Daha sonra Erdemir ve arkadaşları [109] B₂C₃ kaplamanın yüzeyinde kendiliğinden meydana gelen bir kimyasal reaksiyon sonucunda borik asit (H₃BO₃) film tabakası oluşturarak düşük sürtünme katsayısı elde etmişlerdir. Burada, reaksiyon hızının artırılmasına gerek duyulmadığı ve doğal olarak gerçekleştiği önemli bir açıklama olarak belirtilmektedir. Oluşturulan bor oksit (B₂O₃) filminin her yerinde ince bir borik asit (H₃BO₃) tabakasının yer aldığı ve triklinik bir kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Her bir tabakada yer alan bor, oksijen ve hidrojen atomları, sıkı paket yapıda olup birbirlerine kovalent, iyonik ve hidrojen bağları ile kuvvetli bir şekilde bağlanmışlardır. Birbirlerine paralel dizilmiş olan atom tabakaları arasında 3.18 Å uzaklık olup zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine bağlanmıştır. Buna göre borik asidin yağlayıcı özelliği büyük bir ihtimalle kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Kayma gerilmesi altında kristal tabakaları kendi aralarında relatif hareketin yönüne paralel olarak dizilerek birbirleri üzerinde kolaylıkla kayabildiği için düşük sürtünme katsayısı elde edilmektedir.

Borik asit tabakasının kristal yapısı MoS₂ grafit ve hegzagonal BN ile benzerlik göstermektedir. MoS₂ ve grafit gibi kuru yağlayıcıların malzeme yüzeyine adaptasyonunun hem masraflı hem de birçok güçlüğü beraberinde getirmesi böyle bir sistemin önemini ortaya çıkarmaktadır. Burada borik asit filmi kendi kendine oluşmaktadır. Borik asit, B₂O₃ fazının ortamın relatif nem ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmaktadır [14,33,105,109,110-115]. Bor kaplanmış çeliklerin yüzeyinde B₂O₃ tabakası oluşturmak yüksek sıcaklık işlemi gerektirmektedir. Kısa süreli ısıtılma sırasında, borür tabakasındaki serbest veya fazla bor atomlarının aktivasyon enerjileri önemli bir ölçüde artmaktadır. Sonuç olarak, hızlı bir şekilde

hareket ederler ve böylece büyük mesafelerde difüze olabilirler (750°C 'de borür tabakasındaki borun difüzyon katsayısı $3.74 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) [33]. Bor atomlarından bazıları yüzeye doğru hareket ederler ve bor oksit tabakası oluşturmak için bulunduğu yerdeki oksijen ile reaksiyona girerler. Bu sırada demir gibi diğer atomlar da yüzeye hareket ederler ve FeO oluştururlar. Ancak demir atomlarının çoğunun FeB veya Fe₂B şeklinde bor tarafından bağlandığına inanılmaktadır. Keza 750°C 'de demir atomları çok büyük boyutlarından dolayı bor atomlarından daha az hareket ederler. Ayrıca demir oksitlerin oluşumu için standart reaksiyon ısıları (FeO, $\Delta H_{1023} = -265.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; Fe₃O₄, $\Delta H_{1023} = -1092 \text{ kJ.mol}^{-1}$; Fe₂O₃, $\Delta H_{1023} = -806.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) bor oksitten daha yüksektir (B₂O₃, $\Delta H_{1023} = -1218 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [14,33]. Kısa ısıtma işlemi periyodundan dolayı, Fe atomları, hem kompleks oksitleri, hem de demir oksidi oluşturmak için gerekli zamanı bulamazlar. Ancak, uzun süreli yada yüksek sıcaklıkta (>750°C) tavlama işlemi yapılırsa demir oksit yada kompleks oksitler oluşmaktadır. Sonuç olarak yüzeyde yağlayıcı filmler oluşmaz. Isıl işlem sırasında malzeme soğutulurken atmosferin nemi ile reaksiyona girmesi sonucunda yüzeyde borik asit tabakası oluşmaktadır (Şekil 4.10). Oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [14,33,105,112-115]:



Son derece iyi kimyasal bütünlüğü sebebi ile B₂O₃ filmlerin, iyon dağlamalı seramik yüzeylere oldukça iyi yapıştığı görülmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında seramikler için borik asidin kullanımı, 170°C'nin üzerinde H₃BO₃ parçalanarak B₂O₃'e dönüşüp yağlayıcı özelliğini kaybetmesi ve 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda B₂O₃'ün oldukça sıvı bir hal alıp seramik altlık malzeme ile reaksiyona girerek yüksek korozyon aşınmaya neden olması sebebiyle tavsiye edilmemektedir. Metaller için bu kimyasal reaksiyon, ihmal edilebilir ve düşük sürtünme viskoz akış yağlama ile etkisini devam ettirmektedir [105].



Şekil 4.10. Bor kaplanmış çelik yüzeyinde oluşturulan bor oksit ve borik asit tabakasının şematik gösterilişi [113,115].

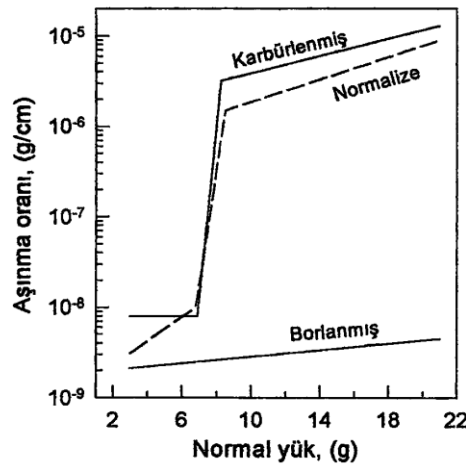
Erdemir ve Bindal [33], bor kaplanmış ve kısa süreli ısıtma işlemi uygulanmış çeliklerin sürtünme katsayısı ve aşınma hızlarını son derece düşük değerlere taşıyan, bor kaplanmış çelik yüzeyindeki borik oksit ve borik asit tabakalarının varlığını mikro-lazer Raman spektroskopisi ile ispatlamışlardır.

4.2.2. Borlanmış Çeliklerin Aşınma Özellikleri

Makine elemanlarının aşınma dayanımlarını artırmanın önemli yöntemlerinden birisi de, bor yayını ile yüzeylerinde oldukça sert borür tabakalarının oluşturulmasıdır. Metalik malzemelerin abrazif aşınma direnci ile sertlikleri arasında doğrusal bir ilişki vardır, ancak malzeme mikroyapısının, aşınma dayanımına etkisi, sertliğine olan etkisinden çok daha fazladır [59]. Borlama işlemi sonucunda ise, malzemenin yüzey sertliğinde muazzam bir artış meydana gelmektedir. Bu ise borlanan parçanın abrazif aşınma dayanımını artırmaktadır (şekil 4.11). Çeşitli yayınma işlemlerinin; işlem sıcaklığı, tabaka kalınlığı ve sertliklerinin karşılaştırılması Tablo 4.1'de verilmektedir [116].

Tablo 4.1. Yayınma işlemlerine ait bazı özellikler [116].

Yüzey İşlemi	Malzeme	İşlem Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV)	Tabaka Kalın.(µm)
Karbürleme	AISI4620	800/900	700	225
Nitrürleme	17-4 paslanmaz	500/600	800	200
Karbonitrürleme	AISI4620	700/900	700	500
Borlama (B1 ve B2)	AISI4620	900/1100	1500	50
Titanyum Karbür (TiC)	AISI440C	900/1100	3000	75
Vanadyum Karbür (VC)	AISID2	900/1100	2500	75
Feritik Nitrokarb. (FNC)	AISI4620	500/600	700	10
Referans Kaplamalar				
Krom Kaplama (Cr)	AISI 4620	Oda Sıcaklığı	900	75
Elektroliz Ni/P(Ni)	AISI4620	20°C./ 100 °C	700	30



Şekil 4.11. Çeşitli difüzyonel kaplama işlemleri uygulanmış bir çeliğin aşınma davranışları [109].

Eyre [117], karbürleme ve borlama işlemi uygulanmış AISI 1100 serisi çeliklerinin aşınma davranışları karşılaştırdığında; borlamanın karbürlemeye göre özellikle geçiş bölgesi üzerindeki yüklemelerde adhezif aşınma direnci açısından çok daha iyi sonuçlar verdiğini ve bu özelliği yüksek sıcaklıklarda dahi muhafaza ettiğini belirtmektedir. Sertlikle adhezif aşınma arasında doğrudan bir ilişki kurulamayacağını belirten Eyre [117], adhezif aşınmanın yüzeyler arasındaki kimyasal uyumsuzlıkla ilgili olduğunu iddia etmektedir. Borlanmış numunelerde sürtünme katsayısında meydana gelen değişimleri inceleyen çeşitli araştırmacıların hepsi borlamanın sürtünme katsayısını düşürdüğü sonucuna varmışlardır. Borlanmış yüzeylerin aşınma açısından diğer bir üstünlüğü, gerek çalışma ortamından kaynaklanan, gerekse kayma sürtünmesi sonucunda ortaya çıkan ısının, borlu tabakaların sertliklerinde ve aşınma dayanımlarında büyük bir düşüşe neden olmamasıdır [21,117].

Tablo 4.2. Borlanmış ve borlanmamış bazı malzemelerin statik sürtünme katsayıları [11].

Malzeme	İşlem	Yüzey (μm)	Statik sürtünme Katsayısı
01-01 Takım çeliği	Borlanmış	0.076	0.07-0.09
	Borlanmamış	0.076	0.22-0.24
1018-1018 Karbon çeliği	Borlanmış	0.076	0.14-0.15
	Borlanmamış	0.076	0.19-0.24
302-302 Paslanmaz çelik	Borlanmış	4.572	0.16-0.18
	Borlanmamış	0.076	0.19-0.22
Tungsten-Tungsten	Borlanmış	0.076	0.12-0.14
	Borlanmamış	0.076	0.45
Molibden-Molibden	Borlanmış	6.858	0.16-0.17
	Borlanmamış	0.076	0.38
Nikel-Nikel	Borlanmış	0.076	0.13-0.14
	Borlanmamış	0.076	0.42

Borlanmış çelik yüzeylerin aşınma davranışlarını inceleyen araştırmacıların çoğunluğu, tek fazlı (Fe_2B) tabakalarının, çift fazlı ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) tabakalarından daha üstün aşınma direncine sahip olduğu konusunda görüş birliği içerisindeyler [11]. Takeuchi [110], FeB ve Fe_2B tabakalarının aşınma özellikleri ile ilgili olarak, maksimum aşınmanın metalik ve oksidatif aşınma ile birlikte etki ettiği durumda meydana geldiğini, hafif aşınma veya yüksek kayma hızlarındaki aşınma kayıplarının ise esas olarak oksidatif aşınmadan kaynaklandığını ve borlanmış çeliklerin aşınma davranışlarını etkileyen en önemli faktörün, yüzeyde oluşan koruyucu oksit filmleri olduğunu ileri sürmektedir. Arayüzeylerde yüksek sıcaklıklar oluştuğunda, özellikle yüzeye yakın bölgelerde deboronizasyon oluştuğu ve yüzey tabakalarının oksitlenmesi sonucunda aşınma ürünlerinin analizinde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ve HBO_2 bileşenlerinin ortaya çıktığı belirtilmektedir.

Borür tabakalarının abrazif aşınma dayanımları, yüksek sertliklerinden dolayı oldukça iyidir. Borür tabakasının abrazif aşınma açısından üstünlüğü açık bir şekilde görülmektedir [41]. Borlamadan sonra uygulanan ısıt işlemler de aşınma dayanımını etkilemektedir. Borlama+normalleştirme+sertleştirme ve 200°C'de temperleme işlemi uygulanmış numuneler, borlamadan sonra her hangi bir ısıt işlem uygulanmamış numunelere göre daha iyi aşınma dayanımı göstermektedir [51]. Bazı araştırmacılar ise borlama sonrası ısıt işlemlerin, tek fazlı borür tabakalarının aşınma dayanımını pek fazla değıştirmediğini, buna karşılık çift fazlı tabakaların aşınma direncini ise önemli ölçüde artırdığını, bunun da büyük ölçüde iki fazlı tabakalardaki kalıntı gerilmelerden kaynaklandığını ileri sürmektedirler [11].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

10x10x10mm çaplı AISI 4140 çelik deney numunesi olarak kullanıldı. Tablo 5.1’de borlamada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri, Tablo 5.2 de kullanılan AISI 4140 çeliğinin analizi ve Tablo 5.3’te mekanik alaşımlama sonrası yapılan borlama işlemleri deney şartları verilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında borlama Ferrobör (150 µm)+silikat karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Ferrobör çeneli kırıcıda kırılıp öğütölüp ebatlandırılmış ve Sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2 - 60 \text{ bome}$) ferrobör tozlarına ağırlıkça %2 olarak ilave edilip karıştırıldıktan sonra numue yüzeyine jel olarak yaklaşık 5 mm kalınlığında uygulanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise borlama karışımı (ferrobör+sodyum silikat) mekanik alaşımlanmıştır. Mekanik alaşımlamada Spex tipi yüksek enerjili öğütücü kullanılıp, öğütücü içinde bilye çapı 10 mm olarak, bilye/ toz oranı=10/1 olarak ve mekanik alaşımlama süresi 1,2 ve 4 saat olarak tatbik edildi.

Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan borlama tozlarının kimyasal kompozisyonu (%).

	Fe	B	Al	Ti	Si	%S	Na ₂ O	SiO ₂	%P
FeB		18	4	75	0.5	0.03			0.03
Na ₂ O-SiO ₂							9	28	

Tablo 5.2. Çalışmada kullanılan AISI 4140 çeliğinin kimyasal kompozisyonu (%).

	Alaşımlama elementi (% ağırlık)					
	Cr	Si	C	Mo	Mn	Fe
AISI 4140	0.915	0.211	0.391	0.184	0.938	96.89

Mikroyapı görüntüleri için kaplama numuneleri % 2 nital çözeltisi ile dağlandı. Dağlanan yüzeylerin Olympus marka optik mikroskopta optik fotoğrafları ve yüzeylerin SEM ve EDS görüntüleri JEOL JSM-7001F marka elektron mikroskobunda alınarak mikroyapıdaki elementel konsantrasyon değişimleri tespit edilmiştir ve mikroyapıda oluşan faz ve bileşikler tespit etmek amacıyla Bruker D8 Advance marka XRD cihazında incelemeleri yapılmıştır. Numunelerin yüzeyinden merkezine doğru GODES cihazı ile bor konsantrasyon değişimi belirlendi. Anton Paar marka mikrosertlik cihazı ile numunelerin yüzeyindeki mikrosertlik değişimi belirlendi. DTA ile mekanik alaşımlanmış tozların yüzey enerjilerindeki değişim belirlendi.

Aşınma testlerine tabi tutulacak numuneler 10x10x10 mm kesitinde hazırlandılar ve mikro sertlikleri alınmıştır. Aşınma numuneleri pin-on-disk yöntemi ile elmas bir aşındırıcı üzerinde aşındırıldılar. Aşınma oranı olarak $W = gr \times N/cm^2$ birimi kullanılmıştır. Aşınma testleri boyunca yükler 20, 40 ve 60 N olarak değiştirilmiştir. Ağırlık kayıpları 10^{-5} gr hassasiyetindeki tartımlarla yapılmıştır.

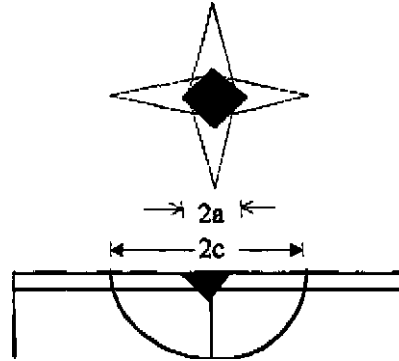
Tablo 5.3. Mekanik alaşımlı numuneler ve çalışma parametreleri

Num. No	Silikat	Öğütme süresi	Sıcaklık, °C	Süre, Saat
N1.1	-	1	750	4
N1.2	-	2	800	4
N2.1	Na ₂ B ₄ O ₇	2	800	4
N3.1	Na ₂ CO ₃	2	800	4
N4.1	Na ₂ SO ₄	2	800	4
N4.2	NaCl	2	800	4
N4.3	NH ₄ Cl	2	1073	4
N5.1	Na ₂ •SiO ₂ (OH) ₂	1	550	8
N5.2	“	1	600	8
N5.3	“	1	650	8
N5.4	“	1	700	2
N5.5	“	1	“	4
N5.6	“	1	“	6
N5.7	“	1	“	8
N5.8	“	1	750	2
N5.9	“	1	“	4
N5.10	“	1	“	6
N5.11	“	1	“	8
N5.12	“	1	800	2
N5.13	“	1	“	4
N5.14	“	1	“	6
N5.15	“	1	“	8
N5.16	“	1	850	2
N5.17	“	1	“	4
N5.18	“	1	“	6
N5.19	“	1	“	8
N5.20	“	1	900	2
N6.1	“	2	700	2
N6.2	“	2	“	4
N6.3	“	2	“	6
N6.4	“	2	“	8
N6.5	“	2	750	2
N6.6	“	2	“	4
N6.7	“	2	“	6
N6.8	“	2	“	8
N6.9	“	2	800	2
N6.10	“	2	“	4
N6.11	“	2	“	6
N6.12	“	2	“	8
N6.13	“	2	850	2
N6.14	“	2	“	4
N6.15	“	2	“	6
N6.16	“	2	“	8
N7.1	“	4	700	2
N7.2	“	4	“	4
N7.3	“	4	“	6
N7.4	“	4	“	8
N7.5	“	4	750	2
N7.6	“	4	“	4
N7.7	“	4	“	6
N7.8	“	4	“	8
N7.9	“	4	800	2
N7.10	“	4	“	4
N7.11	“	4	“	6
N7.12	“	4	“	8
N7.13	“	4	850	2
N7.14	“	4	“	4
N7.15	“	4	“	6
N7.16	“	4	“	8

Kırılma tokluğu ölçümleri Anton Paar tipi mikrosertlik cihazında Vickers uç kullanılarak cihazın maksimum kapasitesi olan 400 gr yük altında gerçekleştirildi. Amaç vickers uç kullanılarak izler oluşturmak ve bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen radyal çatlakların boylarının ölçülmesi neticesinde kırılma tokluğu ile çatlak ebadı arasındaki eşitliği kullanarak kırılma tokluğu hesaplandı. Bu ölçümlerin gerçekleştirilmesi ise yeterli tabaka kalınlığının ancak sağladığından dolayı 800, 850 ve 900 °C'de 6 ve 8 saat borlanan numunelerde mümkün olabilmektedir. Şekil 5.1'de gösterildiği üzere, Vickers uç ile oluşturulan izler [115] ve bu izlerin köşegenleri boyunca meydana gelen radyal çatlakların boyları ölçülerek eşitlik 5.1 yardımıyla kırılma tokluğu değerleri (**K_c**) tespit edilmiştir. Bu teknik ile kırılma tokluğu belirleme ölçümleri, çok küçük numunelerin kullanılması ve bu numunelerin kolaylıkla hazırlanabilmesi, işlemin hızlı ve ekonomik olması gibi avantajlarından dolayı özellikle cam seramiklere ve diğer gevrek malzemelere uygulanmaktadır. Ancak ölçüm sırasında oluşturulan iz köşegeni ve çatlak boyunun ölçüm hassasiyetine bağlı olarak tokluk değerinde değişmelerin olabilmesi, oluşan çatlakların ideal çatlak olarak kabul edilmesi, kırılma tokluğunun ölçümü için geliştirilen formüllerin farklılıklar arzemesi, aynı malzeme için farklı literatürlerde farklı kırılma tokluğu değerleri tesbit edilmesi indentasyon tekniğinin zayıf yönleridir. indentasyon tekniğinde, malzemenin kırılma tokluğu, uygulanan yüke, çatlak boyuna ve numunenin geometrisine bağlıdır [47, 83, 116-119].

$$K_c = 0.028(E/H_v)^{1/2}(P/C^{3/2}) \quad (5.1)$$

Burada; E, kaplama tabakasının elastisite modülü (kg/mm²); H_v, kaplama tabakasının sertliği (kg/mm²); P, uygulanan yük (kg) ve c, çatlak yarı boyudur (m).



Şekil 5.1. Vickers uç ile oluşturulan sertlik izinin ve çatlakların şematik gösterimi [119].

6. DENEY SONUÇLARI

6.1. Mikroyapı incelemeleri

Mekanik alaşımlama sonrası üretilen tozların kullanımı ile elde edilen numunelerin optik mikroyapı görüntüleri Ek 1’de ve SEM görüntüleri Ek 2’de ve EDS analizleri EK 3’de verilmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası ferrobor taneciklerinin tane ebadı düşmüştür (Ek.2.6). Tane ebadı düşüşü ile birlikte tanelerin yüzey enerjisinde artış olduğu görülmüştür (Ek.5). Yüzey enerjisindeki bu artışın bor atomlarının çelik içine difüzyonunda aktivasyon enerjisini etkileyebileceği, borlama sıcaklığını ve borlama süresini düşürebileceği düşüncesiyle mekanik alaşımlama ferrobor+silikat karışımına uygulanmıştır. Uygulama için mekanik alaşımlama süresi 1, 2 ve 4 saat olarak seçilmiştir. Numunelerin borür tabakası kalınlıkları ise Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Borlama sonrası numune yüzeyindeki tabaka kalınlıkları

Num. No	Silikat tipi	Öğütme süresi	Sıcaklık, °C	Süre, Saat	Borür kalınlığı, µm
N1.1	Silikatsız	1	750	4	12
N1.2	Silikatsız	2	800	4	18
N2.1	Na ₂ B ₄ O ₇	2	800	4	25
N3.1	Na ₂ CO ₃	2	800	4	72
N4.1	Na ₂ SO ₄	2	800	4	
N4.2	NaCl	2	800	4	
N4.3	NH ₄ Cl	2	800	4	
N5.1	Na ₂ •SiO ₂ (OH) ₂	1	550	8	0
N5.2	“	1	600	8	2
N5.3	“	1	650	8	5
N5.4	“	1	700	2	16
N5.5	“	1	700	4	36
N5.6	“	1	700	6	50
N5.7	“	1	7000	8	59
N5.8	“	1	750	2	25
N5.9	“	1	750	4	44
N5.10	“	1	750	6	68
N5.11	“	1	750	8	85
N5.12	“	1	800	2	30
N5.13	“	1	800	4	56
N5.14	“	1	800	6	82
N5.15	“	1	800	8	105
N5.16	“	1	850	2	34
N5.17	“	1	850	4	80
N5.18	“	1	850	6	120
N5.19	“	1	850	8	137

N5.20	“	1	900	2	60
N6.1	“	2	700	2	25
N6.2	“	2	700	4	40
N6.3	“	2	700	6	54
N6.4	Na ₂ •SiO ₂ (OH) ₂	2	700	8	64
N6.5	“	2	750	2	35
N6.6	“	2	750	4	51
N6.7	“	2	750	6	68
N6.8	“	2	750	8	81
N6.9	“	2	800	2	42
N6.10	“	2	800	4	66
N6.11	“	2	800	6	80
N6.12	“	2	800	8	98
N6.13	“	2	850	2	51
N6.14	“	2	850	4	79
N6.15	“	2	850	6	103
N6.16	“	2	850	8	124
N7.1	“	4	700	2	11
N7.2	“	4	700	4	21
N7.3	“	4	700	6	30
N7.4	“	4	700	8	39
N7.5	“	4	750	2	13
N7.6	“	4	750	4	22
N7.7	“	4	750	6	37
N7.8	“	4	750	8	45
N7.9	“	4	800	2	15
N7.10	“	4	800	4	30
N7.11	“	4	800	6	47
N7.12	“	4	800	8	57
N7.13	“	4	850	2	23
N7.14	“	4	850	4	43
N7.15	“	4	850	6	56
N7.16	“	4	850	8	72

Numunelerin optik görüntülerinden (Ek 1.1.2-1.1.6), SEM görüntüleri (Ek 2.1-2.6)ve tabakalardan alınan EDS analizleri (Ek 3) ile elde edilen sonuçlara göre yapı içinde teşekkül eden borürlerin asiküler tip borür oldukları görülmektedir. Bu çalışmada, mekanik alaşımlama uygulamadığı taktirde FeB_x fazının yüksek borlama sürelerinde ve 800 °C borlama sıcaklığının altında görülemediği tespit edilmiştir (Ek 1.1.1). Bu durumun sebebi, borlama sıcaklığının A₁ sıcaklığının altında olması ve dolayısıyla bor atomlarının atomik difizyonunun düşük olmasına bağlanmıştır. Ancak, 1 saatlik mekanik alaşımlama sonrası (Ek 1.1.2) 650 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama sonrası borür tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altında borür tabasına rastlanılamamıştır. bir saatlik mekanik alaşımlanmış, 700 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlamada tabakalaşmanın olduğu görülmüştür. Sıcaklık 800 °C’ye çıkarıldığında ve süre 6 saat olarak uygulandığında ise çift katlı borür tabakası görülmeye başlanmıştır. Sıcaklık 850 °C olarak uygulandığında, çift katlı tabakalaşmanın 2 saatlik

borlama süresinden itibaren oluştuğu belirlenmiştir (Ek 1.1.2). Fe_2B çelik yüzeyine yakın bölgede oluşurken, daha yüksek oranda bor atomu içeren FeB ve Fe_2B fazları bor tabakasının yüzeyinde teşekkül etmişlerdir (Ek 4). Borür tabası içinde borürlerin dağılımı, dış yüzeyden numunenin içine doğru $\text{FeB}_x \rightarrow \text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ şeklinde sıralanabilir. Bor atomlarının göreceli olarak düşük difizyon oranı sebebiyle FeB_x fazının oluşumunu sağladığı düşünülmektedir.

800 °C borlama sıcaklığının altındaki 650, 700 ve 750 °C sıcaklıklarında mekanik alaşımlama uygulanması halinde, borlamalarda etkin sonuçlar alındığı görülmüştür. Mekanik alaşımsız olarak yapılan klasik borlama uygulamalarında tercih edilmeyen bu sıcaklıklarda belirlenen borlama kalınlıkları dikkat çekici ölçülerdedir. Bahsi edilen sıcaklık aralığı A1 sıcaklığının altındadır. Bu sıcaklık sınırının altında borlama esnasında çelik mikroyapısı α_{Fe} +sementit faz karışımından oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta silis atomları α_{Fe} içinde çözünür, ancak Cr ve C ise sementit yapısı içinde kalır. Bu elementler borür içinde çözünürlüğe sahip değildir. Si atomları gerçekte borür içinde çözünürlüğe sahip değildir. Bu sebeple Si atomları içeriye doğru difüze olur ve Si atomlarınca zengin bölgeleri borür tabakaları önünde oluştururlar [157]. Çalışmada özellikle 800 °C sıcaklığın altındaki uygulamalarda Ek 1’de verilen mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi numunenin içine doğru dallantılı biçimde uzanan asiküler borürlerin arasında bu fazların yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Bu durumun sebebinin borlama sıcaklığının düşük olması, Si difizyon oranının borlama büyüme oranından düşük olmasına bağlanmaktadır. Sonuç olarak Si atomlarınca zengin bölgeler asiküler borürlerce sarmalanmaktadır.

Borlama sırasında borürler [001] doğrultusunda büyürler [158]. Borlama esnasında öncelikle borür çekirdekleri önce yüzeyde teşekkül eder ve daha sonra numune içine doğru büyür. Borür çekirdeklerinin oriyantasyonu ilk başta rastgeledir. Büyüyen borürlerin oriyantasyonu FeB ve Fe_2B borürleri için [001] doğrultusundadır, çünkü bor atomları bu doğrultuda daha hızlı difüze olurlar [159]. Bu sebeple [001] doğrultusuna sahip ve numune yüzeyine dik borür taneleri daha hızlı bir biçimde büyürler. Diğer yönlenme doğrultularına sahip borür tanelerinin büyümesi yavaştır ve büyümeleri ana doğrultudaki tanelerin büyümeleri ile çakıştığından durur. Si $\alpha\text{-Fe}$ içinde difüze olabildiğinden ve borürlerin difizyon oranından daha küçük bir difizyona sahip olduğundan Si’ca zengin $\alpha\text{-Fe}$ borürlerce çevrelenir. Bu sebeplerden dolayıdır ki borür tabakası asiküler bir morfolojiye sahiptir. FeB fazının büyüme eğilimi Fe_2B fazına göre daha zayıftır. Deney sonuçlarına göre de ilk oluşan fazın Fe_2B olduğu ve FeB fazı oluşumu öncesi uzun bir süre büyümeye devam ettiği görülmektedir. FeB fazının borlama işleminin sonlarına doğru teşekkül etmesi sebebiyle FeB fazı Fe_2B fazına göre büyümek için daha az zamana sahip olur.

Mekanik alaşımlama süresi artırılıp 2 saat olarak uygulandığında borür tabakası ilk olarak 700 °C sıcaklıkta görülürken 750 °C sıcaklıkta 2 saat borlamada bile borür tabakasının oluştuğu görülmüştür (Ek 1.1.3). Sıcaklığın 800 °C ve sürenin 4 saate çıkarılması sonrası çift katlı borür tabakası görülmeye başlanmıştır. Benzer sonuçlar 4 saatlik mekanik alaşımlama sonrası da görülmüştür (Ek 1.1.4). Ancak, tabaka kalınlıkları açısından durum değerlendirildiğinde mekanik alaşımlamanın 1 saatin üzerine çıkarılmasının verimli sonuçlar vermediği belirlenmiştir.

Dünyada kutu borlama işlemi için en revaçta olan ürün EKABOR olarak adlandırılan üründür. Bu ürün ile 800 °C de 4 saatlik borlama işlemi sonrası borür tabakasına rastlanılmamıştır (Ek 1.1.5). Bu tozun atritörde öğütülmesi sonrası da bir sonuç elde edilemez iken bu tozun sodyum silikat ile mekanik alaşımlanması sonrası borür tabakasının oluştuğu görülmüştür. Ticari olarak kullanılan bu toz ile yapılan çalışmalar neticesinde borür tabakası kalınlığı açısından bu çalışmanın sonuçları ile rekabet edemediği belirlenmiştir.

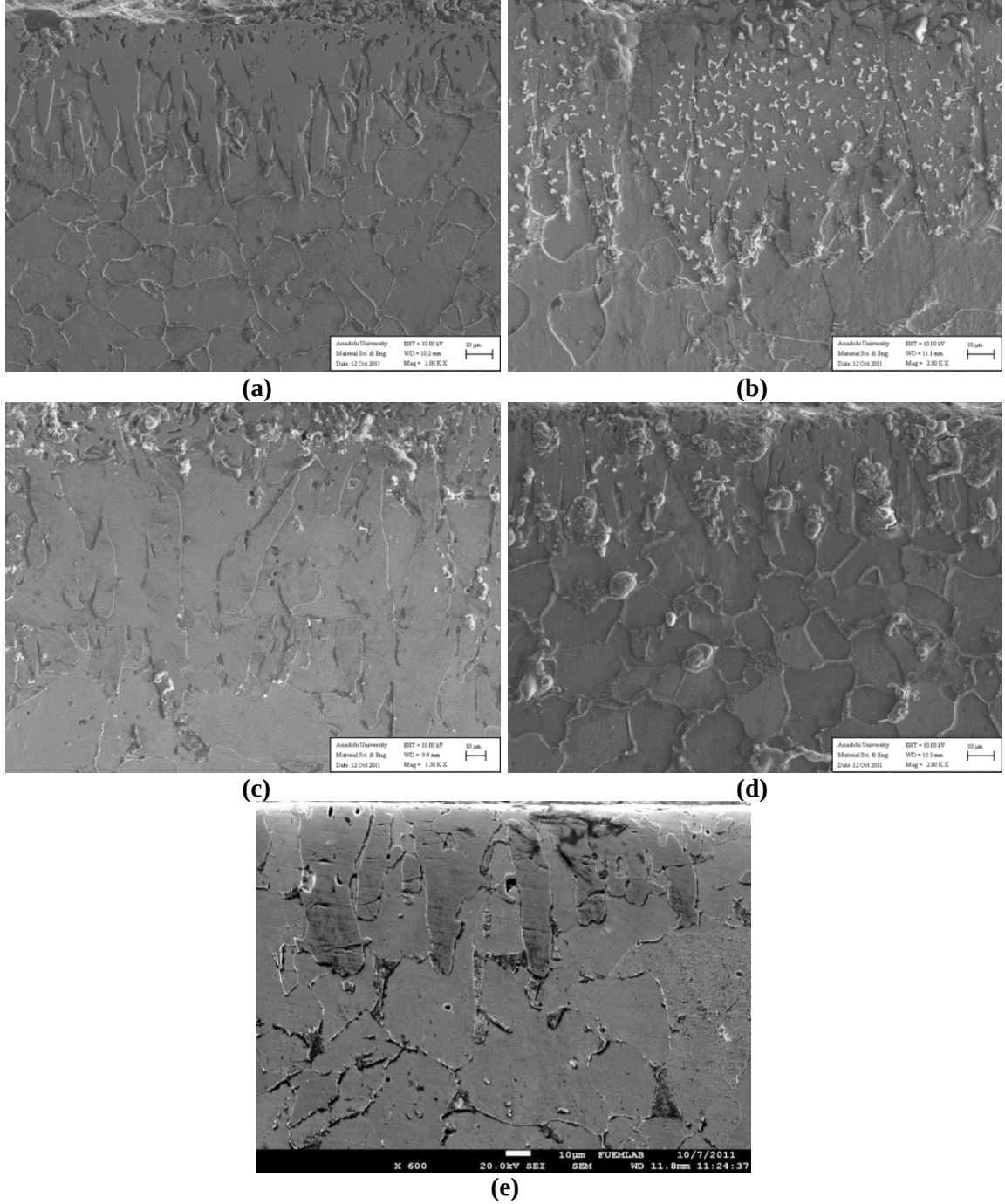
Ferrobör ile sodyum silikat karışımına Ferrotitanyum, ferrokrom, nikel gibi alaşım tozları katılarak yapılan çalışmalar neticesinde borür tabakasına rastlanılmamıştır (Ek 1.1.5). Sodyum silikat yerine NaCl, NH₄Cl, Na₂B₄O₄ ve NaSO₄ tuzlarının kullanılması halinde borür tabakasının oluştuğu belirlenmiştir (Ek 1.1.5). Sodyum silikat yerine sodyum karbonatın kullanılması halinde mekanik alaşımlama sonrası 800 °C sıcaklıkta yapılan borlamalarda 2 saatlik işlem süresi sonrası borür tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Bu tuzların kullanımı ile ilgili detaylı çalışmaların yapılması gerektiği kanaatine varılmıştır. Sodyum silikatın kullanılmasının sonucu Ek 1.1.6 da verilen optik görüntülerden görüleceği gibi borür tabakası ancak 800 °C sıcaklıkta 4 saat sonra görülebilmektedir. Sodyum silikat ferrobör taneciklerinin arasındaki boşlukları doldurarak ve ferrobör taneciklerini sarmalayarak bor atomlarının difizyonunu kolaylaştırmıştır.

Optik ve SEM kesit incelemeleri neticesinde oluşan borür tabakasının dendritik bir morfolojiye benzediğini görmekteyiz (Ek 2). Ayrıca FeB/Fe₂B arayüzeyinde kolonsu doku oluşumu oranı Fe₂B/çelik arayüzeyine göre daha az orandadır. Kaplama bölgesinde görüntüsel incelemeleri neticesinde 3 farklı bölgeden bahsedilebilir. Bu bölgeler:

- i) Borür tabakası: Esas itibarı ile FeB ve Fe₂B fazlarından oluşmaktadır.
- ii) Geçiş bölgesi: Bor atomlarınca zengin geçiş zonedir.
- iii) Matris: Bor atomlarının difizyonundan etkilenmeyen bölgedir.

Gerek optik ve gerek ise SEM incelemeleri neticesinde borür tabakası içinde iki farklı katman mevcuttur. Dış yüzeyin FeB tabakası olduğu ve bor atomlarının dış yüzeyden iç yüzeye göre konsantrasyonunun daha yüksek olduğu GDOES analizinden de (Ek 6) görülmektedir. XRD analizleri de yapıdaki bölgeleri göstermemesine rağmen farklılığı göstermektedir. Aynı zamanda Ek 4’de verilen EDS analizlerinden de bu durum açıkça görülmektedir. GDOES ve EDS analizleri neticesinde borür tabakasındaki Fe konsantrasyonunun dış yüzeydeki değerinin iç yüzeye göre daha düşük olduğu da belirlenmiştir. En yüksek Fe konsantrasyonu matriste iken en yüksek B konsantrasyonu da dış yüzeyde görülmüştür. Bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu da görülmektedir [160-162]. Literatür incelemeleri neticesinde karbonun FeB ve Fe₂B fazları içinde çözünmediği görülmüştür [163]. Oysa düşük karbonlu çeliklerin yüzey borlamaları neticesinde borlanmış tabaka içinde Cr’un FeB fazı içinde CrB borürünü oluşturduğu ifade edilmektedir [163]. Dış katmandaki FeB fazı alt katmandaki Fe₂B fazına göre daha serttir. Bu değişim GDOES analizlerindeki değişim ile örtüşmektedir. FeB fazındaki Fe oranı Fe₂B fazındaki orana göre daha düşüktür. Ortamdaki bor potansiyelinin yüksek olması halinde sürekli kaplama yani tek fazlı Fe₂B yapısının oluşması mümkün olur. Kaplama kalınlığını FeB/Fe₂B fazları arasındaki difüzyon kontrol eder. Yüzey ile borür tabakası arasındaki girintili yapının temel sebebi difüzyon prosesinin anizotropik doğasından kaynaklanır.

Bor atomları demir esaslı yapının yüzeyinden içeriye doğru difüze olduklarında bir bileşik katmanı teşekkül eder. Bu katmanda Fe₂B fazı veya (FeB+Fe₂B) fazları birlikte teşekkül edebilir [164-168]. Duplex faz oluşumu kaplama sonrası istenmeyen bir durumdur. İkiz faz arasında termal genleşme sabiti farkı çok yüksektir. İşlem sıcaklığı sonrası soğuyan yüzeyde FeB fazı pullanma yapar. Bu sebeple borlama işleminde hedef tek fazlı (Fe₂B) bir katman elde etmektir. Bu fazın sertliğinin daha düşük olmasına rağmen kararlılığı borlama işleminde istenen doku oluşumu için beklenen bir durumdur. FeB fazı ile Fe₂B fazları birlikteliği 800 °C sıcaklığa çıkılana kadar görülmemiştir. 800 °C sıcaklığa çıkılıp süre 8 saati bulduğunda FeB fazı teşekkülüne rastlanılmıştır.



Şekil 6.1. 1 saatlik mekanik alaşımlamaya maruz bırakılmış borlama tozu kullanılarak a) 700, b)750, c)800 d) 850 °C sıcaklık ile 8 saatlik borlama e) 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik, borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri.

SEM incelemeleri neticesinde yüzeydeki fazların fiziksel görünüşleri sıcaklık ve süreye bağlı olarak morfolojik değişimler göstermiştir. Kaplama tabakasının dış yüzeyi daha koyu bir renk arz ederken tabakanın iç yüzeylerine doğru borür tabakası rengi kısmen açık bir tona bürünmüştür. Düşük sıcaklık (800 °C'nin altı) ve işlem sürelerinde (4 saatin altı) FeB fazı teşekkül etmez iken sıcaklık ve sürenin artışı ile birlikte FeB fazı da görülmeye başlanmıştır. Mekanik alaşımlanmış tozlar ile gerçekleştirilen borlama neticesinde tüm işlemler için

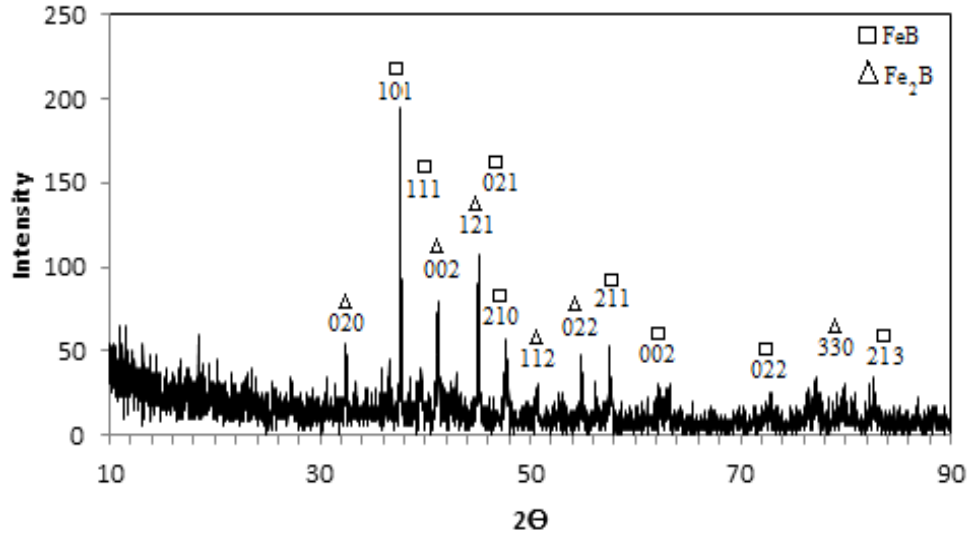
kolonsal bir morfolojiye rastlanılmıştır. İşlem parametrelerinin değişimi kolonsal tabaka geçişini engellememiştir. Borlama işleminde sıcaklığın artışı ile birlikte $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ ve $\text{Fe}_3(\text{SiB})$ fazlarına da rastlanılmıştır. Bu fazlar literatür araştırmaları sonrası bazı araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir [168].

EDS analizlerinin bor kimyasal konsantrasyon dağılımının tespitinde verimli ve kesin sonuçlar vermediği bilinmektedir. Ancak fikir vermesi amacıyla bu analizler yapılmıştır. Kesin sonuçlar için ise GDOES analizleri alınmış (Ek.6) ve mekanik alaşımlanmış tozlar ile yapılan sonuçlar kısmında verilmiştir. EDS analizleri kaplama tabakası yüzeyinden matrise doğru bir çizgi boyunca alındılar. Yüzeyden matrise doğru bor konsantrasyonunda azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca, karbon ve silsin de yüzeyden matrise doğru difüze olduğu görülmektedir. Öte taraftan krom konsantrasyonunun tabaka içinde homojen olduğu görülmüştür. GDOES analizleri incelendiğinde B atomlarının at.% olarak dağılım eğrilerinin 3 farklı bölge gösterdikleri görülecektir. Eğrilerin pik noktalarına kadar B kompozisyonun yaklaşık bir lineer eğim gösterdikten sonra bir kırılma noktası gösterdiği ve ardından ikinci bir kırılma noktasına kadar yine yaklaşık olarak lineer değişim gösterdiği görülmektedir (Ek.6, şekil 10). GDOES analizleri sonrası borlama süresi ve sıcaklığının Fe_2B tabakası kalınlığı üzerinde etkin olduğu görülmüştür. Özellikle 750 °C sıcaklığın üzerinde ve 4 saatlik borlama sonrası FeB fazının oranının arttığı görülmüştür.

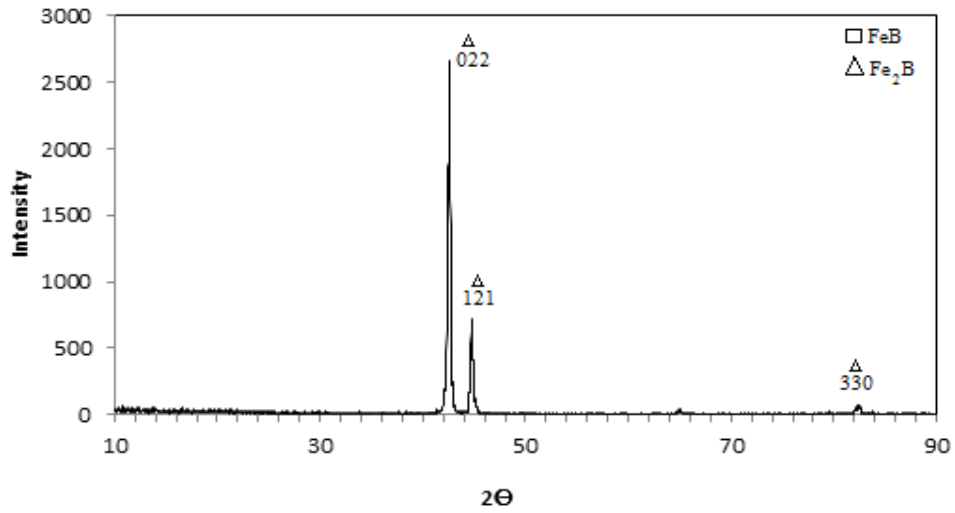
6.2. XRD Sonuçları

XRD sonuçları Ek 4’de detaylı verilmiştir. XRD analizlerine göre borlanmış bölgede FeB ve Fe_2B fazları mevcuttur. Bu fazların oranları borlama sıcaklığı borlama öncesi mekanik alaşımlama süresi ve borlama süresine bağlı olarak değişim göstermiştir. 700 °C ve bu sıcaklığın altındaki borlamalarda yüzeyde Fe_2B fazına rastlanılırken FeB fazına rastlanılmamıştır. Borlama süresinin artırılması sonrası FeB fazı 8 saatlik borlamalarda bile görülmemiştir. Borlama sıcaklığının 800 °C sıcaklığa çıkarılması ve sürenin 6 saate çıkması sonrası FeB fazına rastlanılmıştır (Ek 4). 850 °C sıcaklıkta yapılan borlamalarda süreye bağlı olarak yapılan incelemeler Şekil 6.2’de 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla 2,4,6 ve 8 saatlik borlamalar için verilmiştir. FeB fazı 6 saatlik borlama sonrası ortaya çıkmaya başlamış ve 8 saate çıkarılan borlama süresi ile 6 saatlik borlama karşılaştırıldığında borlama süresinin 8 saate çıkarılması ile birlikte FeB fazı oranının piklerin intensite oranlarından da görüldüğü gibi artmıştır. Literatür araştırmalarında FeB fazının 2 saate kadar artış gösterip bu süreden sonra oranının azaldığı belirtilmiştir [167, 168]. Ancak, bu çalışmada 6 saate kadar

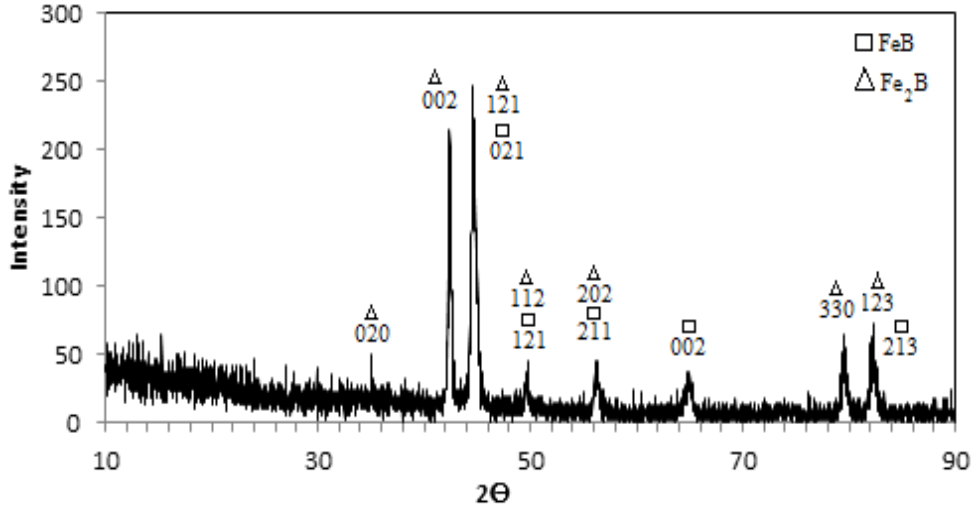
FeB fazı teşekkül etmeyip 6 saat sonra etkinliğini artırdığı ve 8 saatlik borlamaya kadar yapılan incelemelerde FeB oranının azalmayıp artışına devam ettiği görülmüştür. Literatür ile bu çalışmadaki fark, mekanik alaşımlama işlemi sonrası tozların aktifliklerinin artmasından kaynaklanıyor olabilir.



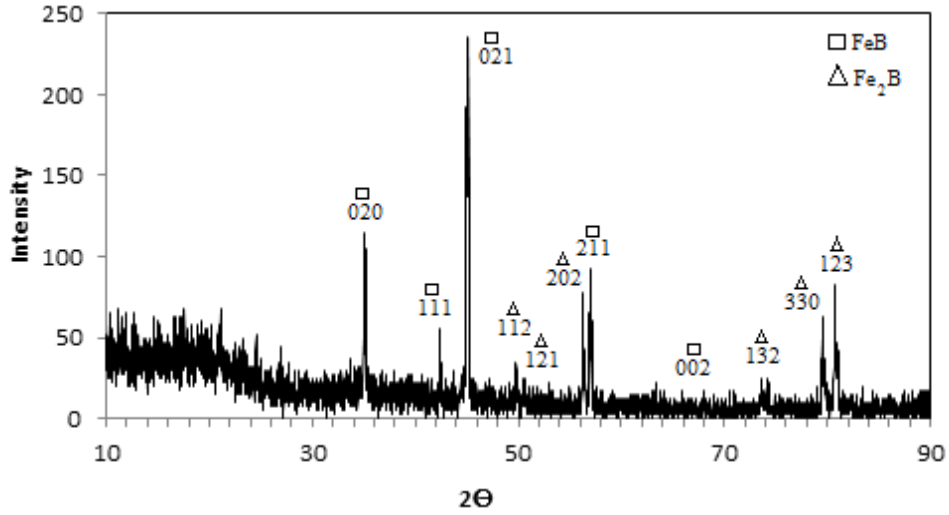
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.2. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla a) 850 °C sıcaklıkta 2 saatlik borlamalar b) 850 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama, c) 850 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama, d) 850 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama neticesinde oluşan borürlerin XRD sonuçları

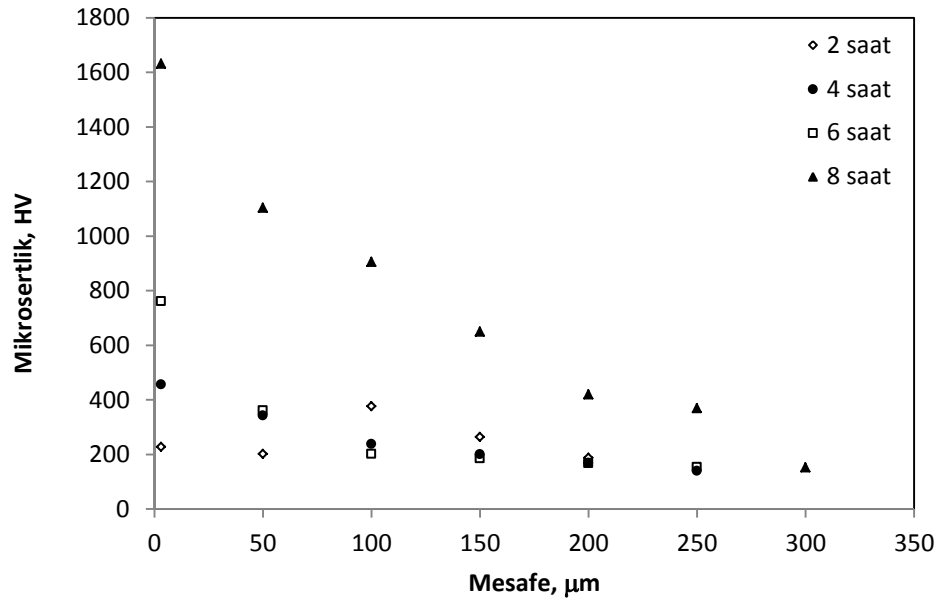
Şekil 6.1 de 700, 750 ve 800 °C sıcaklıklarda farklı süreler için SEM mikroyapıları görülmektedir. 2 saatlik borlama süreleri sonrası ince FeB tabakası oluşumu görülmektedir. Sürenin 8 saate çıkması sonrası yüzeyde kalın FeB tabakası oluşmuştur. Sıcaklığın 850 °C ye çıkması sonrasında ise yapıda FeB fazı oranının arttığı belirlenmiştir. Şekil 6.1 incelendiğinde borür tabakasının FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğu görülmektedir. Düşük sürelerde FeB fazı oluşmasına rağmen tabaka incedir. FeB ve Fe₂B fazları ardışık olarak XRD sonuçlarında görülmektedir. Sürenin de 4 saate ulaşması sonrası borür tabakasında FeB teşekkül etmeye başlamakta ve Fe₂B fazını maskeleymektedir. Süre 8 saate çıktığında yüzey FeB fazının dominant olduğu bir yapıya bürünmektedir. Borürlerin girift bir geçişe sahip olmaları, daha

doğrusu borürlerin dallantılı bir büyüme karakterinde olmaları FeB (tetragonal) ve Fe₂B (orthorombik) fazlarının anizotropik kristalografik doğalarından kaynaklanmaktadır. [001] doğrultusu bor atomlarının difizyonunda en uygun doğrultudur. XRD sonuçlarına göre borürleme işlemi üç aşamaya bölünebilir.

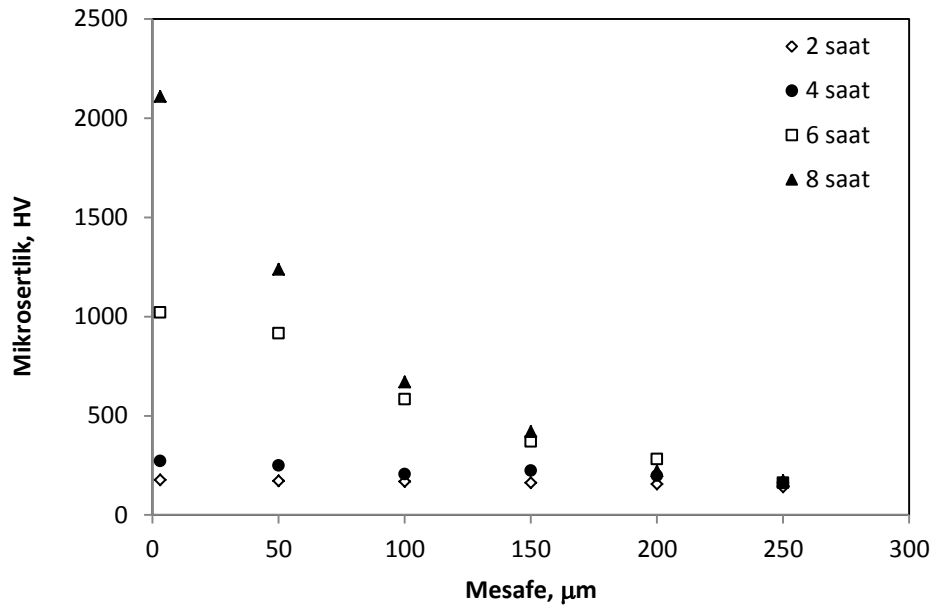
- Birinci aşamada; absorbe olan bor atomları konsantrasyonları (etkin bor konsantrasyonu) C_{max}^B FeB oluşumu için yeterli bir seviyeye ulaştığında FeB ve Fe₂B fazlarının ikisi de oluşur ve büyümeye başlarlar.
- İkinci aşamada; absorbe olmuş bor konsantrasyonu, C_{max}^B , numune yüzeyinde bahsi edilen aralık değerinde olduğunda $C_{üst}^{Fe_2B} < C_{max}^B < C_{alt}^{FeB}$ burada ($C_{üst}^{Fe_2B}$) değeri Fe₂B fazı içinde üst sınır konsantrasyon değeridir} FeB fazı yok olur. Anacak borür katmanı büyümeye devam eder. Bu büyüme mekanizması FeB fazı tamamen yok oluncaya dek devam eder veya bir başka deyişle $C_{max}^B < C_{alt}^{Fe_2B}$ olunca. Bu iki seçeneğin hangisi önce olursa olsun bunlardan biri gerçekleştiğinde borür tabakasındaki büyüme durur.
- Üçüncü şamada; FeB fazı tamamen tüketilmiş olur ve eninde sonunda tüm borür tabakasındaki büyüme sona erer.

6.3. Mikrosertlik Sonuçları

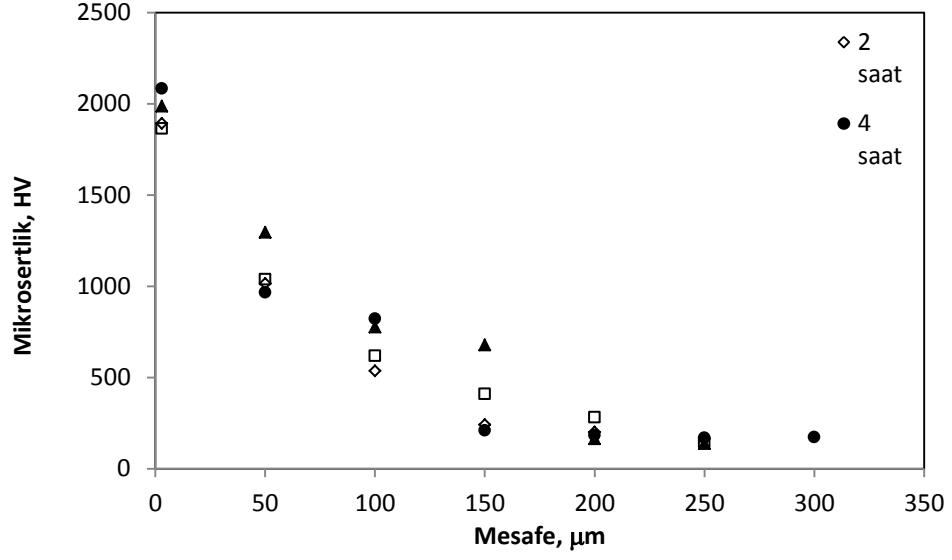
Kaplama yüzeyinde mikrosertlik değerleri borlama sıcaklığı, borlama süresi ve mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak değişim gösterirken bu değişimler şekil 6.3’de verilmiştir. Yüzeyde teşekkül eden borürlerin mikrosertik ölçümleri numunelerin kesitinden yani yüzeyden numune içine doğru Vickers mikrosertlik test cihazı ile ölçülmüştür. Mikrosertlik değerleri kaplama mesafesi boyunca parabolik bir değişim göstermiştir.



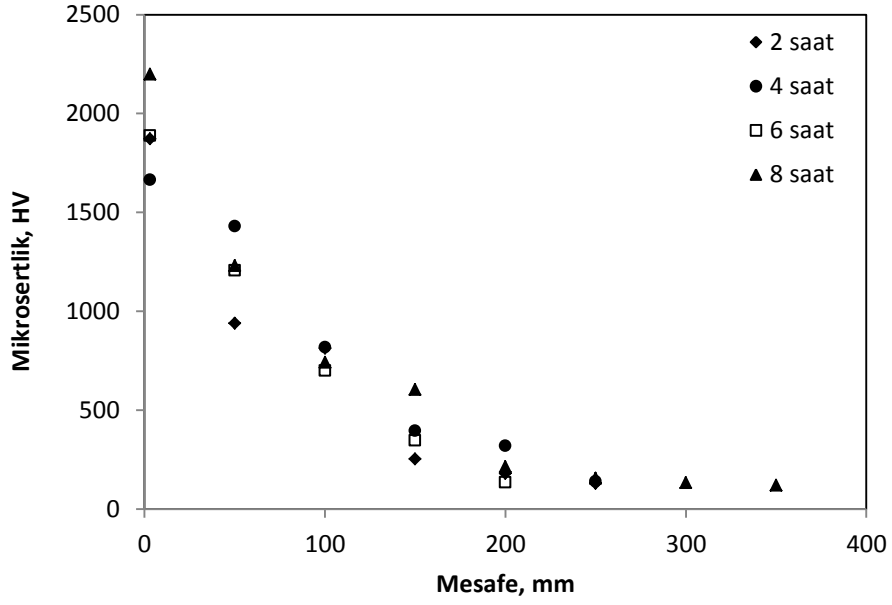
(a)



(b)

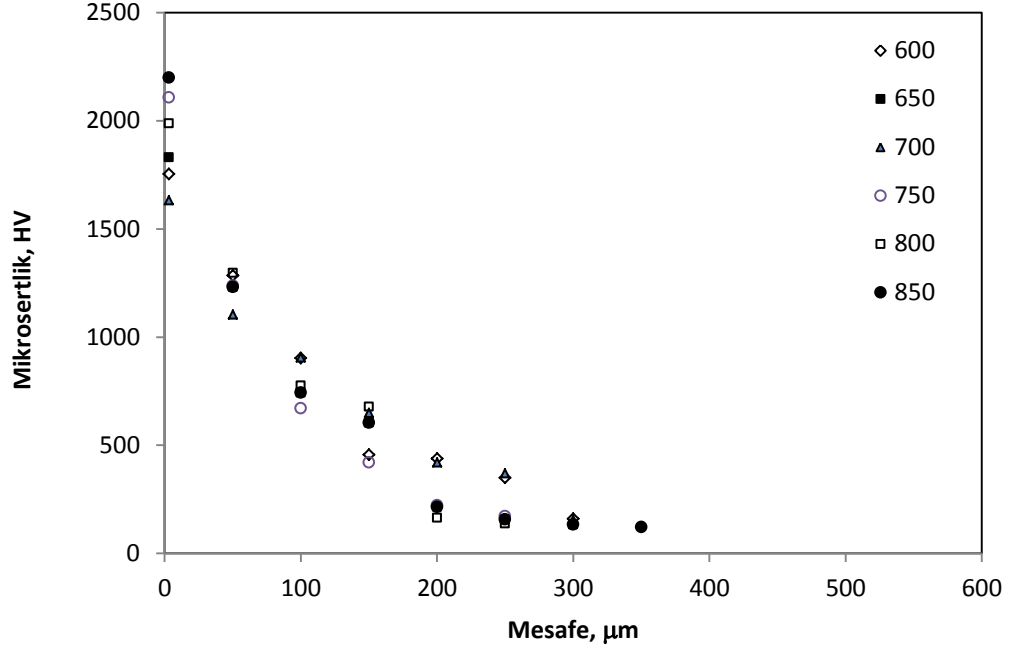


(c)

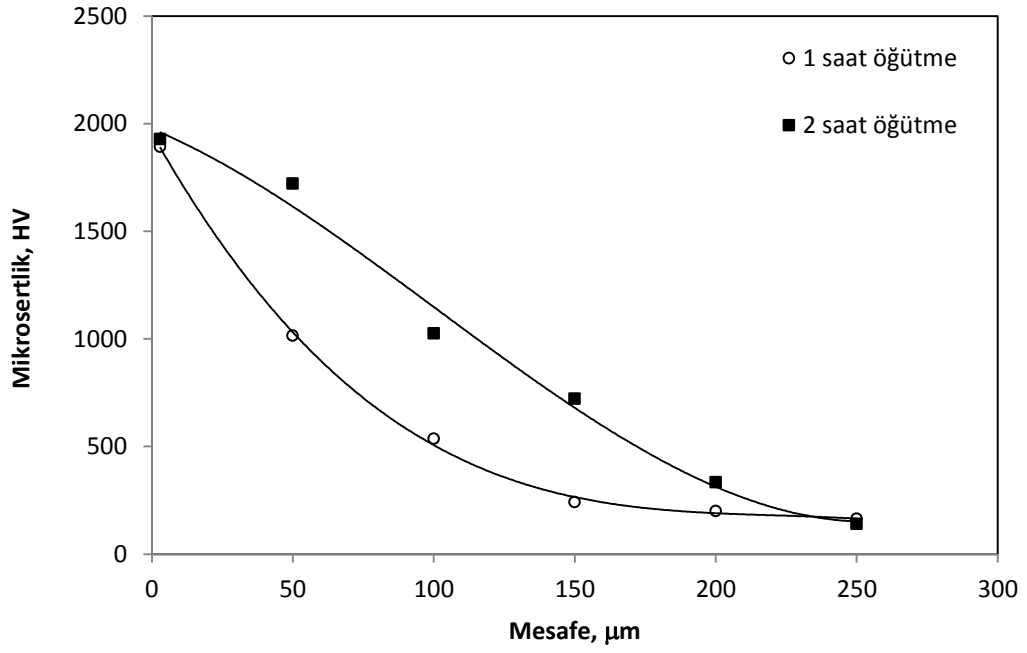


(d)

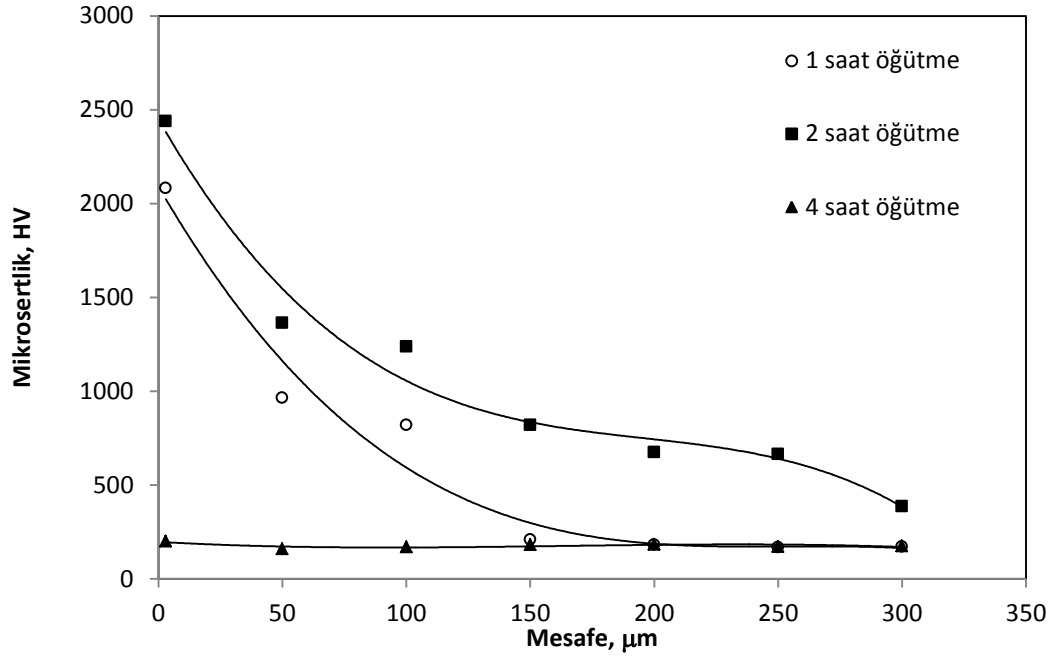
Şekil 6.3. a)700, b)750, c)800, d)850 °C sıcaklıklarda 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlama numunelerinin mesafeye göre mikrosertlik dağılımları.



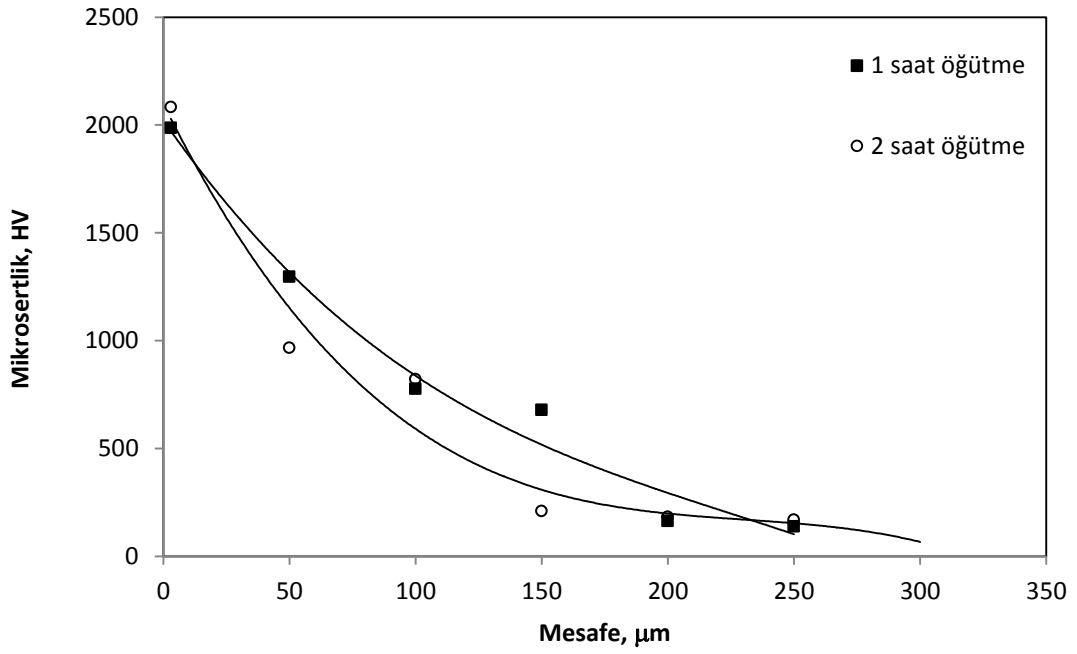
Şekil 6.4. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozların 8 saatlik borlama sonrası mesafeye göre mikrosertlik dağılımları



(a)

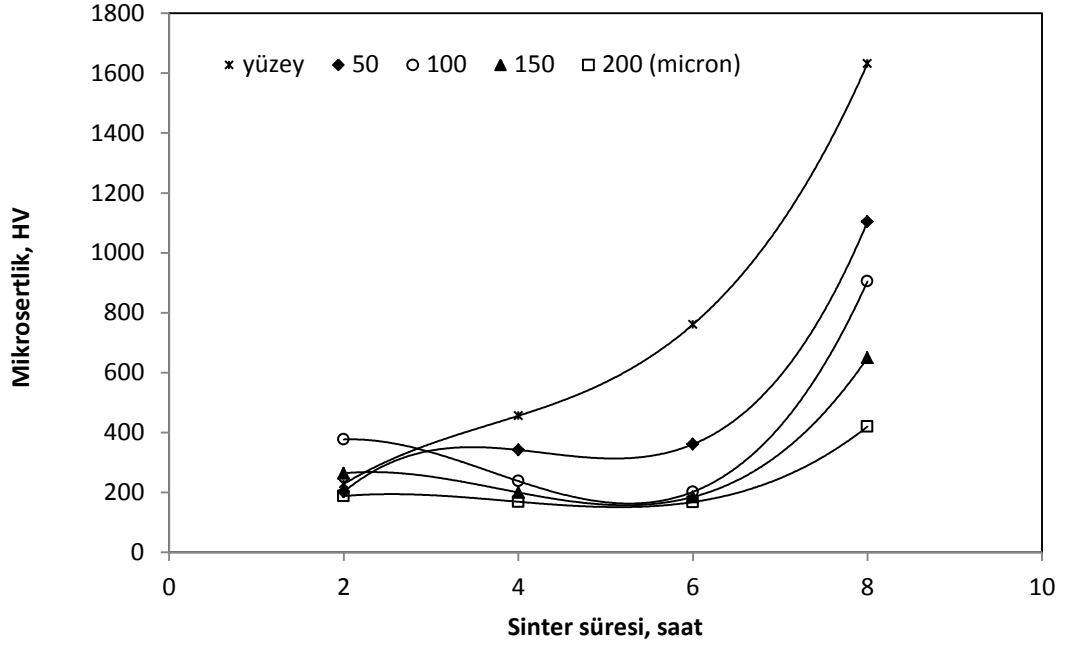


(b)

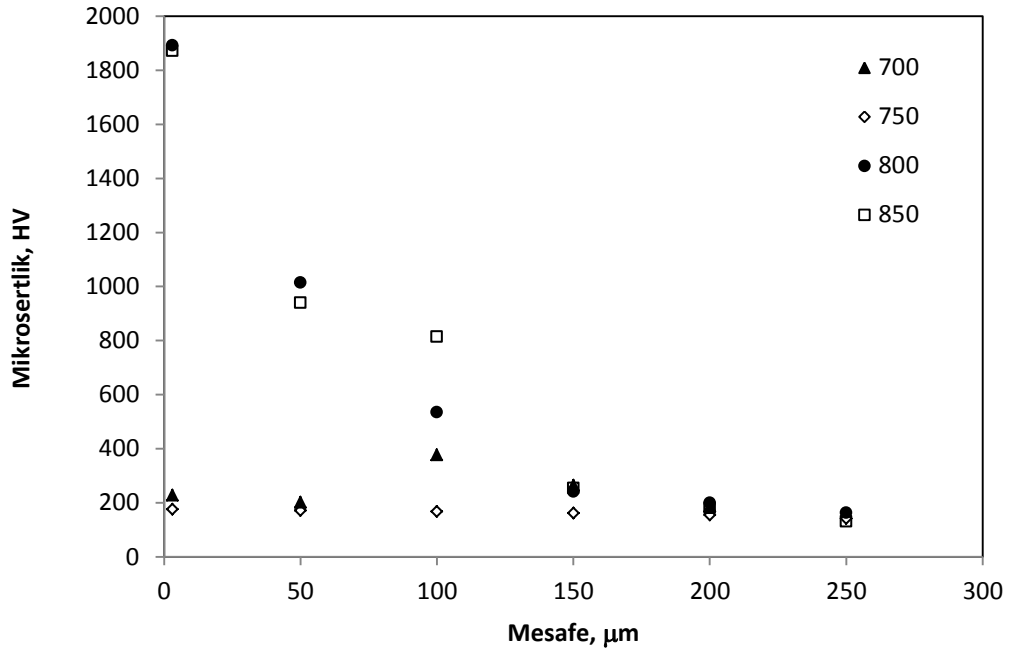


(c)

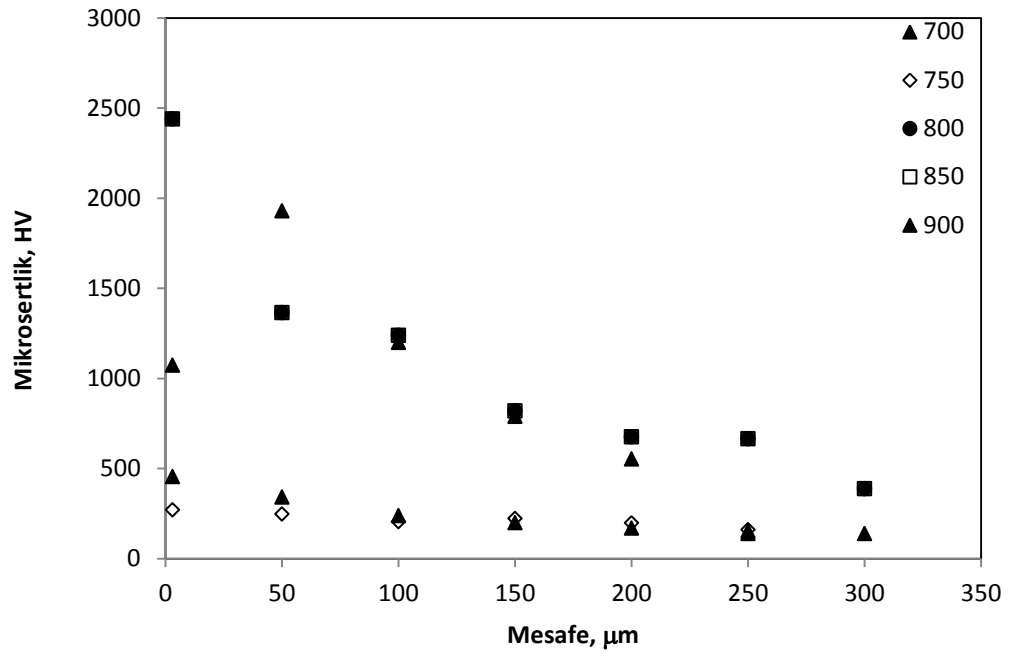
Şekil 6.5. a) 800 °C de 2 saat, b) 800 °C de 4 saat, c) 800 °C de 8 saat borlanan numunelerde mekanik alaşımlama süresinin mesafe ve sertlik dağılımına etkisi



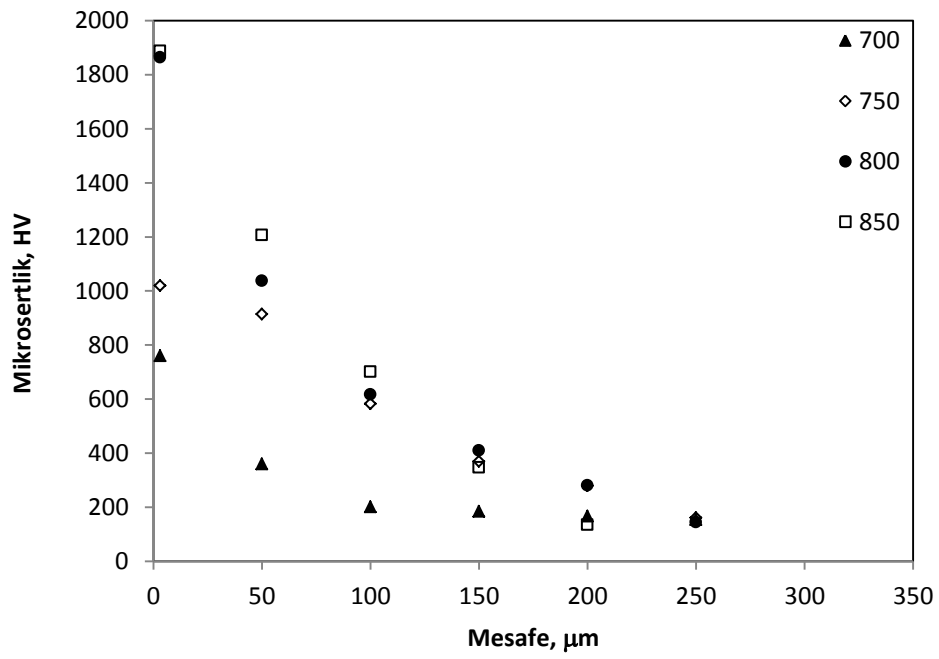
Şekil 6.6. 700 °C sıcaklıkta 1 saatlik mekanik alaşımlama ile üretilen tozlarla borlanmış yüzeyde sinter süresi-mikrosertlik ve difüzyon mesafesi ilişkisi.



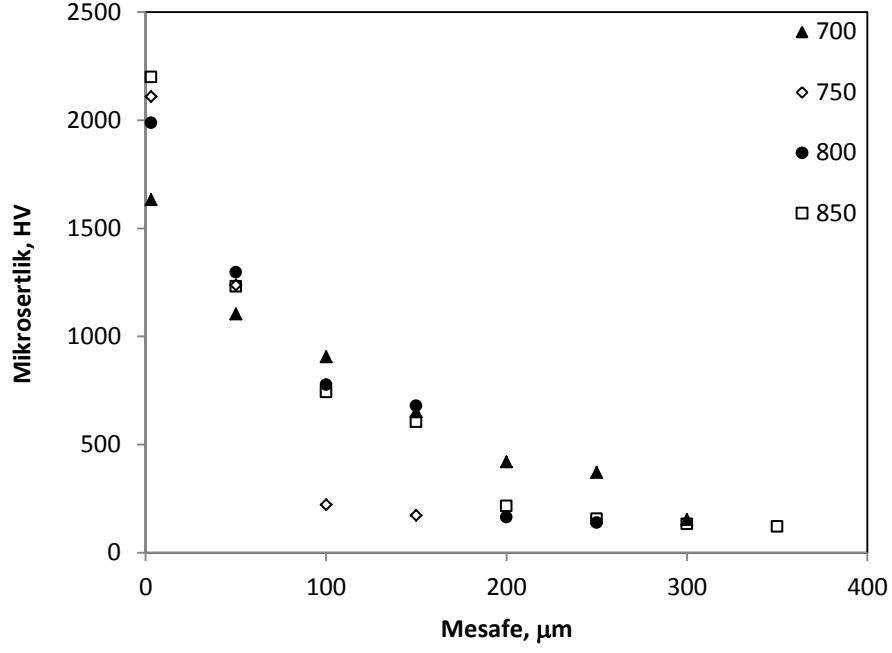
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.7. Bir saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlama işlemi sonrası a) 2 saatlik borlama, b) 4 saatlik borlama, c) 6 saatlik borlama, d) 8 saatlik borlama sonrası borlama ortam sıcaklığının mikrosertlik dağılımı üzerindeki etkisi.

Borürlü yüzeylerin krom kaplama, nitrüasyon ve karbonitrüasyon veya sementasyon işlemlerine göre oldukça sert yüzeyler oluşturdukları görülmüştür. Borür tabakasını oluşturan FeB ve Fe₂B fazları, oksit olmayan seramik bileşiklerdir. Bu fazlar, oldukça yüksek sertliğe ve kırılgan bir yapıya sahiptirler. Seramik ve gevrek malzemelerin kırılma tokluğu tayininde indentasyon tekniğinden yararlanılmaktadır. Bu teknik, belirli yükler altında meydana getirilen radyal çatlak boylarının belirlenmesi esasına dayanmaktadır. İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğu ölçümleri için gerekli elastisite modülü literatür çalışmalarından alınmıştır[42]. Yapılan çalışmalarda, 850°C'de 6 ve 8 saat süreyle borlanan numunelerdeki borür tabakalarının kırılma toklukları ölçülebilmektedir. İşlem sıcaklığı ve bileşime bağlı olarak elde edilen kırılma tokluğu değerleri ve standart sapmaları Tablo 6.2'de verilmiştir. Ek 'de ise kimyasal bileşime ve süreye bağlı olarak kırılma tokluğundaki değişim görülmektedir. Kırılma tokluğu değerleri en az üç ölçümün ortalamasıdır. Oluşturulan çatlakların hepside borür tabakası boyunca ilerlemiştir.

Borlama süresi arttıkça kırılma tokluğu değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Borlama süresinin 6 saatten 8 saate çıkmasıyla kırılma tokluğu değerlerinde meydana gelen düşüşün sebebi; borlama süresi arttıkça daha sert ve gevrek olan FeB fazı oluşumunun artması, borür tabakasında porozitenin artması ve tabakayı oluşturan fazlar arasındaki gerilmeler sebebiyle

çatlakların meydana gelmesidir. Yapılan çalışmaların sonucuna göre, 1073-1173 °K sıcaklık aralığında ve 6-8 saat süre ler için borlanan numunelerde kırılma tokluğu 5.50 ve 3.57 MPa.m^{1/2} aralığında tespit edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri, geleneksel seramiklerin kırılma tokluktan değerlerinden (0.5-3.0 MPa.m^{1/2}) daha yüksektir [121]. Bazı çalışmalarda, 940°C'de 5 ila 10 saat süreyle borlanmış sade karbonlu ve az alaşımlı çelikler üzerinde yapılmış çalışmalarda, borür tabakalarının kırılma tokluğu 2.5-6.5 MPa.m^{1/2} arasında tesbit edilmiştir [10,13]. Küresel grafitli dökme demir (DDK 80) üzerinde oluşturulan borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri ise 2.19-4.54 MPa.m^{1/2} arasında ölçülmüştür [19]. Bu çalışmada elde edilen borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri literatürde rastlanan değerlerle uyum içerisindedir.

Tablo 6.2. 1073, 1123 ve 1173 °K'de 6 ve 8 saat süreyle borlanan çeliklerde borür tabakalarının kırılma tokluğu değerleri ve standart sapmaları

Süre, saat	Kırılma Tokluğu, MPa.m ^{1/2}		
	1073 K	1123 K	1173 K
6	5.50 ±0.48	4.89±1.33	4.21 ±1.18
8	4.15±0.43	3.51±1.12	3.57±1.22

6.4. Borür Tabakası Büyüme Kinetiği

Ticari olarak uygulanan borlama prosesi, yüksek sıcaklık (950-1050 °C) ve uzun borlama süresi (6-16 saat) gereksinimi nedeni ile uygulama alanını genişletememiştir [169, 170]. Bu sebeple son yıllarda bu olumsuzlukların bertarafı için iyon implantasyonu, plazma destekli borlama ve kıvılcımlı plazma sinteri teknikleri geliştirilmiştir[171-174]. Ancak bu uygulamaların da pahalı olmaları uygulama alanının beklenen seviyede genişlemesine engel oluşturmıştır. Mekanik alaşımlanmış ferrobör-sodyum silikat karışımı tozlarla yapılan çalışmalar neticesinde demir borürlerin (FeB ve Fe₂B) B atomlarının parça içine difizyonu sonrasında oluştukları ve oluşan plakanın kalınlığının işlem süresi ve işlem sıcaklığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Literatür araştırmaları neticesinde borür tabakası büyüme kinetiğinin geniş bir biçimde çalışıldığı belirlenmiştir [175-187]. Uygulamalarda Fe₂B fazının tek başına oluşumunun FeB fazı oluşumuna tercih edildiği görülmüştür. Bu genel beklenti için işlem parametrelerinin kontrol edilmesi, borlama ortamındaki bor konsantrasyonun düşürülmesi ile yüzeyde sadece Fe₂B fazının oluşumunun sağlanabildiği görülmüştür[175-

176]. Bor potansiyelinin düşürülmesinin bir diğer dezavantajı ise bor potansiyelindeki düşüş ile birlikte gerekli olan borlama süresinin de düşmesi olarak ortaya çıkmıştır. Yüzeyde istenmeyen FeB fazının Fe₂B fazına dönüştürülmesi için uygulanacak ikinci bir ısıtma işleminin başarılı olduğu belirlenmiştir [186]. Bu işlemin üreticiye ek maliyetler getirdiği de aşîkârdır.

Borlama sıcaklığı, süresi ve mekanik alaşımlama süresine bağılı olarak borür tabakası kalınlığı 10 ile 200 µm aralığında değışti. Literatür araştırmaları neticesinde düşük karbonlu çeliklerin borlanmaları sonrası yüzeyde iki borürün FeB ve Fe₂B oluştuğunu ve mekanik alaşımlama öncesi borlama kalınlığı üzerinde borlama süresi ve borlama sıcaklığının etkin olduğunu görmekteyiz[183-186]. Literatür araştırması neticesinde borür tabakası kalınlığı üzerinde aynı zamanda çeliğin kimyasal kompozisyonunun da etkili olduğu görölmektedir [182]. Bu çalışmada borlama için kullanılan tozlar mekanik alaşımlandılar ve özellikle mekanik alaşımlama süresinin borlama sıcaklığı ve süresi üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışıldı. Mekanik alaşımlama öğütücüsünde 1 saatlik öğütme sonrası elde edilen tozlar vasıtasıyla yapılan borlama sonrası borlama süresi ve borlama sıcaklığının borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi Şekil 6.8’de verildi. Tabaka kalınlığının borlama süresine göre parabolik olarak değıştiğı görölmüşür. Süre ve sıcaklığa göre borlama tabakası kalınlığı grafikleri proses parametrelerinin borlama tabakası kalınlığı üzerindeki etkisini belirlemek için kullanılmaktadır. Borür tabakası kalınlığının, büyüme oranının bor atomlarının FeB ve Fe₂B katmanlarındaki difizyonu ile kontrol edildiğini ve borür tabakasının büyüme oranının, numunenin yüzeyinden numune merkezine dik biçimde bor atomlarının difizyonunun sonucu olduğu varsayımları neticesinde [169,175,186] borür tabakası büyüme oranının parabolik bir fonksiyon olduğu ve süreye bağılı olduğu literatürce belirtilmektedir. Bu değışim [183] de her bir sıcaklık için aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

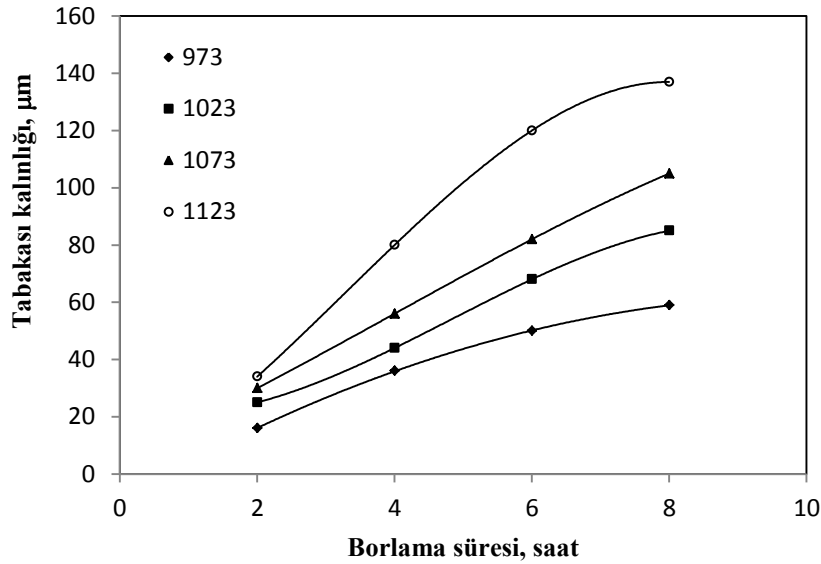
$$d^n=Kt \quad (6.1)$$

d: borür tabakası kalınlığı (µm), t:işlem süresi (dakika) ve K: Borür tabakası büyüme oranı sabiti. Bu sabit difizyon elementlerine (bu işlemde bor’a) ve difizyon sabitine bağılı olarak değışir. Şekil 6.9’da grafiksel gösterim borlama sıcaklığı ve sürenin artışı ile birlikte borür tabakasının kalınlığı artmaktadır. Ayrıca, literatür araştırmaları neticesinde büyüme oranı (K), aktivasyon enerjisi (Q) ve proses sıcaklığı (T) arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile belirlendiğı görölmüşür.

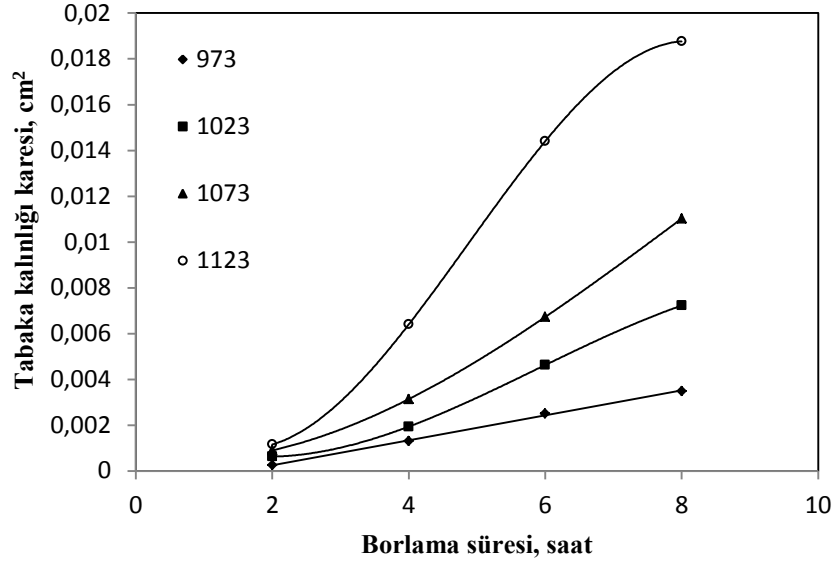
$$K=K_0\exp(-Q/RT) \quad (6.2)$$

$$\ln K=\ln K_0+(-Q/RT) \quad (6.3)$$

Burada K_0 frekans faktörü, R gaz sabitidir. 6.1 ve 6.2 Eşitliklerin logaritmasının alınması sonrası eşitlik 6.2 yazılabilir. $\ln K$ teriminin $1/T$ terimine göre Şekil 6.10 da görüldüğü gibi oranlanarak grafiğinin çıkarılması sonrasında işlemin aktivasyon enerjisi ortaya çıkan lineer değişimden bulunmuştur. Sonuçlara göre “K” işlem sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. Aktivasyon enerjisi 1 saatlik mekanik alaşımlama sonrasında $105.99 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Büyüme oranı sabiti “K” ve “ K_0 ” değerleri gibi tabaka kalınlıkları da borlama süresine bağlı olarak değişim göstermiştir. Bu değişimler K_0 değeri Şekil 6.10’da eğrinin $1/T=0$ değeri için y eksenindeki $\ln K$ değerine eşittir. Literatürde [188-191] bor atomlarının borür tabakası içindeki 1023 K sıcaklıkta aktivasyon enerjisi 218.4 kJmol^{-1} ve büyüme oranı sabiti ise $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak verilmektedir.



Şekil 6.8. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi.

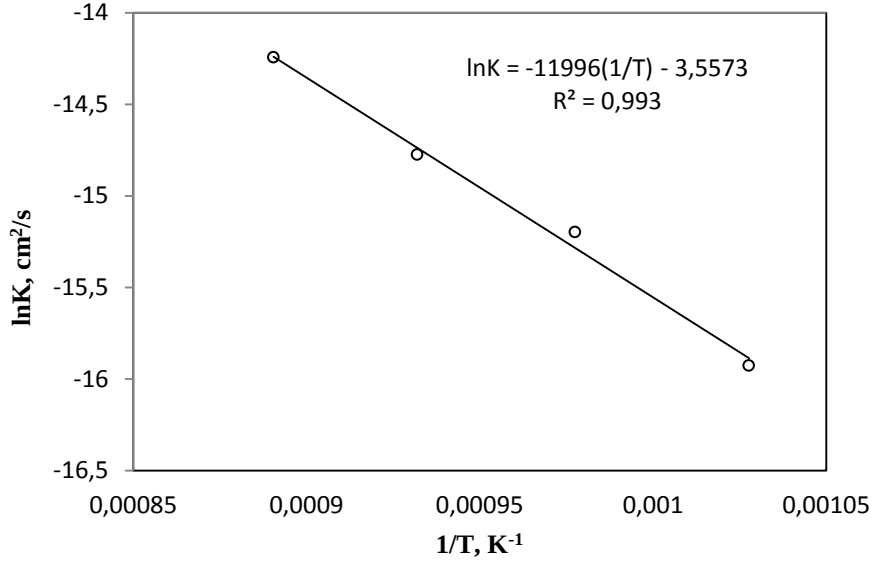


Şekil 6.9. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi.

Tablo 6.3. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (1 saat MA)

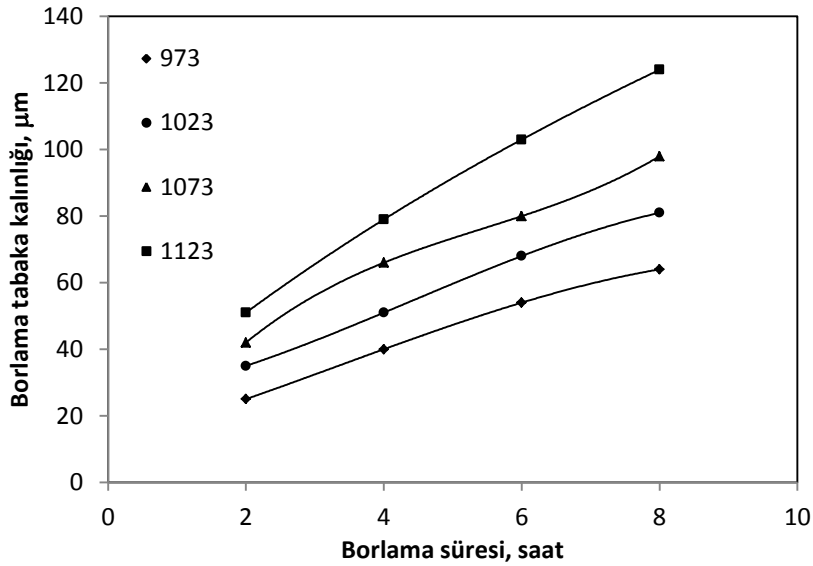
Süre(t)	Büyüme oranı sabiti (K_0)	Büyüme oranı (K)	Tabaka kalınlığı [$d(\mu\text{m})$]
2 saat	1.79×10^{-21}	$K = (1.79 \times 10^{-21}) \cdot \exp(-12754/T)$	$d = \sqrt{t \times 1.79 \times 10^{-21} \times \exp\left(-\frac{12754}{T}\right)}$
4 saat	6.70×10^{-22}	$K = (6.70 \times 10^{-22}) \cdot \exp(-12754/T)$	$d = \sqrt{t \times 6.70 \times 10^{-22} \times \exp\left(-\frac{12754}{T}\right)}$
6 saat	1.33×10^{-23}	$K = (1.33 \times 10^{-23}) \cdot \exp(-12754/T)$	$d = \sqrt{t \times 1.33 \times 10^{-23} \times \exp\left(-\frac{12754}{T}\right)}$
8 saat	2.46×10^{-22}	$K = (2.46 \times 10^{-22}) \cdot \exp(-12754/T)$	$d = \sqrt{t \times 4.46 \times 10^{-22} \times \exp\left(-\frac{12754}{T}\right)}$

Bu çalışmadaki veriler ile literatürdeki veriler karşılaştırıldığında bor atomlarının borür tabakası için büyüme oranlarının benzerlik teşkil ettiği ancak aktivasyon enerjisinin engelini düşüğü görülmüştür. Demir içinde bor atomlarının çözünümü çok düşüktür ve çözünüm oranı yapı içindeki kristal hata oranlarına bağlıdır. Bu sebeptendir ki yüzeyde bor konsantrasyonu yeterli bir değere ulaştığında Fe_2B kristali çekirdekleşmeye başlar.

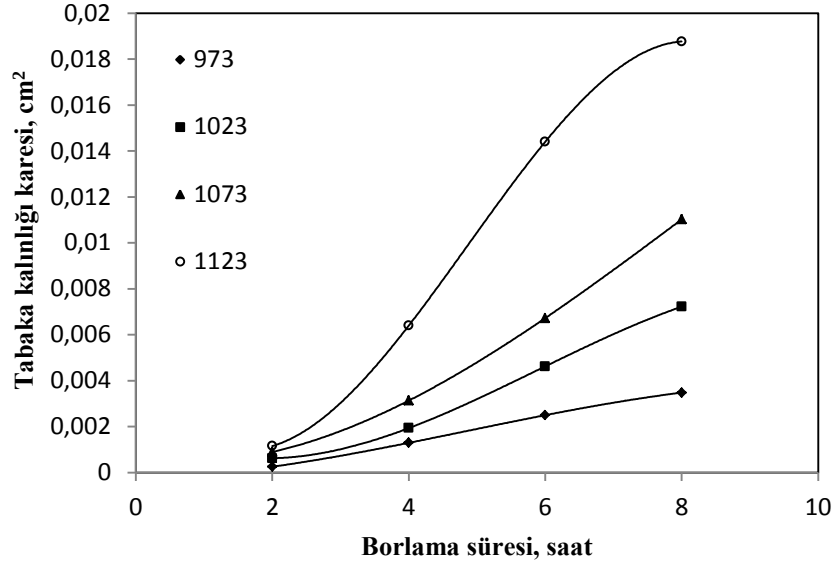


Şekil 6.10. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının $\ln K$ ile $1/T$ değişiminin borlama süresine göre değişimi.

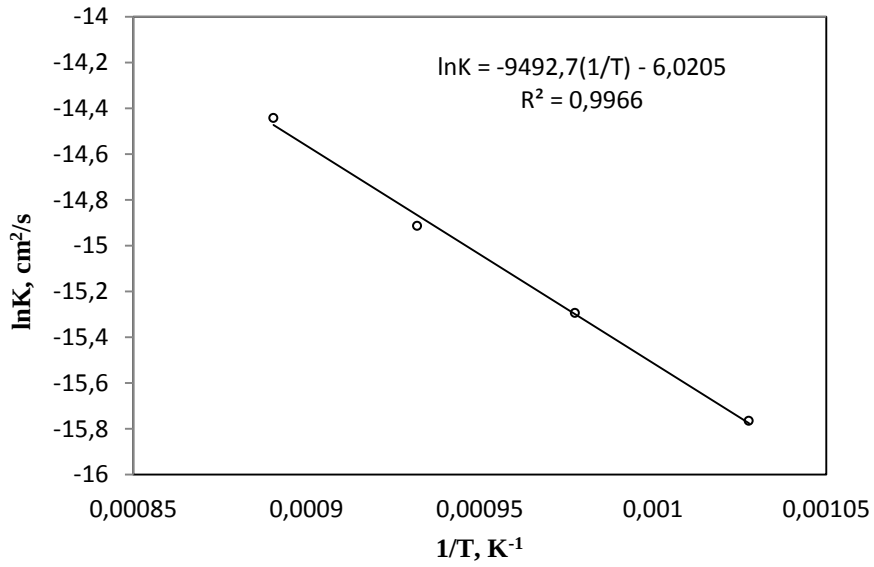
Spex tipi yüksek enerjili değirmende öğütme süresi ikinci etapta 2 saate çıkarılmıştır. 2 saat boyunca mekanik alaşımlanmış tozlar birinci etaptaki borlama parametreleri olarak uygulanan 2-8 saatlik borlama süresi ve 973-1123 $^{\circ}\text{K}$ lik borlama sıcaklıklarına tabi tutulduklarında yüzeyde oluşan bor tabakası kalınlığı Şekil 6.11 de, borür tabakası kalınlığının karesinin süreye ve sıcaklığa bağlı değişimi ise şekil 6.12 de ve büyüme oranı sabitinin ($\ln K$) sıcaklığa göre ($1/T$) değişimi de Şekil 6.13 de verilmiştir.



Şekil 6.11. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi



Şekil 6.12. 1 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi



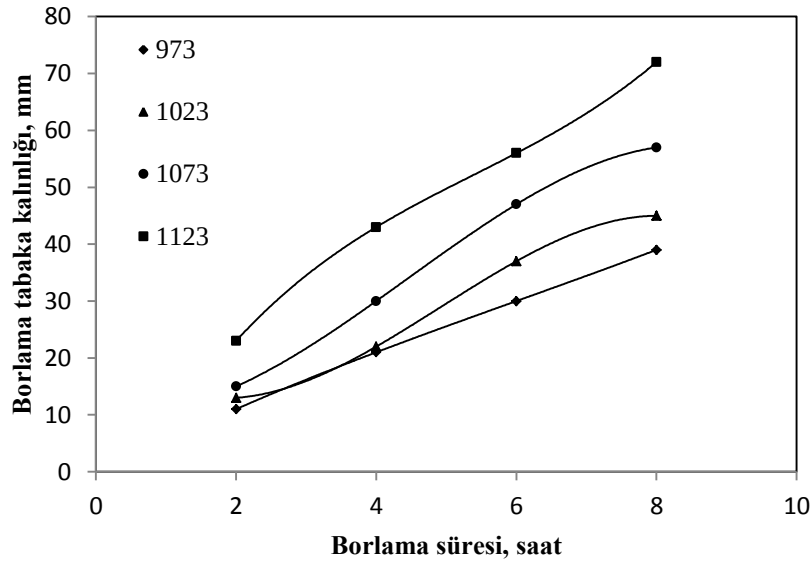
Şekil 6.13. İki saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının lnK ile 1/T değişimi.

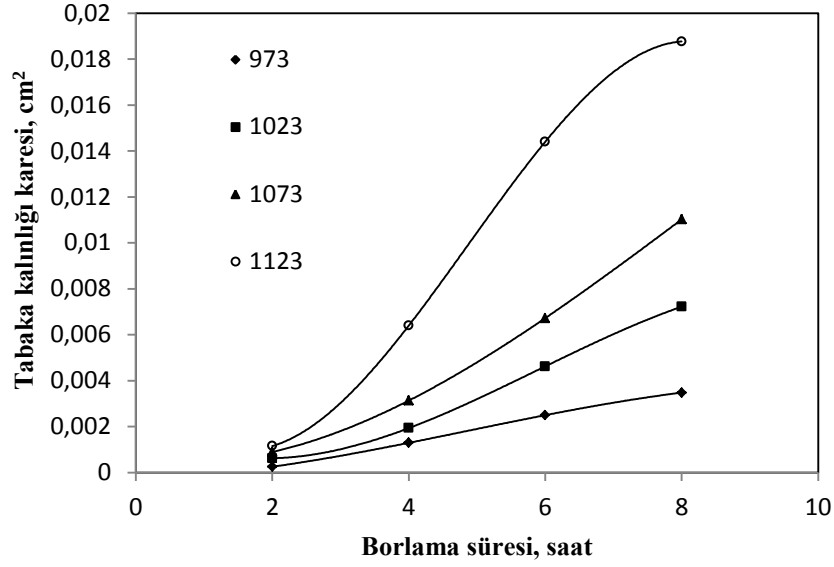
Mekanik alaşımlama süresinin 2 saate çıkarılmasıyla borlama potansiyelinin değişimi incelendiğinde, büyüme sabitinin Tablo 6.3'de görüldüğü gibi değiştiği ve dolayısıyla Q aktivasyon enerjisi 78 kJ mol^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.4. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (2 saat MA)

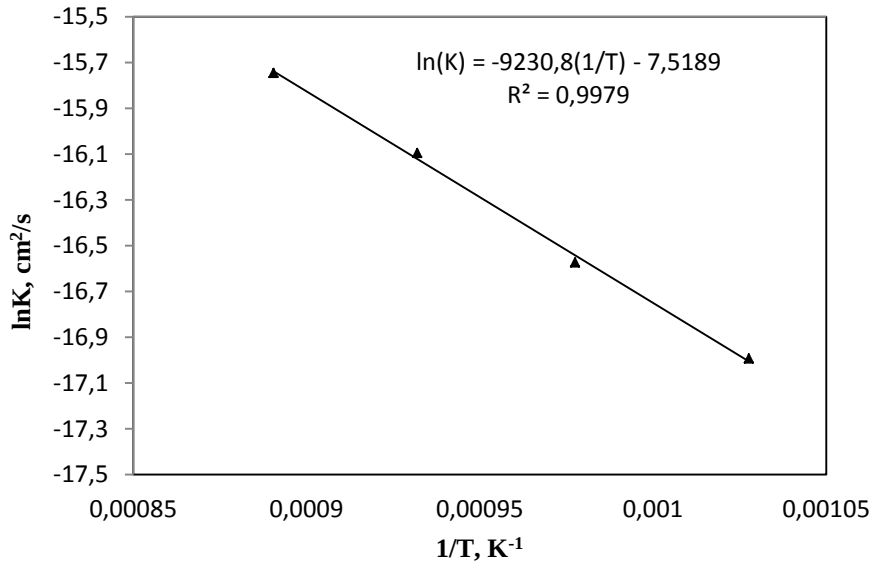
Süre(t)	Büyüme oranı sabiti (K_0)	Büyüme oranı (K)	Tabaka kalınlığı [$d(\mu\text{m})$]
2 saat	2.06×10^{-20}	$K=(2.06 \times 10^{-20}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 2.06 \times 10^{-20} \times \exp\left(-\frac{9407}{T}\right)}$
4 saat	3.49×10^{-20}	$K=(3.49 \times 10^{-20}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 3.49 \times 10^{-20} \times \exp\left(-\frac{9407}{T}\right)}$
6 saat	4.66×10^{-19}	$K=(4.66 \times 10^{-19}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 4.66 \times 10^{-19} \times \exp\left(-\frac{9407}{T}\right)}$
8 saat	2.00×10^{-19}	$K=(2.00 \times 10^{-19}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 2.00 \times 10^{-19} \times \exp\left(-\frac{9407}{T}\right)}$

Mekanik alaşımlama işlemi için süre üçüncü etapta 4 saate çıkarılmıştır. Tabaka kalınlığı-borlama süresi ilişkisi 973-1123 K sıcaklık aralığı için şekil 6.14 de verilirken, tabaka kalınlığının borlama süresine bağlı değişimi şekil 6.15 de verilmiş ve $\ln K-(1/T)$ değişimi ise şekil 6.16 da verilmiştir.

**Şekil 6.14.** 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi



Şekil 6.15. 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakası kalınlığının karesinin işlem süresi ve sıcaklığına göre değişimi



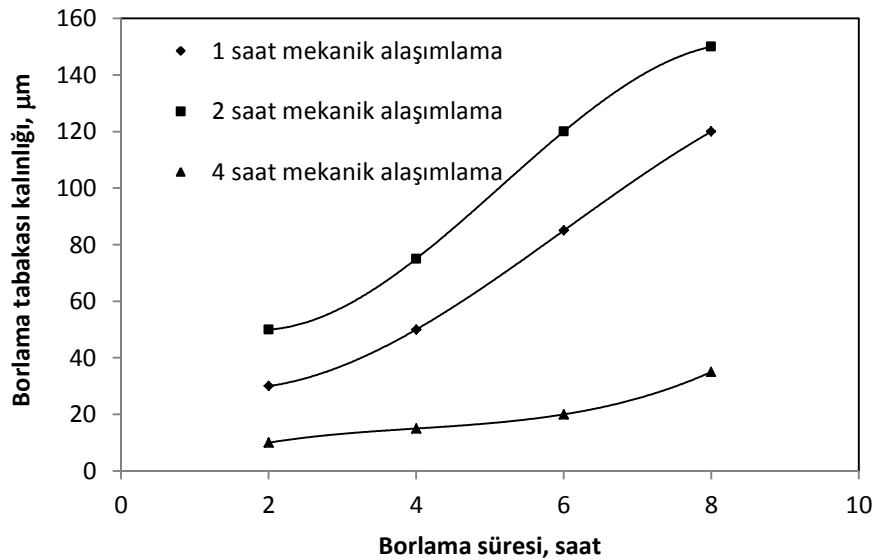
Şekil 6.16. 4 saatlik mekanik alaşımlanmış tozlarla yapılan borlamada çelik yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının lnK ile 1/T değişimi.

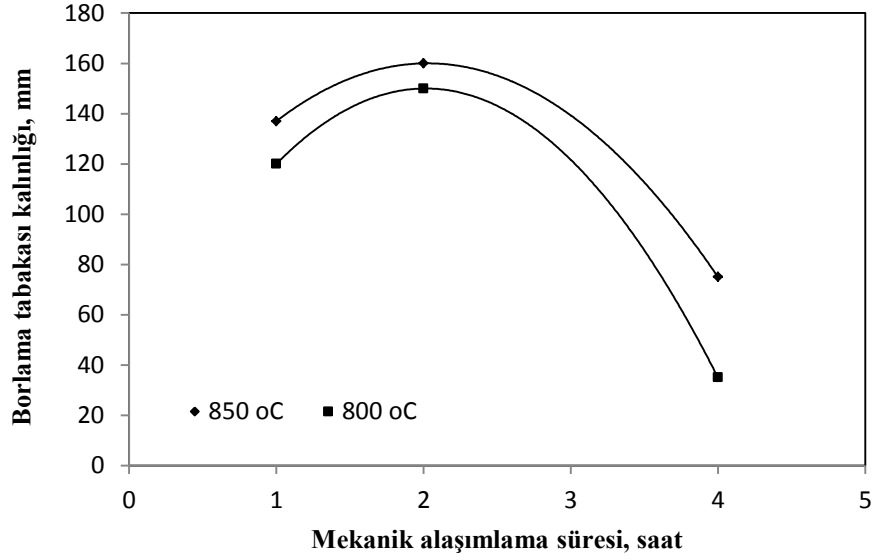
Mekanik alaşımlama süresinin 4 saate çıkarılmasıyla borlama potansiyelinin değişimi incelendiğinde büyüme sabitinin Tablo 6.5’de görüldüğü gibi değiştiği ve dolayısıyla “Q” aktivasyon enerjisi 86,76 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.5. Borlama süresine bağlı olarak büyüme oranı ve tabaka kalınlığı değişimi (4 saat MA)

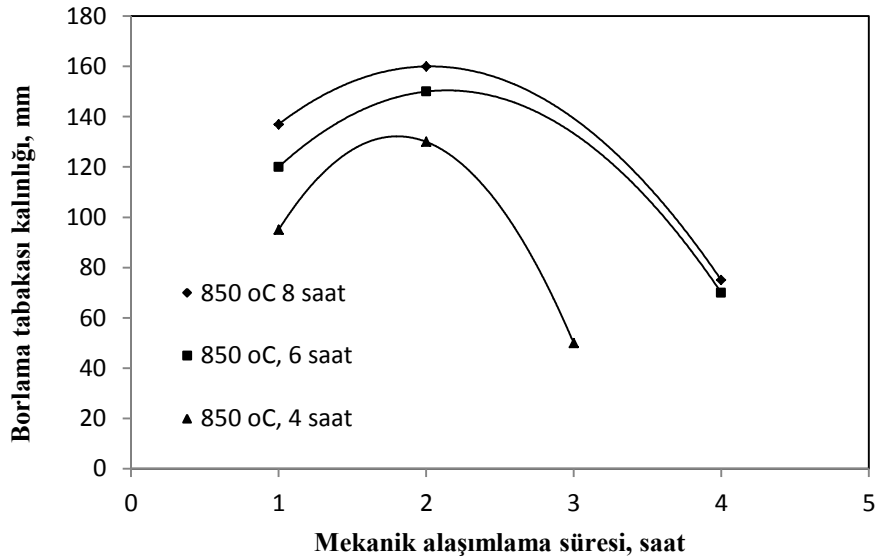
Süre(t)	Büyüme oranı sabiti (K_0)	Büyüme oranı (K)	Tabaka kalınlığı [$d(\mu\text{m})$]
2 saat	2.42×10^{-19}	$K=(2.42 \times 10^{-19}) \cdot \exp(-9045/T)$	$d=\sqrt{t \times 2.42 \times 10^{-19} \times \exp\left(-\frac{9045}{T}\right)}$
4 saat	1.90×10^{-21}	$K=(1.90 \times 10^{-21}) \cdot \exp(-9045/T)$	$d=\sqrt{t \times 1.90 \times 10^{-21} \times \exp\left(-\frac{9045}{T}\right)}$
6 saat	1.15×10^{-19}	$K=(1.15 \times 10^{-19}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 1.15 \times 10^{-19} \times \exp\left(-\frac{9045}{T}\right)}$
8 saat	2.41×10^{-19}	$K=(2.41 \times 10^{-19}) \cdot \exp(-9407/T)$	$d=\sqrt{t \times 2.41 \times 10^{-19} \times \exp\left(-\frac{9045}{T}\right)}$

Mekanik alaşımlama ile elde edilen tozların borlamada kullanımının borlama kinetiği üzerindeki etkisi incelendiğinde mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir. Şekil 6.17 de 800 °C sıcaklıkta yapılan borlama işlemleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada borlama süresine bağlı olarak borlama tabakasındaki değişim mekanik alaşımlama süresine göre incelenmiştir. Mekanik alaşımlama süresini sabit sıcaklık ve sabit süre için değerlendirdiğimizde 2 saatlik süre sonrasında uygulanan 4 saatlik mekanik alaşımlama süresinin kaplama kalınlığına olumlu etkisinin olmadığı, aksine kaplama kalınlığının düştüğü görülmektedir. Bu durum Şekil 6.18 de farklı sıcaklıklar için de incelendiğinde mekanik alaşımlama süresinin belirli bir süreye (2 saat) kadar etkin olduğu ve bu süre sonrasında tozlarda topaklaşma ve yanma olması sebebiyle toz ebadının öğütüciden çıkar çıkmaz değişmesi sonucu borlama prosesi için faydalı olmadığı görüldü.

**Şekil 6.17.** 800 °C sıcaklıkta yapılan borlama işleminde borlama süresi ve mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi



(a)

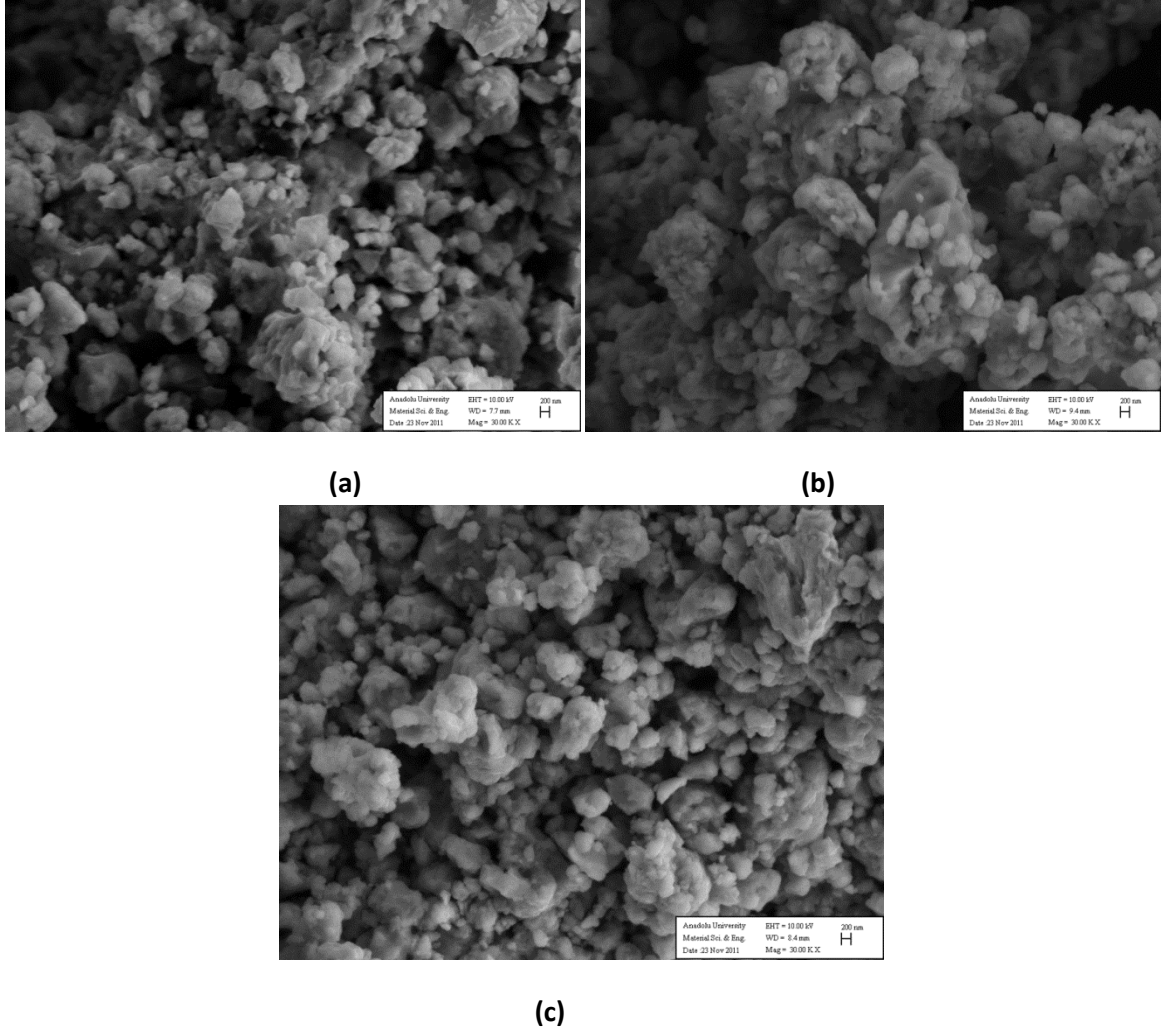


(b)

Şekil 6.18. a) 800 ve 850 °C sıcaklıklarda 8 saatlik borlama işlemi sonrası mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi, b) 850 °C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saatlik borlama sürelerinde mekanik alaşımlama süresinin borür tabakası kalınlığı üzerindeki etkisi

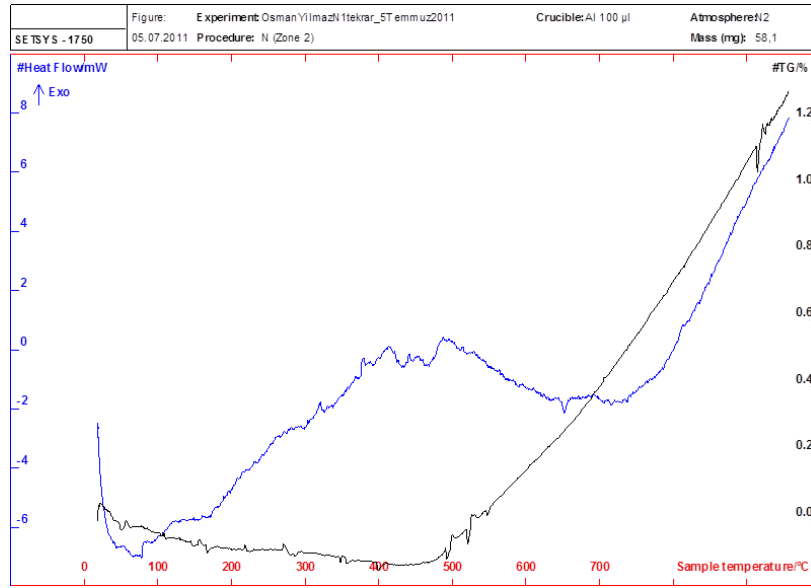
6.5. Borlama İşleminin Termodinamiği

Tozların Sem görüntüleri Ek 2.6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça toz ebadı düşmüş ancak 4 saatlik mekanik alaşımlama sonrası topaklaşma olmuştur. Mekanik alaşımlama sonrası tozların 1, 2 ve 4 saatlik öğütülmüş hallerinin elektron mikroskobu görüntüleri şekil 6.19 da verilmiştir.

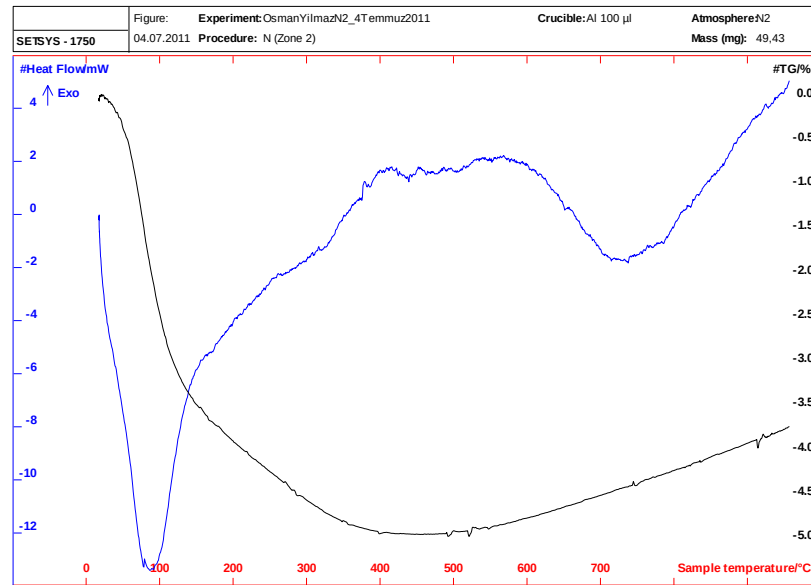


Şekil 6.19. a) Atritörde 1 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı tozlar, b) atritörde 2 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı, c) atritörde 4 saatlik öğütmeli FeB+Sodyum silikat karışımı.

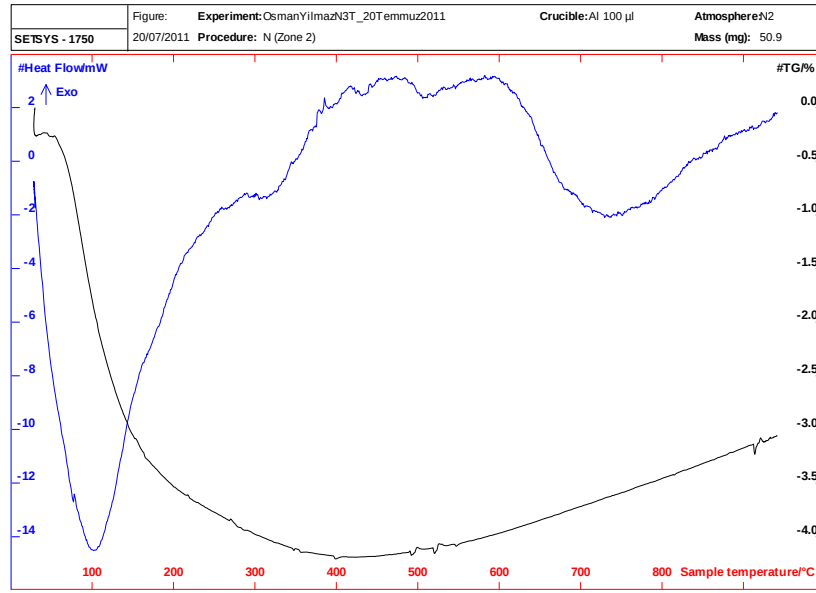
Numunelerin DTA analizleri Şekil 6.20-24 de verilmiştir. DTA analizleri incelendiğinde tozların 100 °C sıcaklıkta egzotermik bir reaksiyon geçirdikleri ve bu dönüşüm reaksiyonunun entalpi değerlerinin öğütme süresine bağlı olarak arttığı ancak 4 saatlik öğütmede düştüğü görülmüştür. Tozların mekanik alaşımlama sebebiyle sahip oldukları yüzey enerjisi ve gerilim enerjilerinin öğütme süresine bağlı olarak arttığı ancak 4 saatlik öğütmede tozlardaki aktifleşme derecesinin artmasının, tozların topaklaşması sebebiyle düştüğü tespit edilmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası tozların entalpilerindeki ve serbest enerjilerindeki değişim Tablo 6.6 da verilmiştir.



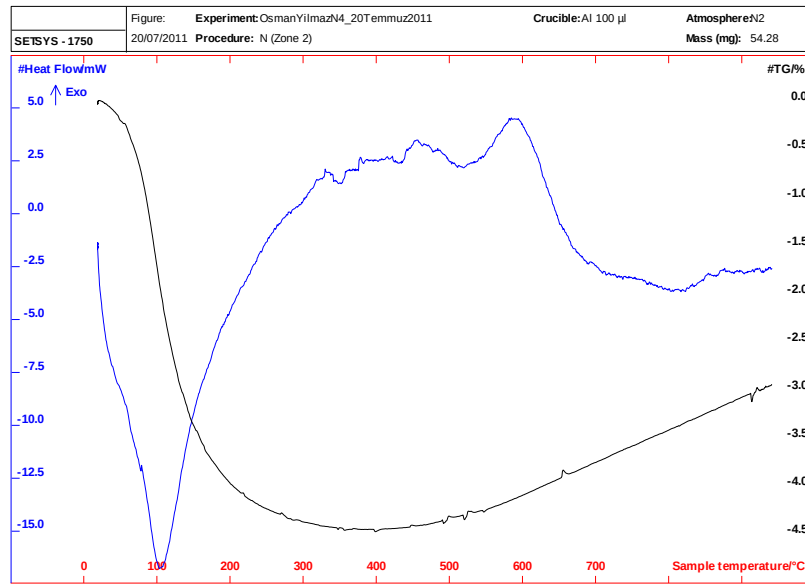
Şekil 6.20. Atritörde öğütülmemiş ve Silikat ilavesiz 150µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.



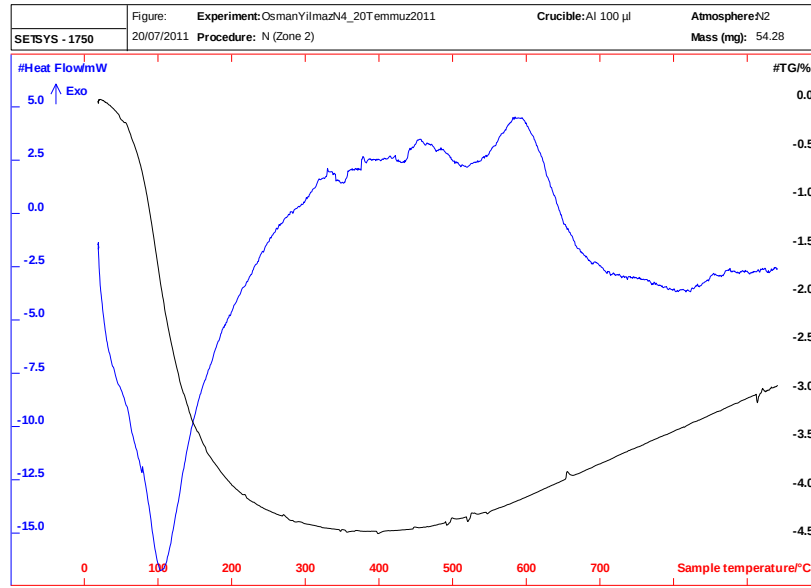
Şekil 6.21. Atritörde öğütülmemiş, Sodyum Silikat ilaveli 150 µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.



Şekil 6.22. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 1 saatlik öğütme sonrası sonuçları



Şekil 6.23. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 2 saatlik öğütme sonrası sonuçları

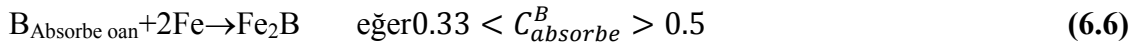
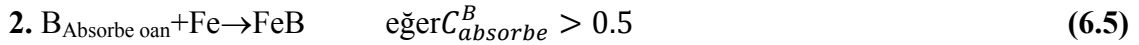


Şekil 6.24. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 4 saatlik öğütme sonrası sonuçları

Tablo 6.6. Mekanik alaşımlama sonrası tozların 100 °C sıcaklıkta entalpi ve serbest enerji değişimleri

Toz karışımı tipi	ΔH (Cal/mol)	ΔG_{273} (Cal/mol)
Mekanik alaşımsız, Silikat ilavesiz 150 µm ebatlı FeB tozu	-34	-60,3
Mekanik alaşımsız, Silikat ilaveli 150 µm ebatlı FeB tozu	-146	-254
1 saat mekanik alaşımlanmış FeB+ silikat toz karışımı	-283	-489
2 saat mekanik alaşımlanmış FeB+ silikat toz karışımı	-438	-757
4 saat mekanik alaşımlanmış FeB+ silikat toz karışımı	-314	-543

Endüstriyel borlama, genellikle çeliklere ve demir esaslı alaşımlara uygulanmakla birlikte, otomatik kontrolün söz konusu olduğu proseslerde ise proses kontrolü için borlamanın kinetik parametrelerinin bilgisi elzemdir [192]. Literatürde borlama ile ilgili yapılan çalışmaların ışığında borlama prosesinde 6 fiziko kimyasal prosesin oluşabileceği belirtilmiştir.



3. B atomları FeB ve Fe₂B kafesleri içinden yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele difüze olurlar.



Bu 6 temel borürleme aşaması ışığında borür tabakası oluşumu esnasında tabaka büyüme mekanizmasını belirleyen aşama bu aşamalardan herhangi biri olabilir. Yüksek sıcaklıklarda borür tabakası büyüme mekanizmasının parabolik bir değişim gösterdiği bilinmektedir. Bu durum borun difizyon kabiliyetine bağlanmaktadır. Mesela 3. aşamanın değişim karakteri gibi. Ama deneysel çalışmalarda iki farklı büyüme mekanizmasının varlığı belirlenmiştir.

- FeB tabakasının uzun süre sonrası tamamen yok olması
- Toplam borürleme büyüme mekanizmasının ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) 8 saatlik borlama sonrası parabolik büyüme mekanizmasını takip etmemesidir.

Bu iki mekanizma birçok çalışmada görülmemiş veya bahsedilmemiştir [175-177]. Deneysel çalışmalar neticesinde B atomlarının B/FeB ve B/Fe₂B arayüzeylerindeki difizyonu borür tabakasının kalınlığının belirlenmesinde ve kimyasal kompozisyon dağılımında önemli bir rol oynamıştır.

Borlama prosesinin başlangıcında bor atomlarının potansiyellerinin FeB fazının oluşumu için yeterince yüksek olması durumunda bu faz teşekkül etmektedir. Yüzeyi kaplayacak sürekli ve ince bir FeB fazı teşekkül etmesi sonrası FeB fazının büyümeye devam edebilmesi için B atomlarının FeB fazı içinden geçerek FeB/Fe arayüzeyine difüze olmaları gerekir. Bu difizyonun gerçekleşmesi sonrasında ise arayüzeyde Fe₂B fazı teşekkül eder. FeB fazında B konsantrasyonu en düşük B konsantrasyonundan fazla olur olmaz bu faz teşekkül etmeye başlar. Borlama prosesi devam ettikçe borlamada kullanılan tozlardaki bor konsantrasyonu düşmeye başlar. Belirli bir noktadan sonra bu karışım içindeki bor konsantrasyonu FeB fazındaki en düşük değere ulaşır. Bu durumda FeB fazı büyümeyi durdurur, ama Fe₂B fazı bor atomlarını FeB fazından tüketerek büyümeye devam eder. Bu noktadan sonra borür tabakası büyümeye devam ederken FeB fazı küçülür ve yok olur. En sonunda Fe₂B fazı da FeB fazının yok olması sonrası büyümeyi durdurur ve etkin B konsantrasyonu Fe₂B fazının oluşumu için gerekli B konsantrasyonunun altındadır artık. Borlama prosesinin simülasyonu ile mekanik alaşımlamanın etkinliğinin belirlenmesi mümkündür. Bu program için

- I. B atomlarının difizyonu yeterince hızlı olduğundan tabaka kalınlığının büyüme mekanizmasını kontrol eden faktör B atomlarını difizyonudur.
- II. FeB ve Fe₂B fazları küçük homojenlik değerlerine sahiplerdir (%1 at.). Çelik içinde B konsantrasyonu ihmal edilebilir.
- III. Difizyon katmanları arasındaki difizyon sabitleri sabittir.

Simülasyonu basitleştirmek için faz dönüşümleri esnasındaki hacimsel değişim dikkate alınmamıştır. Bu sebeple difüzyon sistemi üç faza bölünebilir: FeB fazı, Fe₂B fazı ve Fe fazı. Bu fazlardaki bor difüzyonu sırasıyla aşağıda belirtilen eşitlikler ile ifade edilebilir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (i=1 \quad 0 < x < u \text{ için ve } i=2 \text{ için } u < x < v) \quad (6.10)$$

Burada D₁ ve D₂ FeB ve Fe₂B fazlarındaki difüzyon sabitleridir. u ve v FeB/ Fe₂B ve Fe₂B/Fe arayüzlerinin pozisyonlarını göstermektedir. Borürlenme öncesi sadece Fe fazı var olduğundan ilk durum için x=0 ve t>0 şartları için C_{Fe₂B}=0, C_{FeB}=0 yazılabilir. Şekil 6.25 numune yüzeyinden numune içine doğru bor konsantrasyon dağılımını göstermektedir. C_{üst}^{FeB}, C_{alt}^{FeB}, C_{üst}^{Fe₂B}, ve C_{alt}^{Fe₂B} bor konsantrasyonunun FeB ve Fe₂B fazlarındaki alt ve üst bor konsantrasyon sınırları olsun. Bu durumda sınır şartları şöyle belirtilebilir:

$$C_{\text{absorbe}}^B > 0.5 \text{ için } C = C_{\text{üst}}^{\text{FeB}} \quad (6.11)$$

$$C_{\text{absorbe}}^B > 0.5 \text{ ve FeB fazı için } C = C_{\text{alt}}^{\text{FeB}} \quad (6.12)$$

$$C_{\text{absorbe}}^B < 0.5 \text{ ve FeB fazı olmaması hali için } C = C_{\text{üst}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (6.13)$$

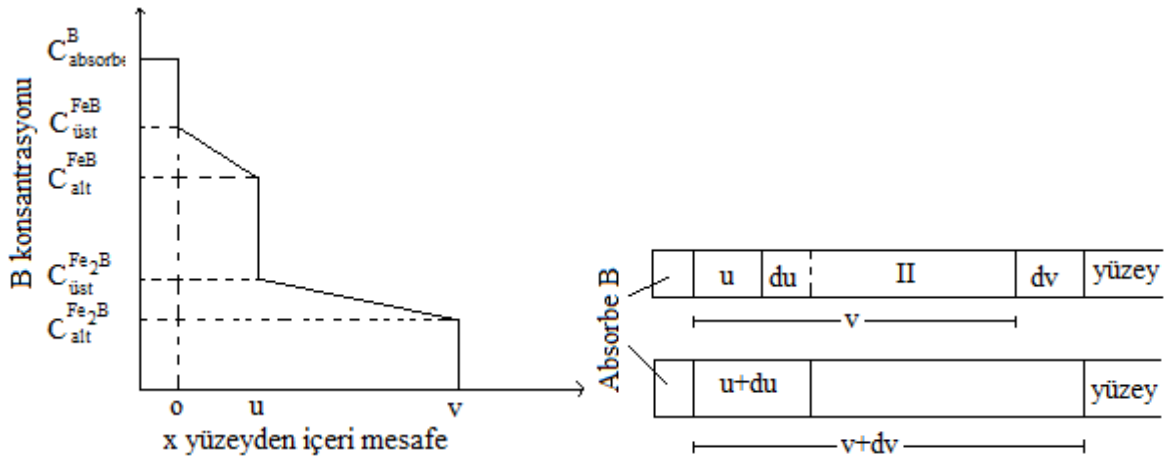
$$C_{\text{absorbe}}^B < 0.33 \text{ ve FeB fazı olmaması hali ve } x = 0 \text{ için } C = C_{\text{alt}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (6.14)$$

$$x = u - 0 \text{ halinde } C = C_{\text{alt}}^{\text{FeB}} \quad (6.15)$$

$$x = u + 0 \text{ halinde } C = C_{\text{üst}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (6.16)$$

$$x = v - 0 \text{ halinde } C = C_{\text{alt}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (6.17)$$

$$x = v + 0 \text{ halinde } c = 0 \quad (6.18)$$



Şekil 6.25. Bor konsantrasyon profil kesiti.

FeB ve Fe₂B katmanlarının dt zaman diliminde büyüme oranları Fe₂B ve Fe fazlarının FeB/Fe₂B ve Fe₂B/Fe arayüzeylerindeki azalma oranlarına bağlıdır. Bu sebeple B arayüzeyde muhafaza olmalıdır. Bu muhafaza denge eşitlikleri ile gösterilebilir.

$$(C_{alt}^{FeB} - C_{üst}^{Fe_2B})du = \left[-D_1 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{u=0} + D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{u=0} \right] dt \quad (6.19)$$

$$(C_{alt}^{Fe_2B})dv = \left[-D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{v=0} \right] dt \quad (6.20)$$

Eğer FeB ortamda mevcut ise bu kütle denge eşitlikleri tüm t değerleri için geçerlidir. Aksi durumda sadece (6.19) eşitlik ve sınır şartları için (6.13), (6.16) ve (6.17) eşitlikler difzyon eşitliklerinin çözümü için gerekli olacaktır. Etkin bor konsantrasyonu (absorbe olan bor konsantrasyonu), $C_{absorbe}^B$ Knudsen Buharlaşıma Eşitliği'ne göre değişim gösterir [178].

$$C_{absorbe}^B = \frac{f(\theta)p(t)}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.21)$$

Bu eşitlikte “ E_a ” absorpsiyon için aktivasyon enerjisi, “ $f(\theta)$ ” absorbe olan cisimlerin yüzeyi kaplama fonksiyonları, $P(t)$ zaman ile değişen ve borür ortamındaki bor atomlarının kısmi basınçları, “ m ” bor atomlarının kütlesi, “ T ” ortam sıcaklığı, “ k ” boltzman sabiti, “ R ” gaz sabitidir. $K(T) = \frac{f(\theta)}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ sabit sıcaklık için sabittir değişmez. Bu sebeple bor atomlarının $P(t) = a^{-bt}$ eşitliği ile uyum içinde olduğunu farz edersek absorbe olan bor atomlarının konsantrasyon değişimlerini (6.21) eşitlik ile gösterebiliriz.

$$C_{absorbe}^B = aK(T)e^{-bt} \quad (6.22)$$

Deneysel çalışmalar neticesinde FeB fazının büyümesinin zamana bağımlı olduğu görüldü. Mekanik alaşımlama yapılmış numunelerde (1 saatlik öğütme) incelemeler neticesinde FeB, Fe₂B fazları kalınlıkları Tablo 6.7 de verilmiştir.

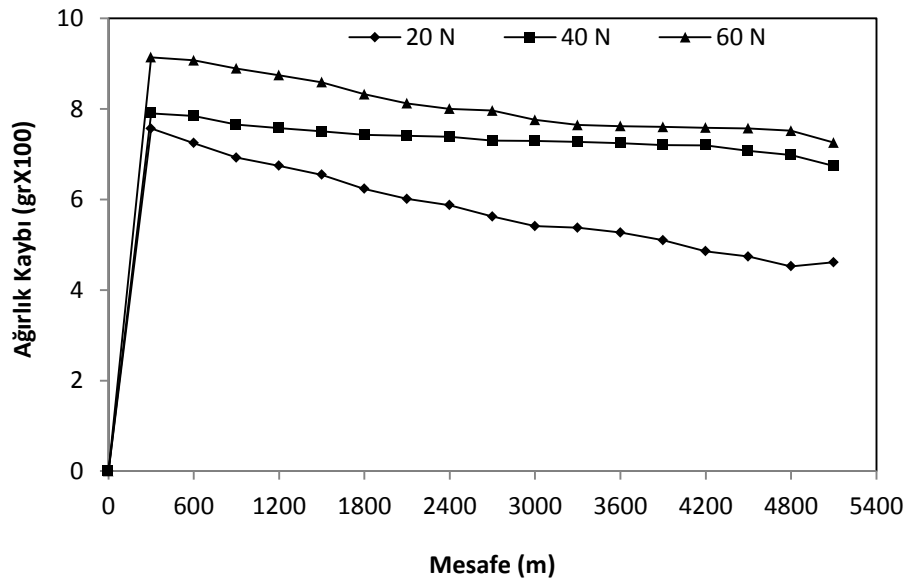
Tablo 6.7. 1 saatlik mekanik alaşımlama sonrası borlanmış numunelerde tabaka kalınlığı dağılımı

Borlama sıcaklığı, °K	Borlama süresi, saat	FeB kalınlığı, µm	FeB ₂ kalınlığı, µm
1073	2	10	
	4	40	45
	6	60	48
	8	70	
1123	2	40	
	4	75	20
	6	90	30
	8	105	40

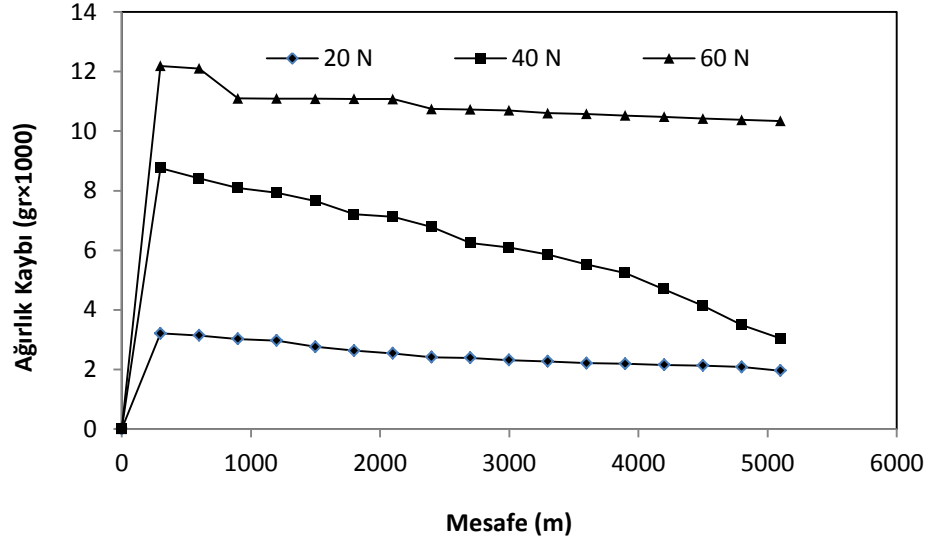
Literatürde FeB fazı borlama sıcaklığına bağlı olarak belirli bir süre sonrasında tekrar küçülmektedir. Ancak bu çalışmada bu duruma rastlanılmamıştır. 1123 °K sıcaklıktaki borlamada 6 saat sonra FeB fazı teşekkülü görülmüştür. Bu şartların 6.21 Eşitlikte kullanımı sonrası bu eşitlikteki sabitler bulunabilir. Ayrıca bu bilgiler ışığında simülasyon gerçekleştirilerek teorik tabaka kalınlıklarının borlama süresine bağlı olarak değişimi de belirlenebilir. Literatür çalışmalarında bu tür simülasyon çalışmalarına rastlanılmış ancak bu çalışmada simülasyon programı şartları belirlenmesiyle beraber, bu tür bir program bu rapora dahil edilmemiştir. Ama Bor asbsorbe olan bölgede, FeB ve Fe₂B tabakalarında 6.19 ve 6.20. eşitliklerin kullanımı ile difizyon sabitleri tespit edilmiştir. $D_{\text{absorbe}}=1.15 \times 10^{-11}$, $D_{\text{FeB}}=1.1 \times 10^{-10}$ ve $D_{\text{Fe}_2\text{B}}=4.2 \times 10^{-9}$ cm²/saniye olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre; mekanik alaşımlamanın difizyon sabitlerini değiştirmedeği, C_{aborbe}^B değerini etkilediği belirlenmiştir. (6.21) eşitlikte belirtildiği gibi absorbe olan B atomları konsantrasyon değeri borlama süresini logaritmik olarak etkilerken borlama sıcaklığını ise doğrusal olarak etkilemektedir.

6.6. Aşınma Sonuçları

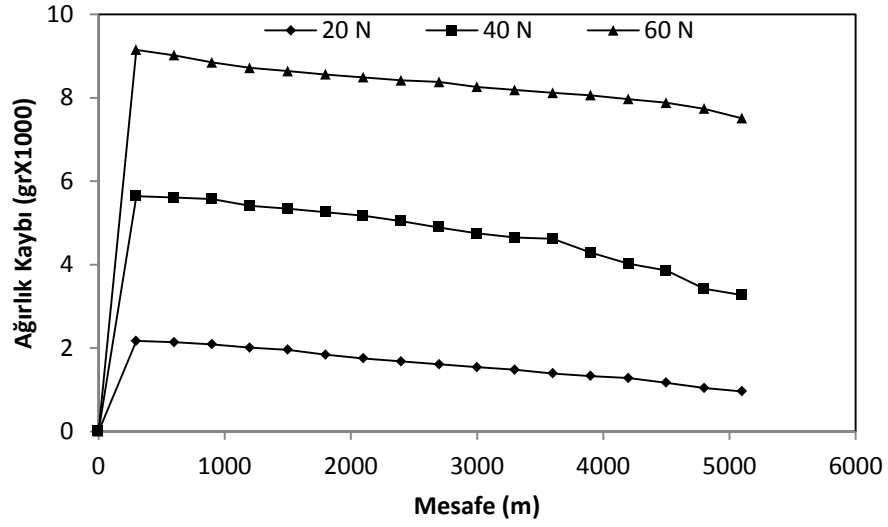
Şekil 6.26- Şekil 6.35 arasındaki grafiklerden elde edilen bilgi ışığında, işlem görmemiş ve işlem görmüş (kaplanmamış ve kaplanmış) numunelerin mesafeye ve yüke bağlı olan grafikleri incelendiğinde mesafe ve yükle, ağırlık kaybı arasında doğru orantı olduğu görülmüştür. Yani mesafe ve aşınma yükü arttıkça ağırlık kaybında da artış görülmüştür.



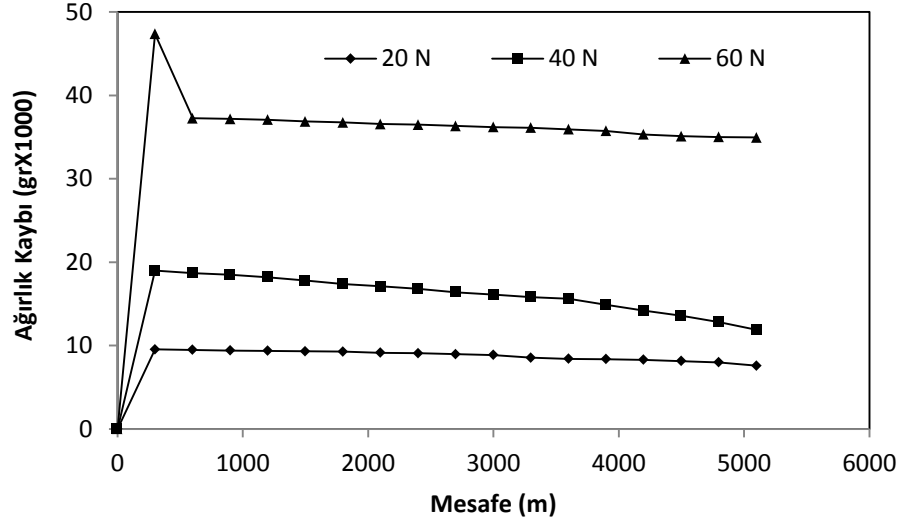
Şekil 6.26. İşlem görmemiş numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



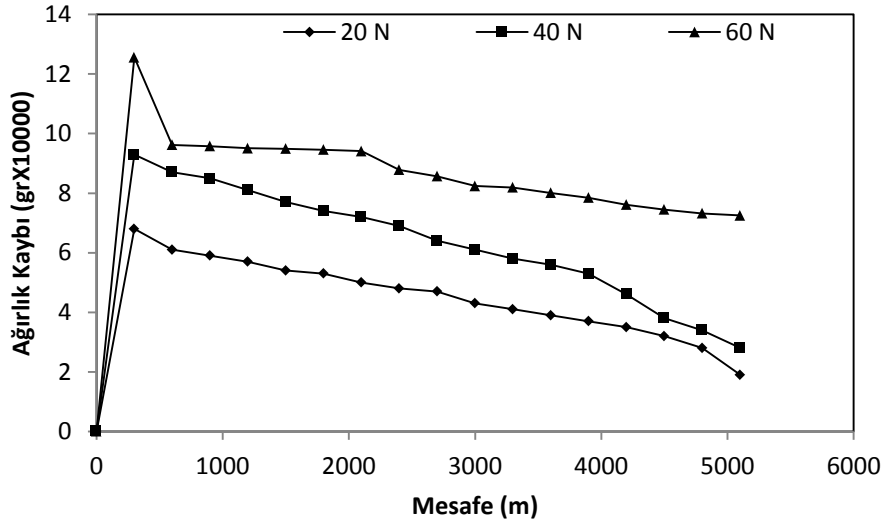
Şekil 6.27. 1 saat öğütmede 850 °C de 4 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



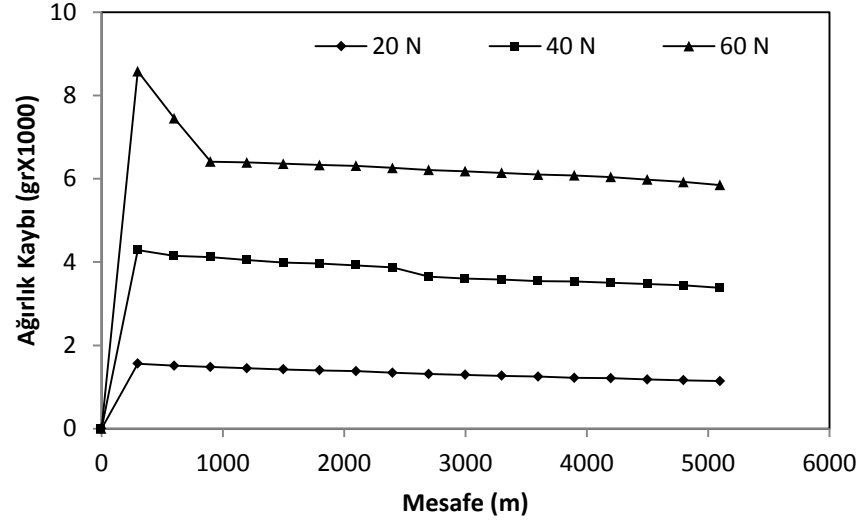
Şekil 6.28. 1 saat öğütmede 800 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



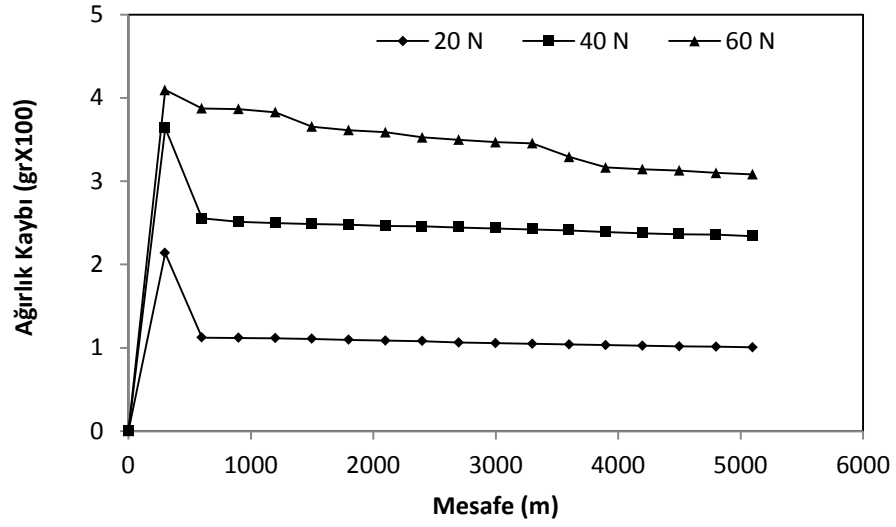
Şekil 6.29. 1 saat öğütmede 700 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



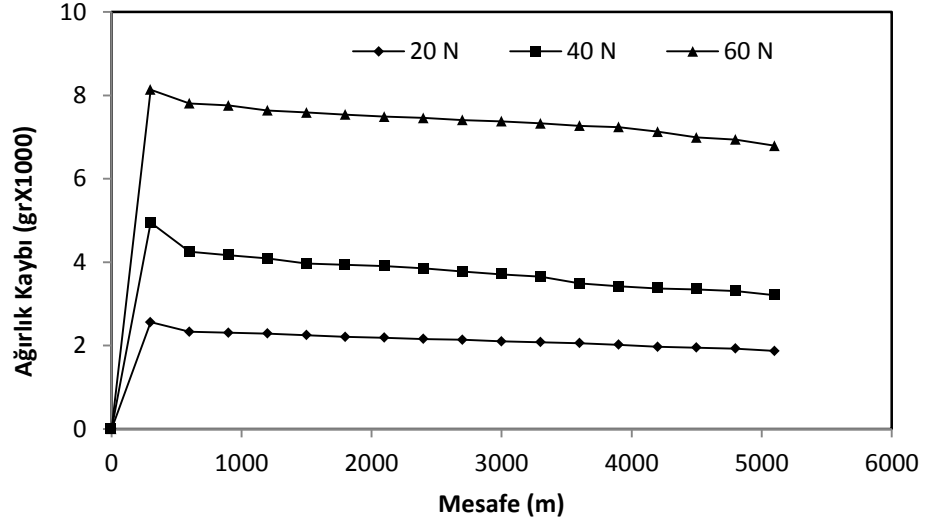
Şekil 6.30. 1 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



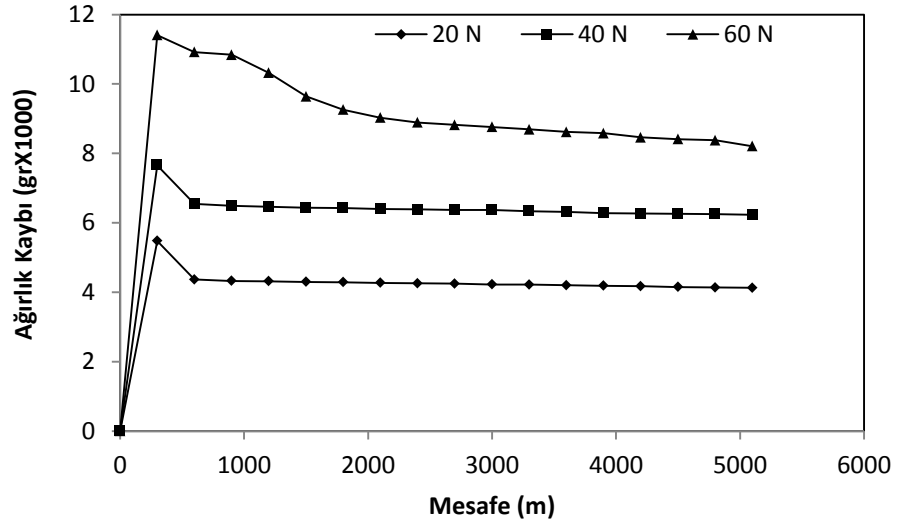
Şekil 6.31. 1 saat öğütmede 850 °C de 6 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



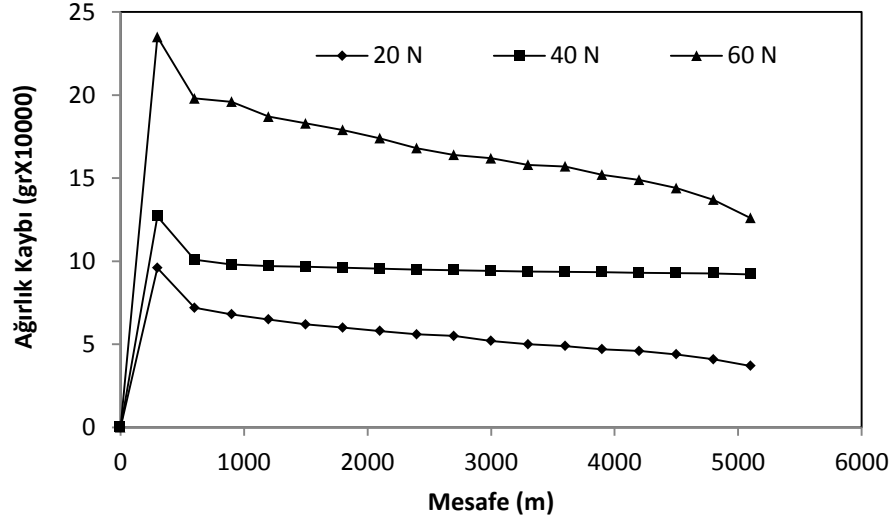
Şekil 6.32. 1 saat öğütmede 850 °C de 2 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



Şekil 6.33. 1 saat öğütmede 750 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı

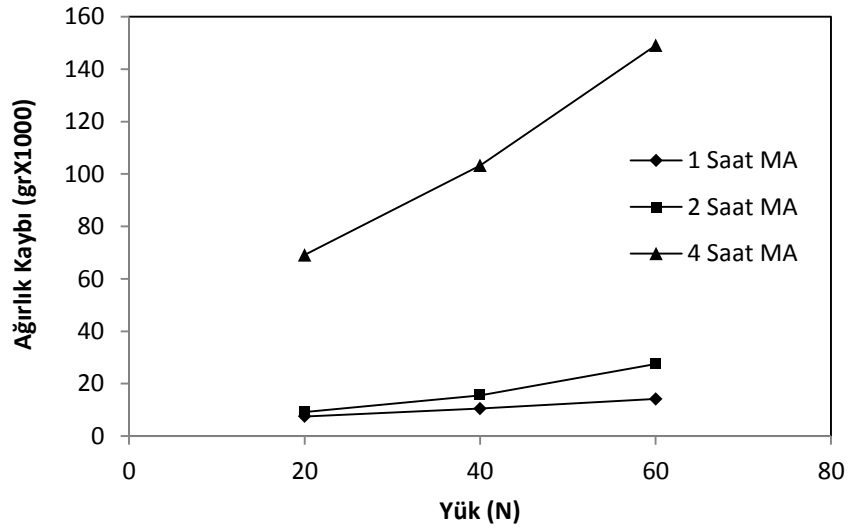


Şekil 6.34. 4 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı

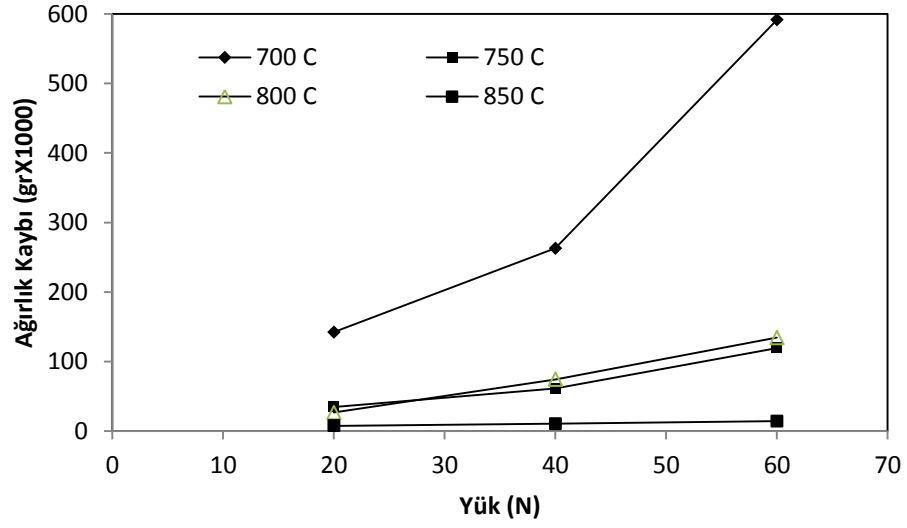


Şekil 6.35. 2 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı

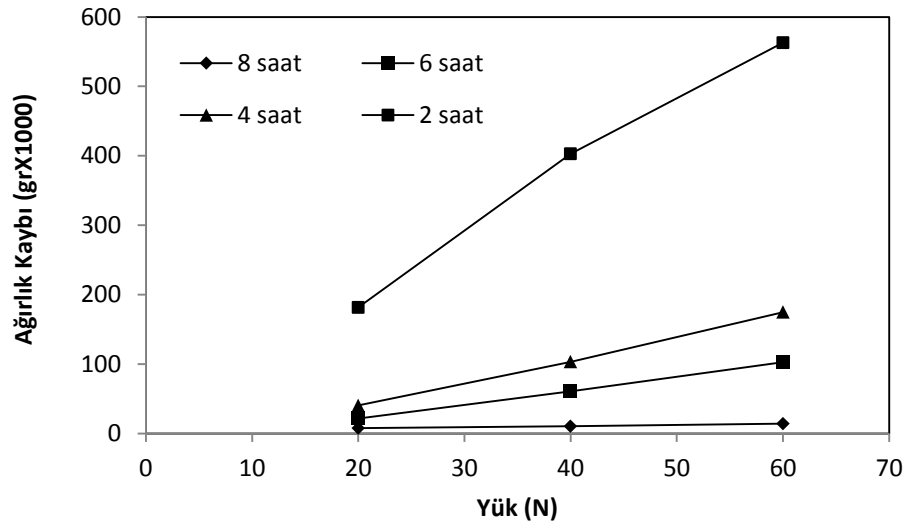
Şekil: 6,36.grafikte 850 °C’de 8 saat sinterlenmiş numunenin ağırlık kaybı ile yük ilişkisi verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, mekanik aktivasyon süresi, yük ve ağırlık kaybı arasında doğru orantı olduğu görülmektedir. Yani yük ve mekanik alaşımlama süresi arttıkça ağırlık kaybı da artış göstermiştir.



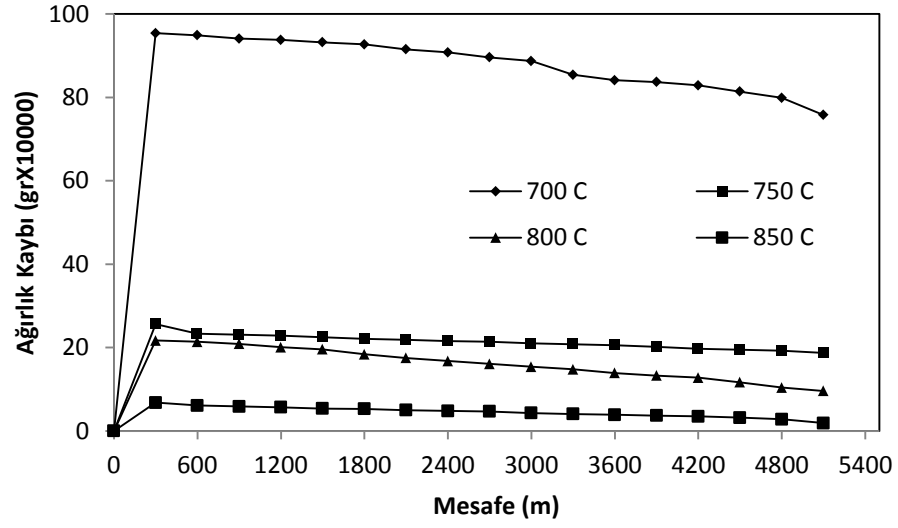
Şekil 6.36. 850 °C de 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



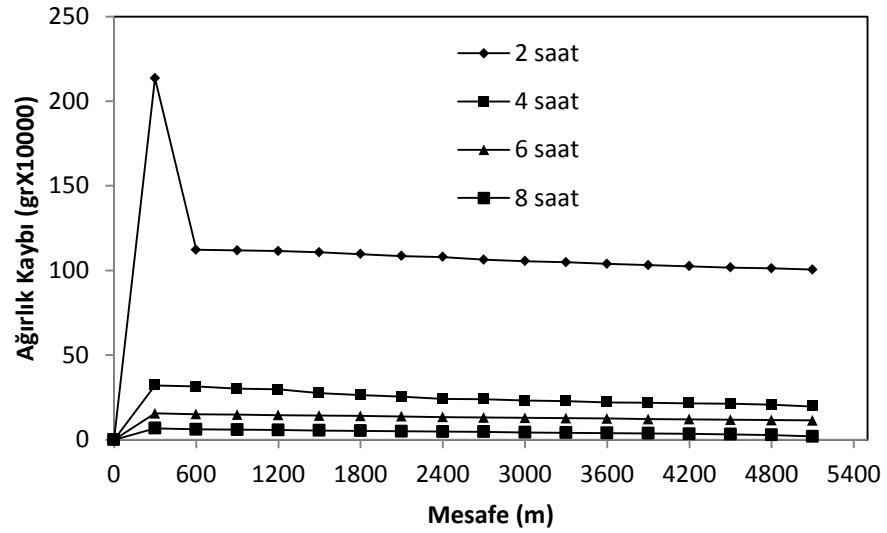
Şekil 6.37. 1 saat öğütmede 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde sıcaklığın etkisi



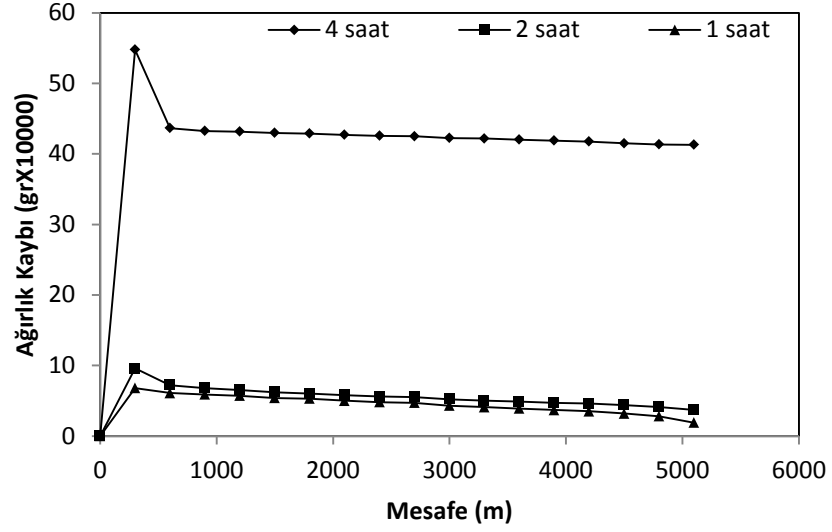
Şekil 6.38. 1 saat öğütülmüş 850 °C de borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi



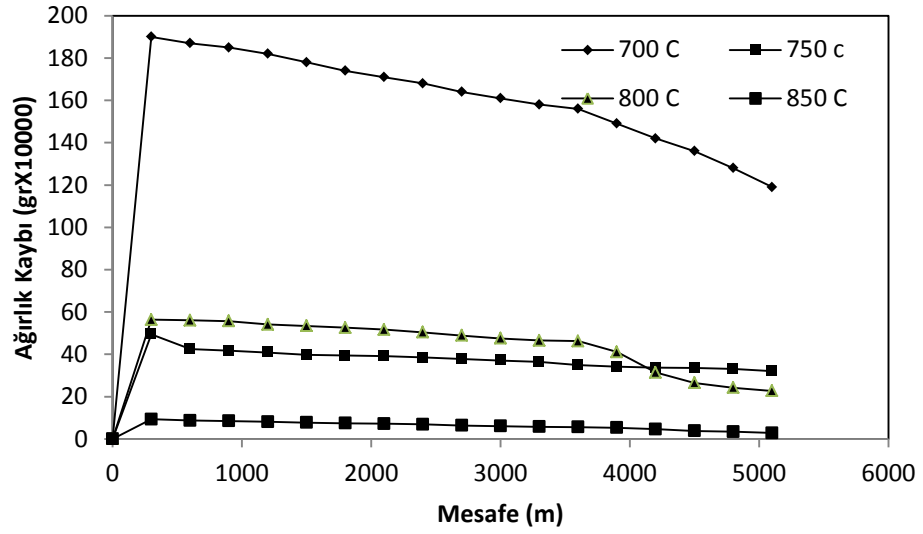
Şekil 6.39. 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



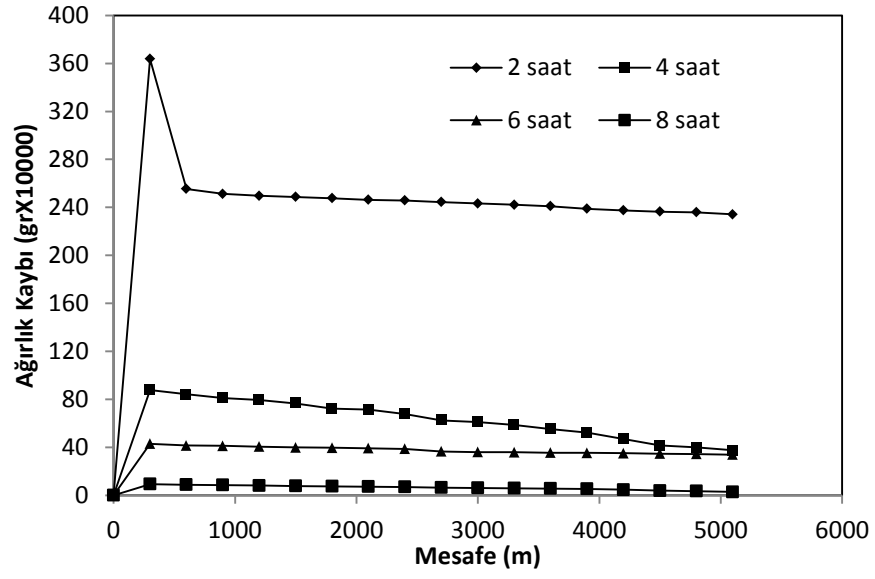
Şekil 6.40. 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



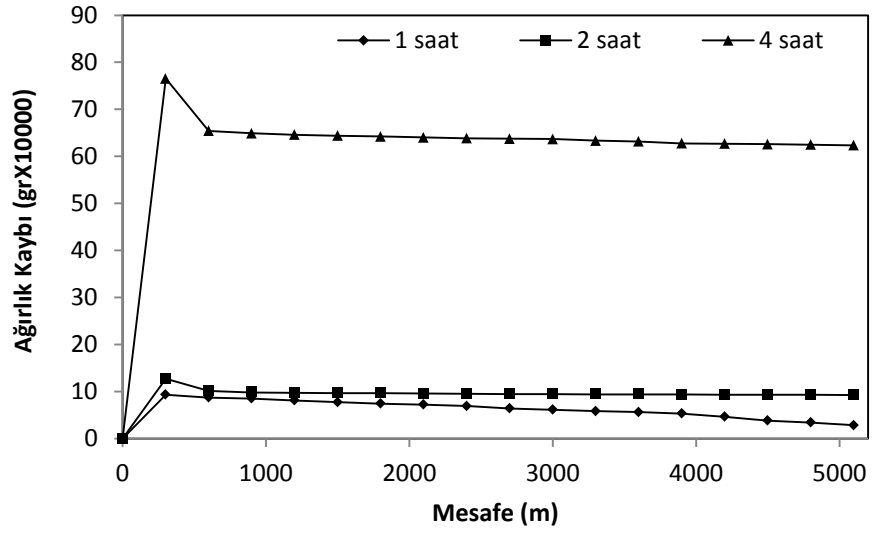
Şekil 6.41. 20 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



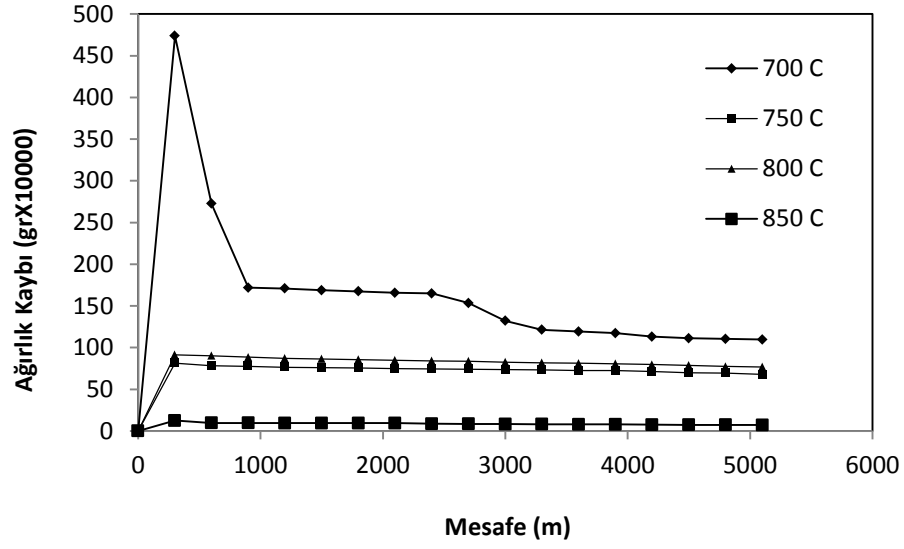
Şekil 6.42. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



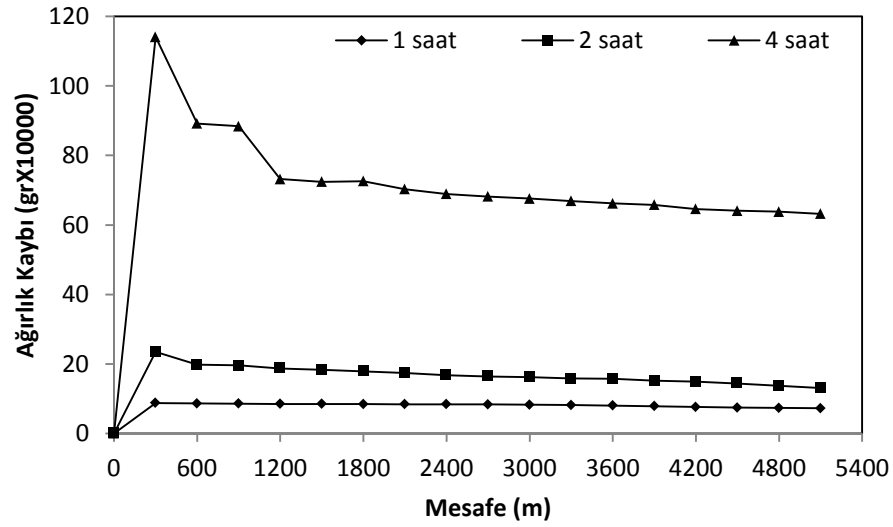
Şekil 6.43. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



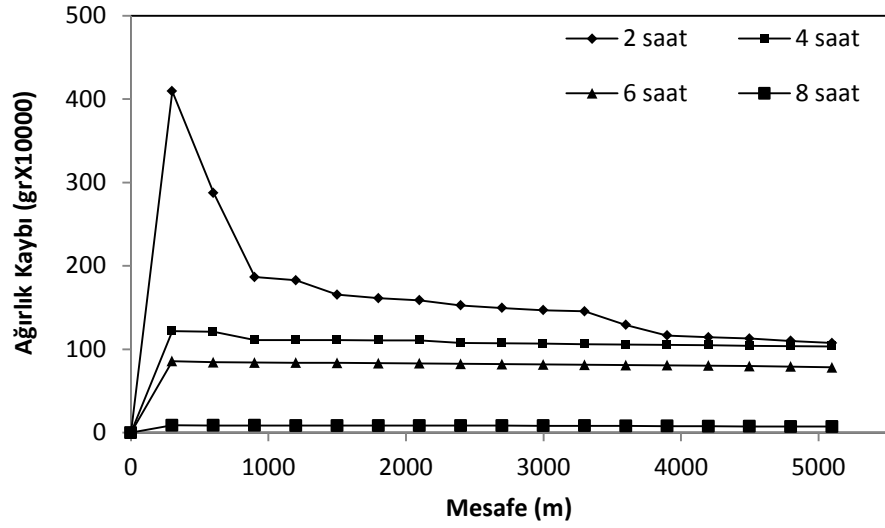
Şekil 6.44. 40 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



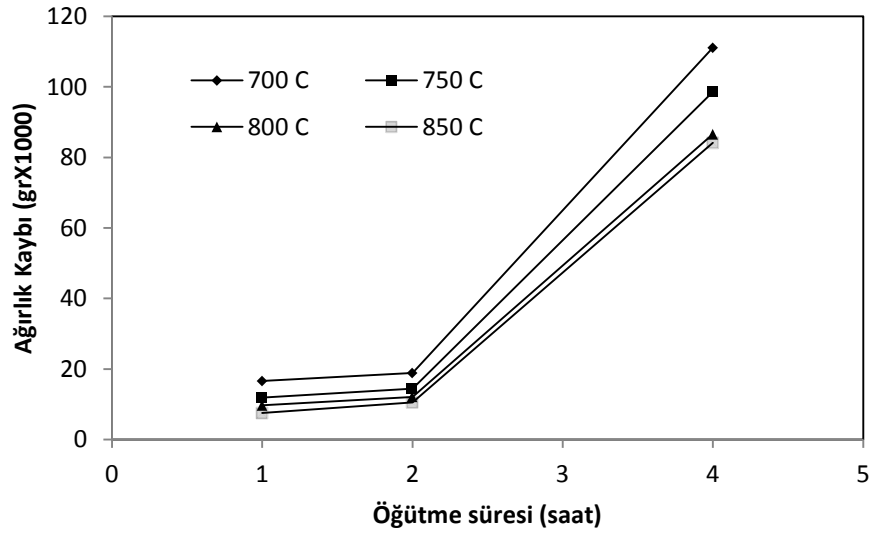
Şekil 6.45. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



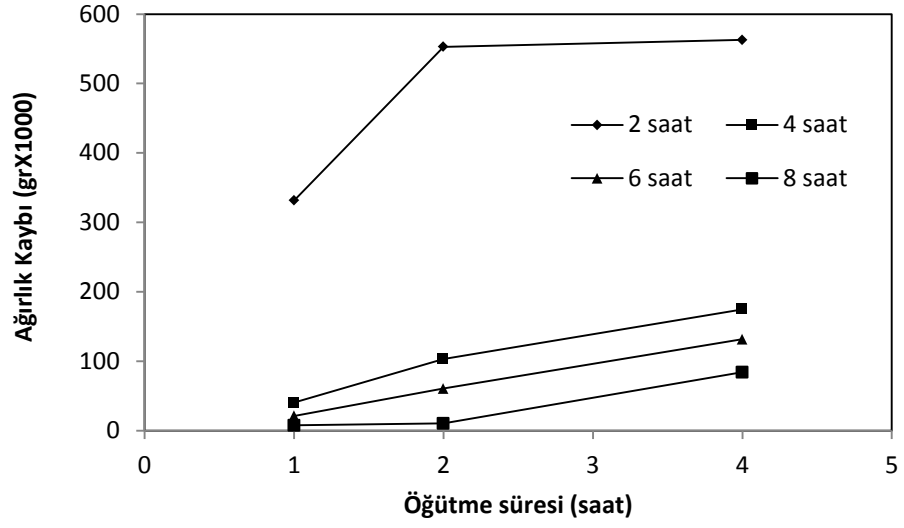
Şekil 6.46. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



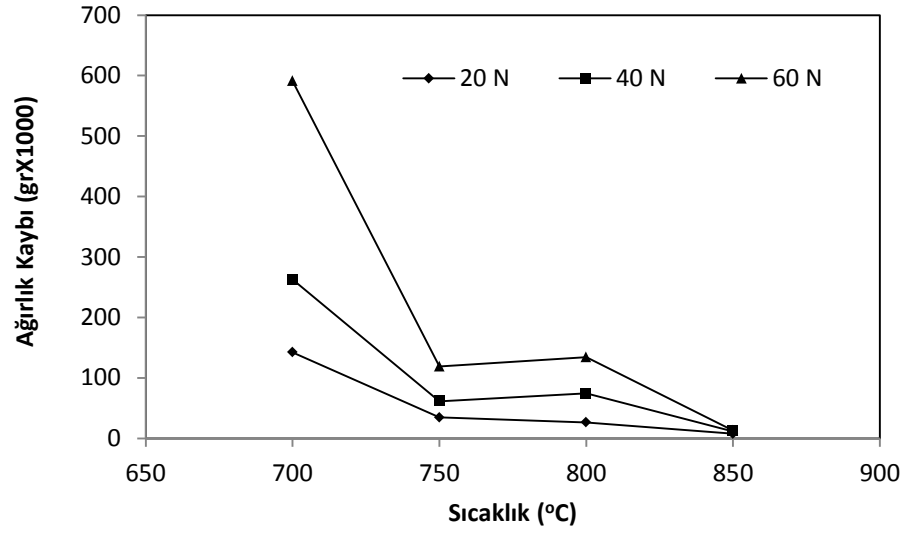
Şekil 6.47. 60 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



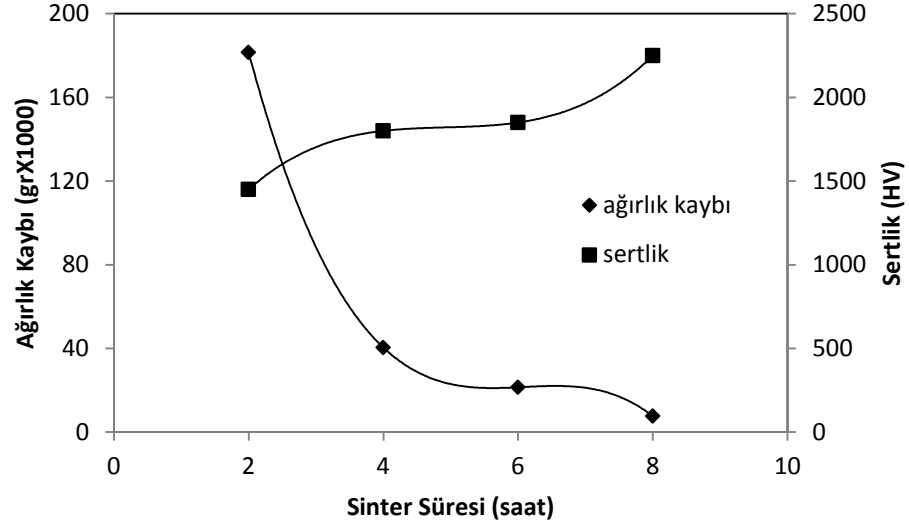
Şekil 6.48. 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



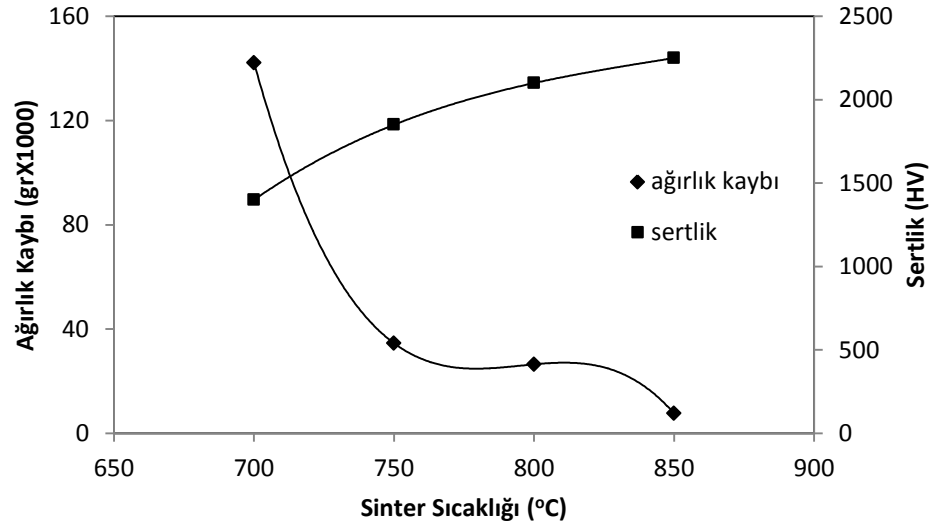
Şekil 6.49. 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi



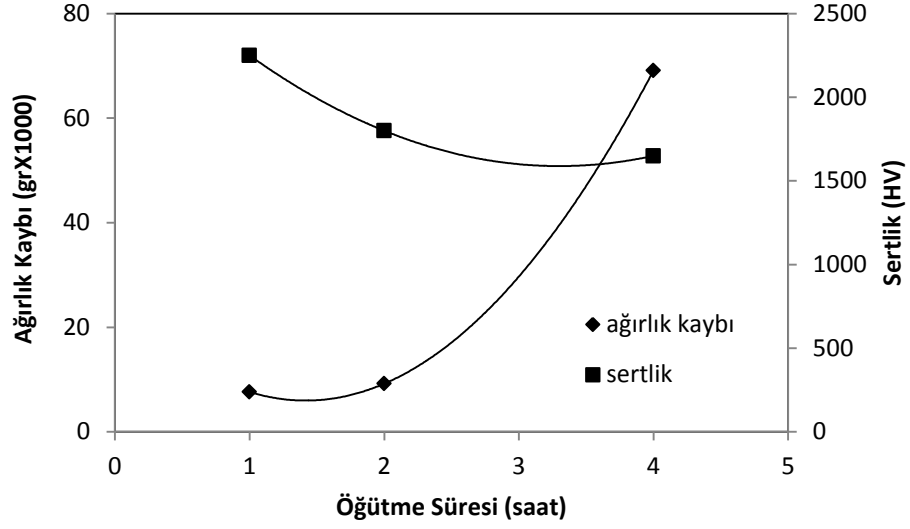
Şekil 6.50. 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunelerde sıcaklık ve ağırlık kaybı ilişkisinde aşınma yükünün etkisi



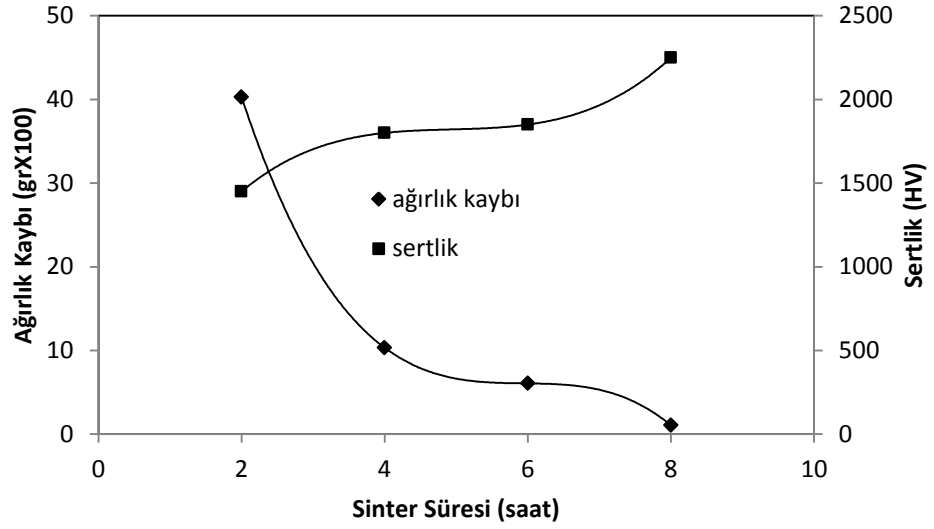
Şekil 6.51. 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C’de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



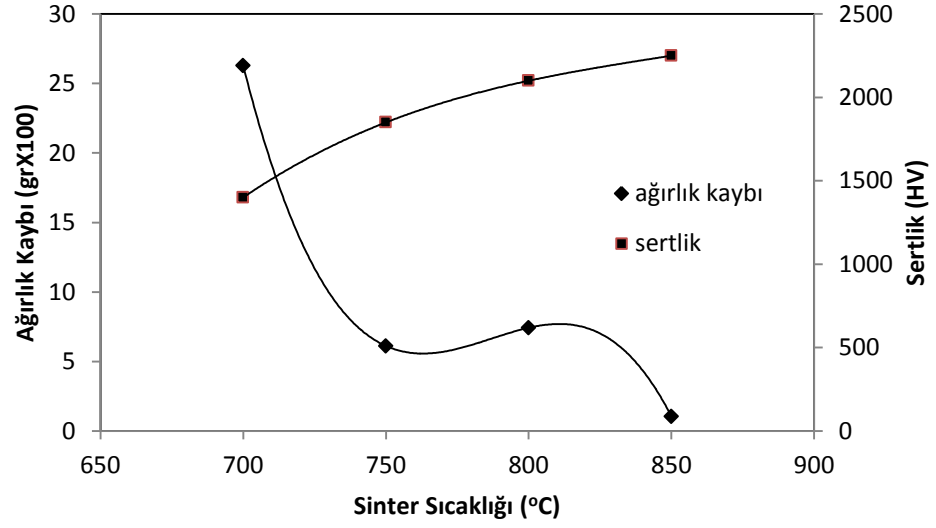
Şekil 6.52. 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



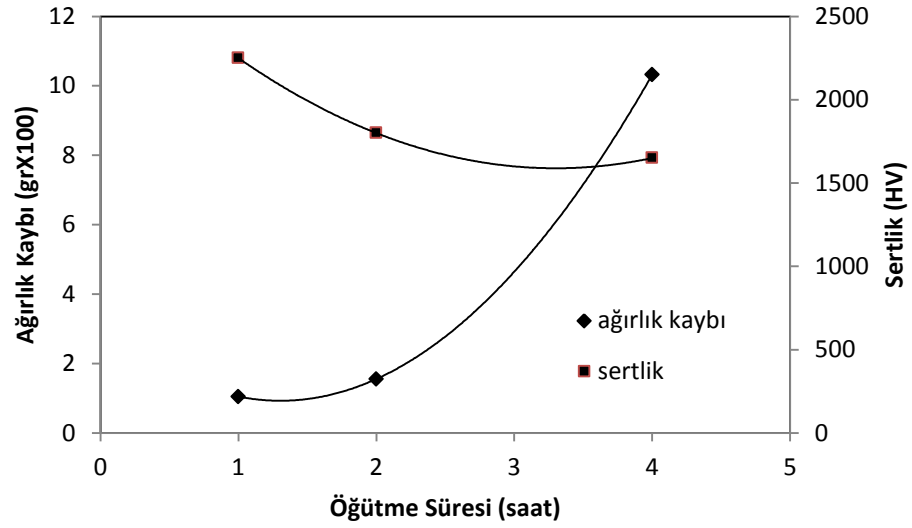
Şekil 6.53. 20 N yük altında 850 °C’de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



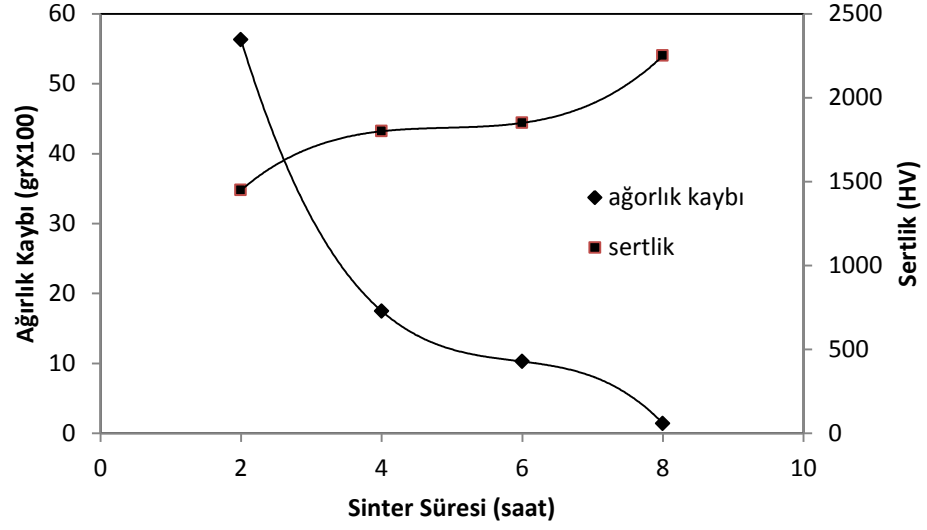
Şekil 6.54. 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C’de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



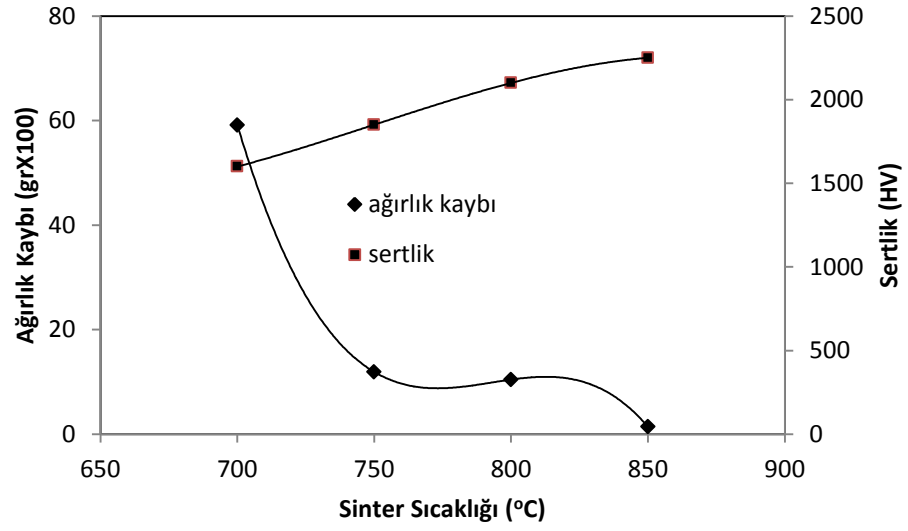
Şekil 6.55. 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



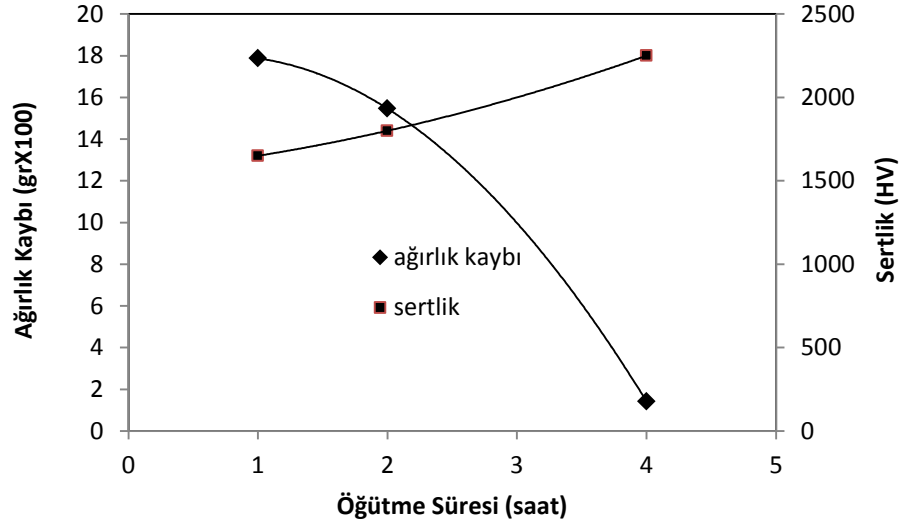
Şekil 6.56. 40 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



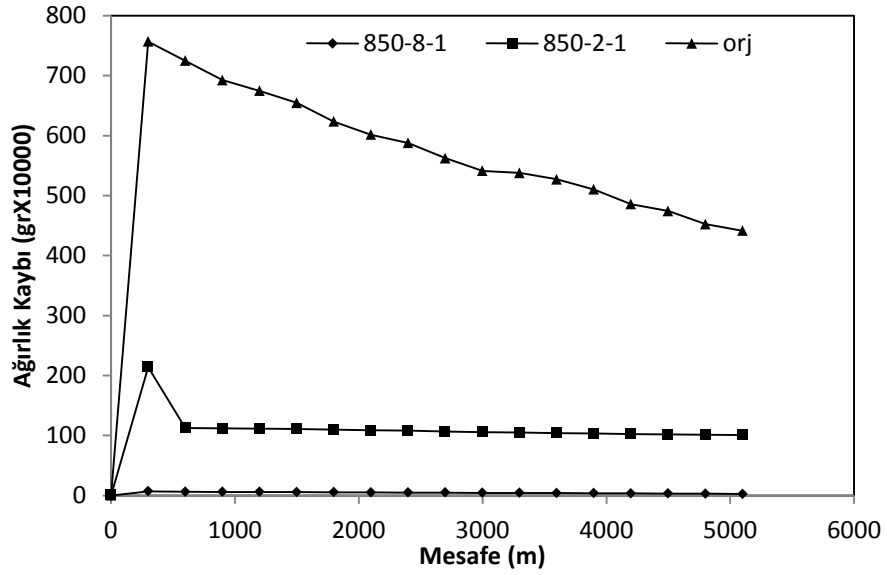
Şekil 6.57. 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C’de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



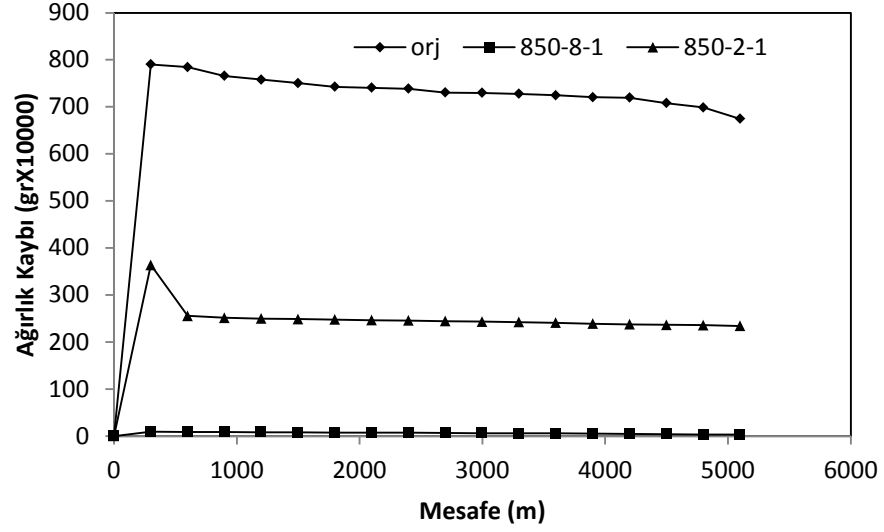
Şekil 6.58. 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



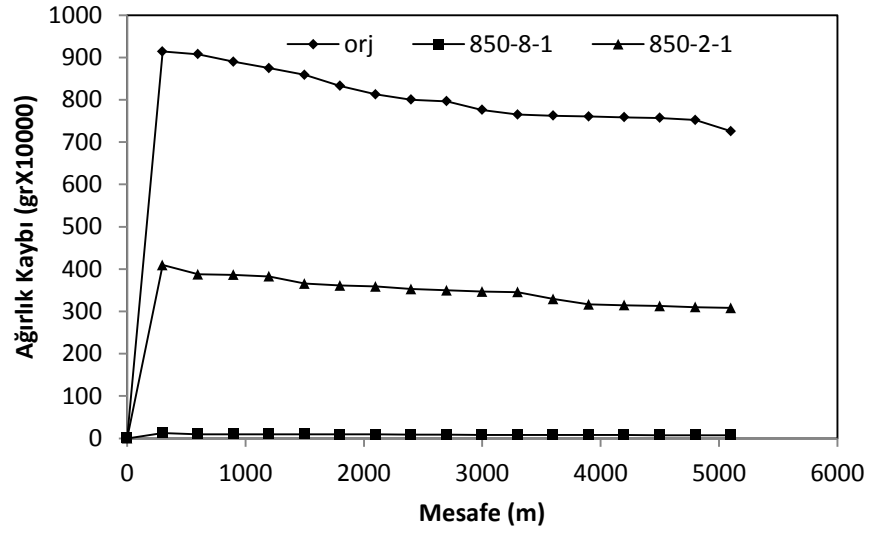
Şekil 6.59. 60 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



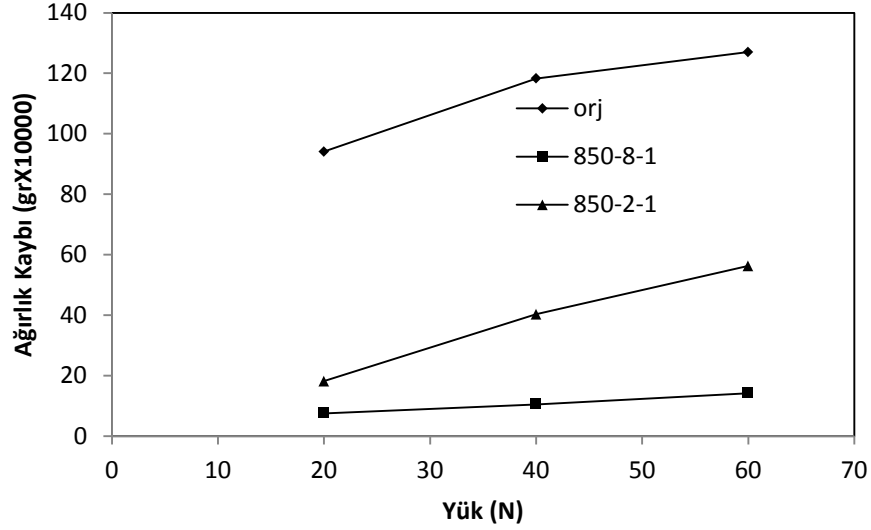
Şekil 6.60. 20 N yük altında 850 °C'de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi



Şekil 6.61. 40 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi



Şekil 6.62. 60 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi



Şekil 6.63. 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin aşınma yüküne bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi

Numunelerin kuru kaymalı aşınma testleri sonucu, kütle kaybı, aşınma mesafesinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir (Şekil 6.31-6.40). Şekillerden de görüldüğü gibi, 8 saat süreyle borlanan numunelerdeki kütle kaybı daha düşük sürelerdeki borlama numunelerine göre nispeten daha düşük gözlemlenmiştir. Bu sonuç, aynı sıcaklıkta daha kalın kaplama elde edilmesine bağlanabilir. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan bor tabaka kalınlıkları artışının muhtemelen kütle kaybını azalttığı düşünülmektedir (Şekil 6.31-6.40). Aşınma sonuçlarından görüldüğü gibi, aşınma mesafesi-kütle kaybı değişimi açısından en iyi numune 850 °C de 8 saat borlanan numuneyken, en kötü numune ise 850 °C de 2 saat borlama uygulanan numunedir. Bu farklılık, FeB tabakasının kalınlık farkıyla açıklanabilir. 2 saat borlanan numunede yüzeyden kopmaların olduğu görülmektedir. Bor tabakasının varlığı, aşınma esnasında etkin olmuş ve 2 saat borlanan numune borlanmamış numuneden daha az ağırlık kaybı göstermiştir (Şekil 6.65-Şekil 6.68).

Şekil 6.31-6.40 arasındaki grafikler incelendiğinde, 20 ve 40 N’luk aşınma yüklerinde kararlı aşınma bölgesine geçiş 500-1000 m arasında görülmüşken, 60 N luk yük altındaki aşınma sonrası kararlı aşınma genellikle 1000 m den sonra görülmektedir. Bu olay, 60 N yükün kaplanmış numunelerde, 1000 m den sonra oksit tabakasının oluşabilmesi ile açıklanabilir. 2 saat öğütülmüş tozlarla, 850 °C ve 8 saat te borlanmış numune ile işlem görmemiş numune, 1 saat öğütülmüş 850 °C 4 saat borlanmış, 1 saat öğütülmüş 800 °C 8 saat borlanmış ve 1 saat öğütülmüş 850 °C 8 saat borlanmış numunelerde yüzey altı çatlaklar ve

yüzeyden kopmalardan dolayı kararlı aşınma bölgeleri (oksit tabakları) aşınmada etkin rol oynayamadığı düşünülmektedir (**Şekil 6.69- Şekil 6.77**).

Şekil 6.41- Şekil 6.44 incelendiğinde, yüke bağlı olarak incelemeler yapılmış ve borlama sıcaklığı ve süresindeki artışın ağırlık kaybını azalttığı görülmüştür. Bu etkinin sebebinin, sıcaklık ve sürenin difüzyon üzerindeki olumlu etkisi sonucu, tabaka kalınlıkları arasındaki oluşan fark ile FeB tabakasının kalınlığı görülebilir. Öğütme süresinin etkisi incelendiğinde; 1 ve 2 saat arasında çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen, öğütme süresinin 4 saate çıkarılması ile aşınmada ağırlık kaybı artmıştır. Öğütme süresi 4 saate çıkarıldığında, tozların aktivasyon enerjilerindeki düşüş, öğütme süresine bağlı olarak düşmemiştir. 1 ve 2 saat öğütülmüş tozların aktivasyon enerjilerindeki düşüş 4 saatlik tozların aktivasyon enerjilerine göre daha fazladır. Bunun sonucu olarak; 1 saatlik öğütme ile 4 saatlik öğütme karşılaştırıldığında oluşan bor tabakasındaki kalınlık 1 saatlik öğütmede daha yüksektir. Dolayısıyla aşınma esnasında uygulana yük tabaka kalınlığı ile ilişkili olarak aşınmada kütle kaybında etkili olmuştur.

Şekil 6.53 – Şekil 6.54’te öğütme süresinin borlama sıcaklığı ve süresi üstünde etkisi verilmiştir. Burada, borlama sıcaklığı ile beraber süresinin difüzyon üzerine etkisi sonucu, değişen tabaka kalınlığının ağırlık kaybı üzerinde etkili olduğu düşünülebilir (**Şekil 6.56 – Şekil 6.64**). Borür tabakasının sertliği ile kütle kayıpları karşılaştırılmıştır. Borür tabakasının sertliğinin işlem parametreleri ile değiştiği belirlenmiştir. Sertlik değerleri ile aşınma miktarları arasında bir ters orantı olduğu saptanmıştır. Sertlik arttıkça ağırlık kaybı düşmüştür. Borür tabakasında FeB ve Fe₂B tabakaları katman olarak oluşmaktadır. Aşınma esnasında FeB tabakasının varlığı ve kalınlığı aşınmada kütle kaybını artırmaktadır. Yüksek kütle kayıpları ise Fe₂B tabakasının aşınma esnasına aşındırıcı ile teması öncesi gözlemlenmiştir.

Kullanılan bütün test şartlarında, Fe₂B tabakası aranan bileşiktir ve oranının maksimum olması istenir. Bu tabaka ile birlikte FeB oluşumu üretim parametrelerine bağlıdır. Aşınma esnasında pullanarak aşınma FeB tabakasının varlığından kaynaklanabileceği gibi birçok faktöre bağlanabilir. Kaplama yüzeyi ile altlık malzeme arasında delemantasyon teorisine göre gerçekleşen tabaka kalkması da aşınma esnasında gözlemlenmiştir. Özellikle dişli olmayan kaplama yüzeylerinde altlık malzeme ve kaplama arasında arayüzeyde kalıntı gerilmeler aşınma esnasında oluşmaktadır. Tabakalar arası düşük yapışma, tabaka altında dislokasyonların yoğunlaşması sonucu kaplama ile matris birbirinden ayrılmakta, kaplamanın parçalanmasına ve çatlamasına sebep olmaktadır. Bir diğer aşınma sorunu olarak yüzeyden

kalkan aşınmış parçacıkların aşındırıcı yüzeyine ve ardından borür yüzeyine yapışarak abrasiv aşınmaya sebep olmasıdır. Bu durum özellikle yüksek ön yüklemeli aşınma yüzeylerinde gözlemlenmiştir.

Kararlı aşınmanın ardından aşınma oranında atışın olduğu sonuçlara rastlanılmıştır. Özellikle ince tabaka kalınlıklı numunelerde belirli bir aşınma mesfesinden sonra ağırlık kaybı artmıştır. Yüzeydeki aşınmaya ve darbeye karşı dayançlı olan Fe_2B tabakasının yüzeyden kopması neticesinde, yüzey üzerinde daha yumuşak $\alpha(Fe)$ tabakalarının aşınmaya başlaması ile kütle kaybının arttığı düşünülmektedir.

Numunelerde aşınmanın başlangıcında kütle kaybı yüksek iken belirli bir mesafe sonrası ağırlık kaybı azalmış ve ağırlık kaybı mesafe artışına bağlı olarak sabit oranda değişmiştir. Yüzeyde borür tabakası üzerinde oksitlerin varlığının bu sonuca sebep olduğu düşünülmektedir [12]. Oksidasyonun başlaması ve bu yüzeyin kroyuculuğu aşınma parametrelerine bağlı olarak değişirken, tabakanın özelliklerine göre de değişmiştir. Aşınma esnasında uygulanan yük oksit tabakasının koruma oranı üzerinde en etkin rolü oynamıştır. Toplam kütle kaybının değeri üzerinde, aşındırıcı diskin yüzeyindeki aşınmanın ve kaplamadan kopan sert FeB taneciklerin abrasiv aşınmayı oluşturarak neden olduğu muhtemeledir.

Aşınma testi esnasında kayma hızının yükselmesi ve ardından uygulanan yükün etkisi ile birbiri üzerinde kayan iki yüzey arasındaki temas yüzeylerinin ısılarının artması sonucu olarak, gerilimlerin dislokasyonları oluşturduğu ve dislokasyonların hareketi neticesinde tabaka ve tabaka altı bölgesinde çatlakların oluşması neticesinde kütle kaybının arttığı düşünülmektedir. Aynı zamanda aşınma esnasında oluşan sıcaklığın bir diğer etkisinin yük ile birlikte, yüzeyde oksitlenmeye sebep olduğu ve oksitlerin sıcaklığın etkisi ile arttığı düşünülmektedir. Oksit plakaları aşınma esnasında yüzeyden kalkmakta ve ardışık olarak tekrar oluşmaktadırlar. 1 saat öğütülmüş $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 8 saat borlanmış numunede, borür tabakası ve altlık malzemesi arasında bağlantıyı sert $Fe_2B-\alpha(Fe)$ yapısının iyileştirdiği düşünülmektedir. Kaplamanın dişli (grift) fiziksel şeklinden dolayı kaplama ve altlık malzemesi arasındaki ara yüzeydeki artık gerilmeleri düşürmeye izin verdiği düşünülmektedir.

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Projede borlama için kullanılan tozlar mekanik alaşımlama sürecine tabi tutulmuş, mekanik alaşımlama süresi 1, 2 ve 4 saat olarak değiştirilmiştir. Mekanik alaşımlama esnasında öğütme devri, bilye/toz oranı, bilye çapı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Mekanik alaşımlama sonrası borlama sıcaklığı 600-950 °C sıcaklığında 2-8 saat sürelerde uygulanmıştır. Esas itibari ile ferrobör+silikat karışımı denenmiştir. Mekanik alaşımlamayla borlama işlemi sonrası mekanik alaşımlamanın borlama sıcaklığı ve borlama süresi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Borlama sonrası oluşturulan yüzey özelliklerinin ve işlem parametrelerinin belirlenmesi işlemin teknolojik bakımdan önemini ortaya koymaktadır. Borlanmış yüzeylerin özelliği optik ve taramalı elektron mikroskobu, x-ışınları difraksiyonu analizi, sertlik ölçümleri yardımıyla incelenmiştir.

Metalografik incelemeler neticesinde malzeme yüzeyinde birbirinden farklı üç bölge belirlenmiştir. Kaplama tabakası ile matris arayüzeyinin birbirinden ayrıldığı gözlemlenirken borür tabakasının homojen ve kolonsal bir fiziksel görünüme sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bölgeler

- Bileşiminde borürler bulunduran seramik bölge,
- Kaplama/matris ara yüzeyinden başlayıp matrise doğru uzanana borca zengin bölge,
- Matris bölgesi.

İlk iki bölge homojen bir yapı sergilerken, kolonsal doku borlama parametrelerine bağlı olarak değişim göstermiştir. Borlama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak kolonlar daha geniş ve daha uzun bir yapı göstermiştir. Mikroyapı incelemeleri neticesinde borür tabakasının hemen altında yer alan bir geçiş zonunun olduğu görülmektedir. Bu bölgede karbon ve silis atomlarının difizyonu sonrası perlit fazının yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu tabakanın kalınlığı üzerinde yapılan araştırmalarda bölgenin borür tabakasının 7-15 kat kalınlığında olduğu ifadelerine rastlanılmıştır. Ancak bu çalışmada numunelerde geçiş zonunun kalınlığının yaklaşık olarak birkaç kat olduğu düşüncesi oluşmuştur. Bu durumun uygulanan sıcaklığın düşük seviyelerde tutulması ve yapıda $Fe_3(B,C)$ fazının oluşması ile ilgili olabileceği kanaatine varılmıştır.

Borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak borür tabakasının kalınlığı değişmiştir. Borlama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla birlikte tabaka kalınlığının artması hadisenin difüzyonal bir proses olması münasebetiyle beklenen bir sonuçtur. Mevcut çalışmada borür tabakası ile matris arasında kolonsal bir arayüzeyin olması borlama prosesinde aranan bir özelliktir. Difüzyon dolayısıyla kolonlar arasında kolon boyları farklılık gösterir. Kolonların meydana getirdiği girinti ve çıkıntılar kaplama ile matris arasındaki arayüzey oranını artırır. Bu sonuç parçanın çalışması esnasında özellikle aşınmaya karşı tabaka altı çatlakların oluşumunu engellemede önemli bir olumlu katkı sağlar. Borür tabakasının matrise yapışmasında kaplama matris arasındaki arayüzeyin girift bir şekilde oluşumu ayrıca arada mekanik bir kilitlenmeye de imkân sağlayarak yapışma mukavemetinin artmasına vesile olur. Borür tabaka kalınlığı, borlama süresi ve sıcaklığı gibi mekanik alaşımlamayla birlikte bir artış göstermiştir. Borlama sıcaklığı ve süresi sonrası belirli bir değer sonrası tabaka kalınlığında artış miktarı kararlı bir değere doğru giderken mekanik alaşımlamada 2 saatlik alaşımlama sonrası topaklaşma sebebiyle olumlu etki kaybolmaya başlamıştır. Tabaka kalınlığının üretim parametrelerine bağlı olarak değişimi sonuçlar kısmında şekillerde verilmiştir. Yüzeyde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak belirli bir süre sonunda çift fazlı (FeB-Fe₂B) borür tabakaları oluşmuştur.

Borlamada farklı mikroyapı denenmemiştir. Matris sabit tutulmuştur. Bu sebeple kırılma tokluğu proje kapsamına alınmamıştı. Ancak üretilen kaplamanın kırılma tokluğu incelenmeye çalışılmış ve mikrosertlik cihazının maksimum (400 gr) ön yükleme yapabilmesi çatlak oluşturma için yeterli olamamıştır. Üretilen borlama yüzeylerinde tabakalar arası (FeB/Fe₂B) çatlakların meydana gelmediği görülmüştür. Benzer çalışmalarda her iki faz arasında kalıntı gerilimlerin olması sebebiyle çatlakların oluştuğu ifade edilirken bu çalışmada borür tabakasında yüzeye paralel çatlaklara rastlanmamıştır.

Borlama sıcaklığı ve süresindeki artış ile beraber borür tabakasının yüzeye yakın bölgelerinde yoğunluklu olarak yani matrise doğru azalan oranda porozite oluşumu gözlenmiştir. Bu durumun Kirkendal etkisi ile oluşabileceği kanaatine varılmıştır. Literatür araştırmalarında farklı izahatlar verilmektedir. Bor konsantrasyonunda azalmadan bahsedilirken bir başka çalışmada ise borür tabakasında bor atomlarının FeB ve Fe₂B fazlarında demir atomlarından daha hızlı yayınmanın poroz oluşumuna sebebiyet verebileceği ileri sürülmektedir. Literatür çalışmalarında özellikler 1050 °C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda bu menfi durum açıkça ortaya çıkmaktadır. Aslında bu tezin yürütülmesindeki asıl gaye de bu menfi durumun bertarafı için sıcaklığın aşağı çekilmesini sağlamaktır. Mevcut çalışmada ise

porozif dokunun özellikle 950 °C sıcaklıkta kendisini göstermeye başladığı müşahade edilmiştir.

X-ışınları difraksiyonu analizlerine göre yüzeyde FeB ve Fe₂B fazlarına rastlanılmıştır. Fe₃(C,B,Si) fazı ise FeB ve Fe₂B fazları arasında çökelti şeklinde kendini göstermiştir. Borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının x-ışınları nüfuz derinliğinden daha yüksek olması durumunda çift fazlı yapıda olması gereken Fe₂B fazı tespit edilememiştir. Östenit fazı tespit edilememiştir. Mikroyapı sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu ve literatürde elde edilen tabaka kalınlığı için uygulanan sıcaklığın bu çalışmada belirtilen mekanik alaşımlama prosesi ile düşürülebildiği görülmüştür.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan mikroyapı görüntülerinde kaplama yüzeyinde FeB fazı ve daha iç kısımda ise Fe₂B fazı tespit edilmiştir. EDS analizleri neticesinde Yüzeyden içeriye doğru B konsantrasyonunun azaldığı, demir konsantrasyonunun arttığı düşünülebilir. Aynı zamanda SEM görüntüleri neticesinde tabaka kalınlıkları da belirlenebilmiştir. Düşük sıcaklıkta ve kısa sürelerde FeB fazının olmadığı ve az oranda bulunduğu, ama sıcaklık ve süredeki artış ile birlikte FeB fazının zuhur ettiği ve oranının da aynı zamanda arttığı görülmüştür. FeB fazı 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik süre sonrası oluşmaya başlamıştır. Literatürde FeB oranındaki artış sonrası yatay çatlaklardan bahsedilmektedir. Fakat bu projedeki çalışma şartlarında çatlaklar görülmemiştir. Karbon ve silis elementlerinin konsantrasyonu, borür tabakasının bitiminden itibaren matrise doğru gidildikçe artış göstermektedir. Krom ise karbonun tersine borür tabakası içinde konsantrasyonu artmıştır.

Numunelerin kesitleri boyunca sertlik değerinin dış yüzeyden merkeze doğru önce yükselme ve ardından arayüzeyde parabolik bir fonksiyon şeklinde düştüğü görülmüştür. Malzeme yüzeyinde dik doğrultudan alınan sertliklerin kesit boyunca ölçülen değerlerden daha yüksek çıkması kolonsal yapıda büyüyen borür kristallerinin oryantasyon farklılığından kaynaklanmaktadır. Borlamada sıcaklık ve süre artışı ile birlikte FeB fazı hacim oranındaki artış sertlikte artışa sebep olmuştur. Çalışmada numunelerin kaplama yüzeylerindeki bor tabakası mikrosertlik değerlerinde farklılıklar görülmüştür. Bu farklılıkların sebepleri borürlerin farklı elastik-plastik davranış göstermesine, oryantasyon farklılıklarına, tabakadaki porozite yoğunluğuna ve dağılımına bağlı olduğu kanaatine varılmıştır.

Mekanik alaşımlama süresinin borlama esnasındaki aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi kinetik olarak incelendi. Borlama süresine bağlı olarak tabaka büyüme oranları belirlendi. Büyüme oranı ile sıcaklık arasındaki ilişkiden borlamada aktivasyon enerjisindeki değişim

belirlendi. Ayrıca teorik olarak tabaka kalınlığı-borlama süresi-borlama sıcaklığı arasında eşitlikler üretildi. Mekanik alaşımlama süresi ile birlikte aktivasyon enerjisinin düştüğü anacak bu düşüşün 4 saatlik mekanik alaşımlamada devam etmediği belirlendi. Dört saatlik mekanik alaşımlama sonrası tozlarda topaklaşmalar ve yanmaların olduğu görüldü. Mekanik alaşımlama süresinin devam ettirilebilmesi için vakum ortam kullanıldı. Alaşımlama kabı kapağı vakum ortamda açıldığında oksitlenmenin önüne geçilmesine rağmen topaklaşma problemi aşılamadı ve 2 saatlik mekanik alaşımlamanın topaklaşma problemi çözülmemesi halinde bu projede uygulanabilecek maksimum alaşımlama süresi olduğu kabul edildi.

Mekanik alaşımlama ile 1 saatlik alaşımlamanın tabaka kalınlığını 850 °C sıcaklıkta ve 8 saatlik borlama süresi sonrası 35 µm den 140 µm'ye çıkmasına vesile olduğu görüldü. Alaşımlamanın devam ettirilmesi halinde 2 saatlik mekanik alaşımlama sonrası tabaka kalınlığının 160 µm 'ye çıktığı anacak mekanik alaşımlamanın 4 saat uygulaması halinde ise tabaka kalınlığını 80 µm 'ye düştüğü görülmüştür.

DTA analizleri sonrası mekanik alaşımlanmış tozların yüzeylerindeki kırık bağ sayısının yüzey enerjisini artırdığı bu artışın mekanik alaşımlama öncesi 60 cal/mol değerinden 2 saatlik mekanik alaşımlama sonrası 757 cal/mol'e çıktığı görülmüştür.

Mekanik alaşımlama ile difüzyon ilişkisi araştırıldığında mekanik alaşımlamanın difüzyon sabitlerini etkilemediği ancak yüzeydeki bor konsantrasyonunu artırdığı görülmüştür. Yüzeydeki bor konsantrasyonundaki artışın bor tabakalarının kalınlıkların artmasına ve literatürde belirlenmiş olan 1000 °C sıcaklıklarda ticari olarak kullanılan ekabor tozu ile elde edilen tabaka kalınlığının bu projede kullanılan tozların mekanik alaşımlanmasıyla 800 °C sıcaklıkta elde edilmesine yol açtığı görüldü. Bu sonuç bu projenin dünyada kendisinin kanıtlamış ve alternatifsiz olan ticari tozlara ciddi olarak rakip olduğunu göstermektedir. Borlama esnasında sıcaklığın 750 °C uygulanması ile istenen kalınlıklarda tabakaların FeB oluşumu olmadan elde ediliyor olabilmesi projenin sonuçlarının önemini ciddi manada artırmaktadır.

Birçok farklı silikat türü ve kompozisyonu denemiştir. Ayrıca çalışma sürecinde silikat oranı üzerinde de durulmuştur. Çalışma esnasında ticari olarak kullanılan Ekabor tozları ile de borlama yapılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında en uygun silikatın sodyum silikat olduğu, sodyum silikat ile birlikte literatürde kullanılan bazı aktivatörlerin olumlu katkı sağlamadıkları ve Ekabor ile yapılan çalışma sonucunun projede öne çıkan jel ile rekabet edemediği görülmüştür.

Çalışmada maliyet hesabı yapıldığında 1 cm² lik alanın borlanması için 30 gr ferrobora ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Ferroborun fiyatı 5 TL/kg dır. Ancak kullanılan bu toz 4 ardışık proseste kullanılabilmektedir. Sodyum silikatın maliyetinin ilave edilmesi ve bunun yanında kırma öğütme işlemleri için maliyetlerin ilavesi sonrası bu tür bir borlama için 1 cm² alanın borlanmasında toplam maliyet 1 TL/ cm² olarak ifade edilebilir.

7.1. Öneriler

Bu çalışmada sadece AISI 4140 çeliği kullanılmıştır. Borlama sonrası altlık malzeme mikroyapı değişimi üzerinde durulmamıştır, çünkü amaç mekanik alaşımlamanın borlama sıcaklığı ve süresi üzerindeki etkilerini belirlemektir.

Tek tip mekanik alaşımlama cihazı kullanılmıştır. Kullanılan mekanik alaşımlama cihazında ise çalışma parametreleri sabit tutulmuştur. Bu çerçeveye genişletilebilir;

- Mekanik alaşımlamanın farklı mikroyapıya sahip çelikler üzerindeki etkileri araştırılabilir.
- Farklı tip ve ticari tip atritörlerle çalışma yapılabilir.
- Mekanik alaşımlama parametrelerinin değiştirilmesi bu tip çalışmalarda anlamlı bilgilerin oluşmasını sağlayabilir.
- Sodyum silikat yerine Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, NaSO₄, NH₃Cl, NaF, NaCl gibi tozlarla detaylıca araştırmaların yapılması faydalı sonuçlar verebilir. Sonuçların sodyum silikat ile karşılaştırılması uygulama maliyeti açısından da verimli olacaktır.

Borlama işlemi için indüksiyon ile ısıtma ve kül fırını gibi iki alternatif denenmiştir. İndüksiyonla ısıtmanın çok hızlı bir biçimde istenen sıcaklığa çıkması sebebiyle toplam borlama süresinin düşürülmesinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Uygulayıcı firmaların ısıtma işlemi için indüksiyonlu ısıtma sistemleri kullanmaları önerilmektedir.

Borlama işlemi esnasında oksijenin ortamdan uzaklaştırılması önemlidir. Deneylerde sodyum silikat kullanılması oksijenin olumsuz etkisini azaltmıştır. Ancak uygulayıcıların ek olarak oksijensiz ortamlarda borlama yapmaları önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [I] **TUBITAK**, Türkiye'nin Bilim ve Teknoloji Politikası, TUBITAK BTP 97/04, Ağustos 1997.
- [2] Metals Handbook, 9. Edition, *Heat Treating*, Vol.4, Ohio, (1981). Pp: 226-227.
- [3] **Hocking, M. G., Vasantasree, V., SIDKY, P. S.**, *Metallic and Ceramic Coatings*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1989). Pp:1,
- [4] AKSIYON Haftalık Haber Yorum Dergisi, (1998) Sayı 192, 8-14
- [5] **Holmberg, K., Matthews, A.**, *Coatings Tribology*, 1,33,(1994).
- [6] **Eyre, T.S.**, Friction and Wear Control in Industry, *Surface Engineering*, 7, 143-148, (1991).
- [7] **Hyde, G.R., Dillich, S.A.**, Corrosion and Wear, *Minerals Today*, pp.6-12, (1991).
- [8] **Oğuz, A.**, 'Hafif, Dirençli ve Dayanıklı: Bor Cevheri' Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, (1994) pp:319,.
- [9] **Bozkurt, N.**, *Bor Yayınımıyla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme*, (Doktora Tezi), İTÜ, (1984).
- [10] **Bindal, C.**, *Az Alaşımli ve Karbon Çeliklerinde Borlama ile Yüzeye Kaplanan Borürlerin Bazı Özelliklerinin Tesbiti*, (Doktora Tezi), İTÜ, (1991).
- [II] **Ozsoy, A.**, *Çeliğin Borür Tabakası, Geçiş Zonu ve Ana Matris Özelliklerinin İyileştirilmesi*, (Doktora Tezi), Anadolu Üniversitesi, (1991).
- [12] **Soydan, Y.**, *Katı Ortamda Bor Yayınımı ile Sertleştirilen Çelik Yüzeylerinin Kuru Kayma Halinde Sürtünme ve Aşınma Davranışları*, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilim. Enst, İstanbul, (1996).
- [13] **Şen, Ş.**, *Termokimyasal Borlama İşlemiyle AISI 5140, AISI 4140 ve AISI 4340 Çeliklerinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi*, (Doktora Tezi), SA.Ü. Fen Bilim. Enst., Sakarya, (1998).
- [14] **Erdemir, A., Fenske, G.R., Erc, R.A.**, 'A Study of The Formation and Self-Lubrication Mechanism of Boric Asid Films on Boric Oxide Coatings', *Surf. and Coat. Technol.*, 43/44, 588-596, (1990).
- [15] Metals Handbook, *Wear Failures*, , 8. Edition, ASM, Ohio (1975). pp: 134-156.
- [16] **Urgen, M.**, *Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler* 9. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, (1997), pp:233-351.

- [17] **James, D.H., Smart, R.F. and Reynolds, J.A.**, Surface Treatments in Engine Component Technology, *Wear*, 34, 3, 373-382, (1975).
- [18] **Hutchings, I.M.**, *Tribology, 'Friction and Wear of Engineering Materials'*, Edward Arnold, London, (1992).
- [19] **Şen, U.**, *Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Bor Kaplanması ve Kaplama Özellikleri*, (Doktora Tezi), İTÜ Fen Bil. Enst., İstanbul, (1997).
- [20] **Filyand, M.A., Semenova, E.I.**, 'Boron', *Handbook of The Elements, Refractory Elements*, Vol.2, Mc. Donald Technical & Scientific, pp. 19-33.
- [21] **Fichtl, W., Trausner, N., Matuschka, A.G.**, 'Boronizing with EKabor', ESK GmbH, (1988).
- [22] **Sinha, A.K.**, ASM Handbook, Vol.4. Boriding (Boronizing), (1991) pp.: 437-47.
- [23] Lindberg Heat Treating Company Brochure, What Is Boronizing ? 620 BufTalo Road, Rochester, NY 14611, USA. http://www.ceramics.com/~...cs/lindberg/_boronize.html.
- [24] **Şen, Ş., Bindal, C.**, *AIISI 8620 Sementasyon Çeliğinin Bor Kaplanması*, 9. Uluslar arası Metalürji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt. 1, (1997), 419-424, 11-15.
- [25] **Singhal, S.C.**, 'A Hard Diffusion Boride Coating for Ferrous Materials', *Thin Solid Films*, 45, 321-329, (1977).
- [26] **Fischer, R.C.**, *Time to Take a Look at Multi Component Boriding*, Metal Progress, (1986), pp; 24-37.
- [27] ESK Elektroschmelzwerk, Bilgi Föyleri.
- [28] **Samsanov, G.V., Epik, A.P.**, *Coatings of High Temperature Materials*, Ed. HAUSNER, HH., Pienium Press, (1966) pp.7-35.
- [29] **Özsoy, A., Yaman, Y.M.**, 'The Effect of Thermocycling Liquid Boronizing on The Thickness of The Boride Layer and The Transition Zone', *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29, 231-236, (1993).
- [30] **Seong, H.H., John, S.C.**, A Study on the Electroboronizing of Steel by Superimposed Cyclic Current, *J.Mater. Sci.*, 15, 1379-1386, (1980).
- [31] **Matuschka, AG**, *Boronizing' Cari Hanser Verlag, München*, (1980), pp:100.
- [32] **Geoeuriot, R., Thevenot, F., Drtver, J.H.**, 'Surface Treatment of Steel: Borudif, a New Boriding Process', *Thin Solid Films*, 78, 67-76, (1980).
- [33] **Erdemir, A., Bindal, C.**, 'Formation and Self-Lubrication Mechanism of Boric Asid on Borided Steel Surfaces', *Surf. Coat. Technol.* 76-77, 443-449, (1995).

- [34] **Knotek, O., Lugscheider, E. and Leuschen, K.,** Surface Layers on Cobalt Base Alloys by Boron Diffusion, *Thin Solid Films*, 45, 331-339, (1977).
- [35] **Geoeuriot, R, Thevenot, F., Drtver, J. H. and Magnin, T.,** Methods For Examining Brittle Layers Obtained by a Boriding Surface Treatment (Borudif)', *Wear*, 86, 1-10, (1983).
- [36] **Chatterjee-Fischer, R,** '*Boriding and Diffusion Metallizing*', Institut für Harterei Technik, Bremen, Germany, (1986).
- [37] **Galibois, A., Boutenko, O., Voyzelle, B.,** Mecanisme de Formation des Couches Borurees Sur la Aciers a Haut Carbone -I (Techniques des Pates)', *Acta Metallurgica*, 28, 1753-1763, (1980).
- [38] **Hegewaldt, F., Singheiser, L., and Türk, M.,** *Gasborieren*, HTM, 39, 1, 7, 15, (1984).
- [39] **Fichtl, W.,** Boronizing and its Practical Applications, *Materials in Engineering*, 2, 276-286, (1981).
- [40] **Wang, N., Fischer, T.E.,** 'Modification of Tribological Properties of Aluminium Oxide by Pack Boronizing', *Lubrication Engineering*, 49, 763-769, (1993).
- [41] **Hunger, H.J. and True G.,** 'Boronizing to Produce Wear-resistant Surface Layers', *Heat treatment of Metals*, 2, 31-39, (1994).
- [42] **Cutler, R.A,** Engineering Materials Handbook, Vol.4, *Ceramic and Glasses*, Engineering Properties of Borides, ASM Int., pp.787-803.
- [43] **Vlack, W.,** *Elements of Materials Science and Engineering*, Addison Wesley Publ. Co. Inc.,USA (1985).
- [44] **Yılmaz, F., Şen, U.,** *Alaşımların Yapı ve Özellikleri*, SA.Ü. Matbaası, Adapazarı, (1996).
- [45] **Hayashi, Y., Sugeno, T.,** Nature of Boron in Iron, *Acta. Met.*, 18, 693-697, (1970)
- [46] **Liao, P.K., Spear, K.E.,** Metals Handbook,.Binary Diagrams of Binary Iron Alloy, B-Fe (Boron-Iron), ASM, Ohio, pp.41-47, 1974.
- [47] **St John, M.R., Sammels, A.F.,** 'Characterisation of an Iron Boride Coating Produced by Pack Boronization of Low Carbon Steel', *J. Mater. Sci. Let.*, 16, 2327-2329, (1981).
- [48] **Kubaschewski O.,** '*Iron Binary Phase Diagrams*', Springer, Verlag, (1982), pp:15.
- [49] **Massalski, T.B.,** '*Binary Alloy Phase Diagrams*', Second Ed., Vol. I, ASM Int., (1990).
- [50] **Lu, Mink-Jiong,** '*Die Bildungs und Wachstums Kinetik Monophsiger Boridschichten*', HTM, 38, (1983), 156-168.
- [51] **Liliental, W. and Tacikowski, J.,** 'Effect of Heat Treatment on The Brittleness of Boride Layers on Steel', *Industrial Heating*, 47,4, 34-36, (1980).

- [52] **Palombaresu, G., Carbucicchio, M.**, 'On The Morphology of Thermochemically Produced Fe₂B / Fe Interface', *J. Mater. Sci. Let.*, 3, 791-794, (1984).
- [53] **Carbucicchio, M., Palombaresu, G.**, Effect of Alloying Elements on The Growth of Iron Boride Coatings, *J. Mater. Sci. Let.*, 6, 147-1149, (1987).
- [54] **Gald30is, A., Boutenko, O., Voyzelle, B.**, Mecanisme de Formation des Couches Borurees Sur la Aciers a Haut Carbone -H (Techniques des Poudres), *Acta Metallurgica*, 28, 1765-1771, (1980).
- [55] **Badini, C, Gianoglio, C. and Paradelll G.**, 'The Effects of Carbon, Chromium and Nickel on The Hardness of Borided Layers', *Surface and Coatings Technol.*, 30, 157-170, (1987).
- [56] **Gianoglio, C, Badini, C.**, 'Distribution Equilibria of Iron and Nickel in Two Phase Fields of The Fe-Ni-B System', *J. Mater. Sci.*, 21,4331-4334, (1986).
- [57] **Palombaresu, G, Carbucicchio, M**, 'Growth of Boride Coatings on Iron', *J. Mater. Sci. Let.*, 6, 415-416, (1987).
- [58] **Palombarjm, G., Carbucicchio, M, Cento, L.**, Electron Probe Microanalysis of Nickel and Chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr Alloys Borided at 850 °C, *J. Mater. Sci.*, 19, 3732-3738, (1984)
- [59] **Geoeuriot, P., Fillet, R., Thevenot, F., Drtver, J.H. and Bruyas, H.**, 'The Influence of Alloying Element Additions on The Boriding of Steels', *Mater. Sci. and Eng.*, 55, 9-19, (1982).
- [60] **Gribers, E.M., Chirkova, F.V.**, "The Dislocation Structure of Diffusion Layers Of Boron in Iron', *Metalloved. Term. Obrab. Met.*, .1, (Metal Abstract, 57-1061), Russian, (1988).
- [61] **Badini, C, Mazza, D.**, 'Preferred Orientation of Boride Crystals in The Borided Layers: A Quantitative Method of Evaluation', *J. Mater. Sci.*, 23, 3061-3066, (1988).
- [62] **Pelleg, J., Judelewicz, M.**, 'Diffusion in The B-X-Fe System and Compound Formation Between Electron Gun Deposited Boron Thin Films and Steel Substrate', *Thin Solid Films*, 215, 35-41, (1992).
- [63] **AMULEVICIUS, A., BALCIUNIUNE, M., PETRETIS, B., PLECKIS, R**, On The Synthesis of Fe-B System Thin Films From Powder Mixtures Under The Influence of Laser Radiation, *Thin Solid Films*, 229,.192-195, (1993).
- [64] **CARBUCICCFfIO, M, SAMBOGNA, G.**, Influence of Chromium on The Boride Coatings Produced on Iron Alloys, *Thin Solid Films*, 126, 299-305, (1985).
- [65] **CARBUCICCFfIO, M., MEAZZA, G, PALOMBARINL G.**, Surface Structure of Boride Layers Grown on Fe-C-Ni Alloys, *J. Mater. Sci.*, 17, 3123-3128, (1983).
- [66] **WFFiZCHON, T., POKRASEN, S., KARPINSKI, T.**, Plasmaborieren- Faktoren die Keimbildung der Boridschicht auf Stahl Bedingen, *HMT*, 38,2, 57-62, (1983).
- [67] **Chemical Encyclopedia**, Metal Borides, Vol.4, pp.304-307.

- [68]. **C.H. XU, W.GAO, Y.L. YANG**, Superplastic boronizing of a low alloy steel-microstructural aspects, *Journal of Materials Processing Technology*, 108, 349-335, (2011).
- [69]. **A.G. MATUSCHKA**, *Boronizing*, Heyden, Philadelphia, PA, (1980) pp:34.
- [70] **SADUMAN SEN, UGUR SEN, CUMA BINDAL**, An approach to kinetic study of borided steels, *Surface & Coatings Technology* 191, 274-285, (2005)
- [71] **A. BOUAYADA, CH. GEROMETTA, A. BELKEBIR, A. AMBARI**, *Mater Sci, Eng., A* 363 53, 1-2, (2003).
- [72] **I. OZBEK, B.A. KONDUK, C. BINDAL, A.H. UCISIK**, *Vacuum* 65, 521, (2002)
- [73] **E. MELENDEZ, I. AMPOS, E. ROCHA, M.A. BARRON**, *Mater. Sci. Eng. A*, 900, 234-236, (1997).
- [74] **C.M. BRAKMAN, A.W.J. GOMMERS, E.J. MITTEMEIER**, *J. Mater. Res.* 4-6 ,1354, (1989).
- [75] **J. PELLE, M. JUDELEWICZ**, *Thin Solid Films* 35, 215, (1992).
- [76] **FORMANEK, B.**, *The Diffusion Boronizing Process of Reactive Atmospheres Containing Boron Fluorides*, Materials Science Forum, ASM Heat Treatment and Surface Engineering 2, Vol.163-165, (1994), pp. 317-322,.
- [77] **AYTEKIN, V.**, *Metalürji Termodinamiği*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak. Yayın no: 1513, İstanbul (1993).
- [78] **PERTEK, A.**, "Gas Boriding Conditions For The Iron Borides Layers Formation", Materials Science Forum, ASM Heat Treatment and Surface Engineering 2, Vol.163-165, (1994), pp. 323-328,.
- [79] **KNOCKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMANN, K**, *Thermo-Chemical Properties of Inorganic Substances* , Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1991).
- [80] **BARIN, I., KNOCKE, O.**, *Thermo-Chemical Properties of Inorganic Substances*, First Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1973).
- [81] **BROPHY, J.H., ROSE, R.M., WULFF, J.**, (Çeviren ONARAN, K, ALTINTAŞ, S.), *Malzemelerin Yapı ve Özellikleri* Cilt II, İTÜ Matbaası, İstanbul (1986).
- [82] **BRAKMAN, C. M., GOMMERS, A. W. J., MITTEMEIER, E. J.**, "Boriding of Iron and Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ni Alloys: Boride Layers Growth Kinetics", *J. Mater. Res.*, 4, 6, 1354-70, (1989).
- [83] **HABIG, K.H.**, Wear behaviour of surface coatings on steels, *Tribology Int.*, 2, 2, 65-73, (1989).
- [84] **BLAZON, M., STANOJEVIC, B., VELJKOVIC, V.**, Effect of Alloying Elements on the Formation of Boride Layer on Steel, *Scripta Metallurgica*, 9, 1153-56, (1975).
- [85] **BADINI, C, MAZZA, D.**, 'The Texture of Boride Layers Grown on Fe-Ni, Fe-Cr Alloy', *J. Mater. Sci. Let*, 7, 661-2, (1988).
- [86] **FIEDLER, H.C., SIERASKI, R.**, Boriding Steels For Wear Resistance, *Metal Progress*, 101-107, (1971).

- [87] **BADINI, C, GIANOGLIA, C, PRADELLI, G.,** The Effects of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of Boride Layers, *Surface and Coating Technology*, 30, 157-170, (1987).
- [88] **BERGMANN, H.W., BROKMEIER, U.,** Crystallisation Behaviour of Fe-B-Cr, Fe-B-Co and Fe-B-Ni Alloys, *Metal science*, 16, 191-196, (1982).
- [89] **PRADELLI, G, GIANOGLIA, C, BADINI, C,** Balance of Distribution of Some Transition Metals Between the (M', M'')B and (M',M'')₂B Phases, *Met. Trans. A*, 17 A, 1665-69, (1986).
- [90] **CARBUCICCHIO, M., ZECCHI, E., PALOMBARINI, G, SAMBOGNA, G,** Phase Composition and Structure of Boride Layers Grown Laboratory-Cast Low-Chromium Alloys, *J. Mater. Sci.*, 18, 3355-62, (1982).
- [91] **FRANS, J. J., VAN, L., JOHAN, A., VAN, B.,** Reactions and Phase Relations in the Systems Fe-Ni-B and Fe-Co-B, *Z. Metallkunde*, 80, 4, 245-50, (1989).
- [92] **TSIPAS, D. N., RUS, J.,** 'Boronising of Alloy Steels', *J.Mater.Sci. Let.*, 6, 118-120, (1987).
- [93] **CARBUCICCHIO, M., PALOMBARINI, G, SAMBOGNA, G,** Composition and Structure of Boride Layers Grown on Low-Manganese Ternary Iron Alloys, *J. Mater. Sci.*, 15, 4035-39, (1984).
- [94] **BERZINA, I.G., GUSEV, E.B., ZAKHAROV, B.V., FEDINA G.N., and FEDIN, V.M.,** Distribution of Boron, Tungsten, Titanium and Cobalt in Boronized Solid Alloy, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 57, 4, 713-718, (1984).
- [95] **FIEDLER, H.C., SIERASKI, R.,** Boriding Steels For Wear Resistance, *Metal Progress*, 101-107, (1971).
- [96] **ASHBY, F. M., JONES, D. R. H.,** *Engineering Materials I*, Pergamon Press, (1980), pp. 223-229
- [97] **DIN 5032,** Taschenbuch 56, Beuth Verlag GmbH, 38, (1983).
- [98] **ASTM G 40-93,** *Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*, (1993).
- [99] **KAYALI, E. S.,** *Sürtünme ve Aşınma*, Workshop on Anti-Wear Coatings, TÜBİTAK-MAM, Kocaeli, 11/(1993).
- [100] **PEKIN, Ş., VUORISTL P., MANTYLA, T.,** *System Approach for Wear Resistant Coatings*, Workshop on Anti-Wear Coatings, TÜBİTAK-MAM, Kocaeli, 11, (1993).
- [101] **MIMAROĞLU, A., YILMAZ, F.,** 'Influence of Carbide Size, Hardness and Temperature on Sliding Friction and Wear of Boundary Lubricated High-Speed Steel and Si₃N₄ Ceramics', *Tribology Transactions*, 40, 173-177, (1997).
- [102] **MOORE, D.F.,** *Principles and Applications of Tribology*, Pergamon Press., Oxford, (1975).
- [103] **BOWDEN, F.P., TABOR, D.,** *The Friction and Lubrication of Solids*, At the Clarendon Press, Oxford, (1950).
- [104] **COLLANGELLO, V. J, HAISER, F. A,** *Analysis of Metallurgical Failures*, A Wiley Interscience Publication, (1974), pp. 206-23.

- [105] **ERDEMİR, A.**, A Review of The Lubrication of Ceramics With Thin Solid Films, Friction and Wear of Ceramics Edited by Said Jahanmir, New york, (1994), pp. 119-162.
- [106] **KLENKE, C.J.**, 'Tribological performance of MoS₂-B₂O₃ compacts', *Tribology Int.*, 23, 1, .23-26, (1990).
- [107] **BHATTACHARYA, R.S., RAI, AK., MCCORMICK, A.W. and ERDEMİR, A.**, *High Energy (Mev) Ion Beam Modifications of Sputtered MoS₂ Coatings on Ceramics*, Presented at The ASME/STLE Tribology Conference, San Diego, California, (1992).pp: 1-6.
- [108] **BHATTACHARYA, R.S., RAI, A.K and ERDEMİR, A.**, *High Energy (Mev) Ion Beam Modifications of Sputtered MOS₂ Coatings on Sapphire*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B59/60,VII. Metals/Tribology, North Holland, (1991), pp. 788-792.
- [109] **ERDEMİR, A., ERC, RA, ROBLES, I**, Relationship of Hertzian Contact Pressure to Friction Behaviour of Self-Lubricating Boric Acid Films, *Surface and Coatings Technology*, 49,.435-438, (1991).
- [110] **TAKEUCHI, E., FUJII, K. and KATAGIRI, T.**,Sliding Wear Characteristics of GasBoronized Steel, *Wear*, 55, 121-130, (1979).
- [111] **ERDEMİR, A**, Tribological Properties of Boric Acid and Boric Acid Forming Surfaces. Part I: Crystal Chemistry Mechamsm of Self-Lubrication of Boric Acid, *J. Soc. Tri. & Lub. Eng.*, 47, 3, 168-173, (1991).
- [112] **ERDEMİR, A**, Boric Acid: A Self-Replenishing Solid Lubricant, *Advanced Materials and Process*, 7, 40-42, (1991).
- [113] **BINDAL, C, ERDEMİR, A**, Ultralow Friction Behaviour of Borided Steel Surfaces After Flash Annealing, *Applying Physical Letters*, 68(7), 12 (1996).
- [114] **ERDEMİR, A, FENSKE, G. R, NICHOLS, F. A, ERCK, R A**, Self-Lubrication Films for Tribological Applications, Proceedings of the Japan International Tribology Conference, Nagoya, 1990.
- [115] **ERDEMİR, A., FENSKE, G. R, ERCK, R. A, NICHOLS, F. A., BUSCH, D.E.**, Tribological Properties of Boric Acid and Boric Acid Forming Surfaces. Part Ur Mechanisms of Formation and Self-Lubrication of Boric Acid Films on Boron-and Boric Oxide- Containing Surfaces, *J. Soc. Tri. & Lub. Eng.*, 47, 3, 179-184, (1991).
- [116] **BUDINSKI, K.G.**, The Wear of Diffusion Treated Surfaces, *Wear*,162-164, 757-762, (1993).
- [117] **EYRE, T.S.**, Effect of Boronising on Friction and Wear of Ferrous Metals, *Wear*, 33, 383-397, (1975).
- [118] **LI, S., WANG, K., WANG Z.**, A simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball milling, *Scripta Metall. Mater.*, 27, 437-442, (1992)
- [119] **KOCH, C.C, EDITOR. CHAN, R.W.**, Processing of metals and alloys a comprehensive treatment, *Mater. Sci. Tech.*, 15, 193, 245, (1991)
- [120] **YAMAZAKI, T., TERAYAMA, K., SHIMAZAKI, T., SUGIMOTO, K.**, Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga, *J. Mater. Science Letters*, 16, 1357-1359. (1997)

- [121] **OKADA, K., KIKUCHI, T., OTSUKA N.**, Difference of mechano chemical factors for Al_2O_3 powders upon dry and wet grinding, *J. Mater. Science Letters*, 11, 862-864 (1992)
- [122] **DOLGIN, B.P., VANEK, M.A., MCGORY, T., HAM, D.J.**, Mechanical alloying of Ni, Co, and Fe with Ti, formation of an amorphous phase, *J. Non-Crystalline Solids*, 87, 281-289. (1986)
- [123] **Spex certiprep handbook of sample preparation and handling**, , 7. Edition. ed., Ralph, H., et al., Metuchen, NJ. (2002)
- [124] **www.unionprocess.com**
- [125] **YAMADA, K. AND KOCH, C.C.**, The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic mater mechanical attrition, *J. Mater. Res.*, 8, 6, 1317-4326, (1993)
- [126] **LEE, C.H., FUKUNAGA, T., MIZUTANI, U.**, Temperature dependence of mechanical Alloying and grinding in Ni-Zr, Cu-Ta and Fe-B alloy systems, *Mater. Sci. Eng., A*, 134, 1334-1337 (1991)
- [127] **HARINGA, J.L., COOK, B.A., BEAUDRY, B.J.**, Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si80Ge, *J. Mater. Science Letters*, 20, 27, 801-804 (1992)
- [128] **KOCH, C.C.**, Materials synthesis by mechanical alloying, *annul. Rev. Mater. Sci.*, 19, 121-143. (1989)
- [129] **MAUICE, D., AND COURTNEY T.H.**, Modeling of mechanical alloying: part III Applications of computational programs, *Metall. Mater. Trans. A*, 26a, 2437-2444 (1995)
- [130] **KUHRT, C, SCHROPF, H., SCHULTZ, L, ARTZ, E.**, Editor debarbadillo, JJ., *Mechanical alloying for structural applications*, ASM international, (1993), pp: 269-273.
- [131] **SURYANARAYANA, C, ,** Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders, *Intermetallics*, 3, 153-160, (1995)
- [132] **KOCH, C.C. AND WHITTENBERGER J.D.** Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4, 339-355, (1993)
- [133] **PADELLA, F., PARADISO, E., BURGIO, N., MAGINI, M., MARTELLI, S., GUO, W., IASONNA, A.**, mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energytransfer, *j.. Less-common metals*, 175, 79-90, (1991)
- [134] **TAKACS, L., PARDAVI-HORVATH, M.**, Nanocomposite formation in the fe304-Zn System by reaction milling, *J. Appl. Phys.*, 75, 10, 5864-5866, (1994)
- [135] **Z. FAN, H.J. NIU, A.P. MIODOWNIK, T. SAITO, B. CANTOR**, Microstructure and mechanical properties of in Situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method, *Key Eng. Mater.* 127, 423-430, (1997)
- [136] **V.K. RAİ, R. SRIVASTAVA, S.K. NATH, S. RAY**, Wear in cast titanium carbide reinforced ferrous composites under dry sliding, *Wear*, 231, 2, 265-271, (1999)
- [137] **FORRESTER, J.D. AND SCHAFFER G.B.**, he chemical kinetics of mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans. A*, 26a, 725-730, (1995)
- [138] **SURYANARAYANA, C, CHENG.H., FROES, F.H.**, Milling maps for phase identification during mechanical alloying, *Scripta Metall. Mater.*, 26, 1727-1732, (1992)

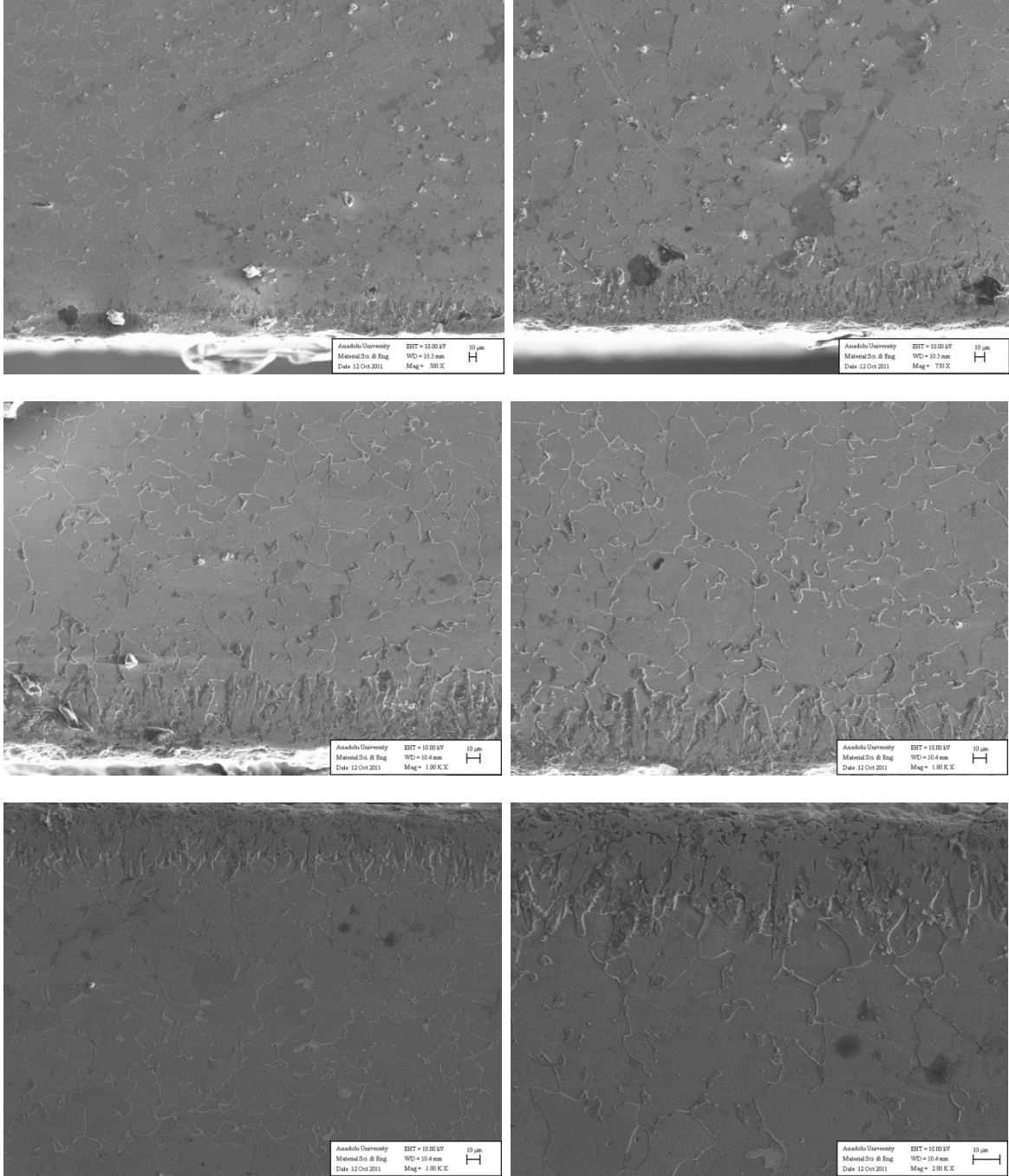
- [139] **SURYANARAYANA, C, IVANOV, E., NOUFI, R.S CONTRERAS, M.A., MOORE, J.J.,** Phase Selection in a mechanically alloyed Cu-In-Ga-Se powder mixture, *J. Mater. Res.*,14, 2, 377-383, (1999)
- [140] **ORGINO, Y., YAMASAKI, T., MURAYAMA, S., SAKAI,** Non-equilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys, *J. Non-Crystalline Solids*, 117/118, 737-740, (1990)
- [141] **LEE, P.Y. AND KOCH, C.C,** Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds Ni₁₁Zr₉ and NiZr₂, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 22, 1578-1580, (1987)
- [142] **IVISON, P.K., COWLAM, N., SOLETTA, I., COCCO, G., ENCO, S., BATTEZZATI, L.,** The influence of hydrogen contamination on the amorphization reaction of CuTi alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 134, 859-862, (1991)
- [143] **GAFFET, E., HARMELIN, M., FAUDOT, F.,** Far from equilibrium phase transition induced by mechanical alloying in the Cu-Fe system, *J. Alloys and compounds*, 194, 23-30, (1993)
- [144] **GAFFET, E. AND MALHOUREUX-GAFFET, N.,** Nanocrystalline MoSi₂ phase formation induced by mechanically activated annealing, *J. Alloys and Compounds*, 205, 27-34, (1994).
- [145] **LEE, C.H., MORI, M., FUKUNAGA, T., MIZUTANI, U.,** Effect of ambient temperature on the ma and Mg processes in Ni-Zr alloy system, *Japanese J. Applied Physics*, 29, 3, 540-544, (1990)
- [146] **KLASSEN, T., HERR, U., AVERBACK, R.S.,** Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu, *Acta Mater.*, 45, 7, 2921-2930, (1997)
- [147] **YERMAKOV, A.YE., YURCHIKOV, YE., BAINOV, V.A.,** *Phys. Met. Metal.*, 52,50, (1981)
- [148] **MAUICE, D.R., AND COURTNEY T.H.,** *Metal. Trans. A*, 21 a, 289, (1990)
- [149] **LEE, PY., YANG, JL., LIN H.M.,** Amorphization behavior in mechanically Alloyed Ni-Ta powders, *J. Mater. Science*, 33, 235-239, (1998)
- [150] **BENJAMIN, J.S. AND VOLIN, T.E.,** The mechanism of mechanical alloying, *Metall Trans.*, 5, 1929-1934, (1974)
- [151] **BENJAMIN, J.S.,** *Sci. Amer.*, 234, 5, 40-48, (1976)
- [152] **SUNDARESAN, R. AND FROES, F.H.,** Mechanical alloying, *J. Metals*, 22-27, (1987)
- [153] **GAFFET, E., MALHOUREUX, N., ABDELLAOUI, M.,** Far From equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system, *J. Alloys and compounds*, 194, 339-360, (1993)
- [154] **KILINÇ, Y.,** *Demir Bazlı süper alaşımların mekanik alaşımlama metodu ile üretilmesi ve özelliklerinin araştırılması*, (Doktora Tezi), Gazi Üniv. Fen Bil Enst, (1999).
- [155] **BHADESHIA, H.K.D.H.,** Recrystallisation of practical mechanically alloyed iron-Base and nickel-base superalloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 223, 64-77. (1997).
- [156] **EELMAN, D.A, DAHN, J.R., MACKAY, G.R., DUNLAP R.A.,** An investigation of mechanically alloyed Fe-Al, *J. Alloys and Compounds*, 266, 234-240, (1998)
- [157] **A.G. MATUSCHKA,** *Boronizing*, Heyden, Philadelphia, PA, (1980) pp: 34.

- [158] C.-H. XU W. GAO, Y.-L. YANG. Superplastic boronizing of a low alloy steel Ð microstructural aspects, *Journal of Materials Processing Technology* 108, 349-355. (2001)
- [159] J.H. MASS, G.H. BASTIN, F.J.J. VANLOO, R. METSELAAR, *J. Appl. Cryst.* 17, 103. (1984)
- [160] MATUSHKA AG. BORONIZING. MU" NCHEN: CARL HANSER Verlag; (1987). Pp: 100.
- [161] PALAMBORINI G, CARBUCICCHIO M. *J Mater Sci Lett*;6:415–20, (1987)
- [162] AMULEVICIUS A, BALCIUNIUNE M, PETRETIS B, PLECKIS R. *ThinSolid Films*; 229:192–5. (1983)
- [163] BRAKMAN CM, GOMMERS AWJ, MITTEMEIJER EJ. *J MaterRes*;4(6):1354–70. (1989)
- [164] FICHTL V. *Mater Eng*; 2: 276-86. (1981)
- [165] HOLMBERG K, MATHEWS K. *Coating tribology*, 195. 45, (1994 1995).
- [166] HABIG KH. *Surface Coating Technol*;42:133-47, 1990
- [167] CUTLER RA, *Ceramic and glasses*, ASM intl, (1991). pp: 787.
- [168] SEN S, USTA M, BINDAL C, UCISIK AH. *Korean J Ceramics*; 6(1) 27-31, (2000)
- [169] BARTSCH K, LEONHARDT A. *Surf Coat Technol*;116–119:386, (1999)
- [170] MIYASHITA F, YOKOTA K. *Surf Coat Technol*;84:334, (1996)
- [171] DAVIS JA, WILBUR PJ, WILLIAMSON DL, WEI R, VAJO J, *Surf Coat Tech*; 103–104:52, (1998)
- [172] BLAWERT C, MORDIKE BL, WEISHEIT A. *Surf Coat Technol*;93:297, (1997)
- [173] RIE KT. *Surf Coat Technol*;112:56, (1999)
- [174] RODRIGUEZ CABEO E, LAUDIEN G, BIEMER S, RIE KT, HOPPE S. *Surf Coat Technol*;116–119:229, (1999)
- [175] JAIN V, SUNDARARAJAN G. *Surf Coat Technol*, ;149:21, (2001)
- [176] MARTINI C, PALOMBARINI G, CARBUCICCHIO M. *J Mater Sci*; 39:933, (2004)
- [177] CAMPOS I, OSEGUERA J, FIGUEROA U, GARCIA JA, BAUTISTA O, KELEMENIS G. *Mater Sci Eng A*; 352:261, (2003)
- [178] GENEL K, OZBEK I, BINDAL C. *Mater Sci Eng A*;347:311, (2003)
- [179] PELLEGG J, JUDELEWICZ M. *Thin Solid Films*;215:35, (1992)

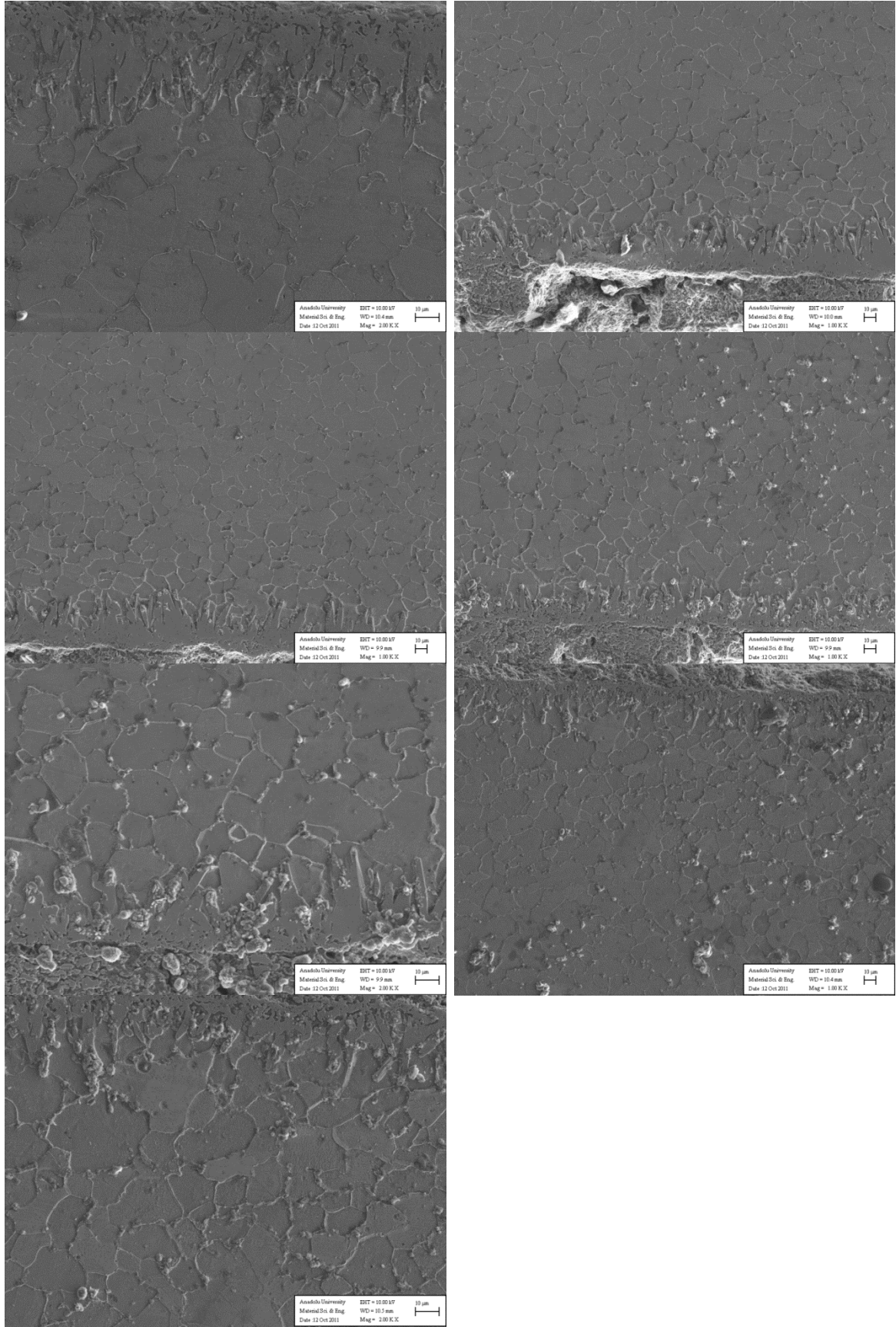
- [180] **DOROFEEV VY, SELEVTSOVA IV.** *Powder Metall Metal Ceram*;40:19, (2001)
- [181] **CHEN FS, WANG KL.** *Surf Coat Technol*;115:239, (1999)
- [182] **CABEO ER, RIE KT.** *Material Wissenschaft Werkstofftechnik*;31:345, (2000)
- [183] **NAM KS, LEE KH, LEE SR, KWON SC.** *Surf Coat Technol*;98:886, (1998)
- [184] **BRANDSTO" TTER J, LENGAUER WJ.** *J Alloy Compd*;262:390, (1997)
- [185] **YAN PX, ZHANG XM, XU JW, WU ZG, SONG QM.** *Mater Chem Phys*;71:107, (2000)
- [186] **BRAKMAN CM, GOMMERS AWJ, MITTEMEIJER EJ.** *J Mater Res*;4:1354, (1989)
- [187] **GENEL K, OZBEK I, KURT A, BINDAL C.** *Surface Coating Technol*;160:38–43, (2002)
- [188] **SINHA AK.** *Boriding (boronizing)*, ASM Handbook. J Heat Treat (1991), pp: 4:437.
- [189] **PALAMBORINI G, CARBUCICCHIO M.** *J Mater Sci Lett*; 6:415–20, (1987)
- [190] **Diffusion data**, 1, 2, Diffusion Information Center 19, (1967).
- [191] **GENEL K, OZBEK I, BINDAL C.** *Mater Sci Eng A*;347:311, (2003)
- [192] **PELLEG J, JUDELEWICZ M.** *Thin Solid Films*;215:35, (1992)

EKLER

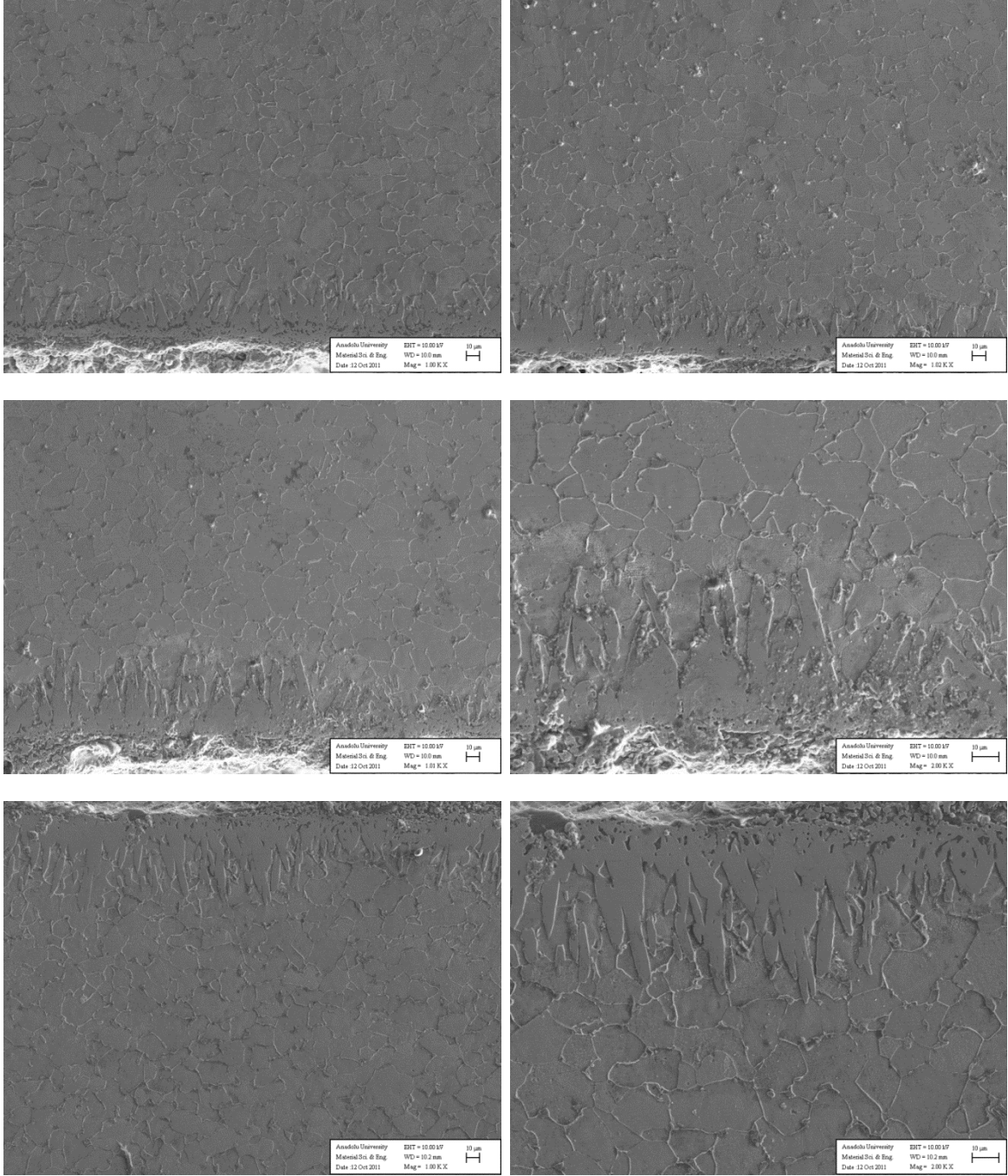
EK 1.1. 60 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri



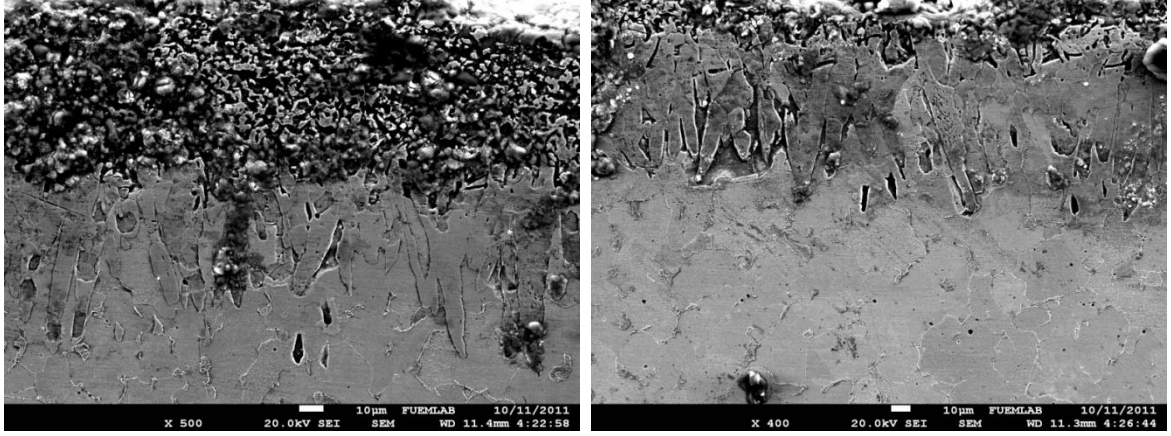
Şekil 1. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 700 °C sıcaklıkta 2 saatlik borlama SEM görüntüleri



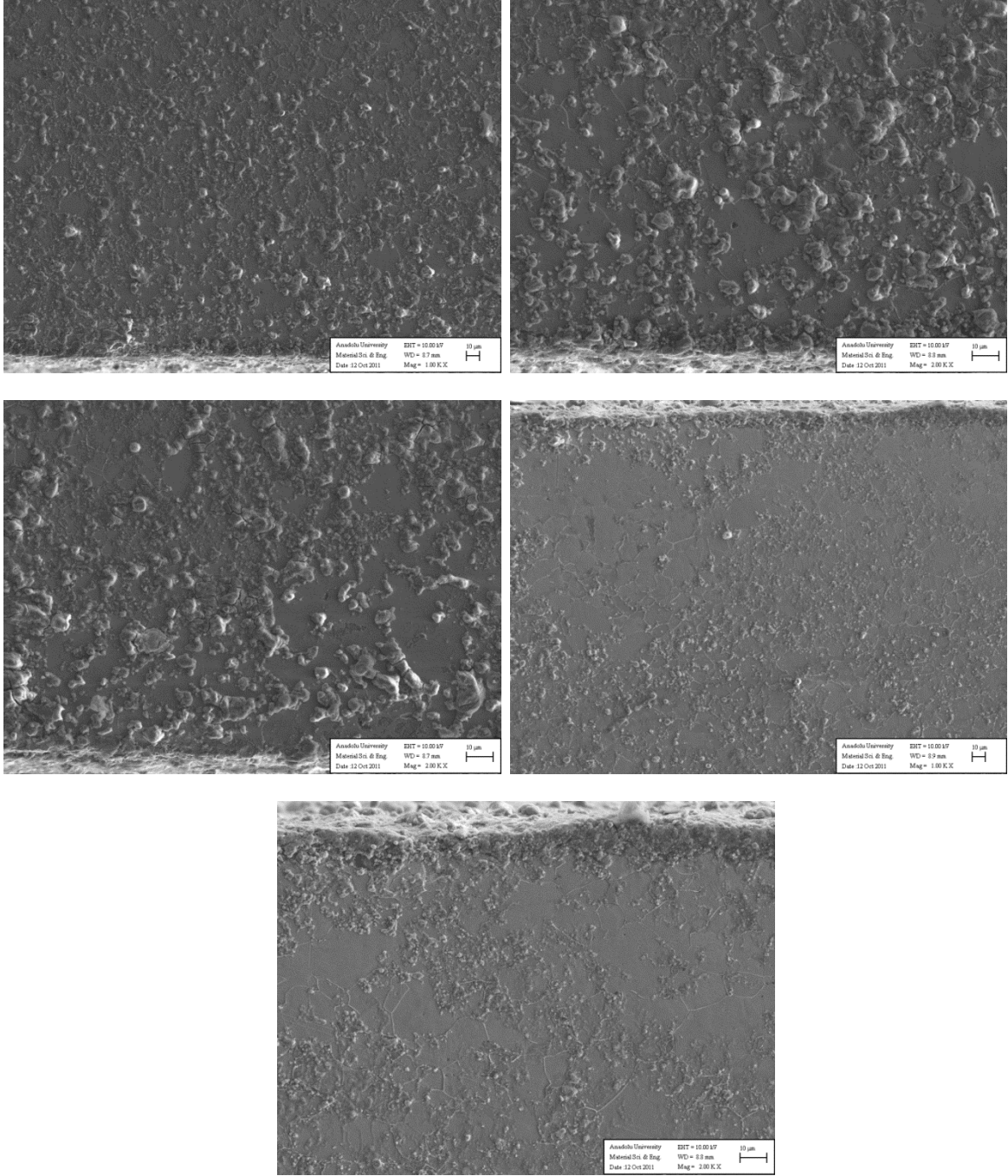
Şekil 2. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 700 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri



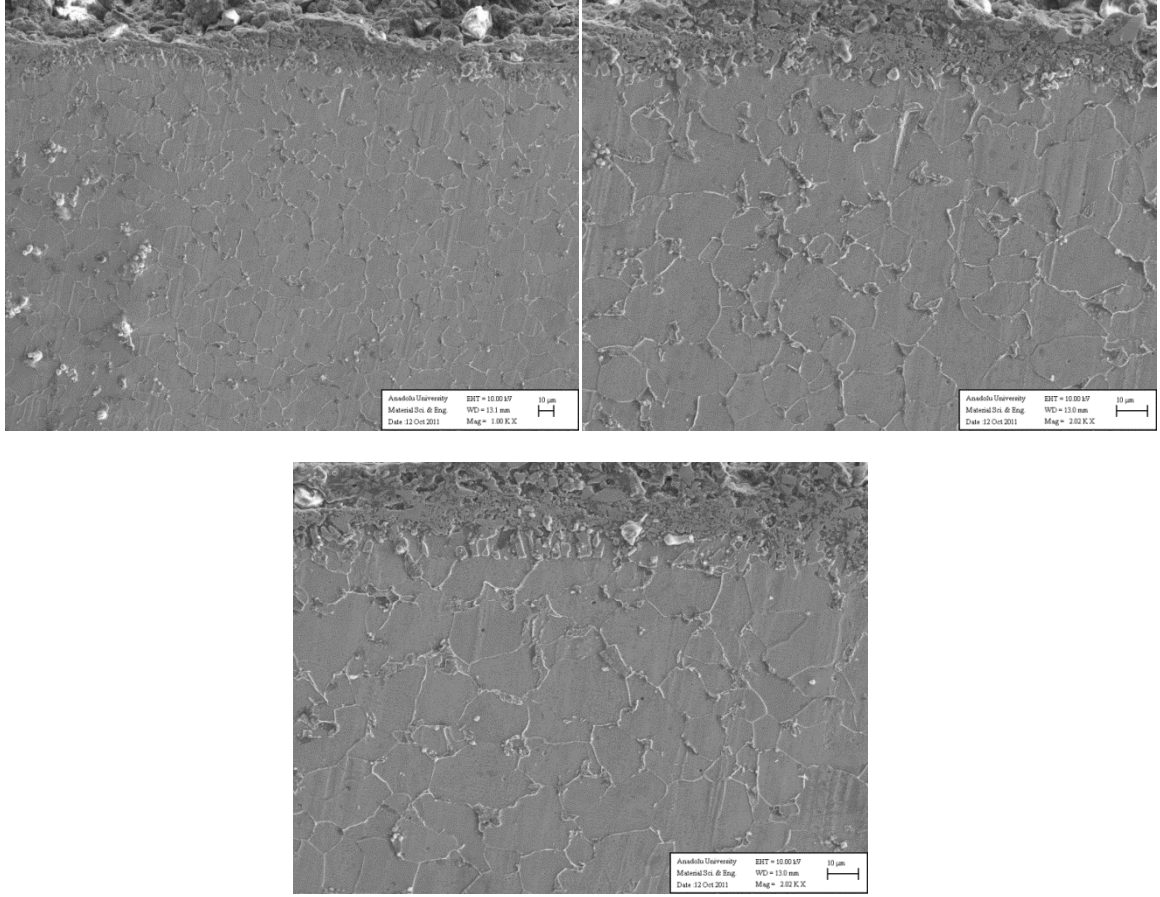
Şekil 3. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 700 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama SEM görüntüleri



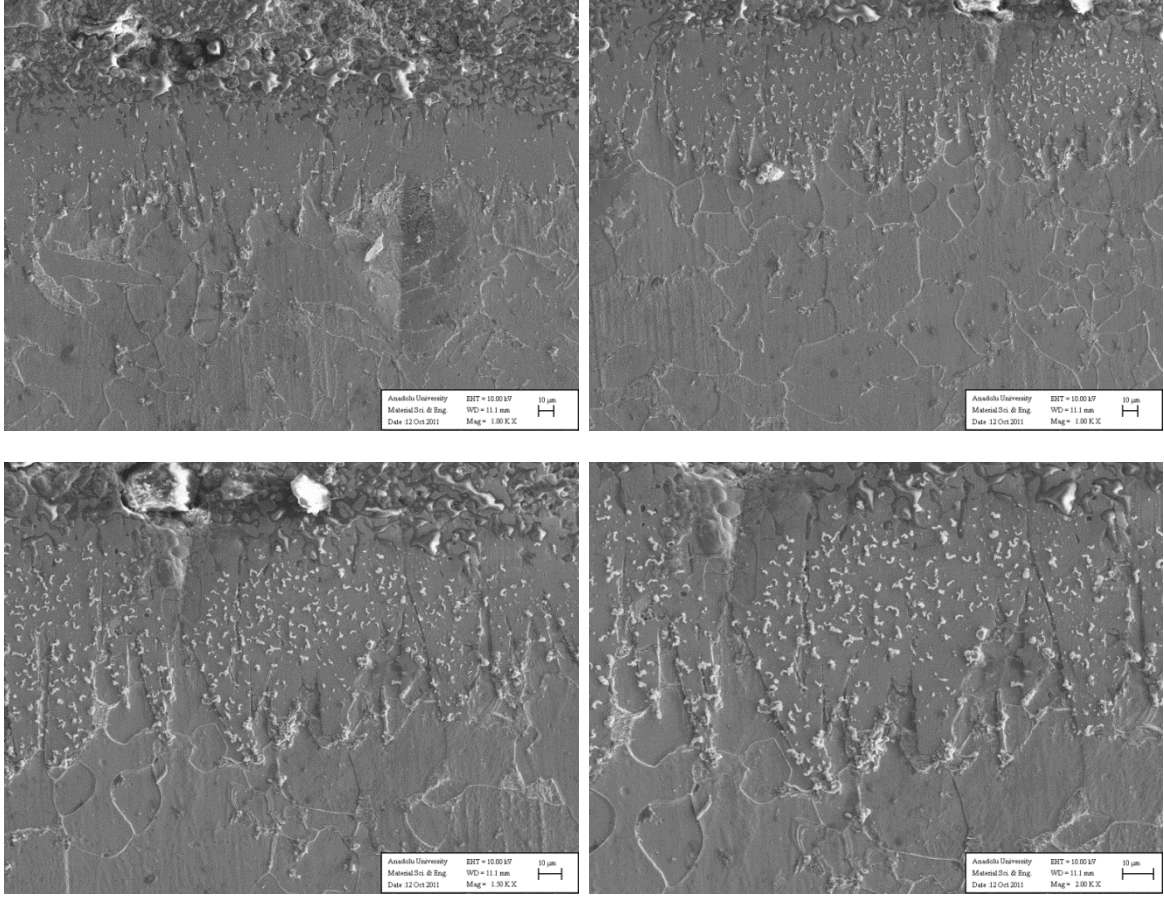
Şekil 4. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 700 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri



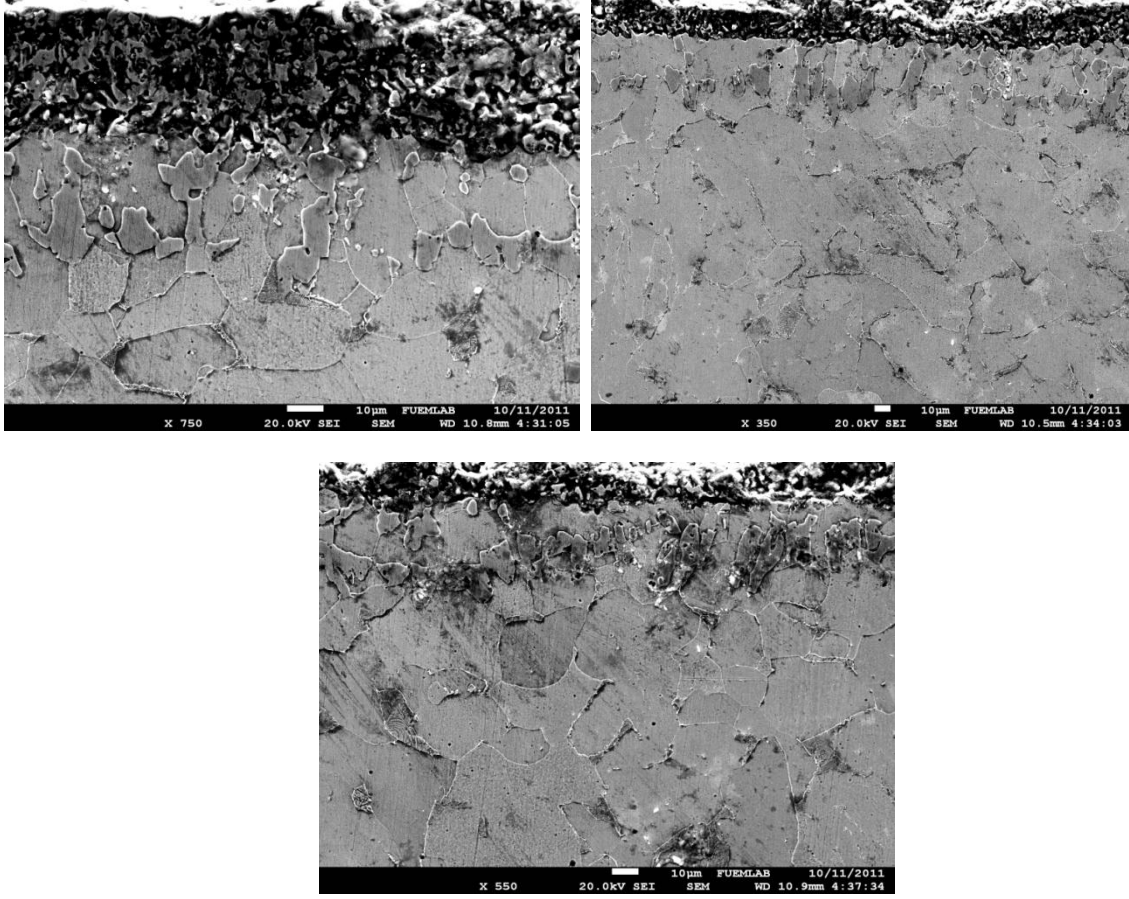
Şekil 5. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 750 °C sıcaklıkta 2 saatlik borlama SEM görüntüleri



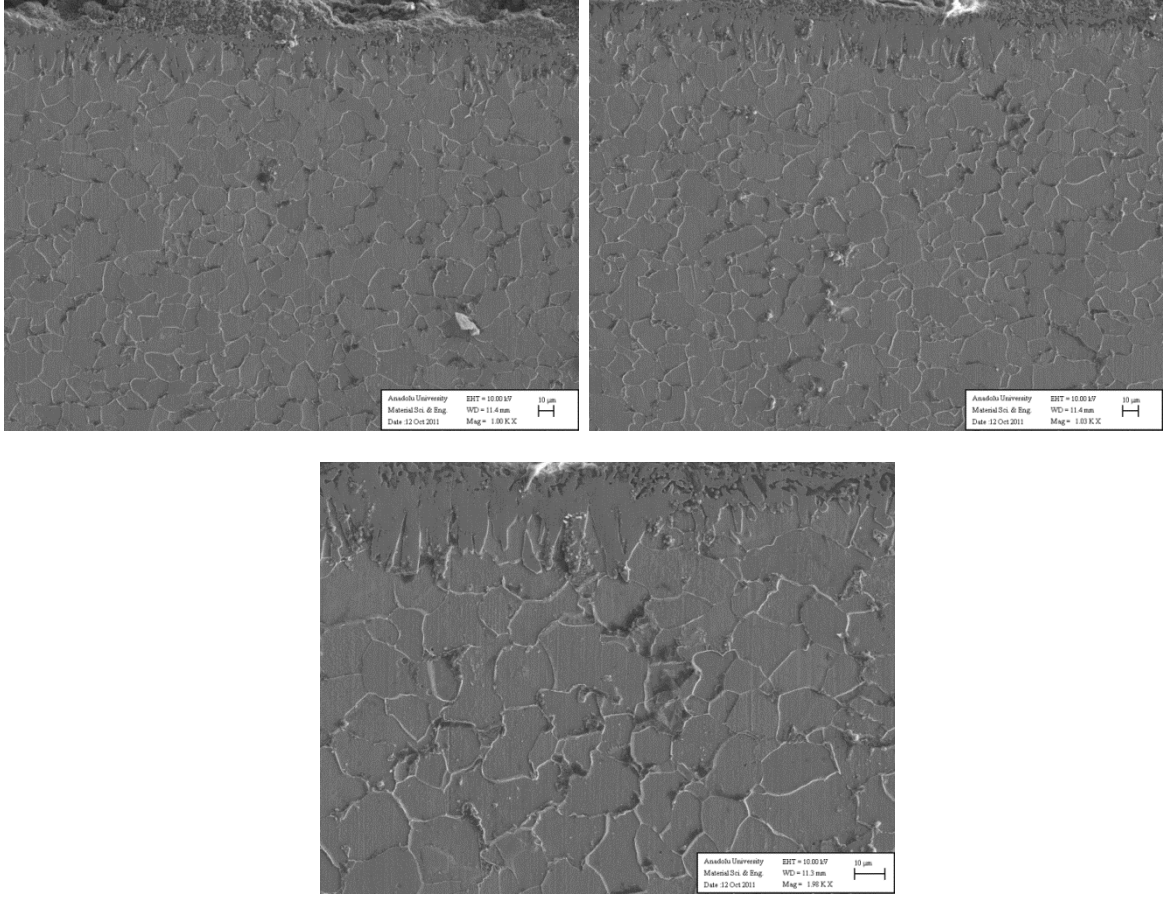
Şekil 6. $\text{FeB} + \text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası $750\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri



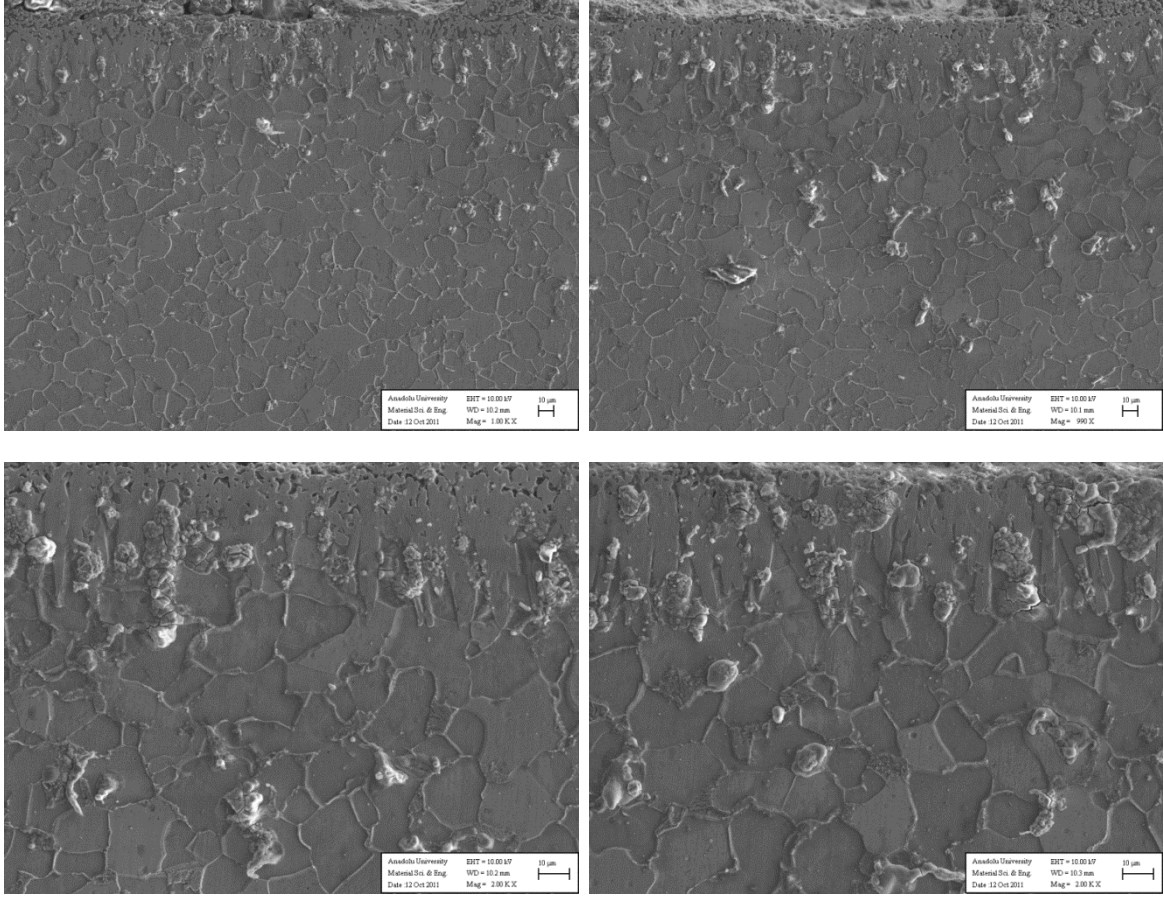
Şekil 7. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 750 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama SEM görüntüleri



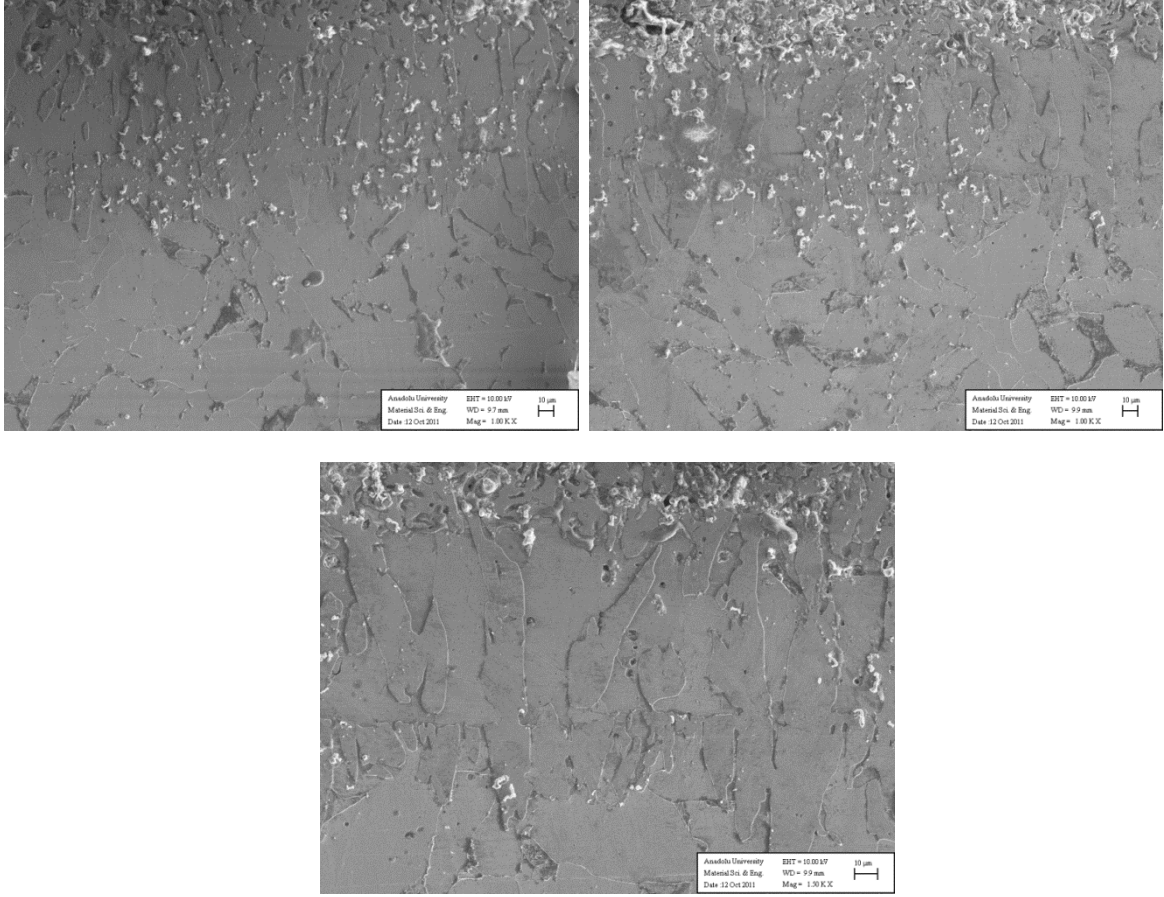
Şekil 8. $\text{FeB} + \text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası $750\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri



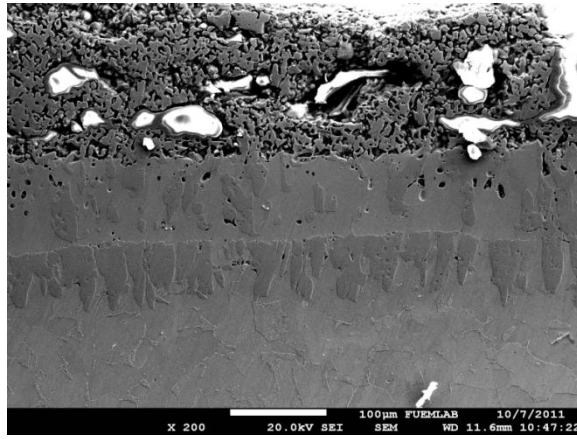
Şekil 9. $\text{FeB} + \text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 saatlik borlama SEM görüntüleri



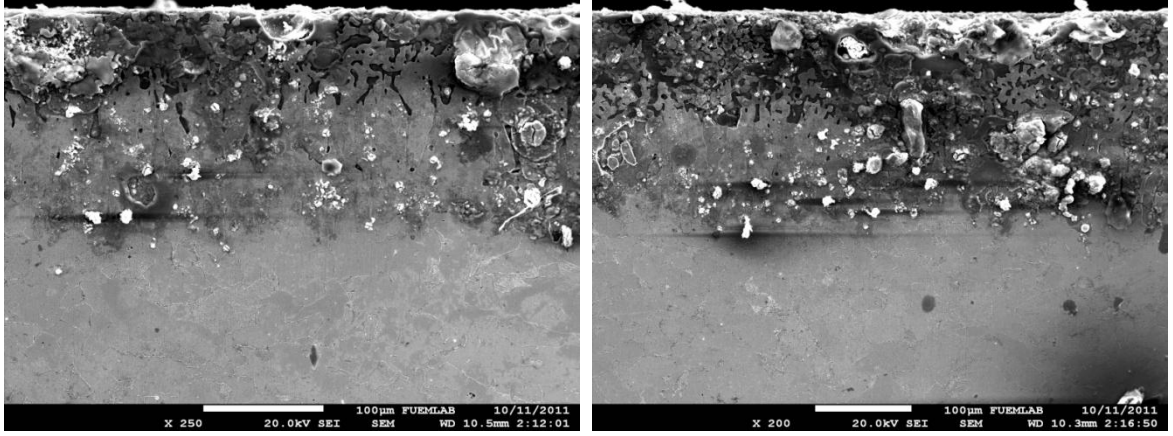
Şekil 10. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri



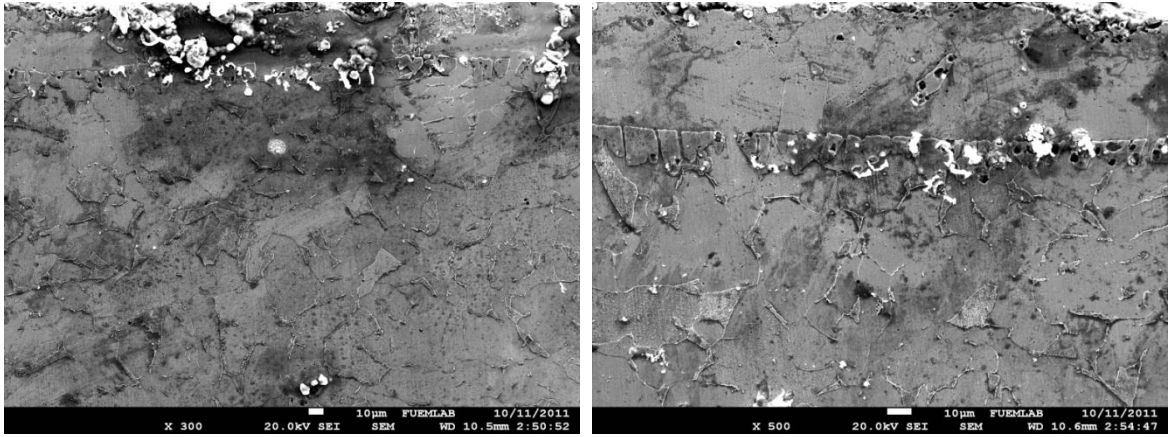
Şekil 11. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama SEM görüntüleri



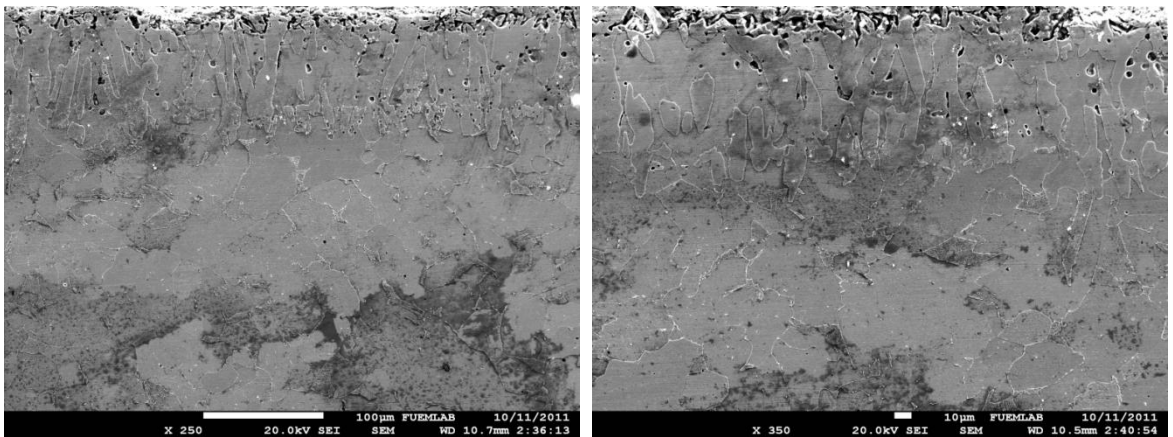
Şekil 12. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri



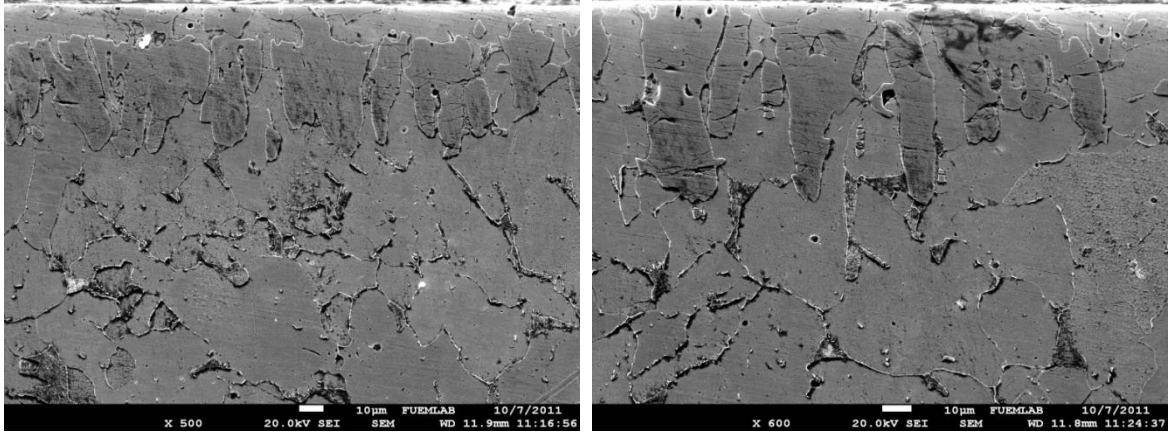
Şekil 13. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 2 saatlik borlama SEM görüntüleri



Şekil 14. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

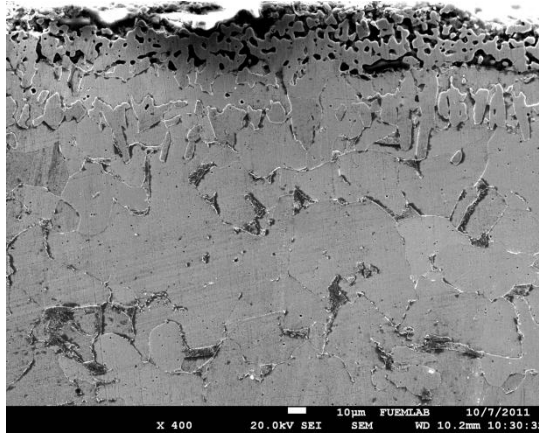


Şekil 15. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 6 saatlik borlama SEM görüntüleri

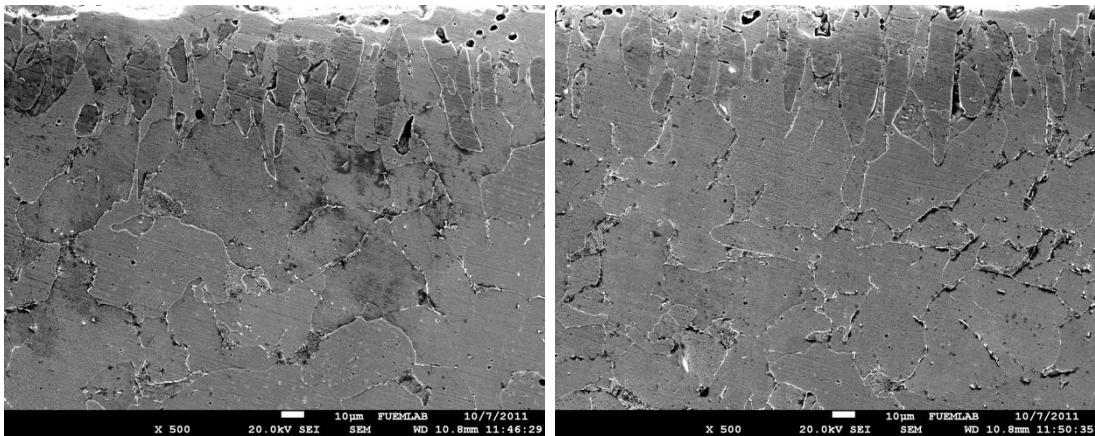


Şekil 16. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri

EK 1.2. 120 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri

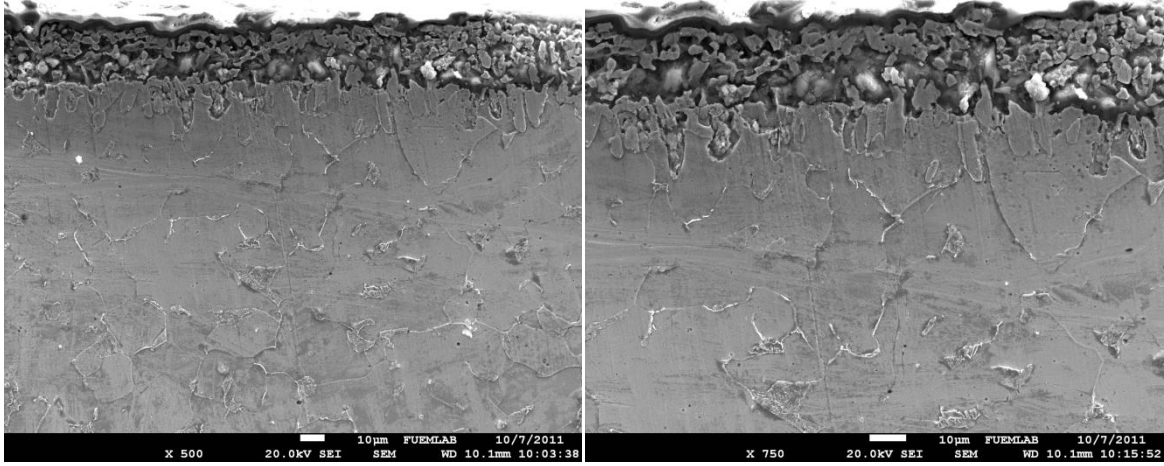


Şekil 1. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri

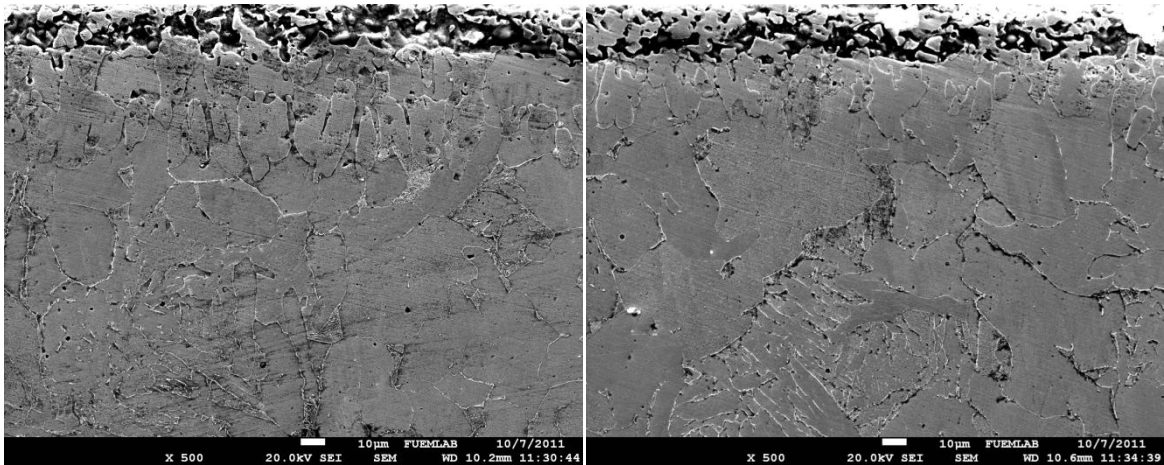


Şekil 1. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri

EK 1.3. 240 Dakika Mekanik Alaşımlanmış Tozlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri

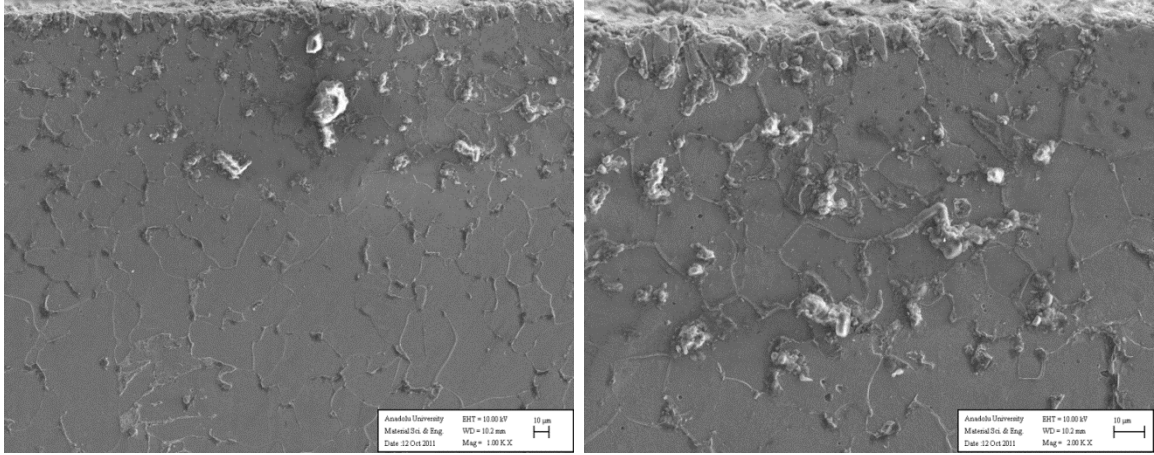


Şekil 1. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 4 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri

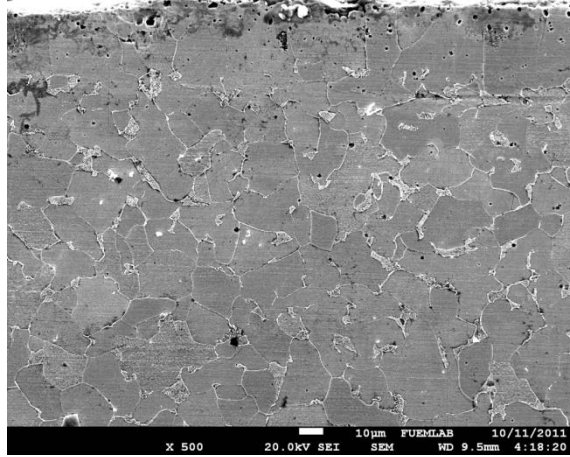


Şekil 1. FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımının 4 saatlik öğütülmesi sonrası 850 °C sıcaklıkta 8 saatlik borlama SEM görüntüleri

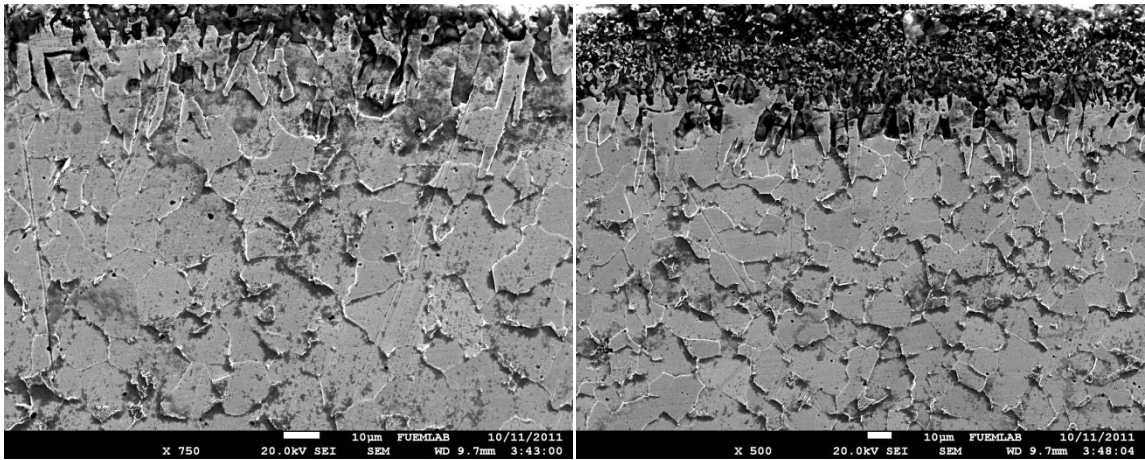
EK 1.4. Muhtelif Karışımlarla Yapılan Borlama Sem Görüntüleri



Şekil 1. FeB+ Na₂B₄O₇ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

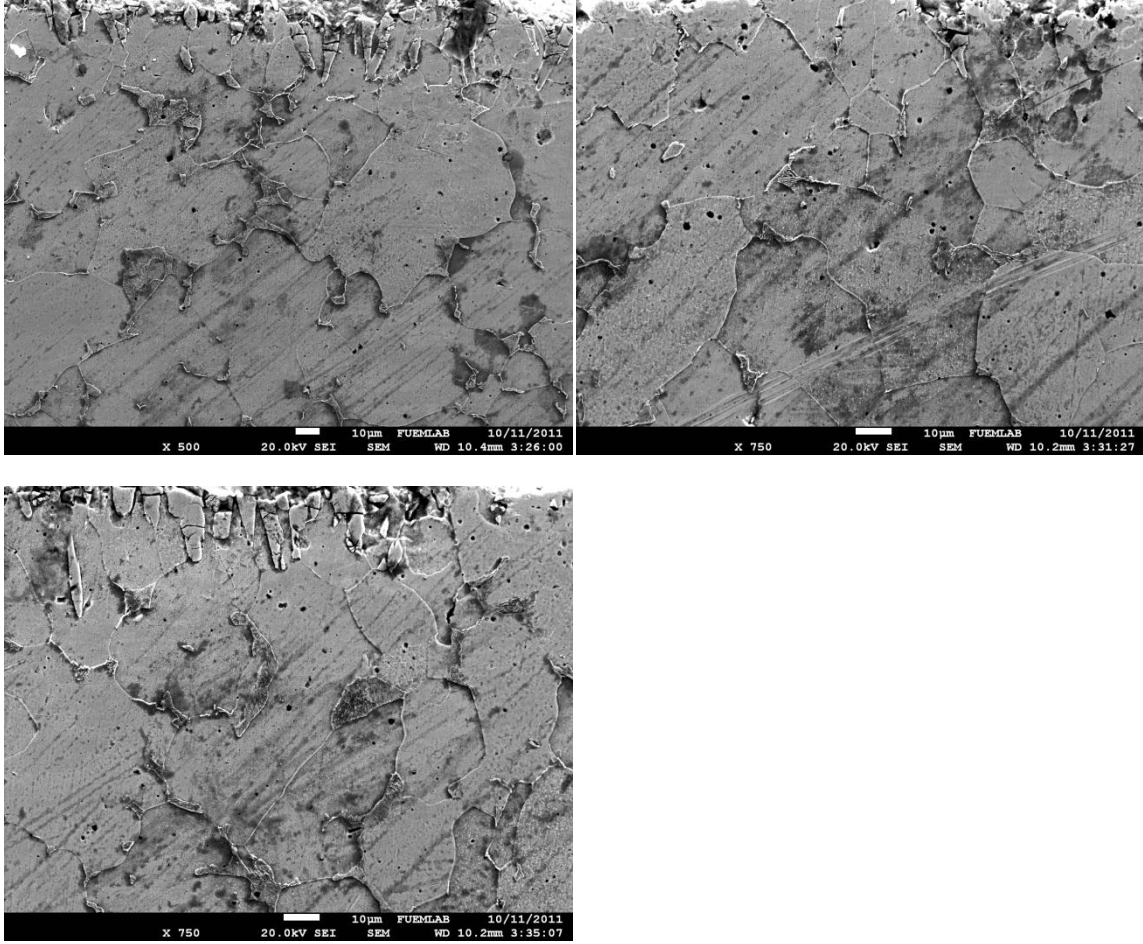


Şekil 2 EKABOR tozunun 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

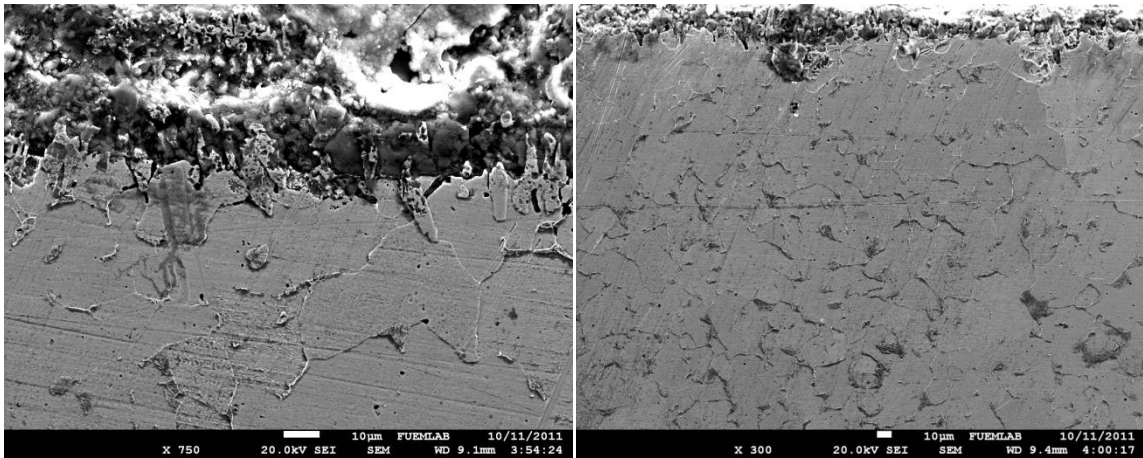


Şekil 3. FeB+ Na₂CO₃ karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

Ek 1.5. Silikatsız Yapılan Borlama Sem Görüntüleri

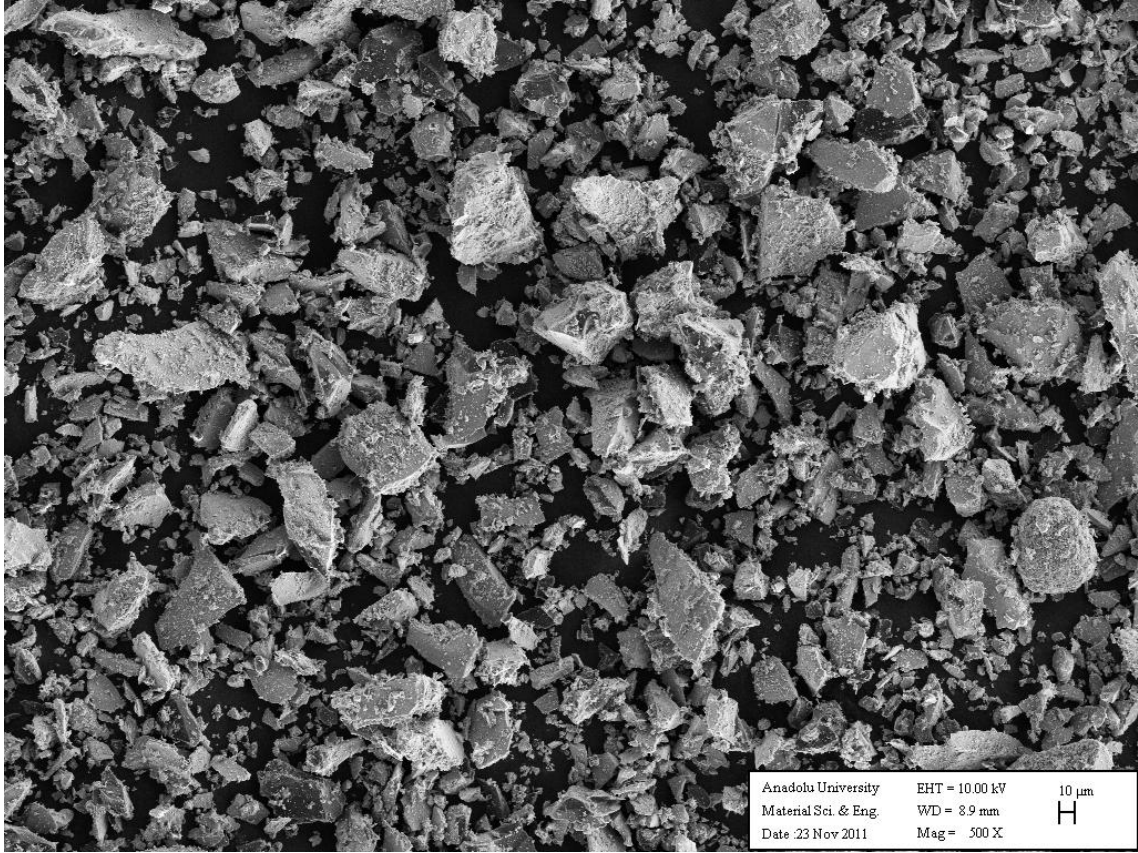


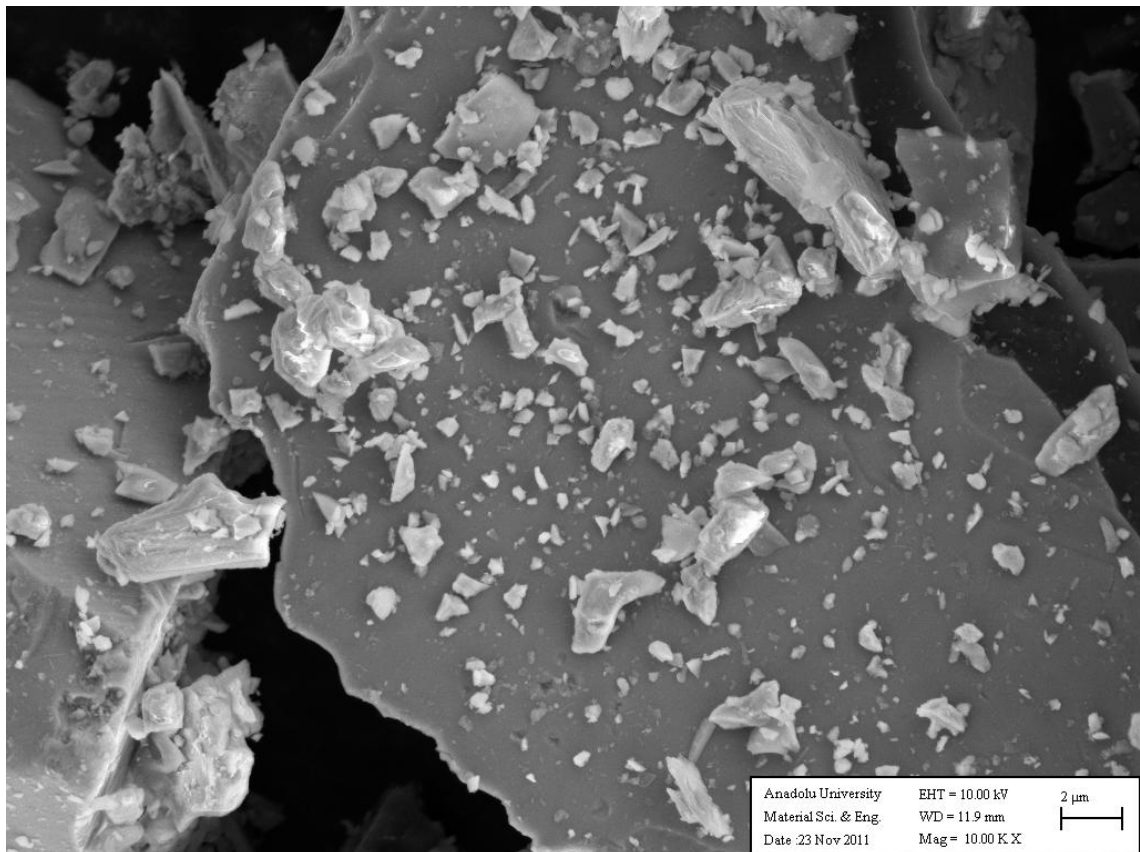
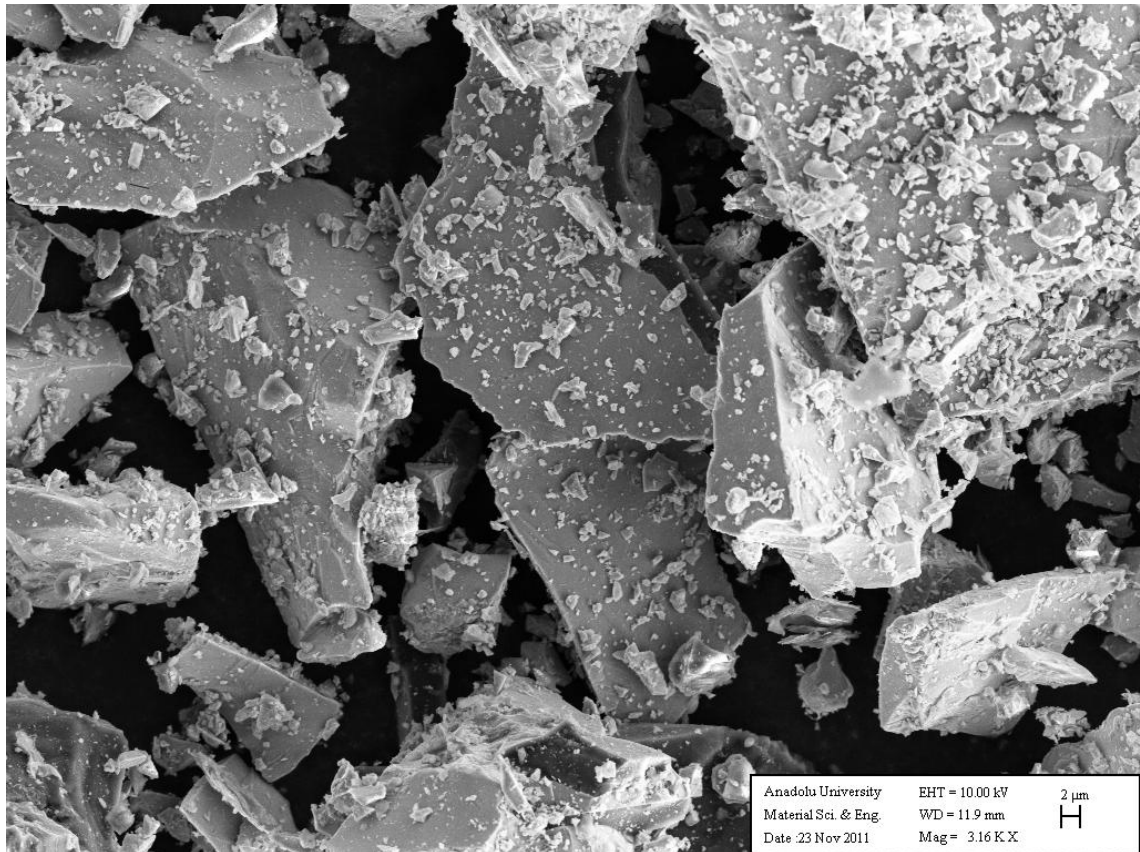
Şekil 1. FeB+ silikatsız karışımının 1 saatlik öğütülmesi sonrası 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

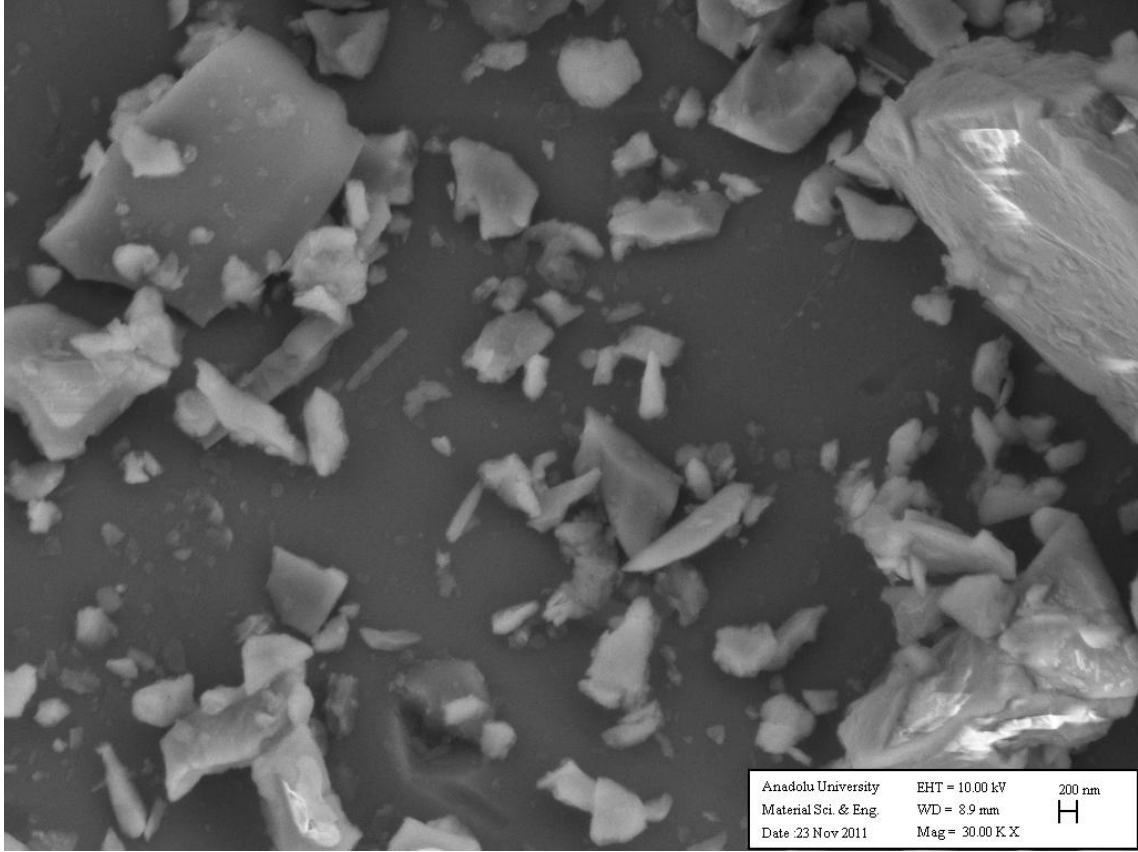


Şekil 2. FeB+ silikatsız karışımının mekanik alaşımlamasız 800 °C sıcaklıkta 4 saatlik borlama SEM görüntüleri

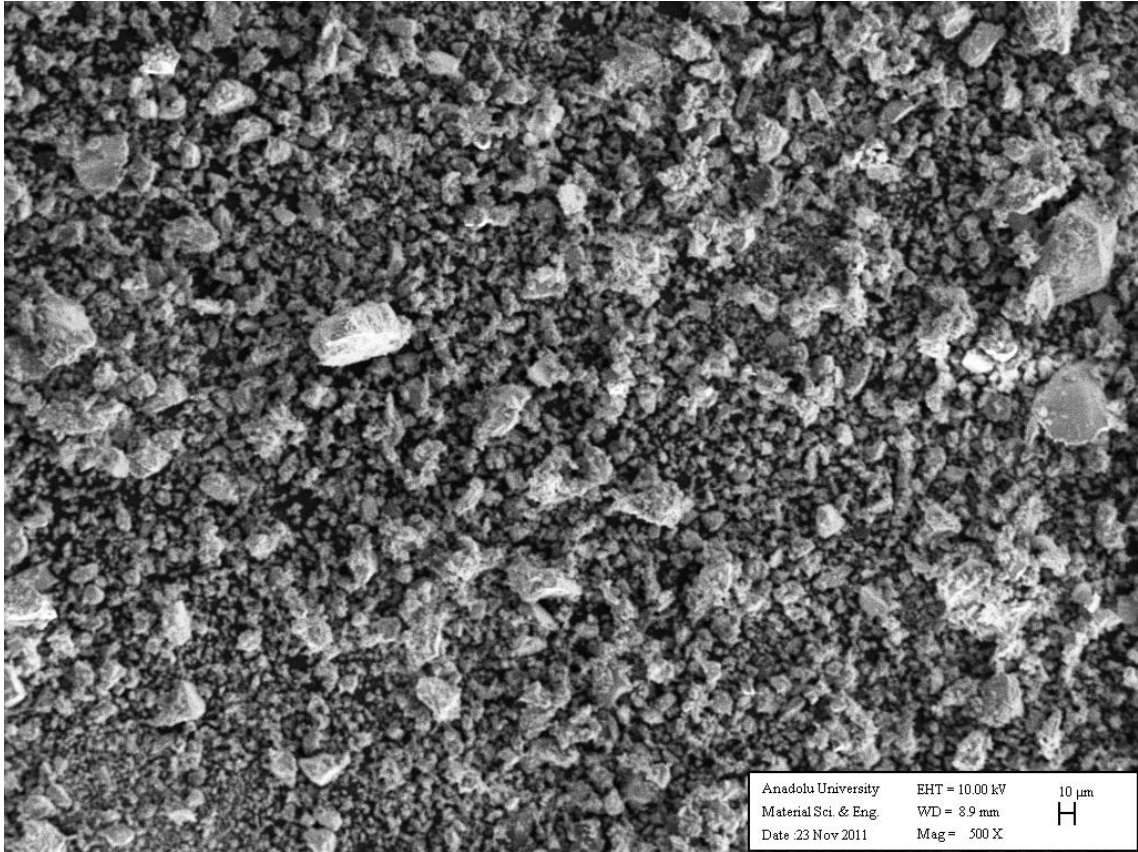
EK 1.6. Mekanik Alaşımlanmış Toz Karışımının Sem Görüntüleri

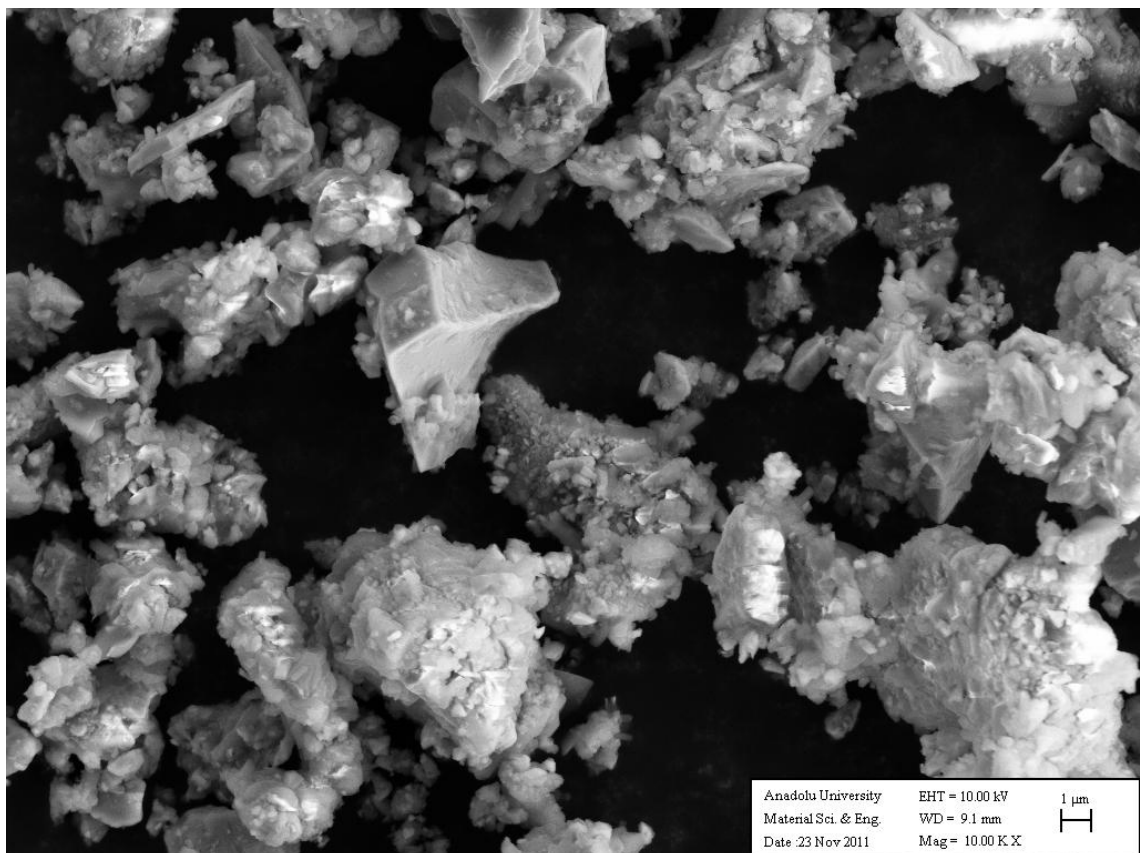
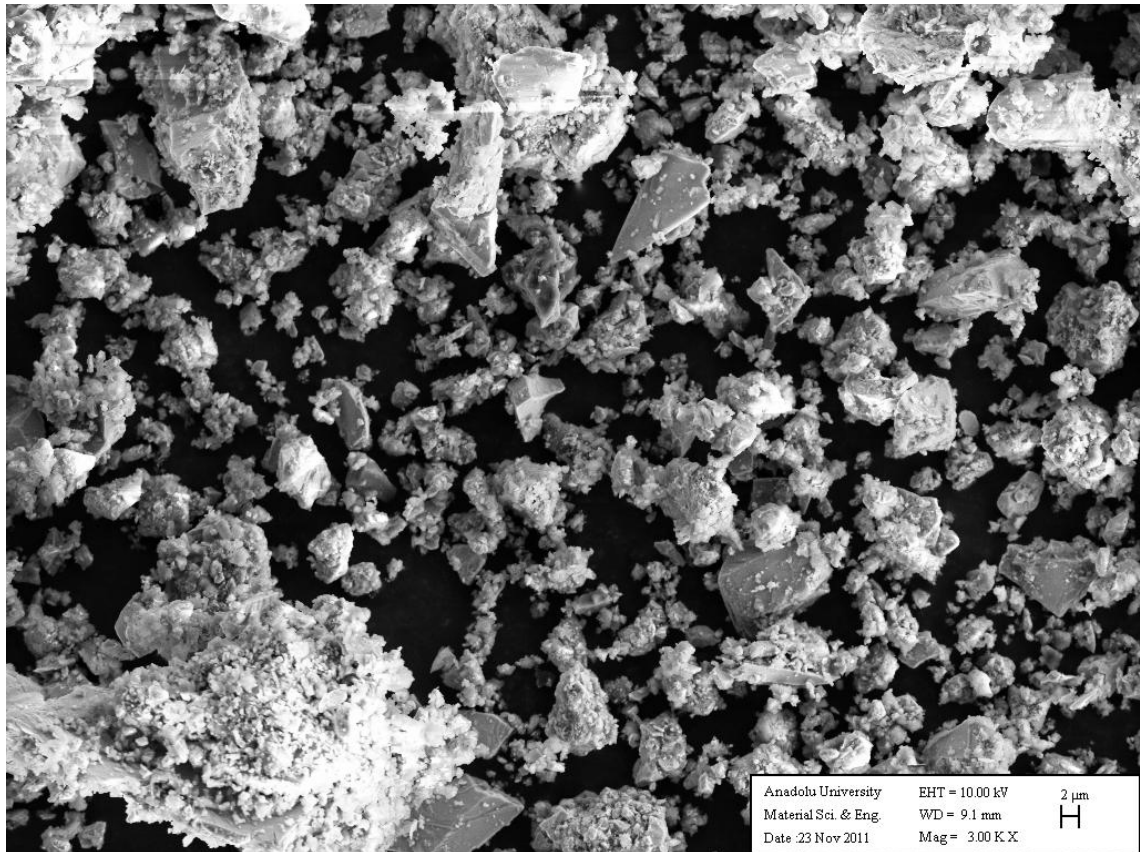


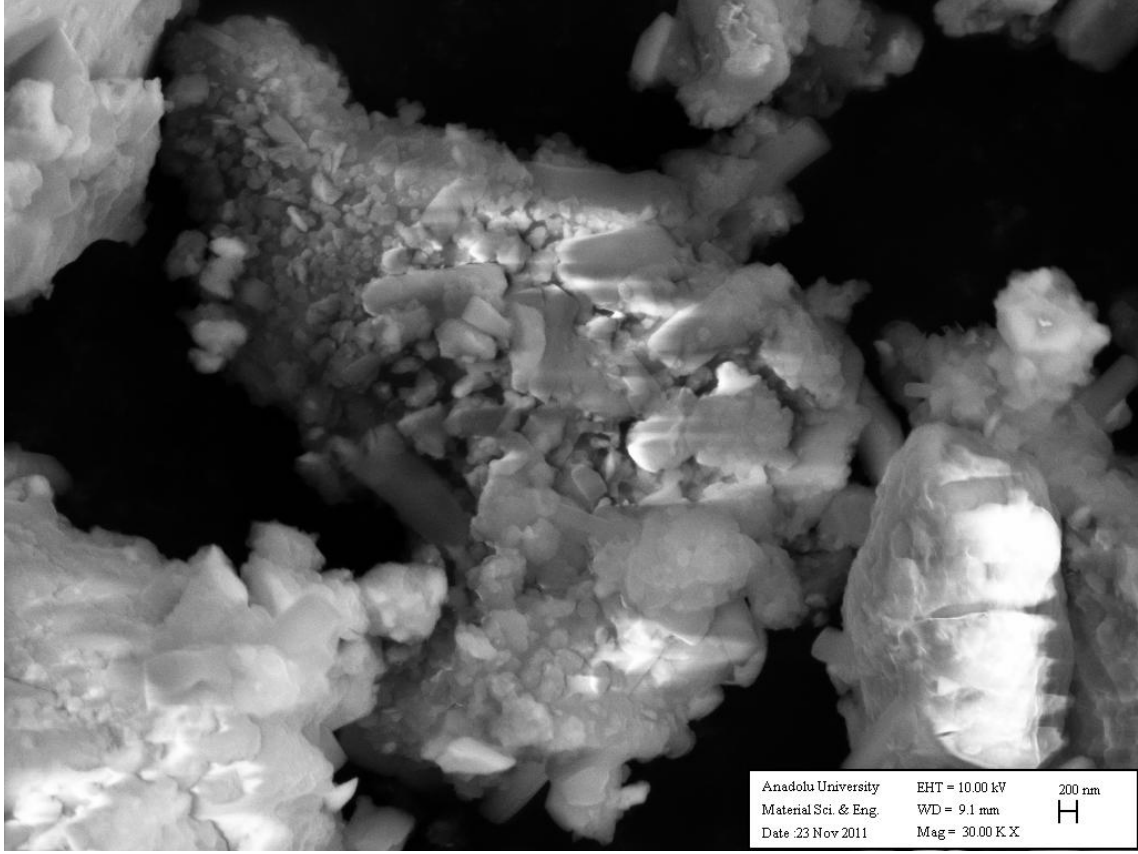




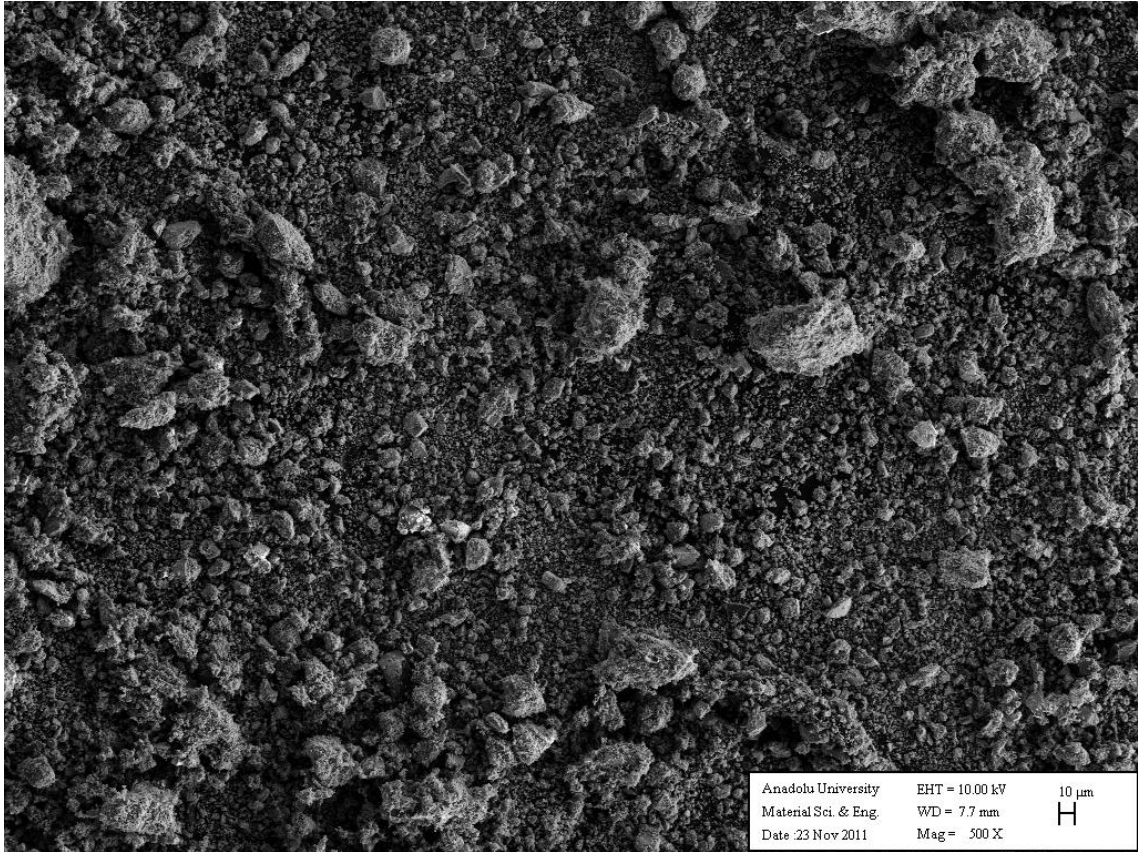
Şekil 1. Mekanik alaşımsız ve silikat ilavesiz FeB tozları

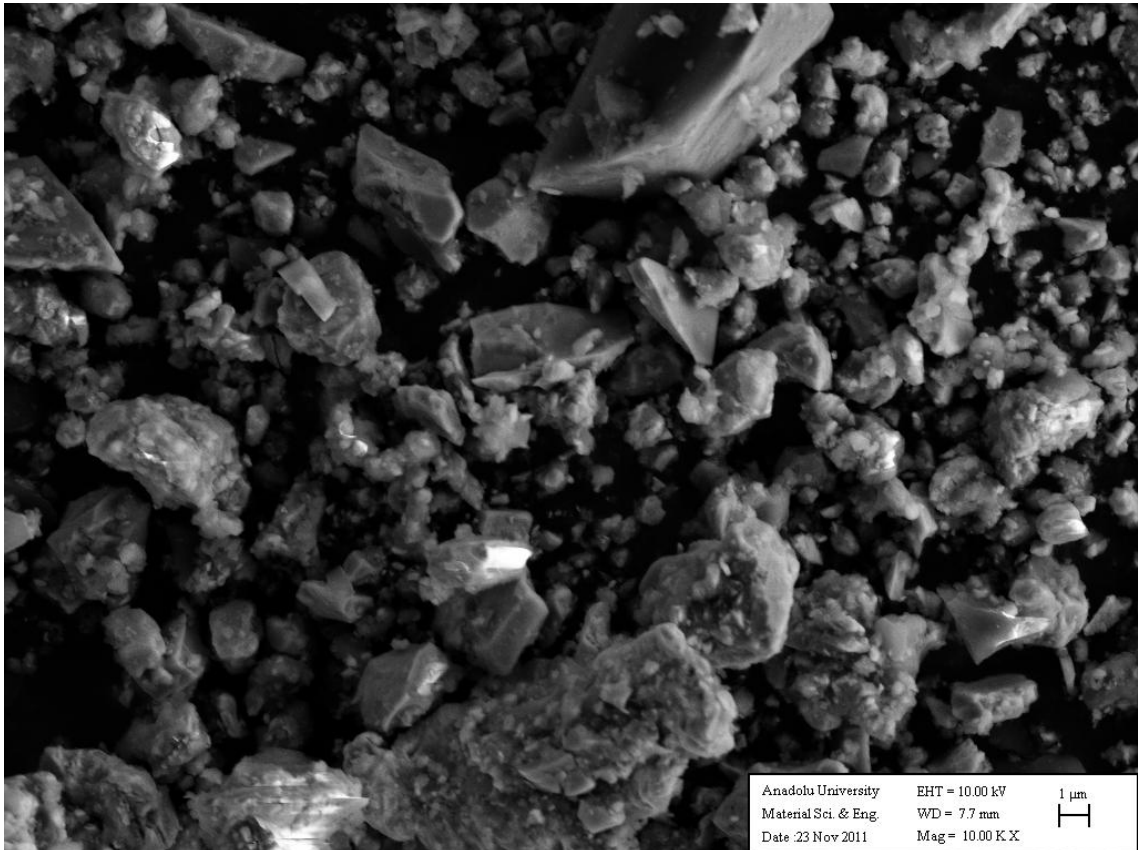
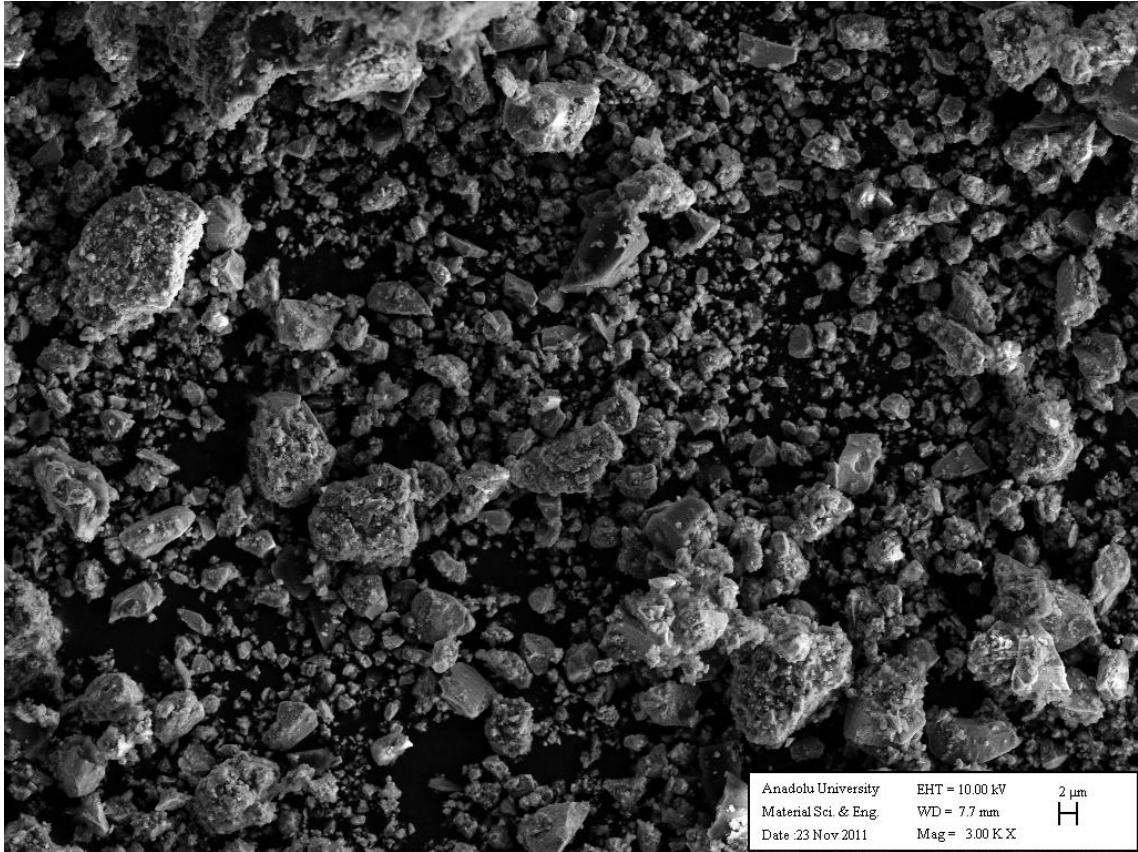


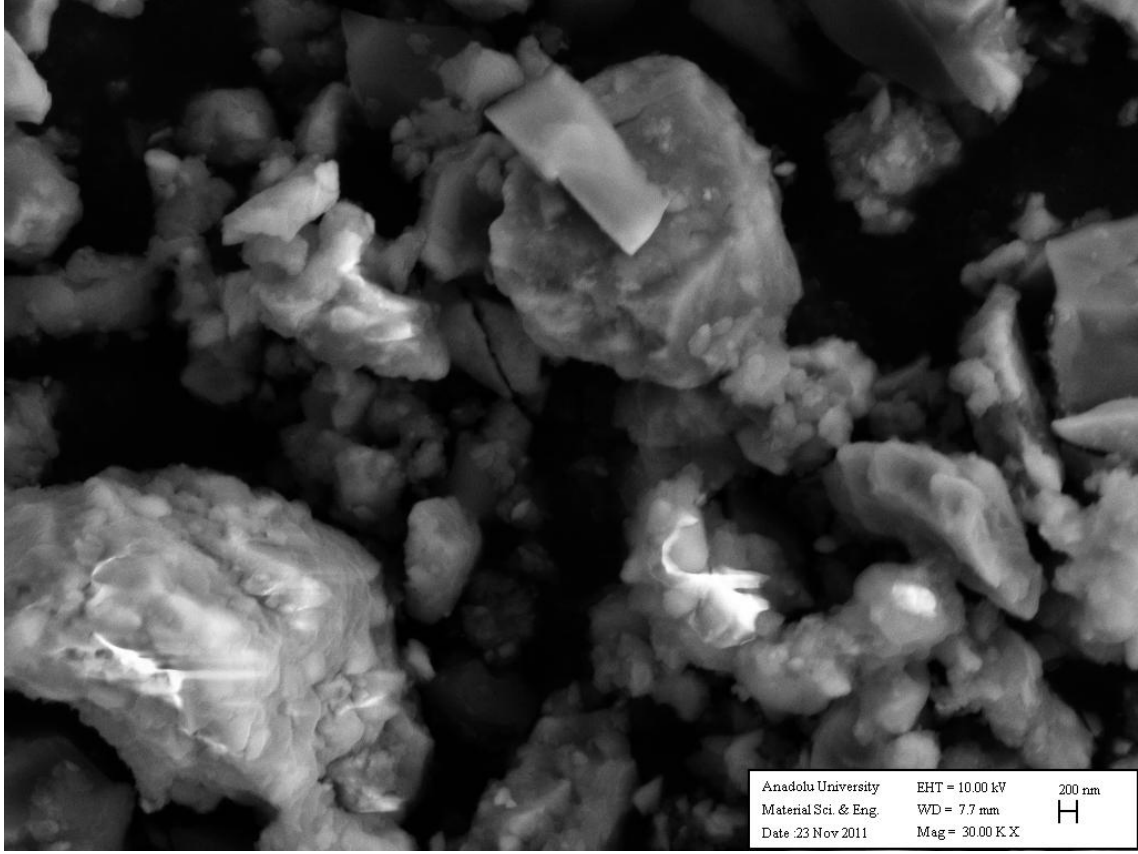




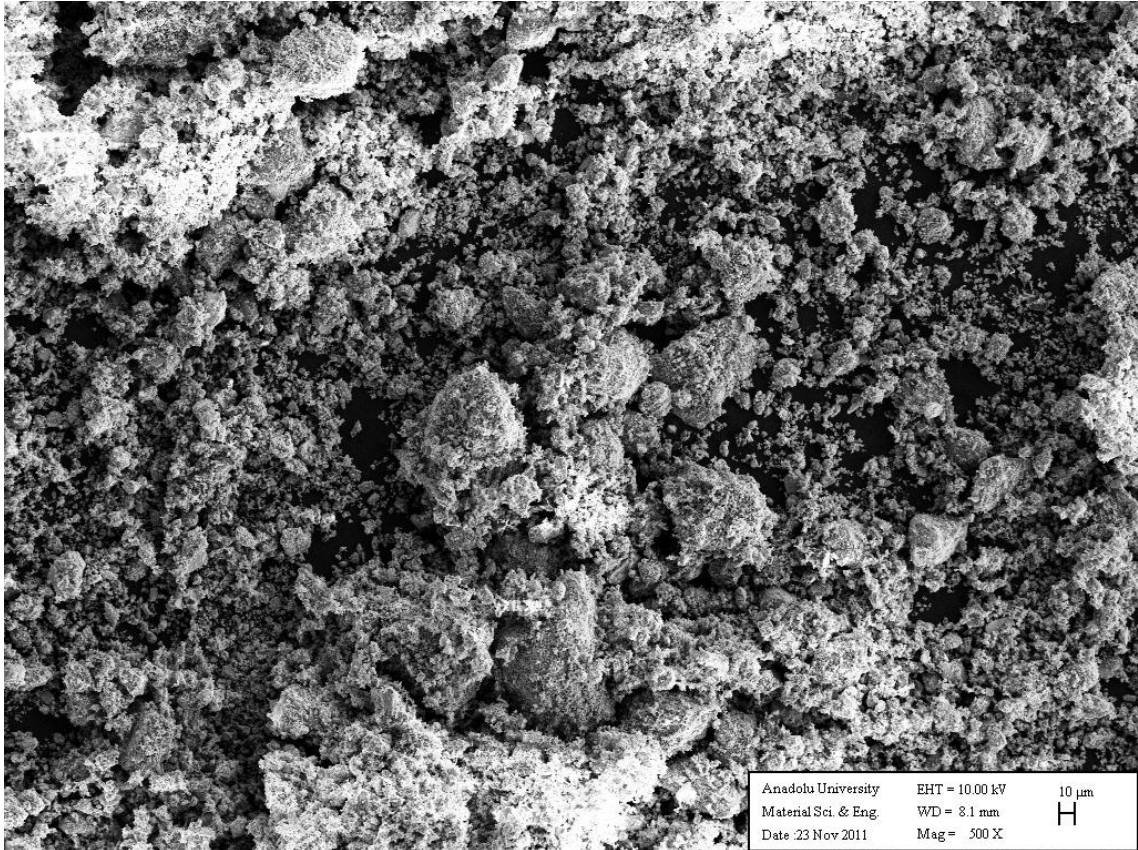
Şekil 2. Mekanik alaşımsız ve silikat ilaveli FeB tozları

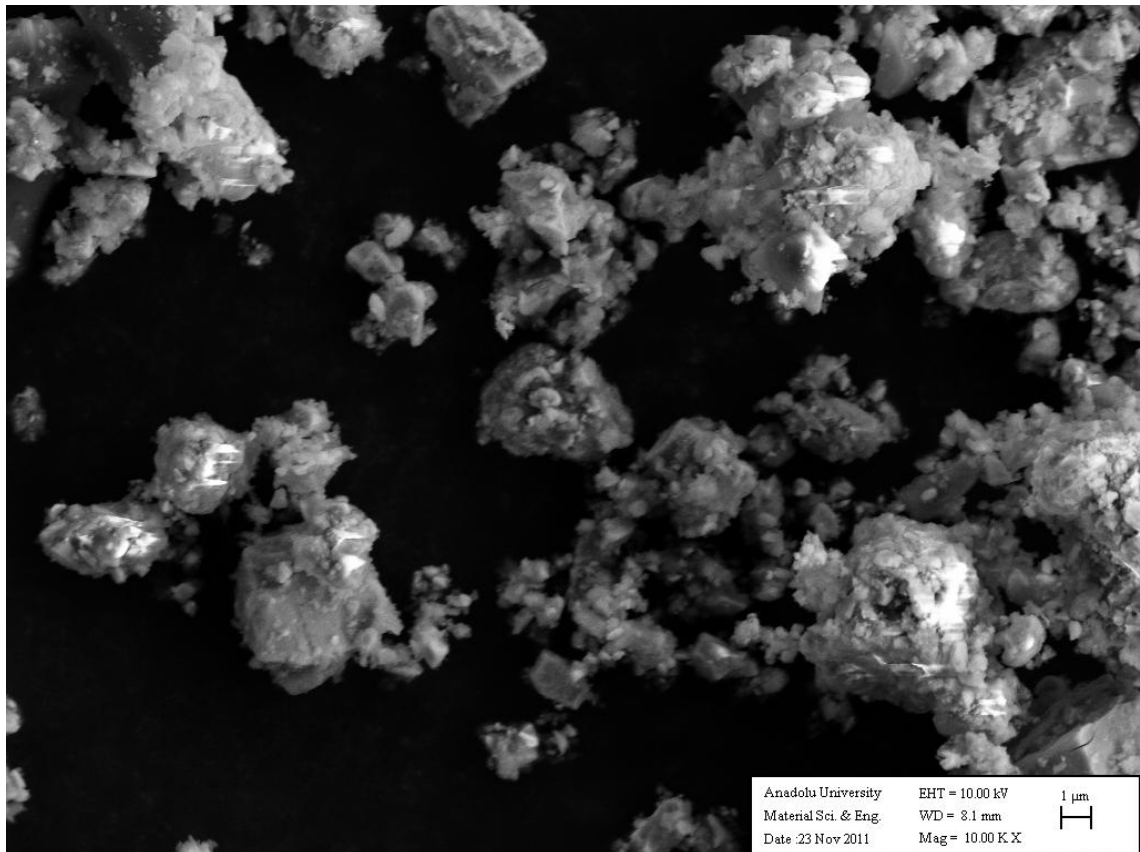
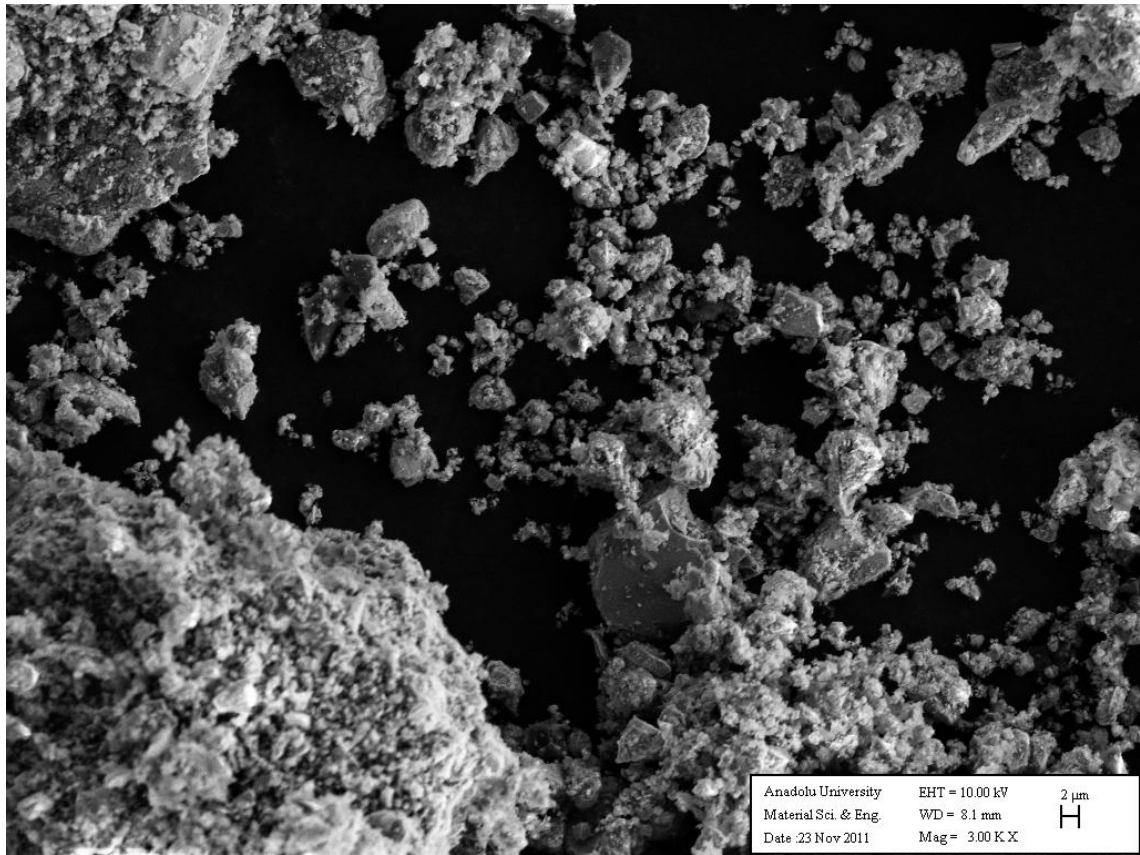


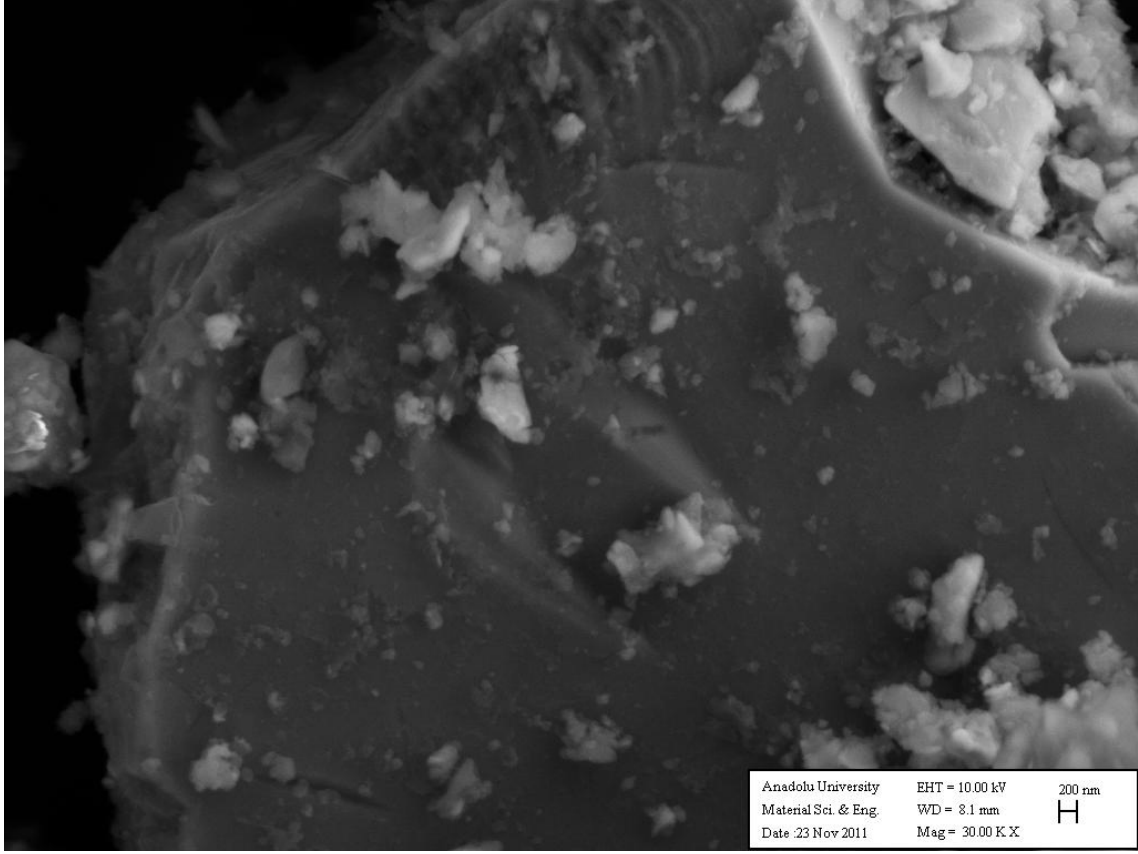




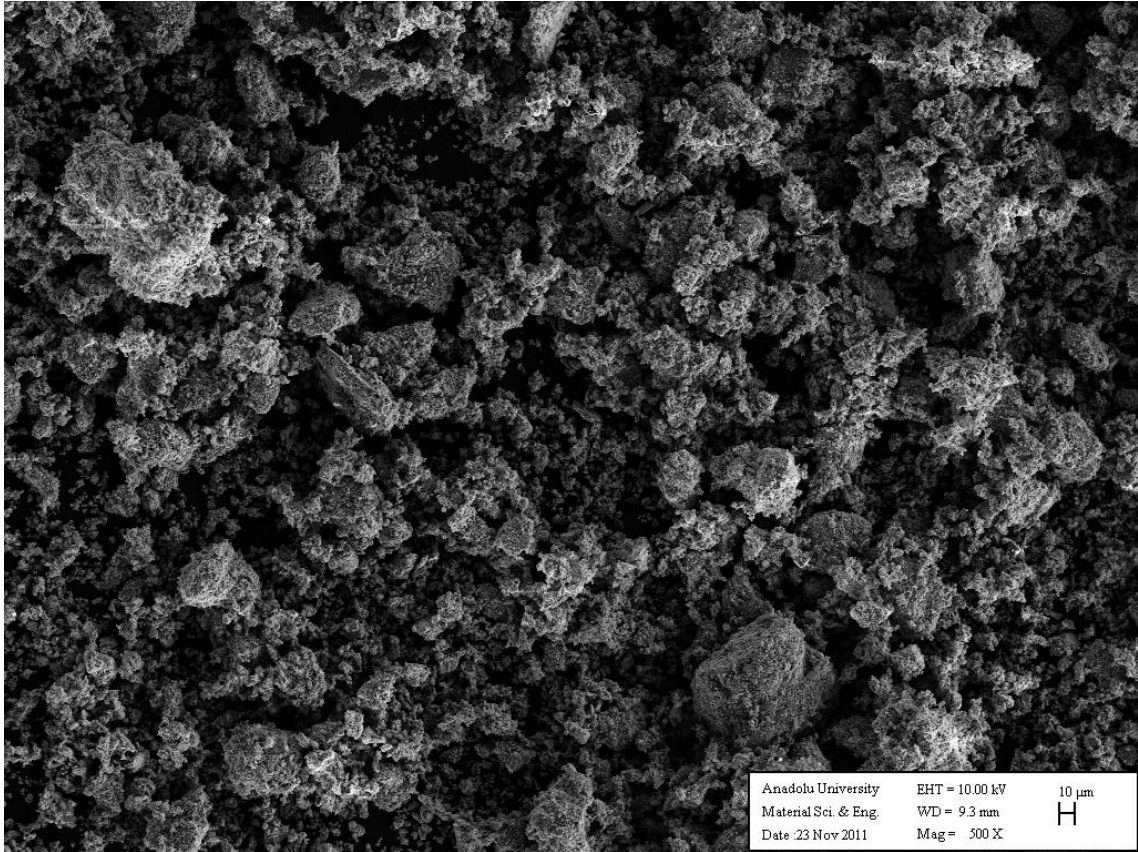
Şekil 3. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı SEM görüntüsü

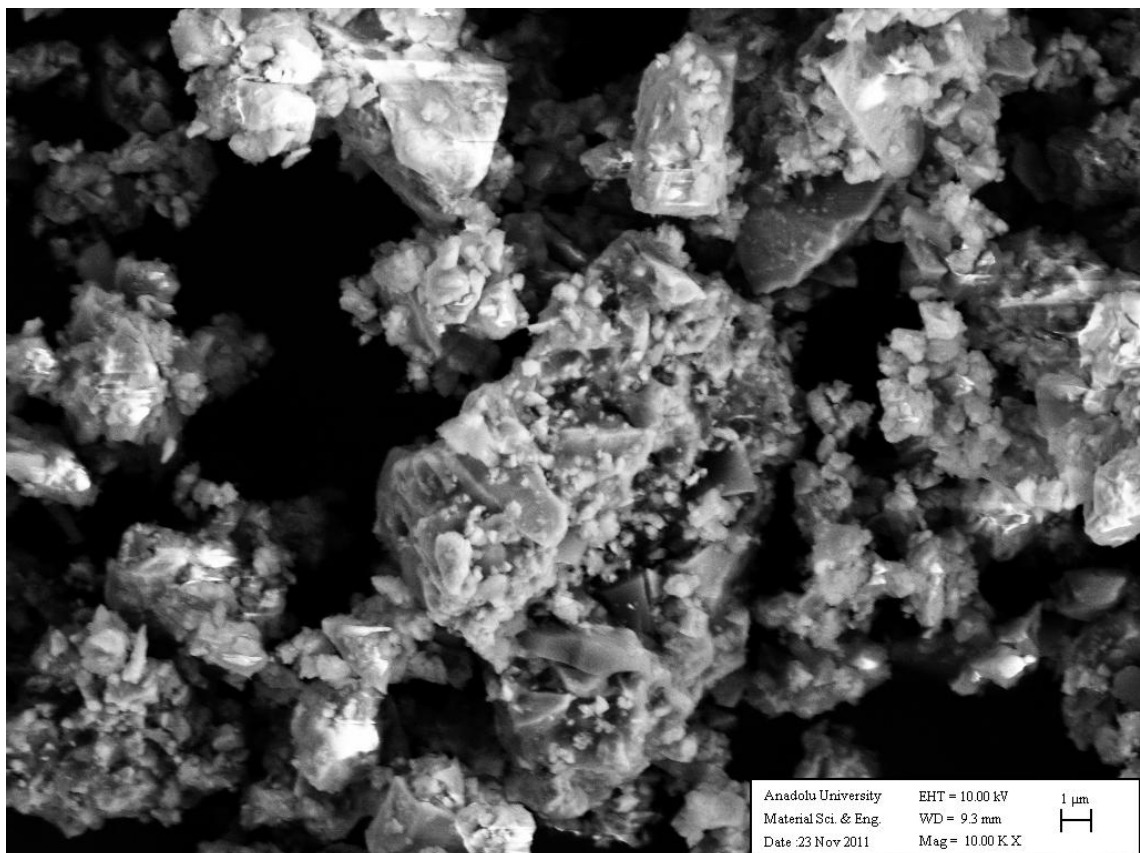
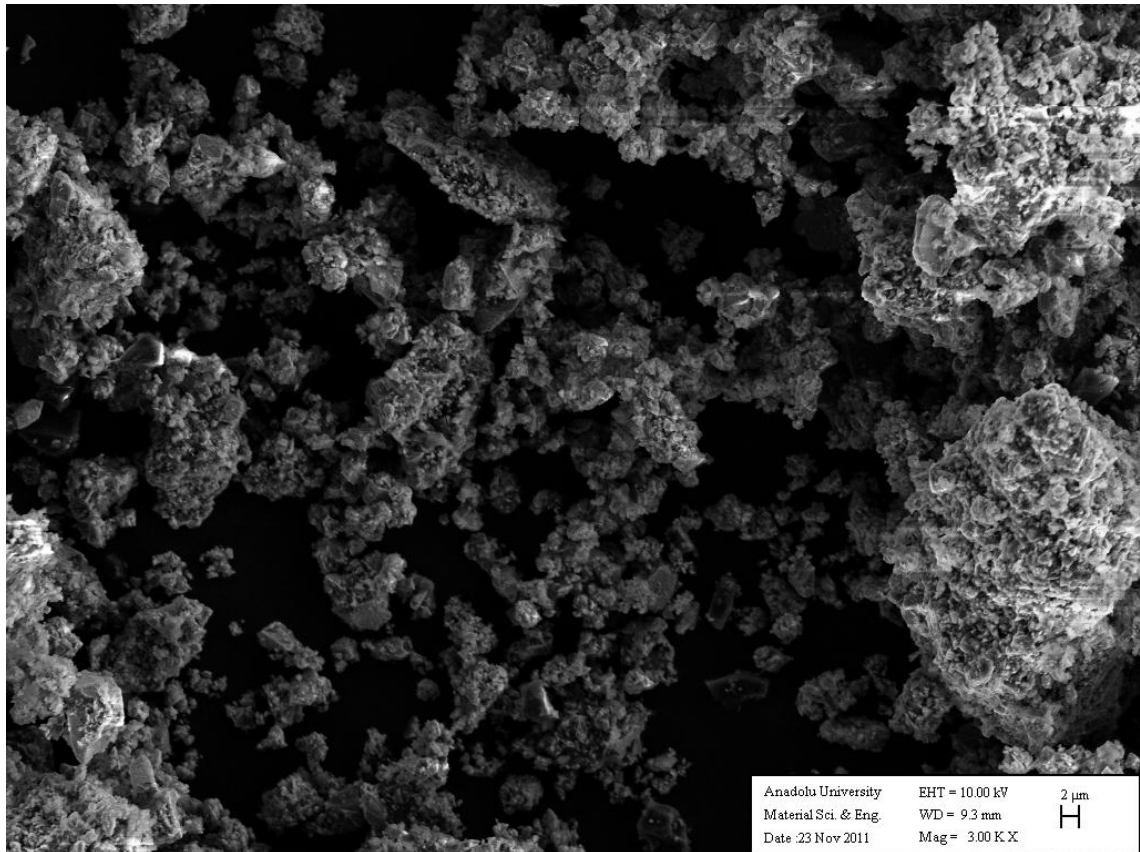


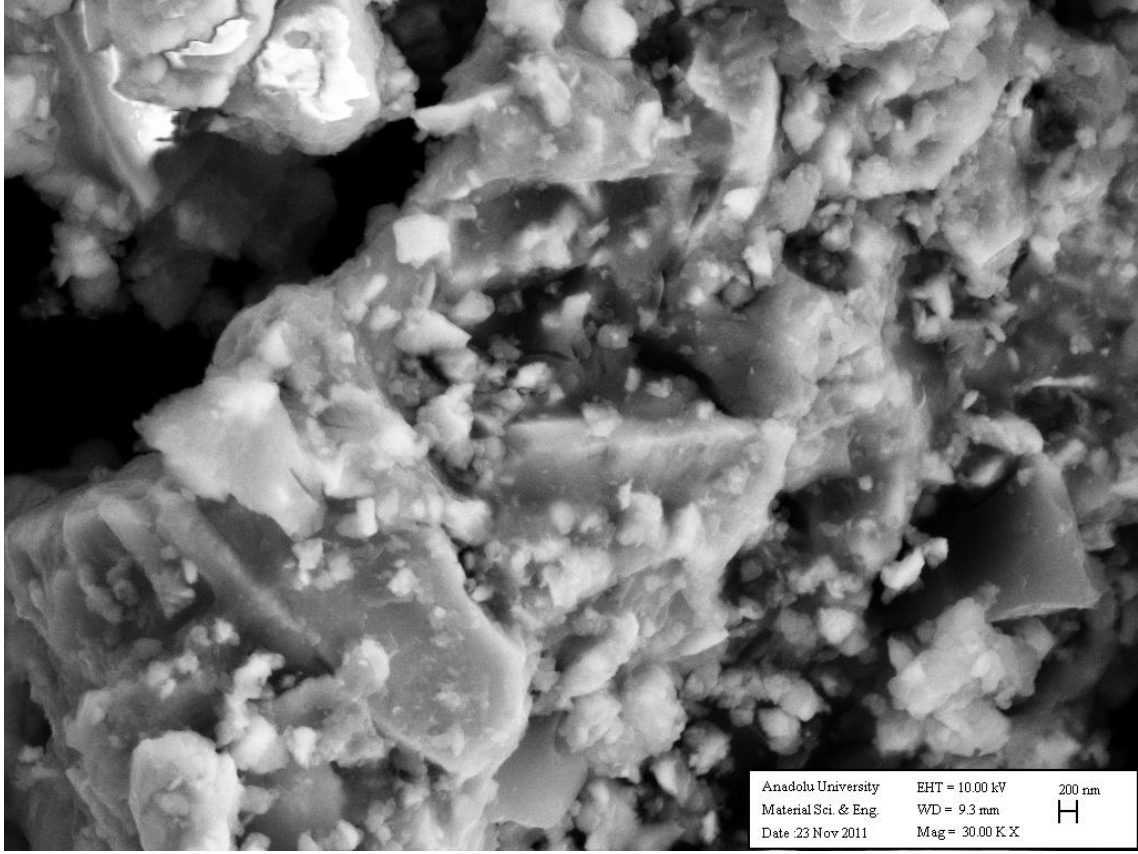




Şekil 3. 120 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı SEM görüntüsü





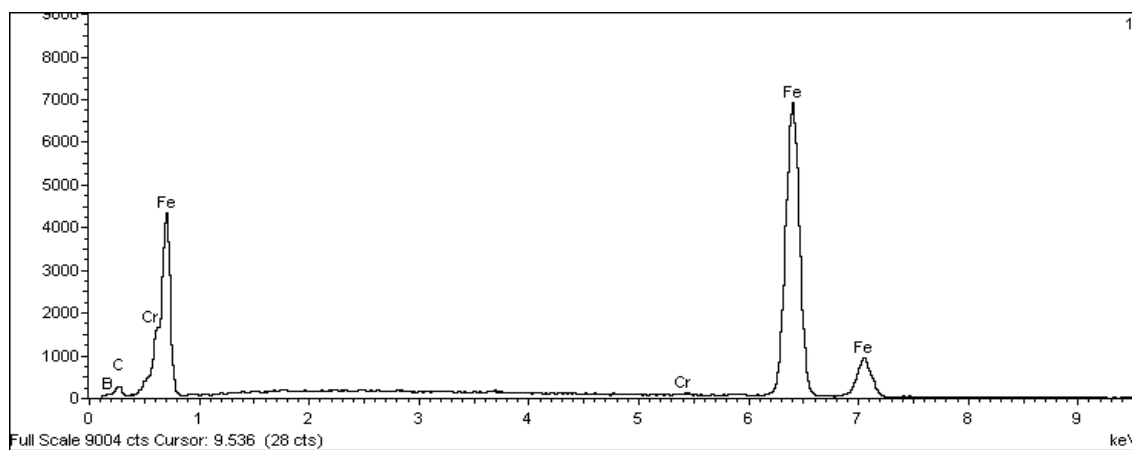
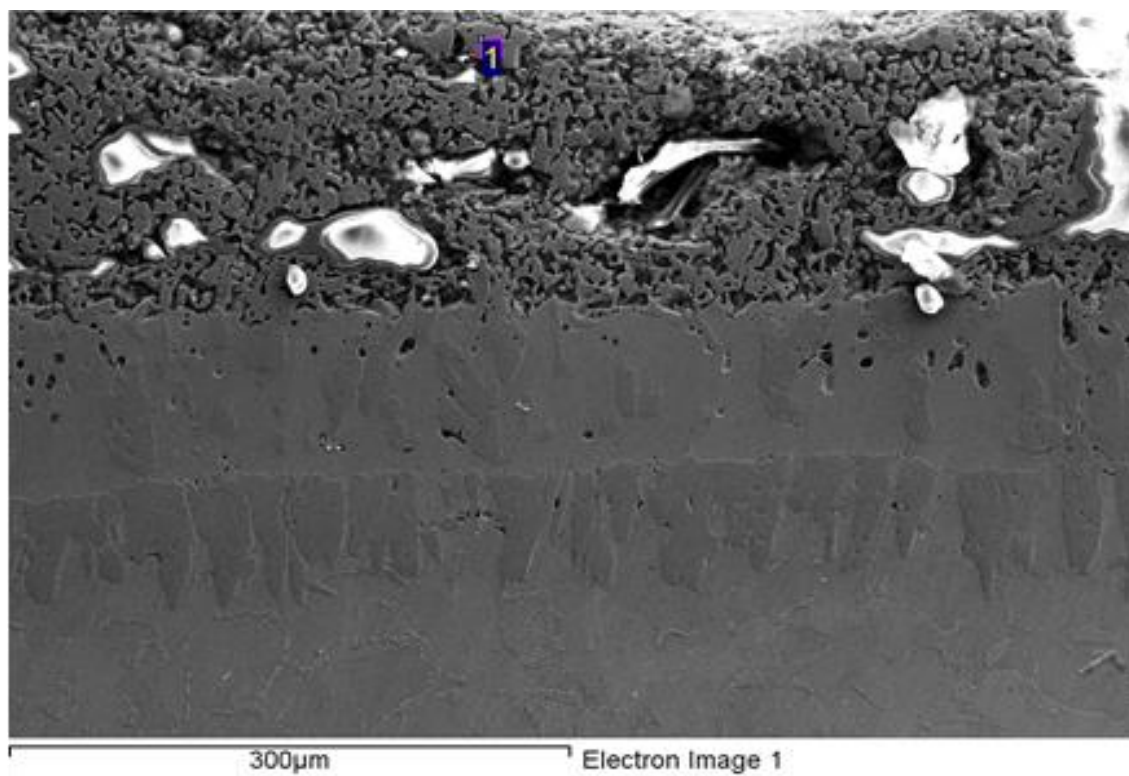


Şekil 5. 240 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı SEM görüntüsü

EK 2. Mekanik Alaşımlama Sonrası EDS Sonuçları

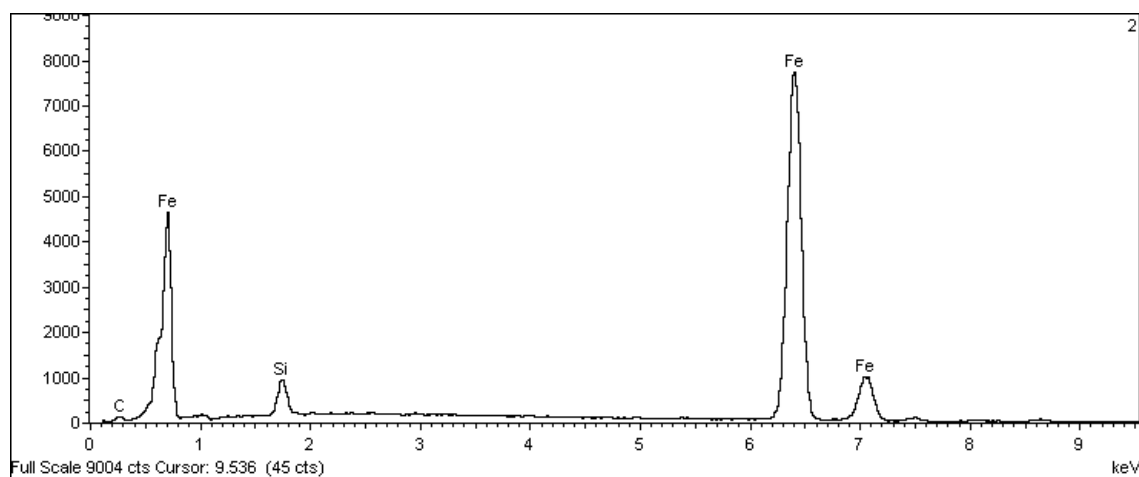
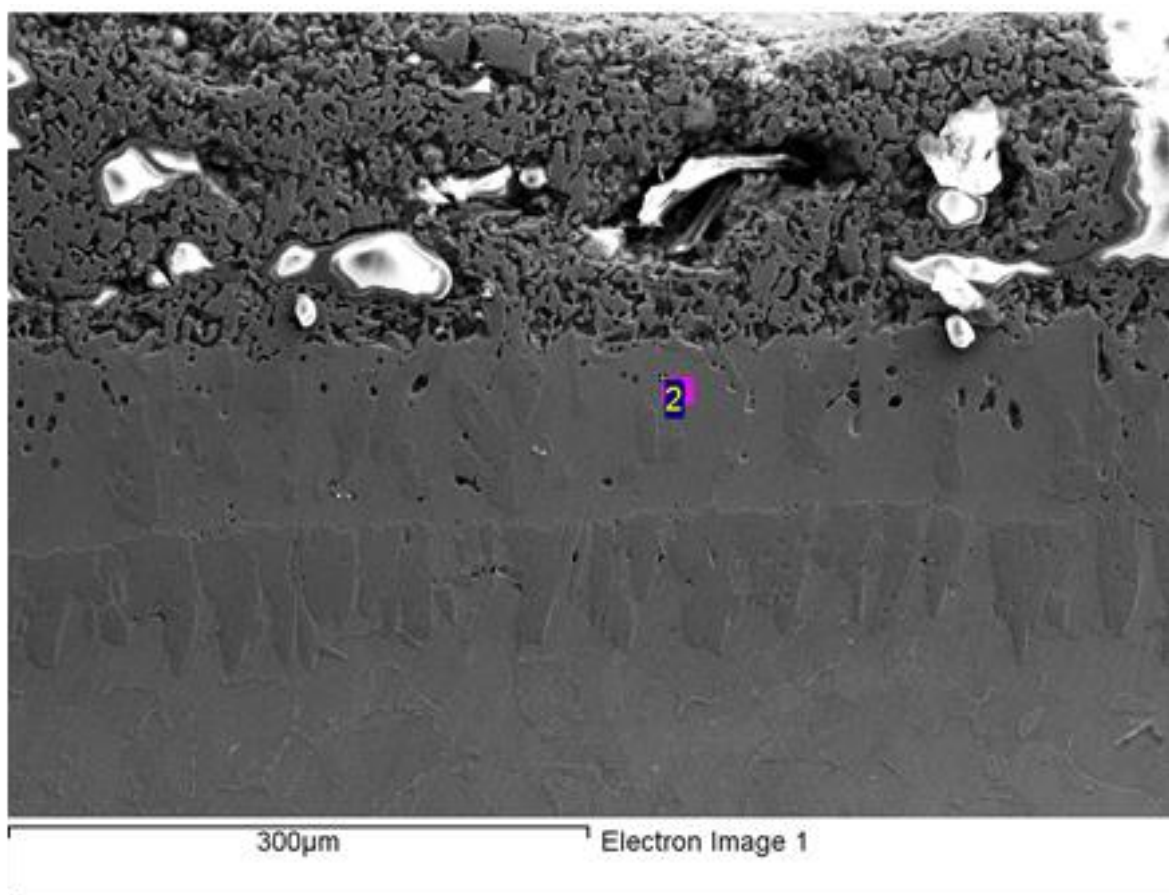
A1. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 800 °C sıcaklık ve 8 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

A1.1



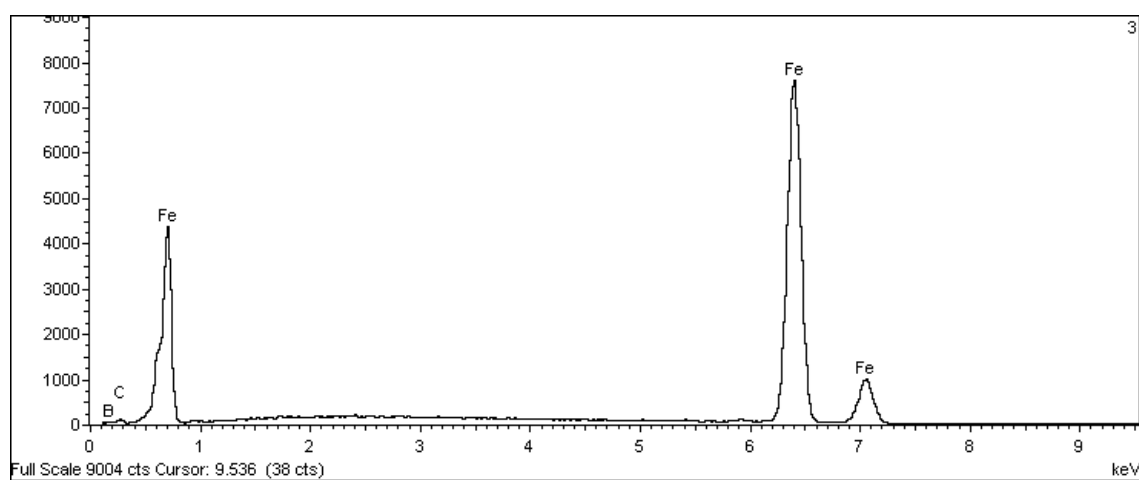
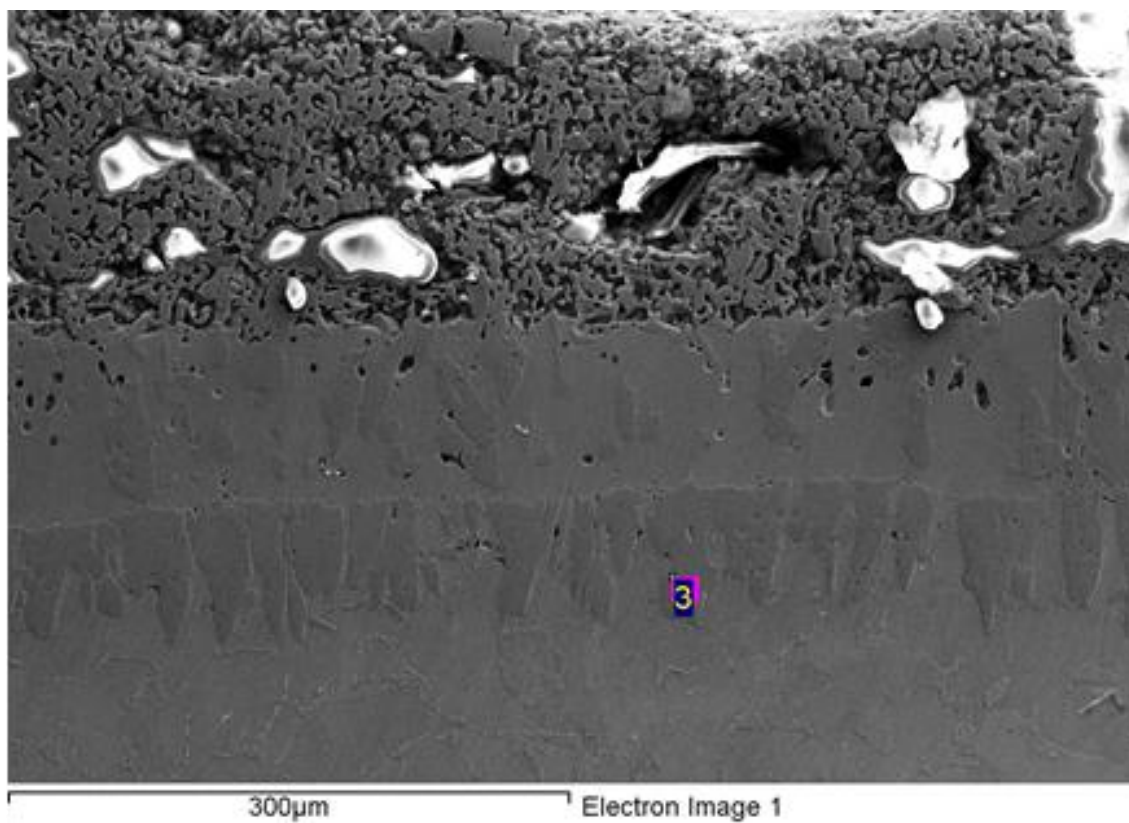
Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.39	0.1325	6.26	3.44	20.43
C K	5.52	0.3733	8.80	0.66	25.87
Cr K	0.51	1.2278	0.24	0.06	0.17
Fe K	136.95	0.9621	84.69	3.16	53.53
Totals			100.00		

A1.2



Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.61	0.3987	3.85	0.39	15.25
Si K	3.64	0.6370	3.36	0.09	5.69
Fe K	155.34	0.9831	92.79	0.38	79.06
Totals			100.00		

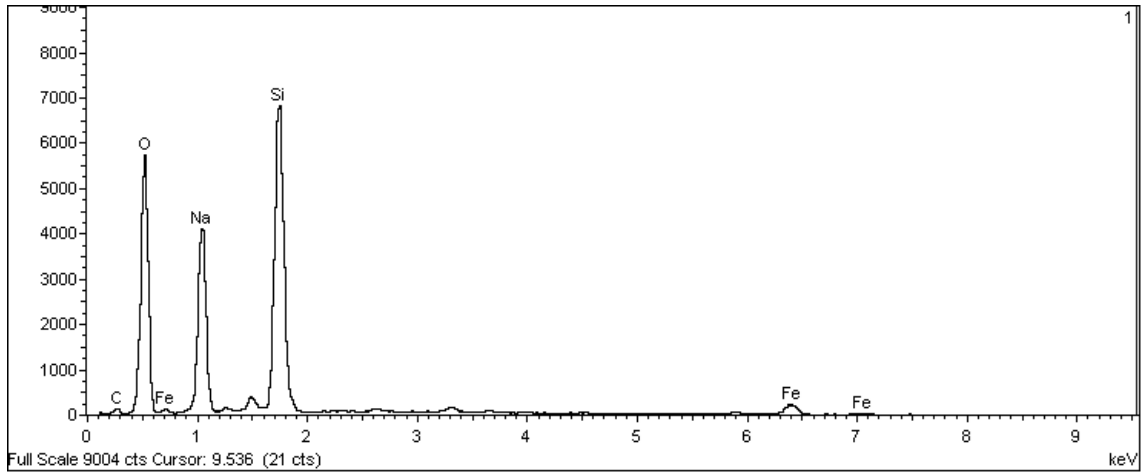
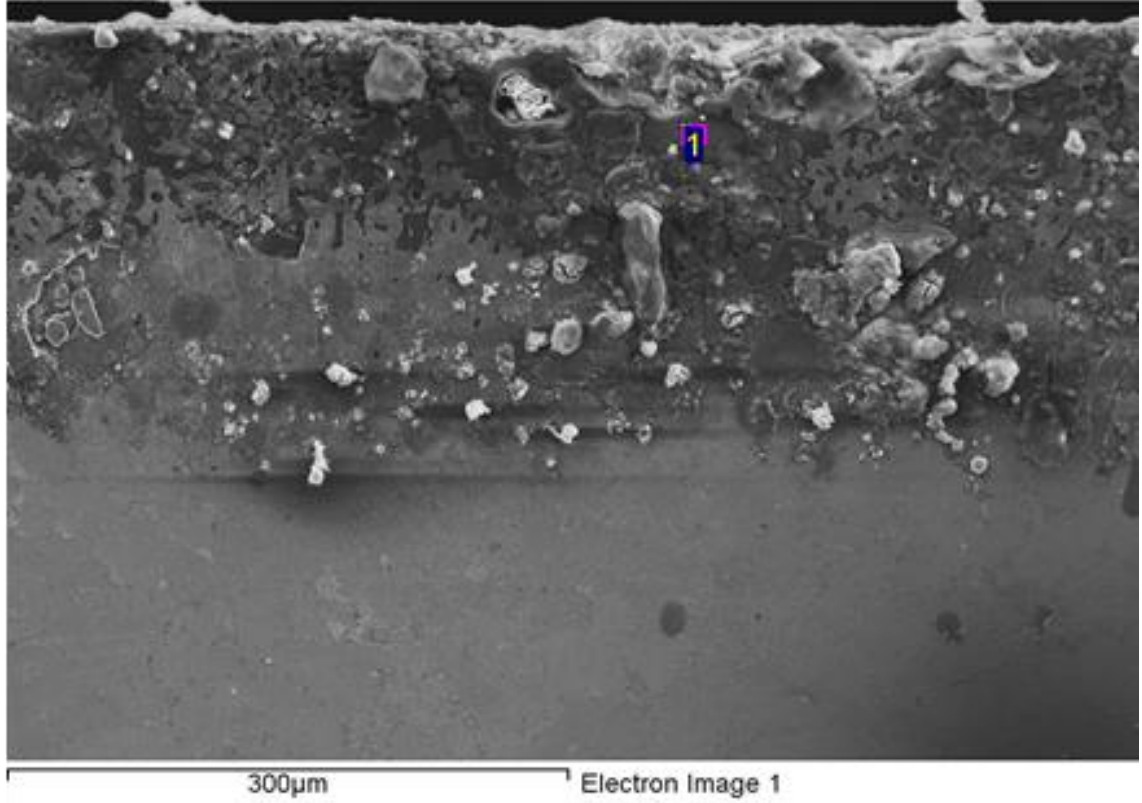
A1.3



Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.18	0.1275	5.47	3.15	20.90
C K	2.10	0.3689	3.37	0.49	11.60
Fe K	150.67	0.9791	91.17	3.07	67.50
Totals			100.00		

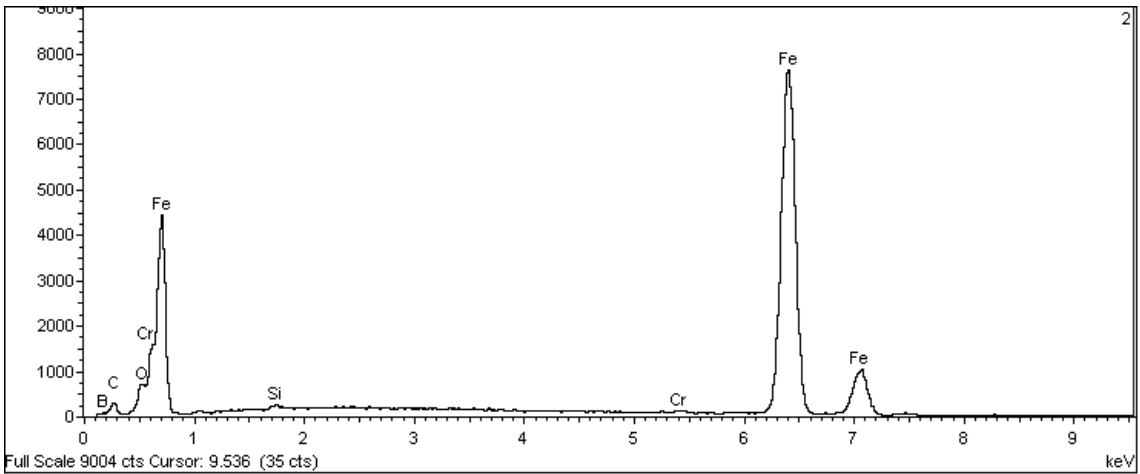
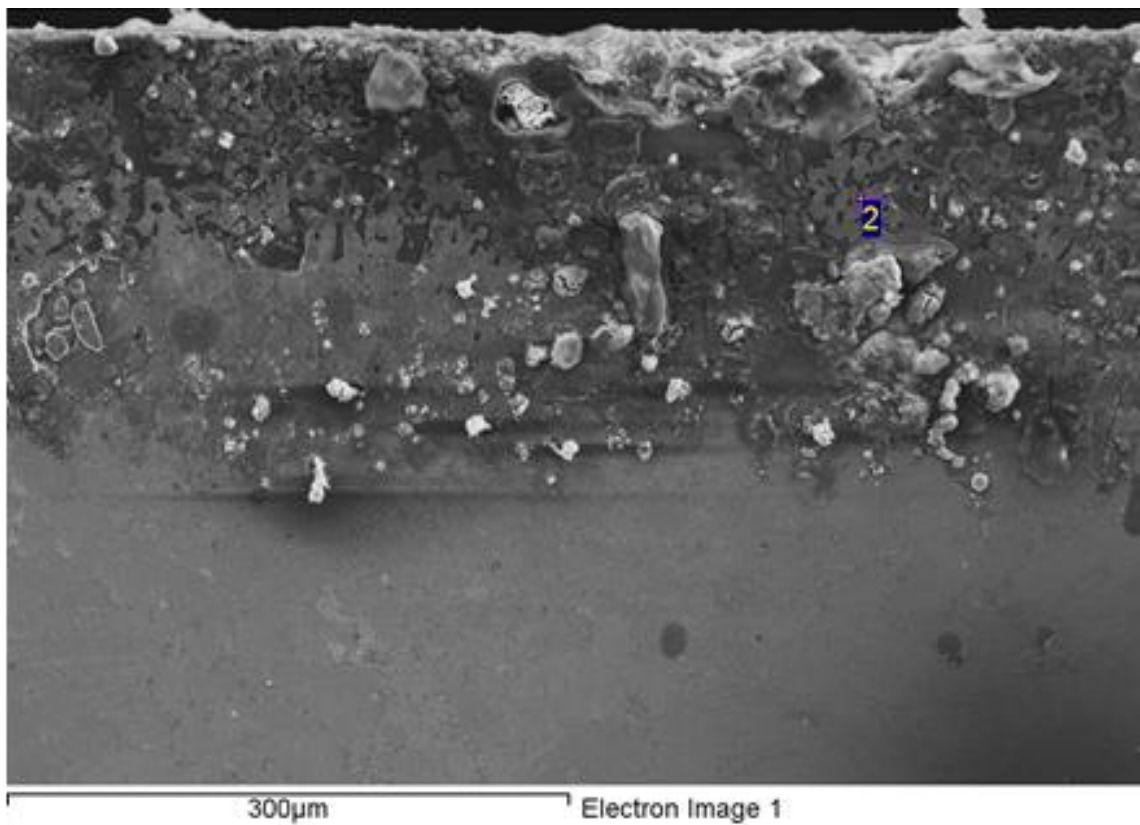
A2. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 850 °C sıcaklık ve 2 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

A2.1



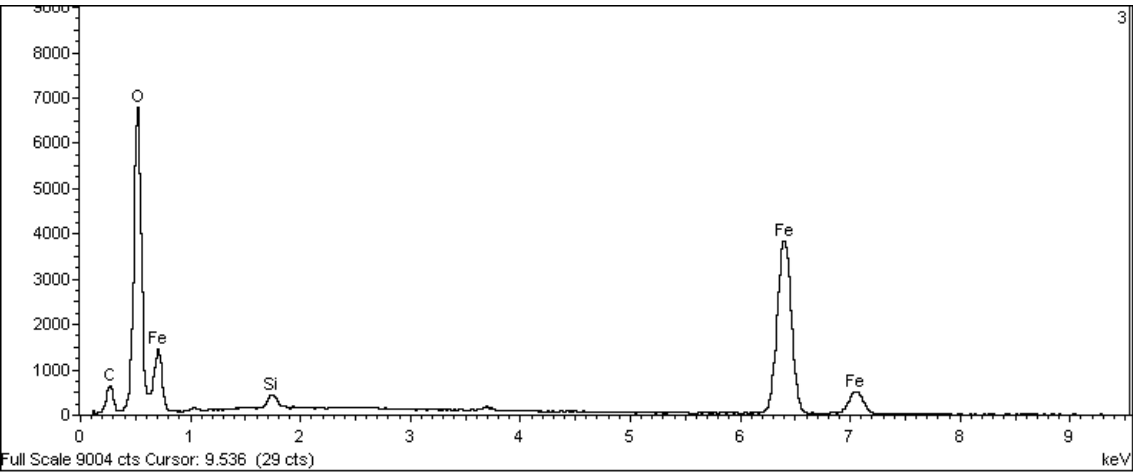
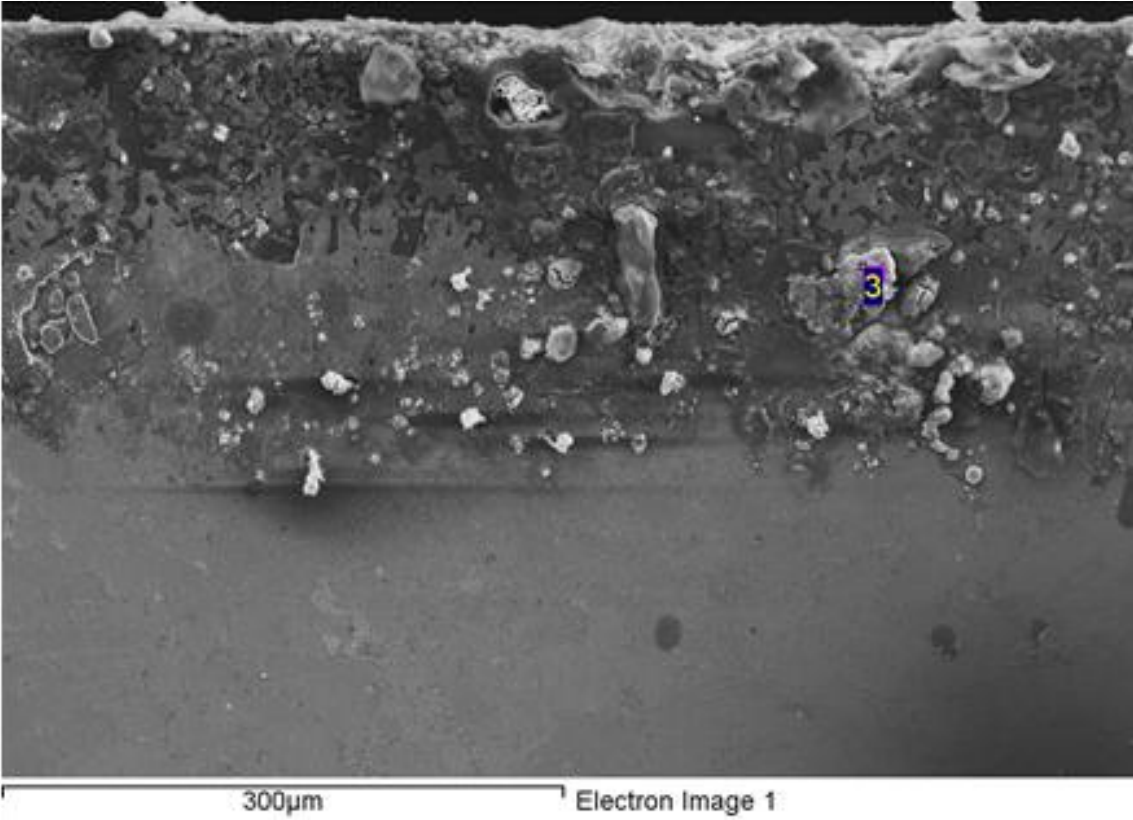
Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.86	0.2970	5.40	0.44	8.47
O K	105.83	1.1411	52.07	0.35	61.29
Na K	27.38	0.8488	18.11	0.19	14.84
Si K	31.10	0.8121	21.50	0.19	14.42
Fe K	4.27	0.8231	2.91	0.10	0.98
Totals			100.00		

A2.2



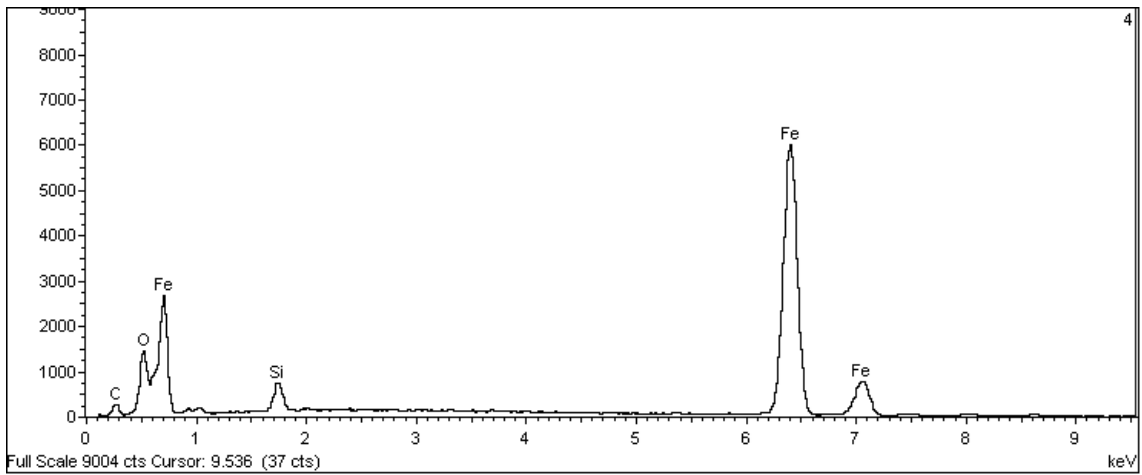
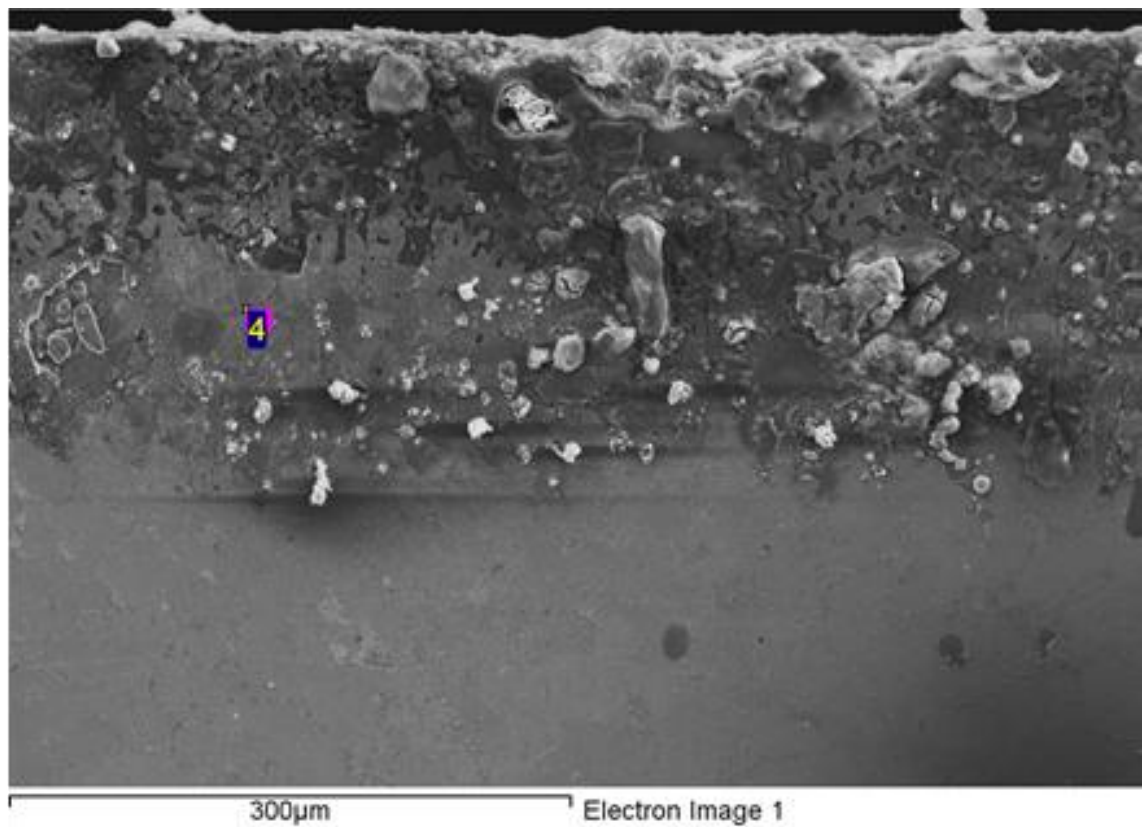
Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	0.86	0.1294	3.51	3.14	11.56
C K	5.99	0.4047	7.81	0.54	23.18
O K	12.09	1.1922	5.35	0.30	11.90
Si K	0.35	0.6547	0.29	0.05	0.36
Cr K	0.66	1.2162	0.29	0.05	0.20
Fe K	150.33	0.9581	82.76	2.74	52.80
Totals			100.00		

A2.3



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	13.58	0.5684	11.53	0.35	20.94
O K	126.48	1.3440	45.42	0.30	61.91
Si K	1.34	0.7265	0.89	0.05	0.69
Fe K	76.26	0.8734	42.15	0.28	16.46
Totals			100.00		

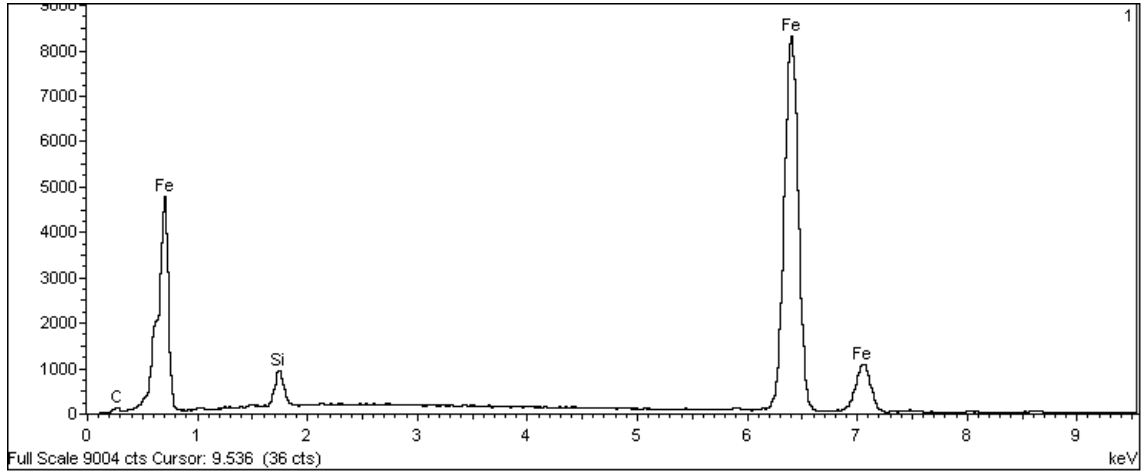
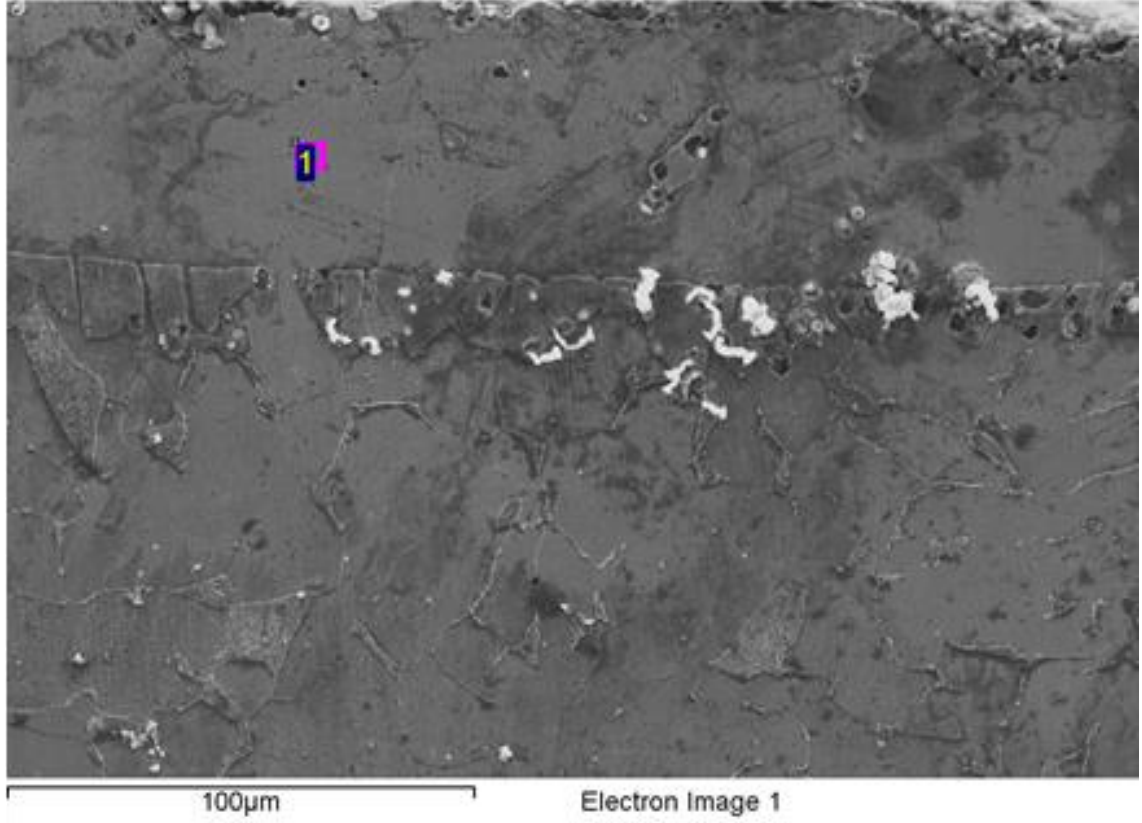
A2.4.



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	5.98	0.4405	8.31	0.42	23.39
O K	26.12	1.2326	12.98	0.27	27.43
Si K	2.83	0.6656	2.60	0.08	3.13
Fe K	117.23	0.9438	76.10	0.43	46.05
Totals			100.00		

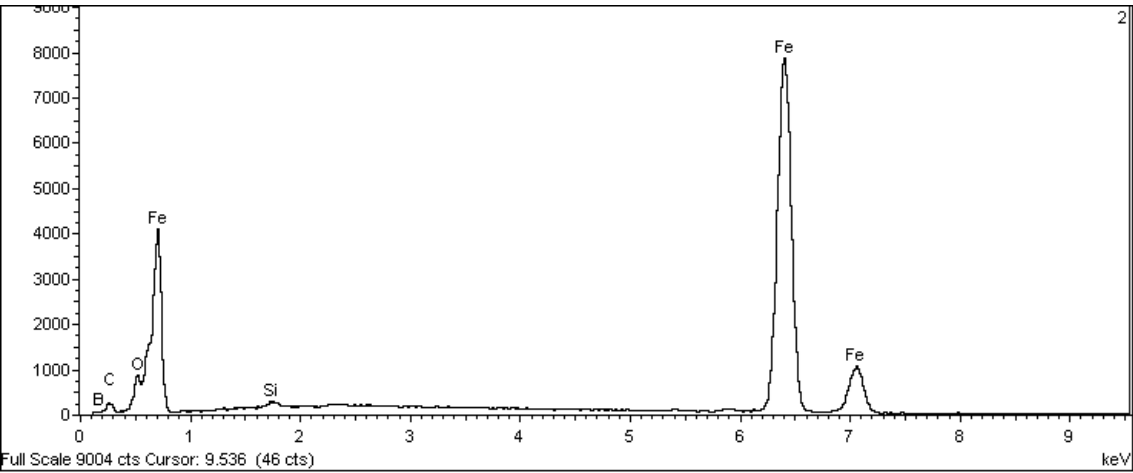
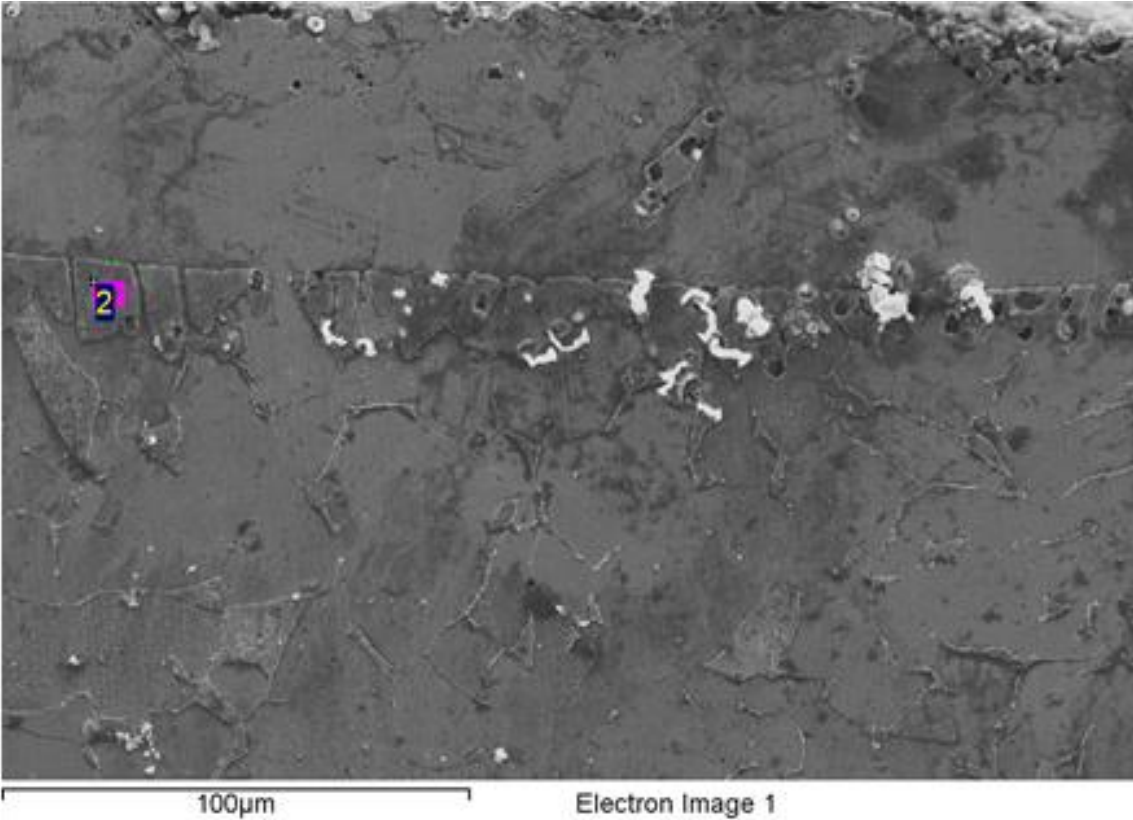
A3. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 850 °C sıcaklık ve 4 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

A3.1



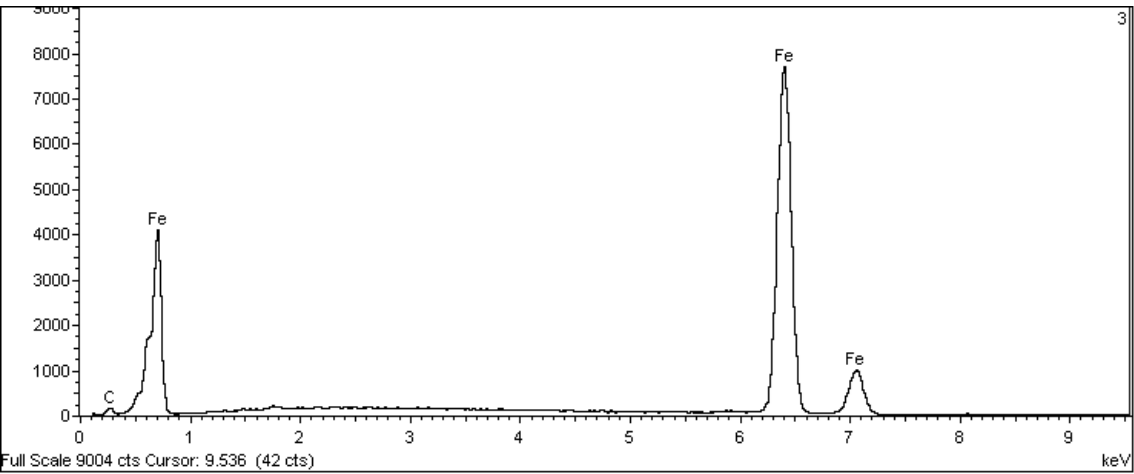
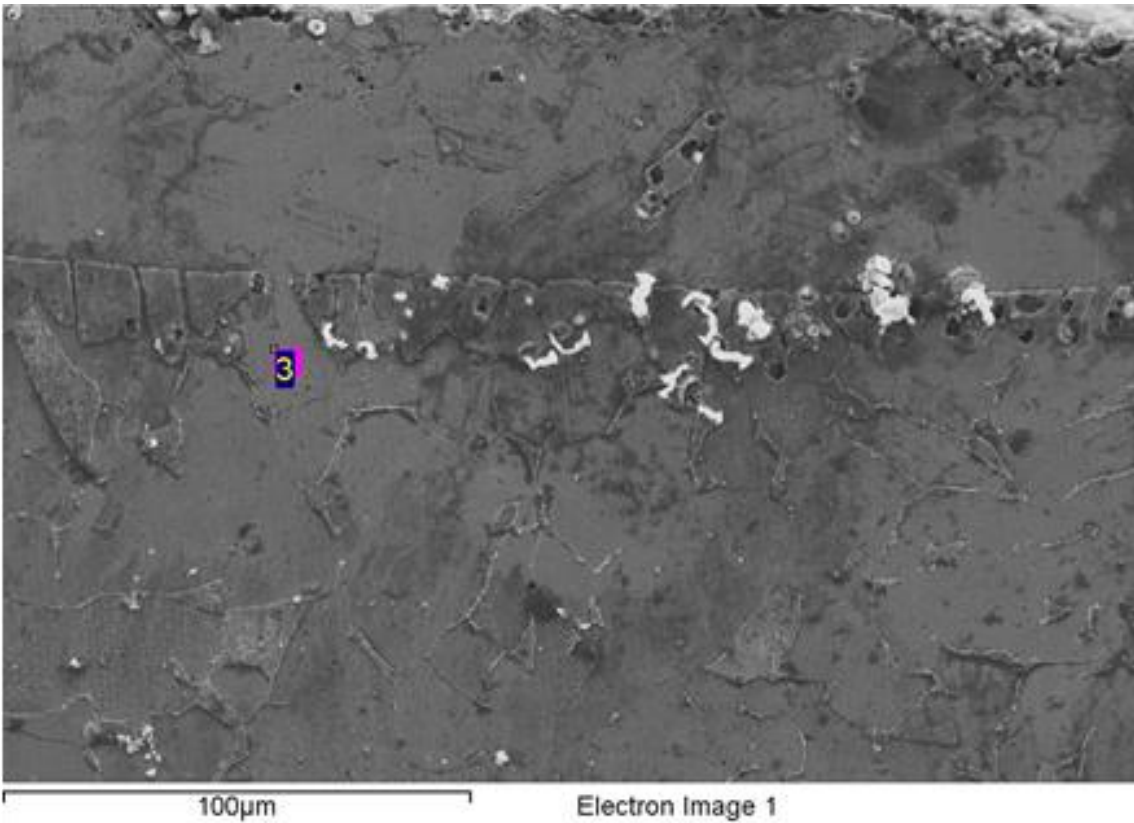
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.38	0.3996	3.37	0.36	13.60
Si K	3.46	0.6350	3.09	0.09	5.32
Fe K	162.60	0.9849	93.54	0.36	81.07
Totals			100.00		

A3.2.



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	0.10	0.1253	0.42	3.35	1.56
C K	4.85	0.4361	6.08	0.50	20.23
O K	14.55	1.2870	6.18	0.29	15.44
Si K	0.43	0.6424	0.36	0.06	0.52
Fe K	153.90	0.9675	86.96	2.96	62.25
Totals			100.00		

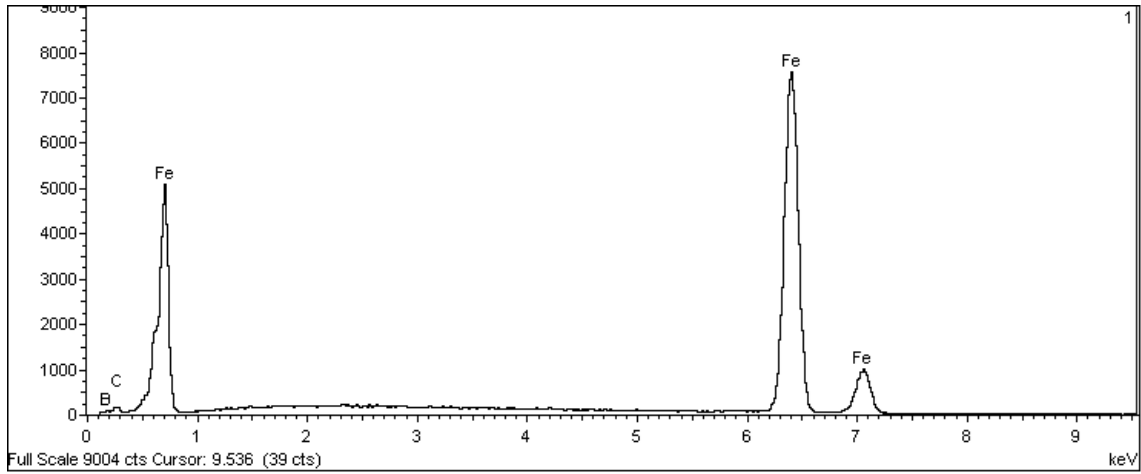
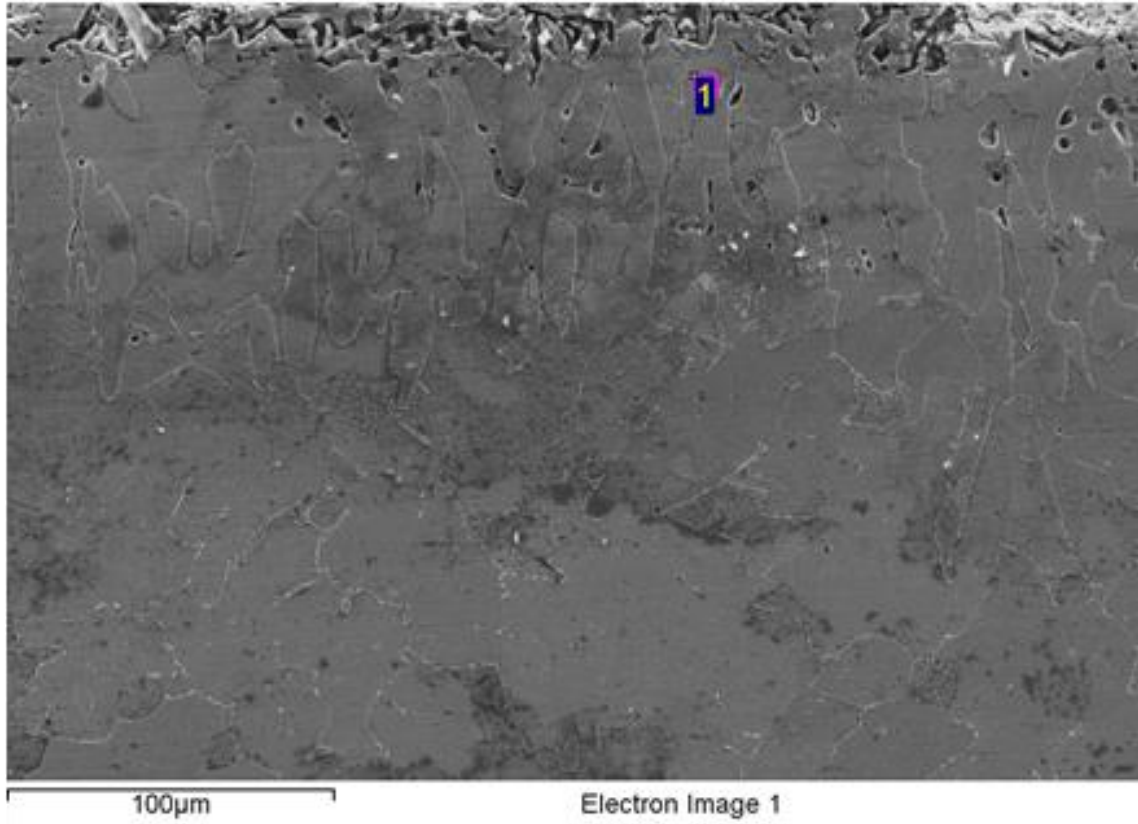
A3.3



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	3.21	0.4287	4.71	0.39	18.67
Fe K	149.62	0.9868	95.29	0.39	81.33
Totals			100.00		

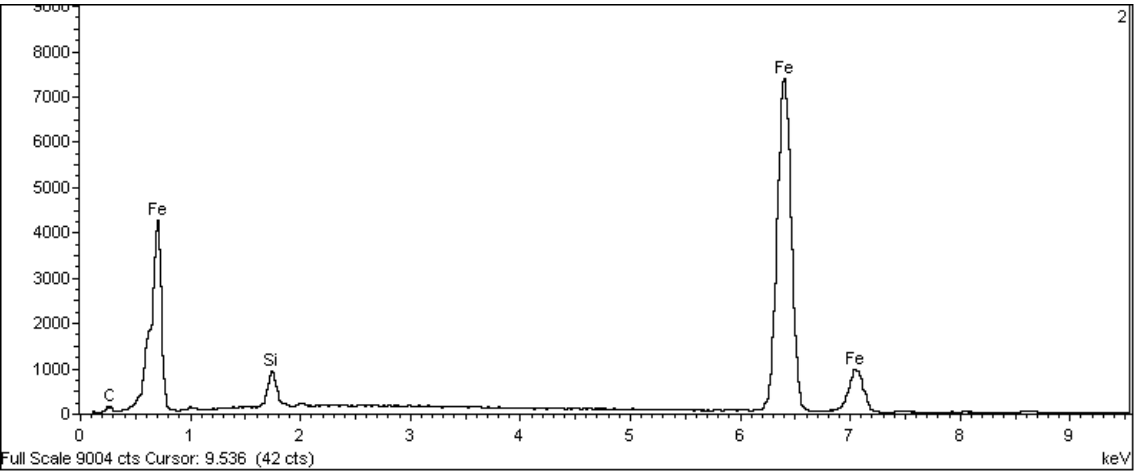
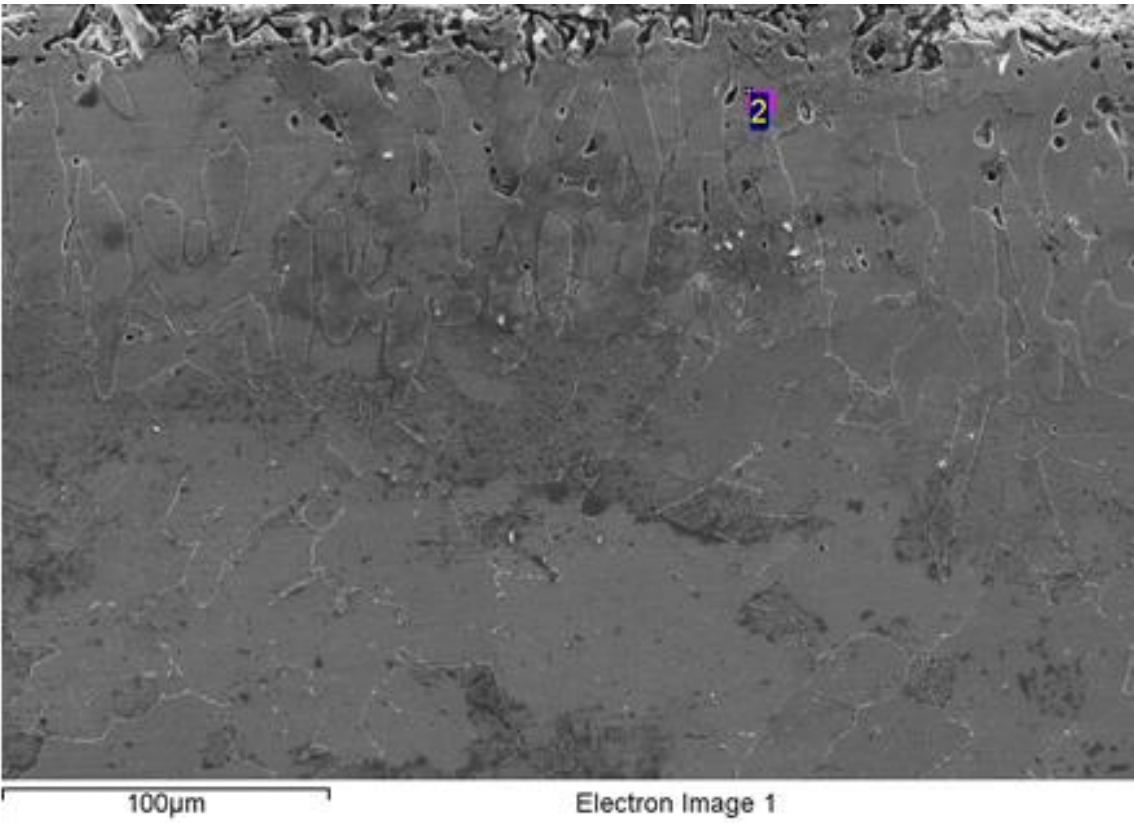
A4. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 850 °C sıcaklık ve 6 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları.

A4.1



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.40	0.1290	6.40	3.21	23.16
C K	2.72	0.3625	4.41	0.54	14.36
Fe K	147.65	0.9743	89.19	3.09	62.48
Totals			100.00		

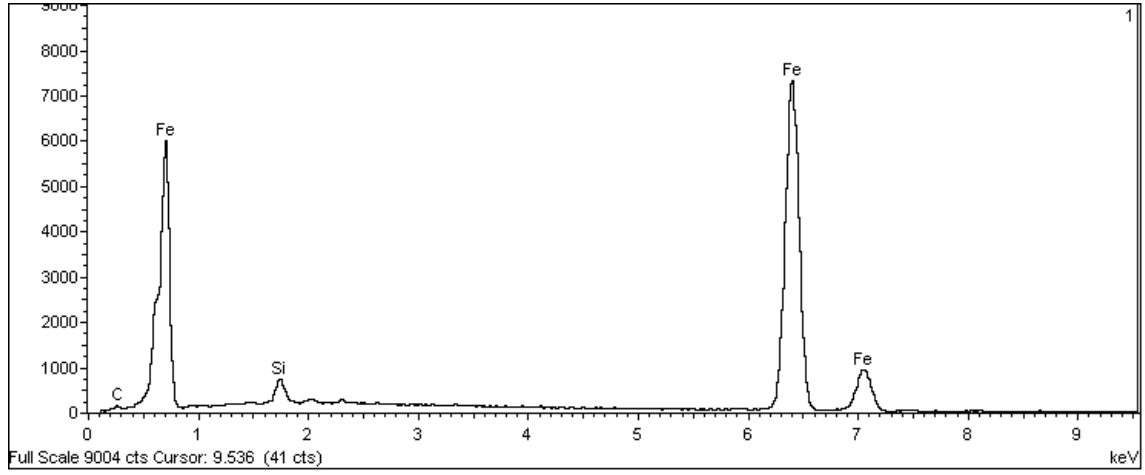
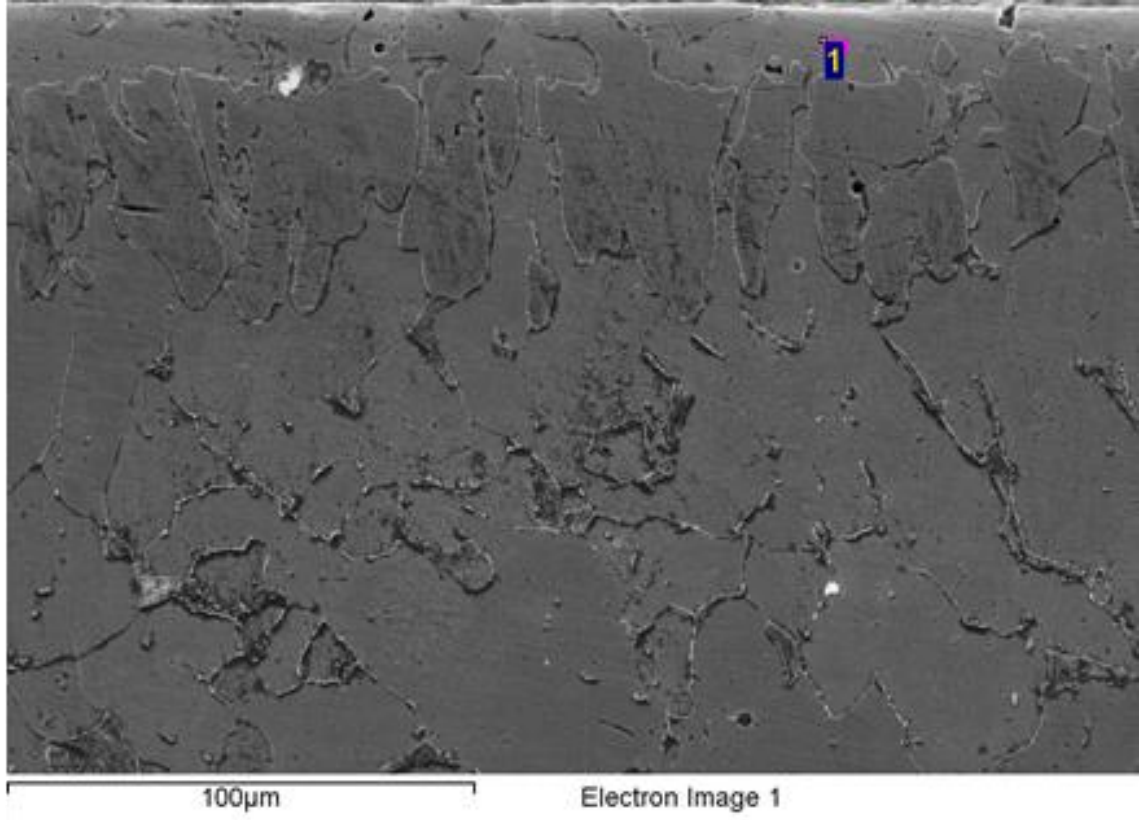
A4.2.



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	3.02	0.4012	4.68	0.40	18.09
Si K	3.40	0.6389	3.31	0.09	5.47
Fe K	144.98	0.9808	92.01	0.40	76.44
Totals			100.00		

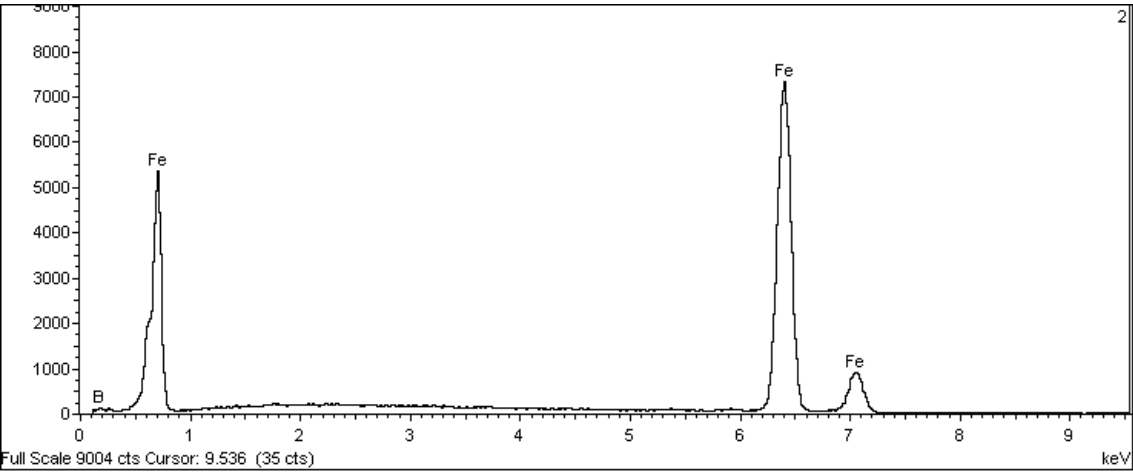
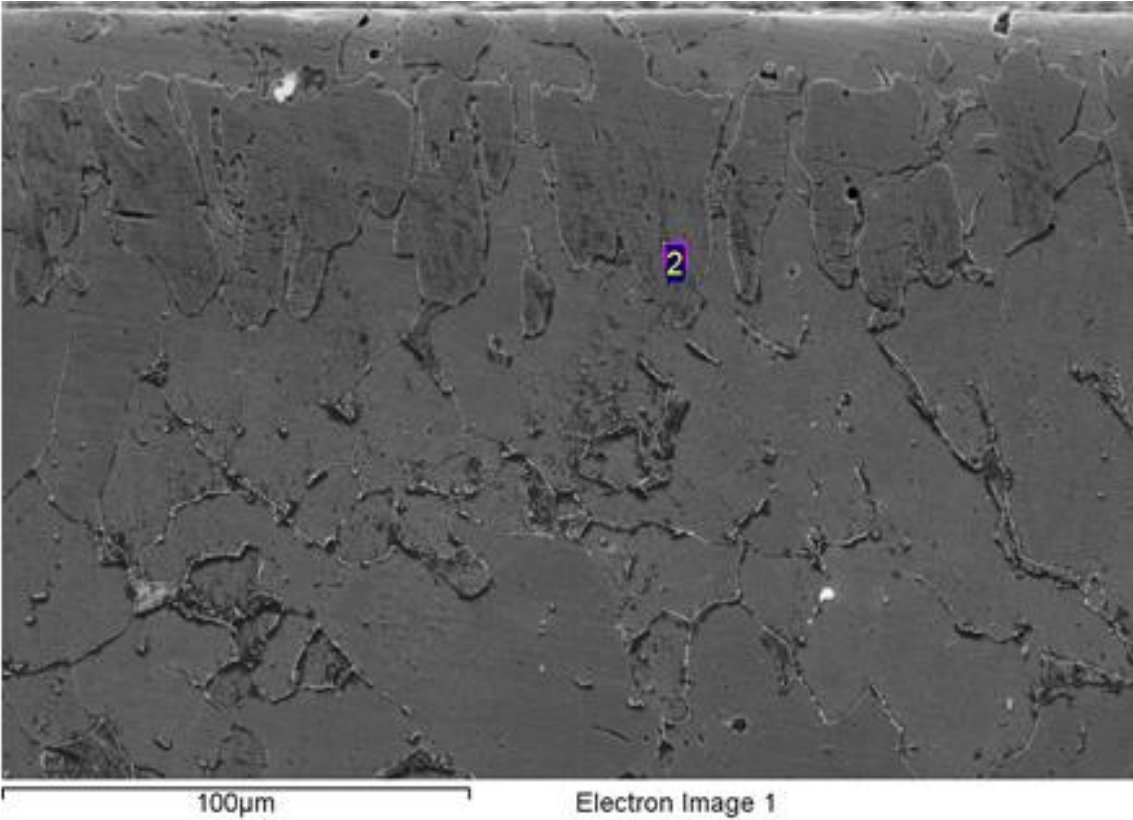
A5. 60 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 850 °C sıcaklık ve 8 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

A5.1



Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.14	0.4047	3.37	0.46	13.67
Si K	2.41	0.6327	2.44	0.09	4.22
Fe K	145.49	0.9860	94.19	0.46	82.11
Totals			100.00		

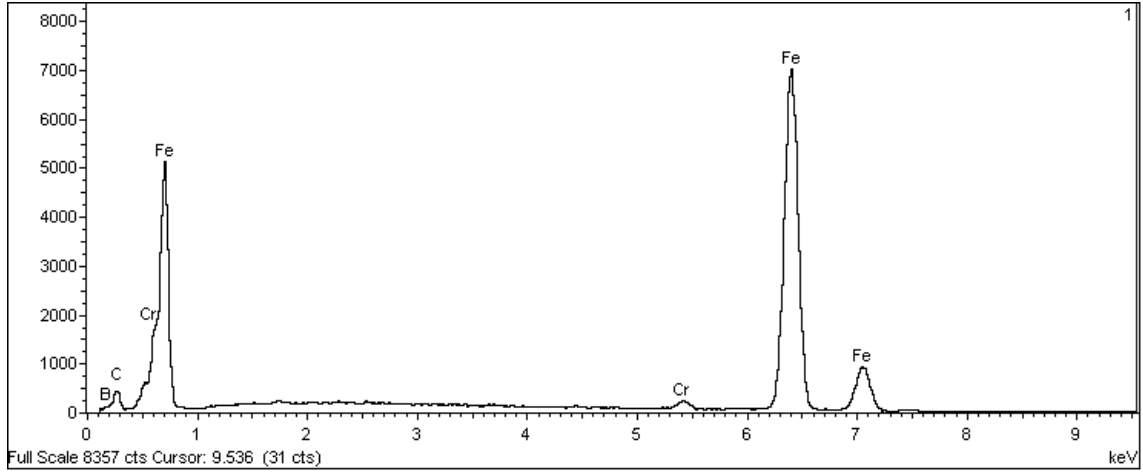
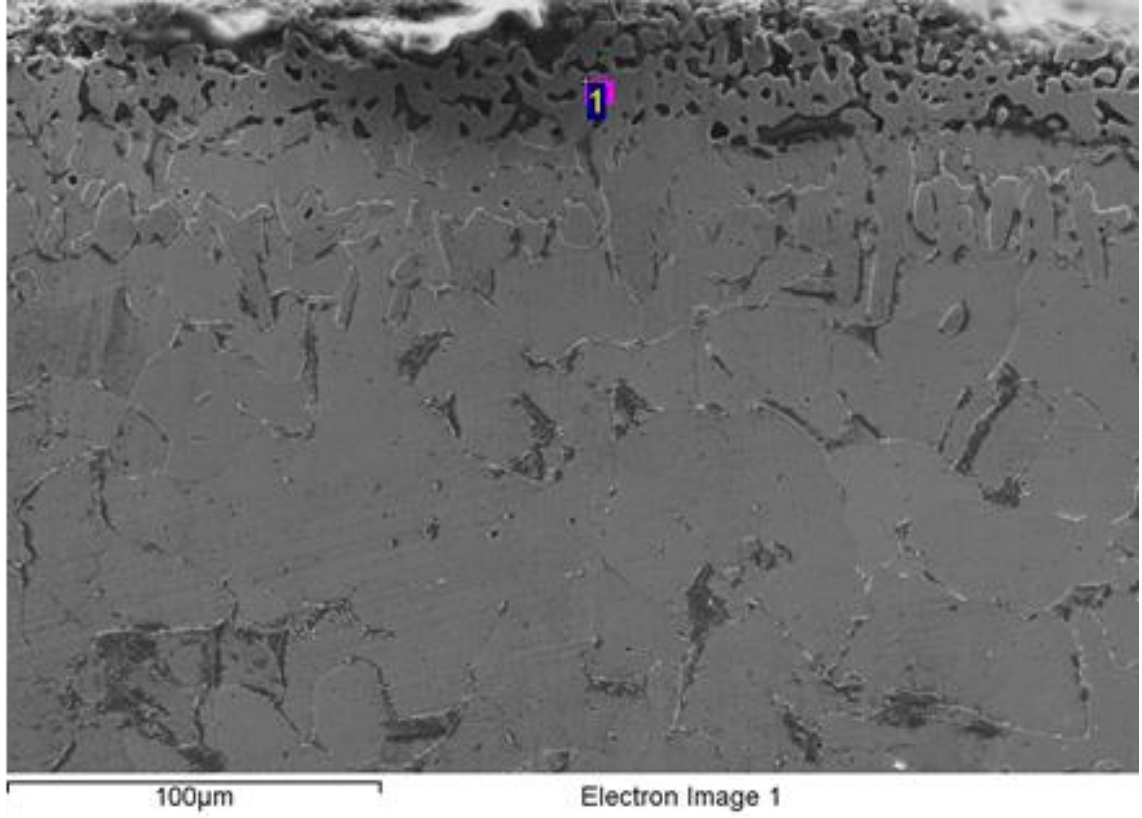
A5.2



Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	0.83	0.1242	4.37	3.45	19.09
Fe K	145.18	0.9907	95.63	3.45	80.91
Totals			100.00		

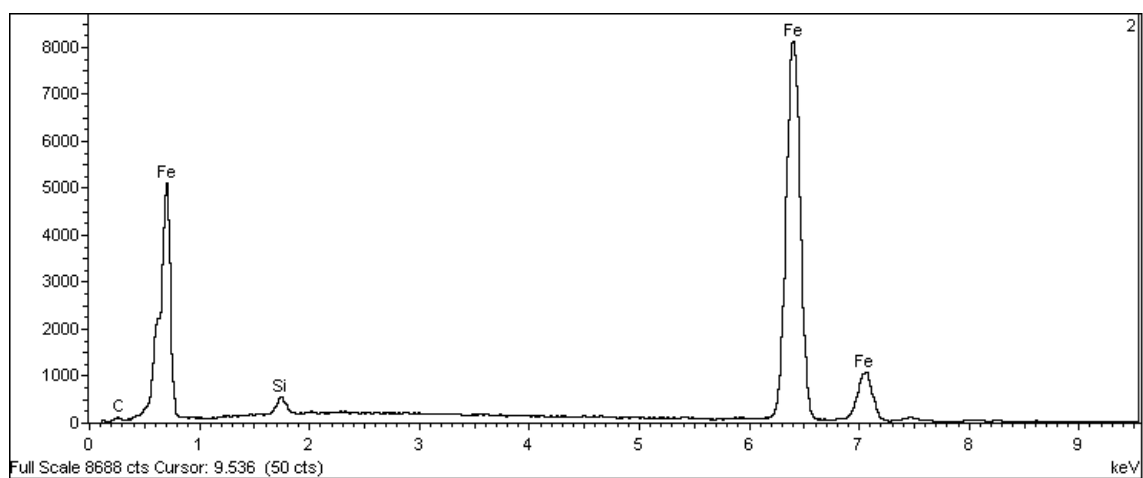
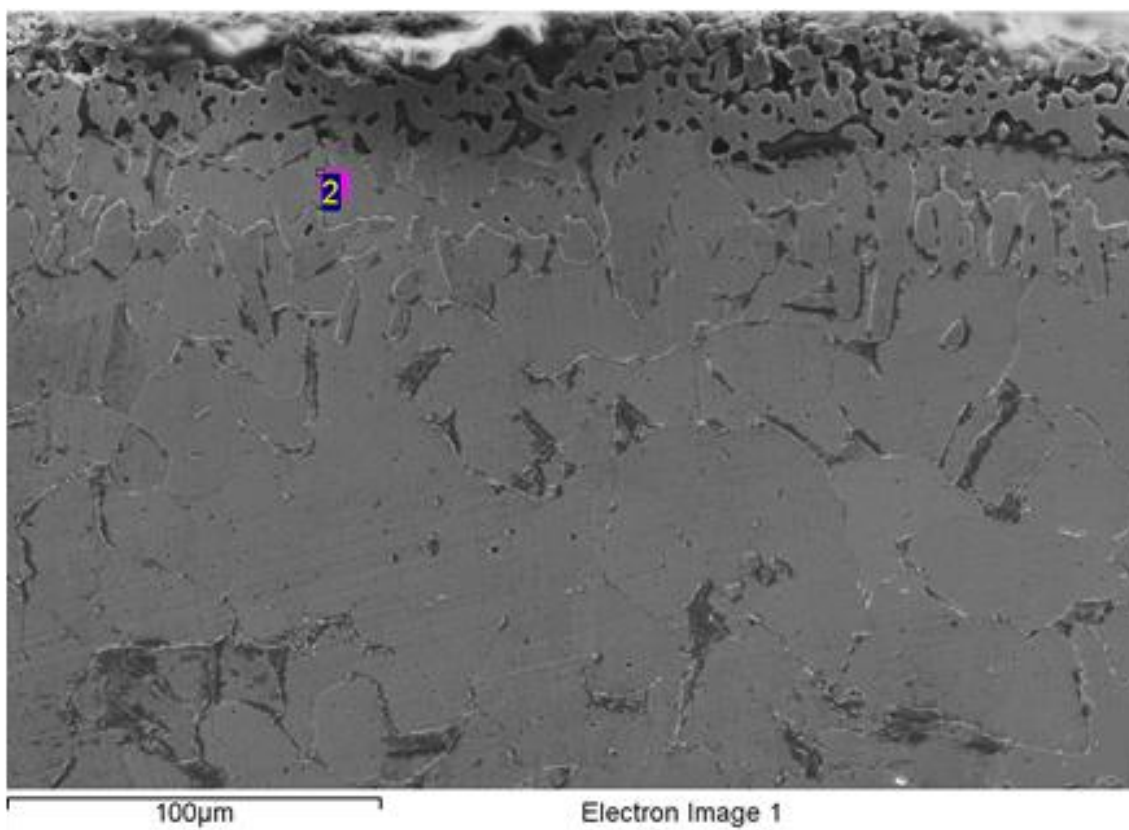
B. 120 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 800 °C sıcaklık ve 8 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

B1.



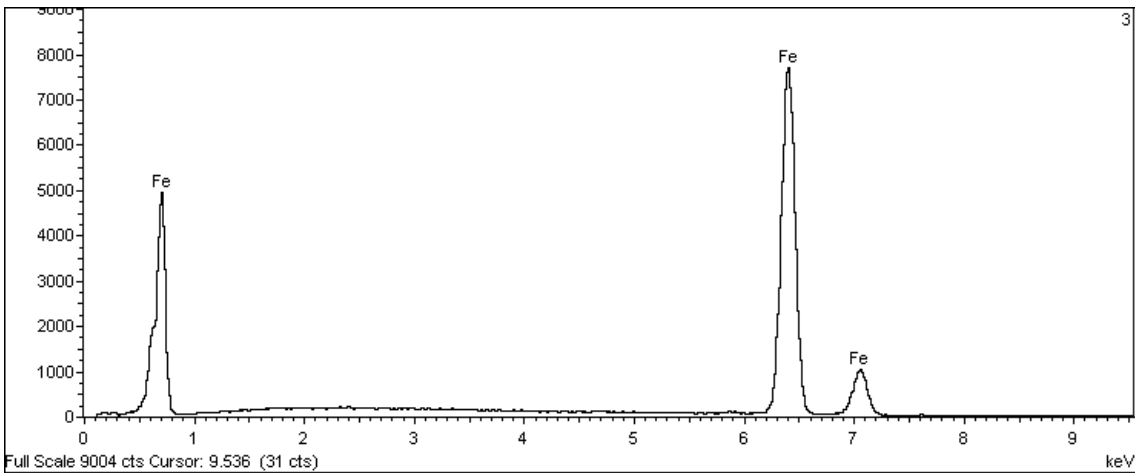
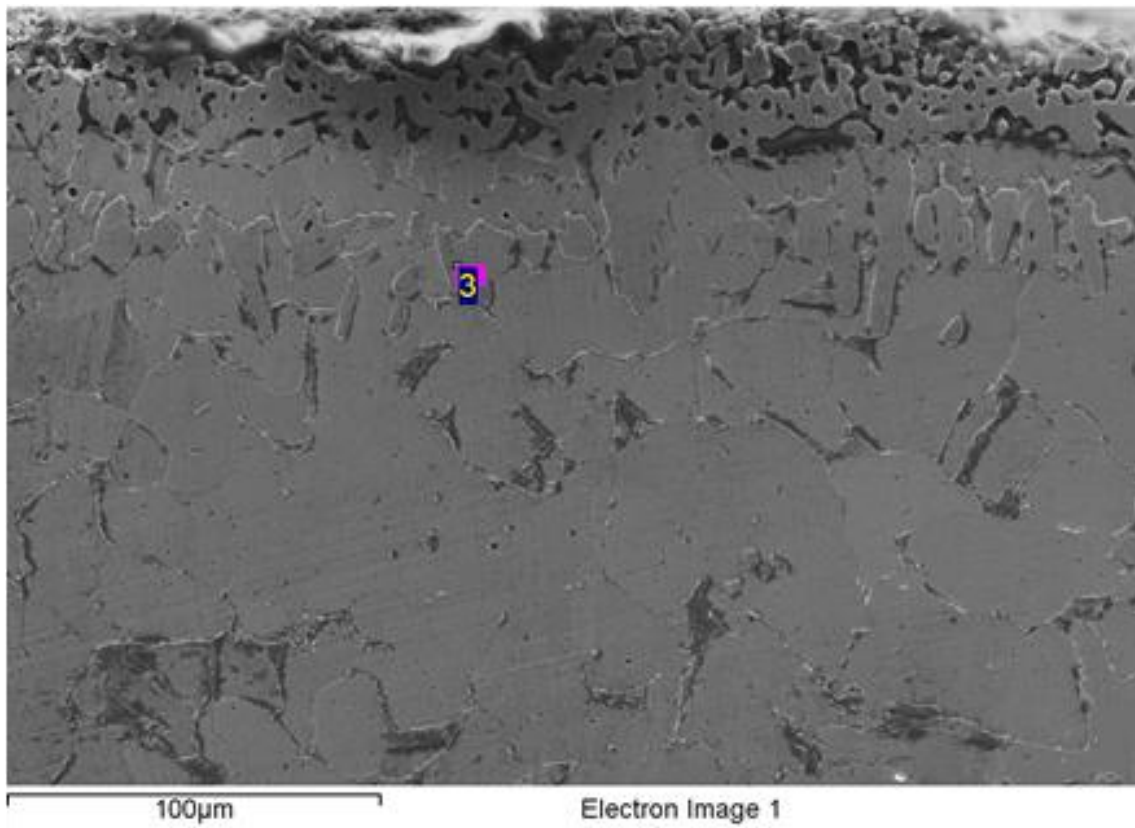
Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	2.79	0.1409	10.12	3.03	27.45
C K	9.00	0.3478	13.22	0.75	32.27
Cr K	2.15	1.1921	0.92	0.07	0.52
Fe K	139.70	0.9415	75.74	2.61	39.76
Totals			100.00		

B2.



Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	1.48	0.4088	2.10	0.37	8.96
Si K	1.60	0.6265	1.49	0.08	2.71
Fe K	164.62	0.9913	96.41	0.37	88.33
Totals			100.00		

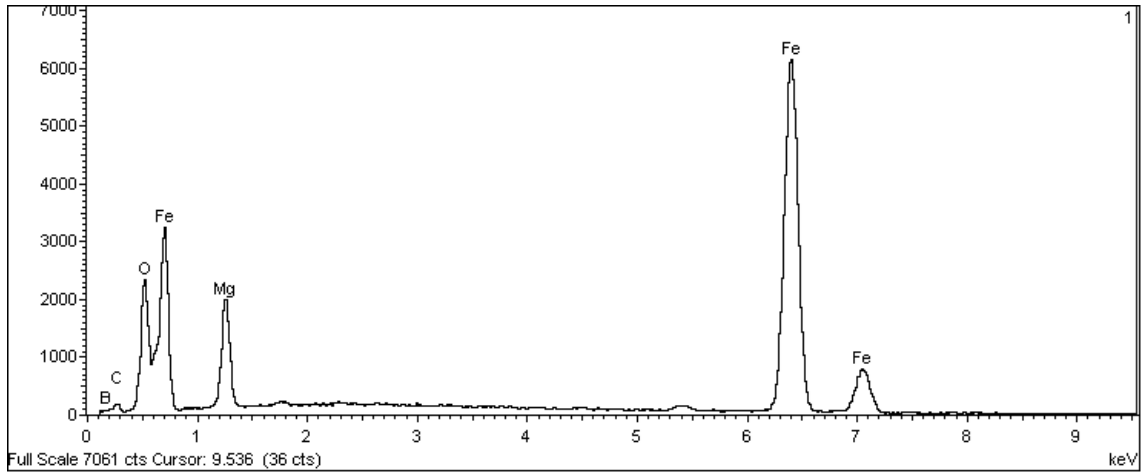
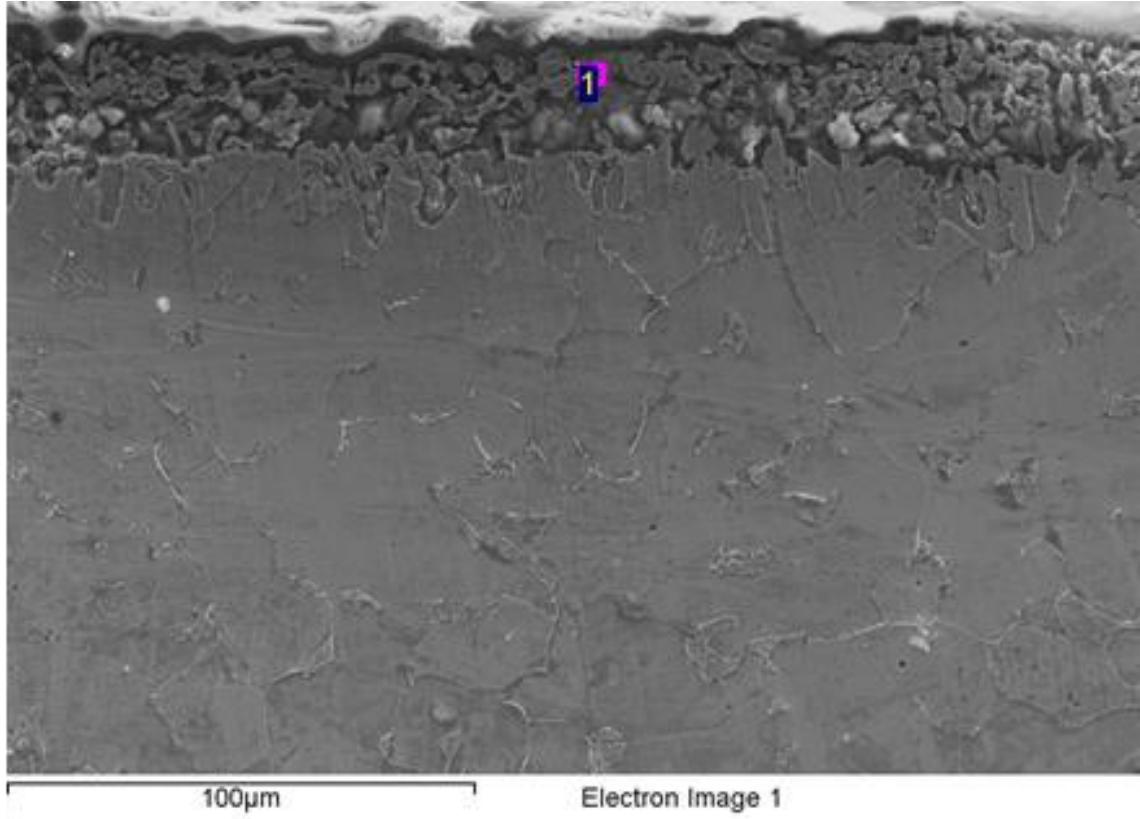
B3.



Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	154.09	1.0000	100.00	0.00	100.00
Totals			100.00		

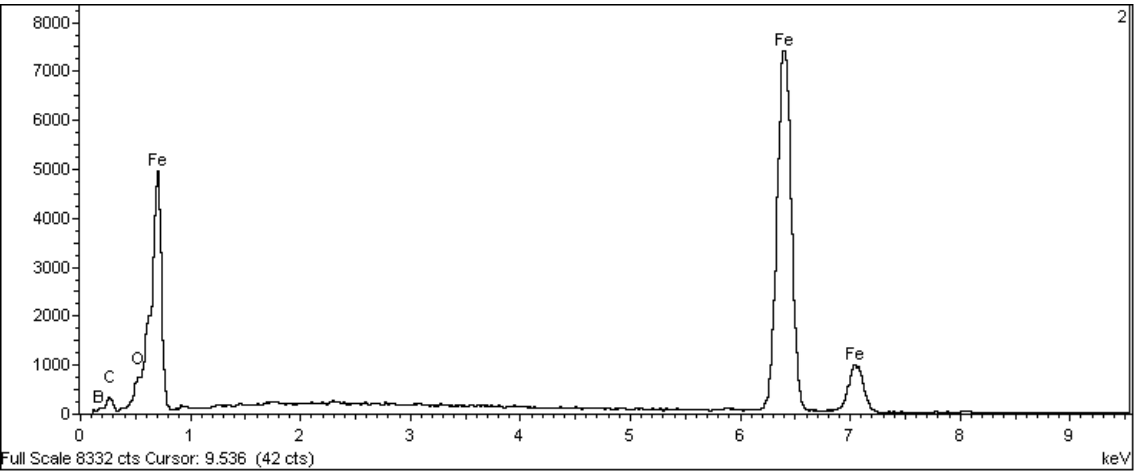
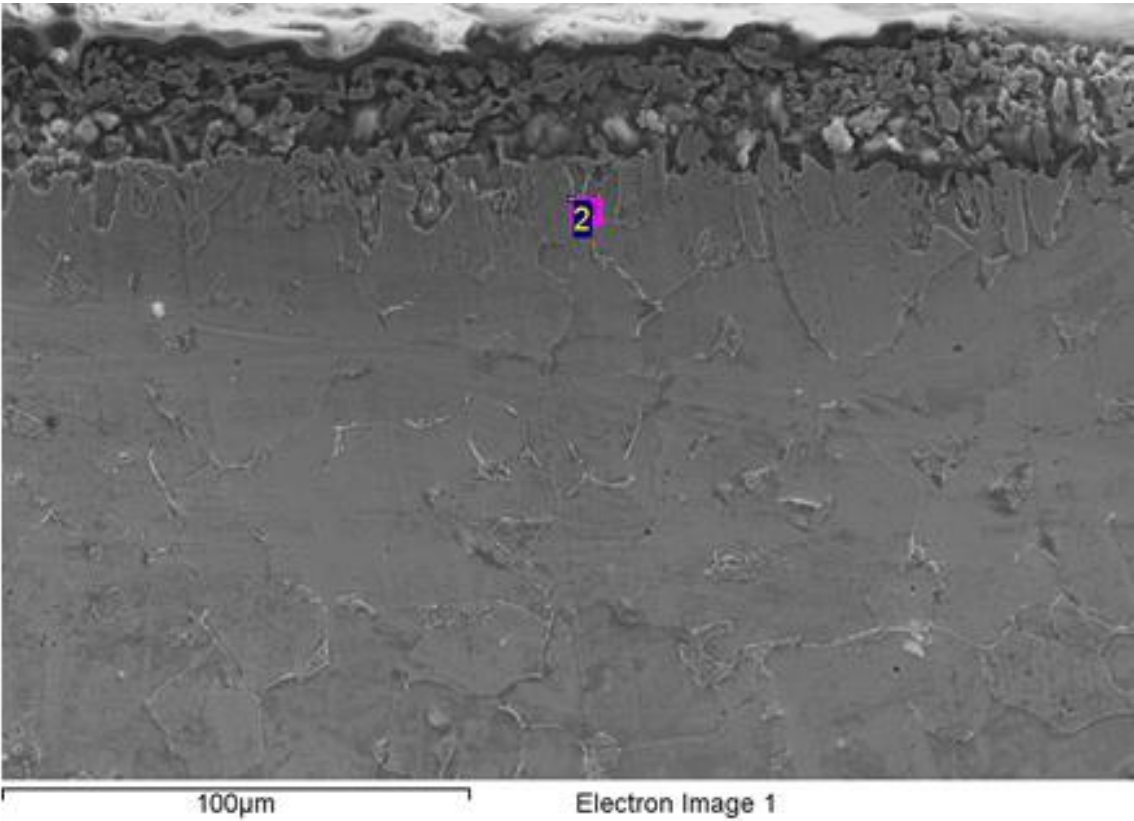
C. 120 dakika mekanik alaşımlanmış FeB+ Na₂SiO₂(OH)₂ karışımı ile 800 °C sıcaklık ve 8 saatte yapılan borlama sonrası görüntüler ve görüntülerde belirtilen noktalardan alınan EDX sonuçları

C1.



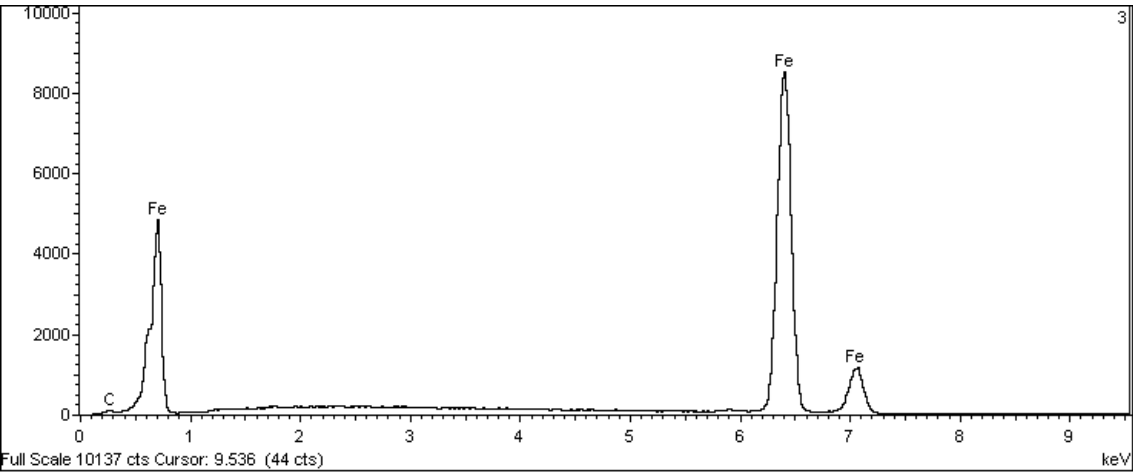
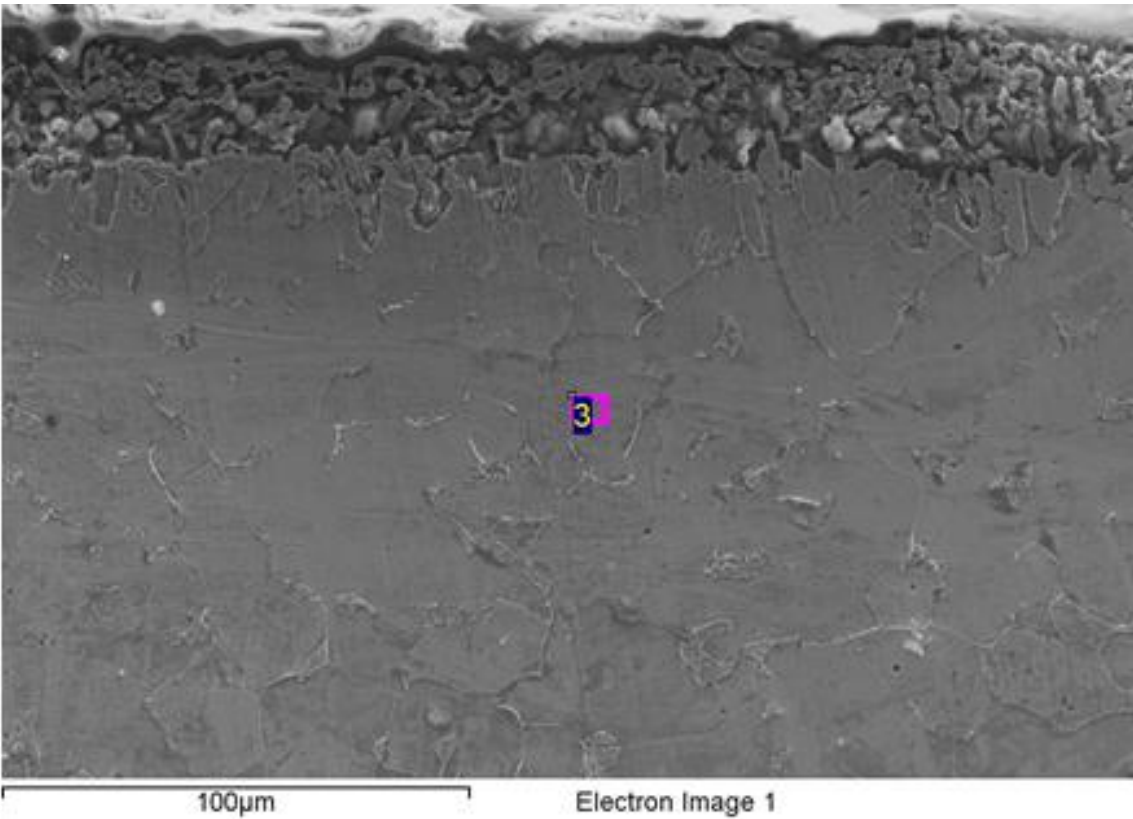
Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.20	0.1144	5.09	3.12	13.66
C K	3.54	0.3653	4.70	0.47	11.37
O K	44.05	1.2654	16.90	0.61	30.68
Mg K	8.51	0.4528	9.12	0.33	10.90
Fe K	122.28	0.9247	64.19	2.15	33.39
Totals			100.00		

C2.



Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.96	0.1343	7.23	2.99	21.46
C K	6.47	0.3700	8.69	0.60	23.21
O K	11.06	1.1228	4.89	0.28	9.81
Fe K	151.65	0.9503	79.20	2.60	45.52
Totals			100.00		

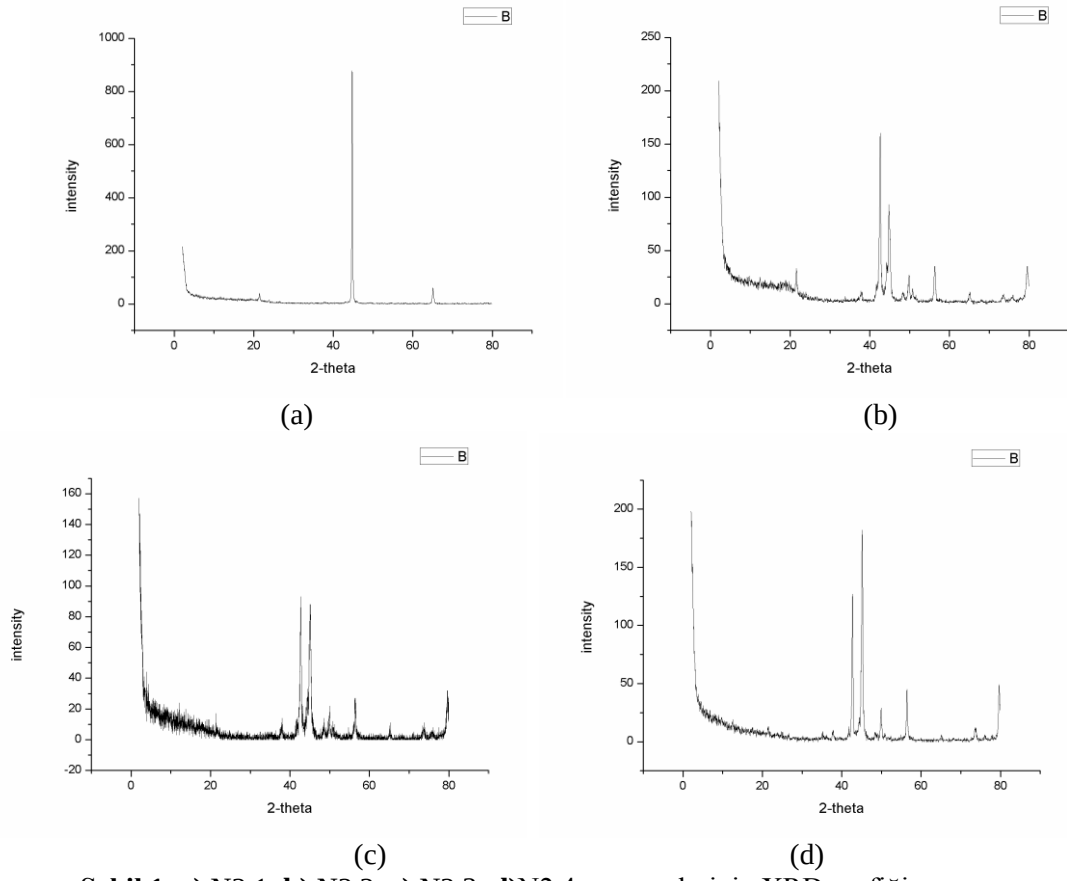
C3.



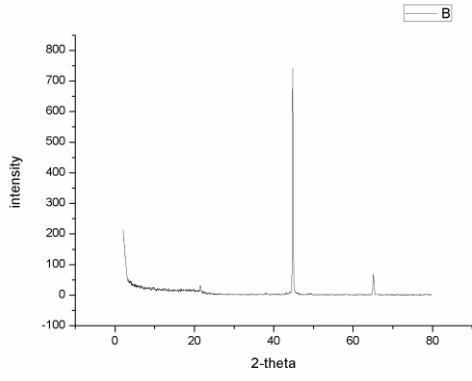
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	1.97	0.4225	2.63	0.35	11.16
Fe K	171.18	0.9926	97.37	0.35	88.84
Totals			100.00		

EK 3. XRD Sonuçları

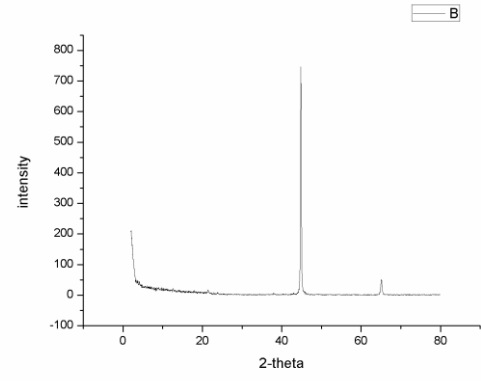
A. Mekanik alaşımlamasız numuneler



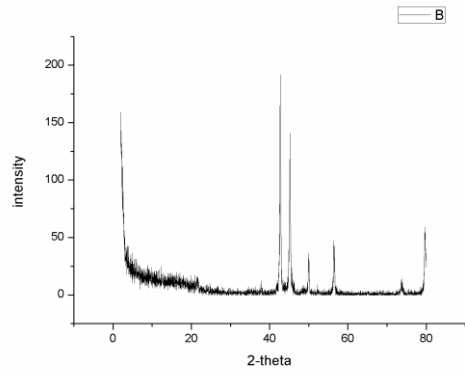
Şekil 1. a) N2.1, b) N2.2, c) N2.3, d) N2.4 numunelerinin XRD grafiği



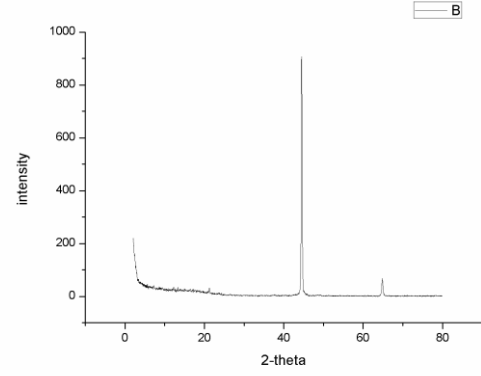
(a)



(b)

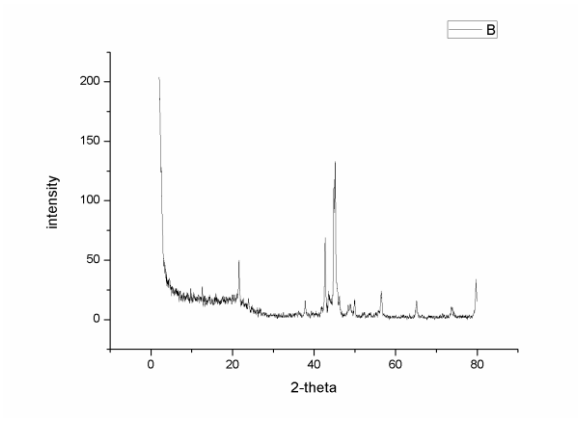


(c)

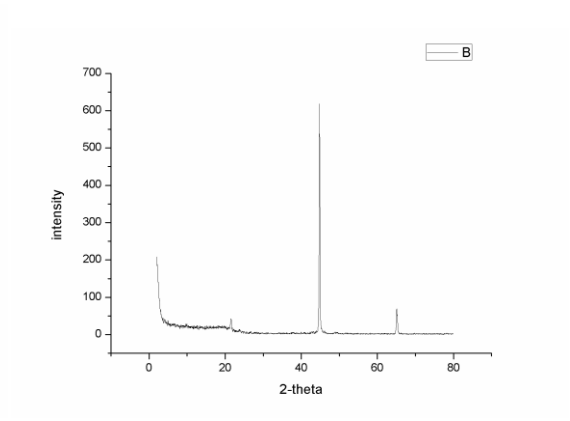


(d)

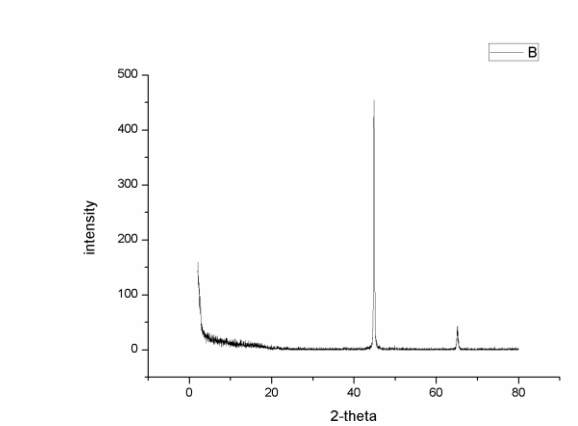
Şekil 2. a) N3.1, b) N3.2, c) N3.3, d)N3.4 numunelerinin XRD grafiği



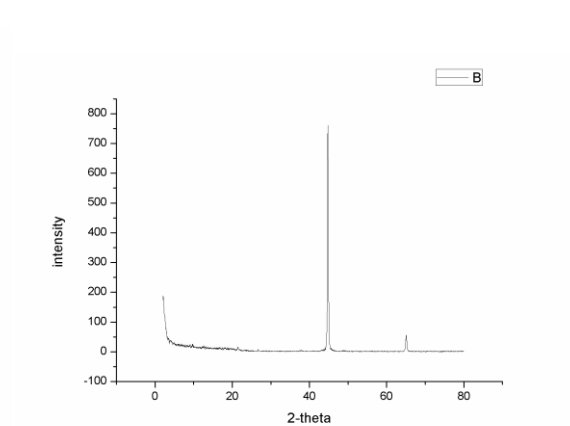
(a)



(b)

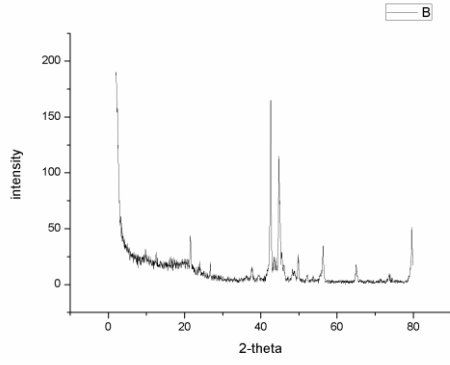


(c)

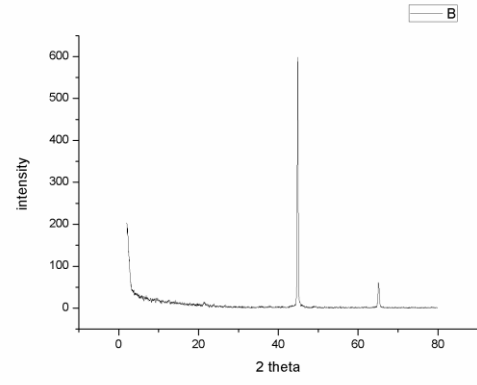


(d)

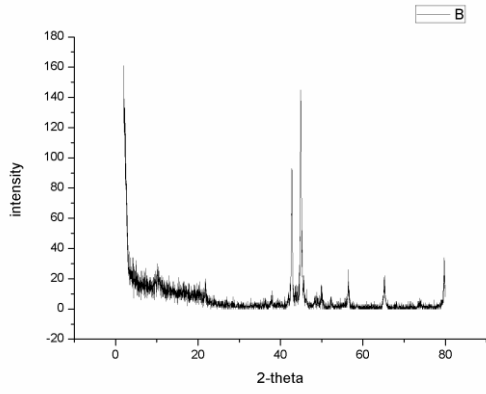
Şekil 3. a) N4.1, b) N4.2, c) N4.3, d)N4.4 numunelerinin XRD grafiği



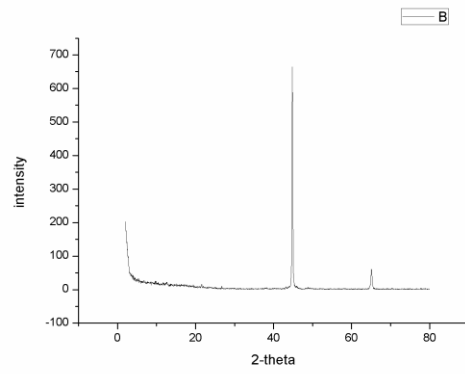
(a)



(b)

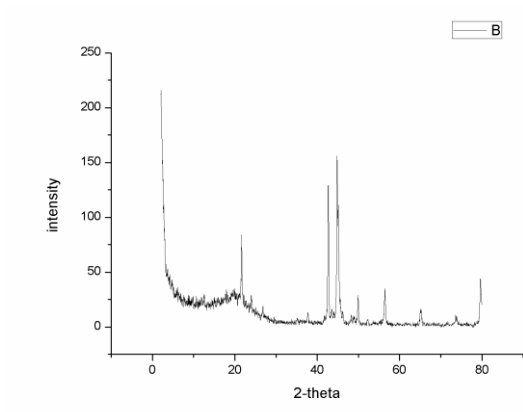


(c)

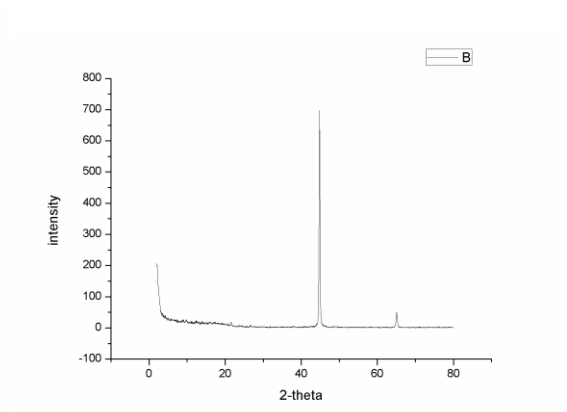


(d)

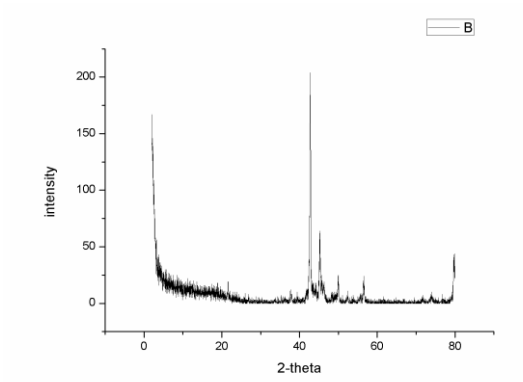
Şekil 4. a) N5.1, b) N5.2, c) N5.3, d) N5.4 numunelerinin XRD grafiği



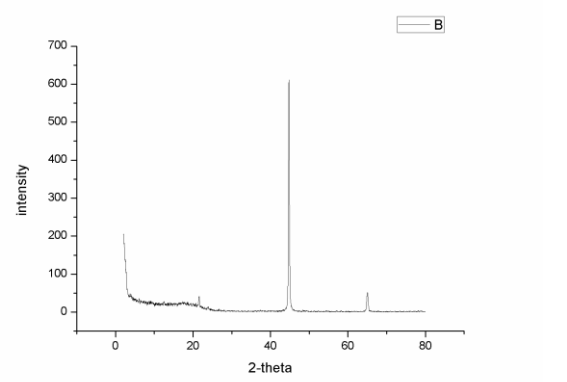
(a)



(b)



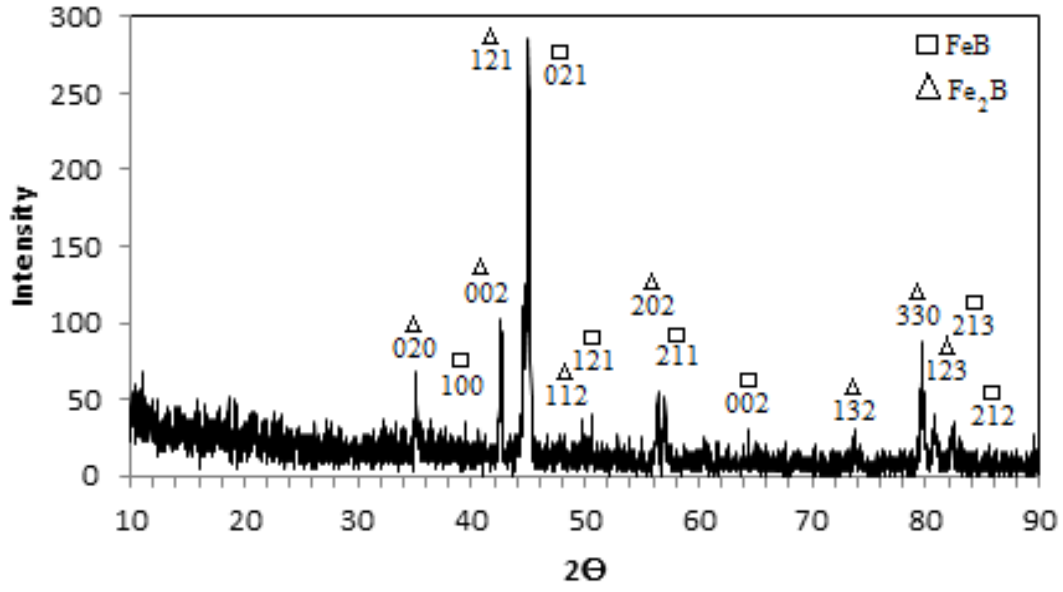
(c)



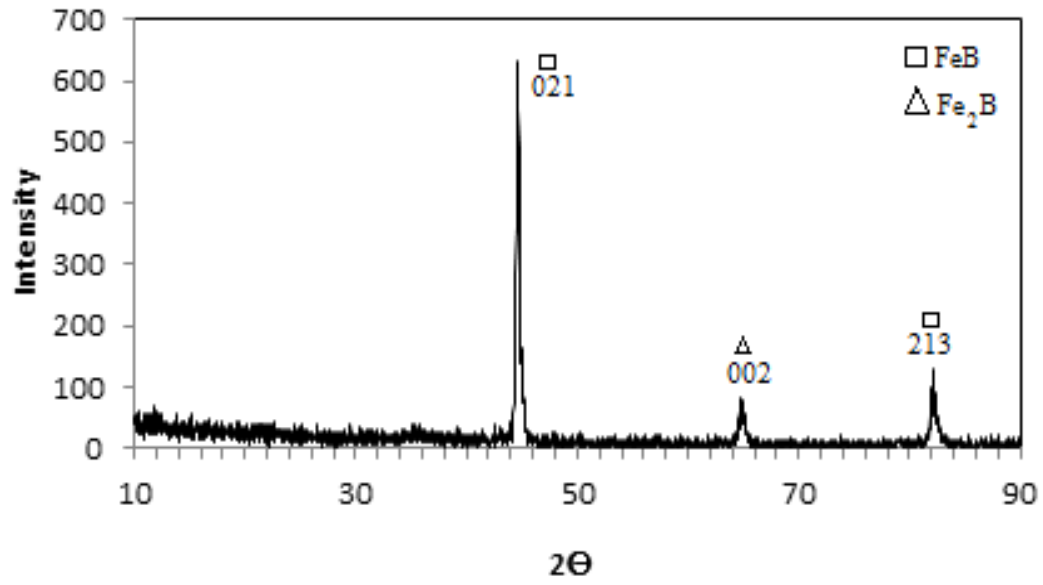
(d)

Şekil 5. a) N6.1, b) N6.2, c) N6.3, d)N6.4 numunelerinin XRD grafiği

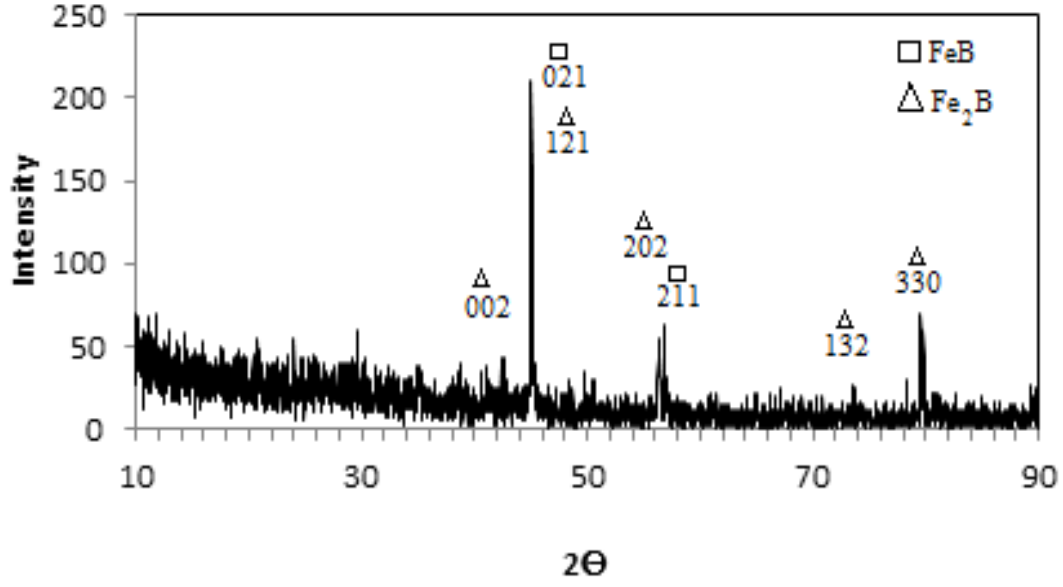
B. Mekanik alaşımlama sonrası



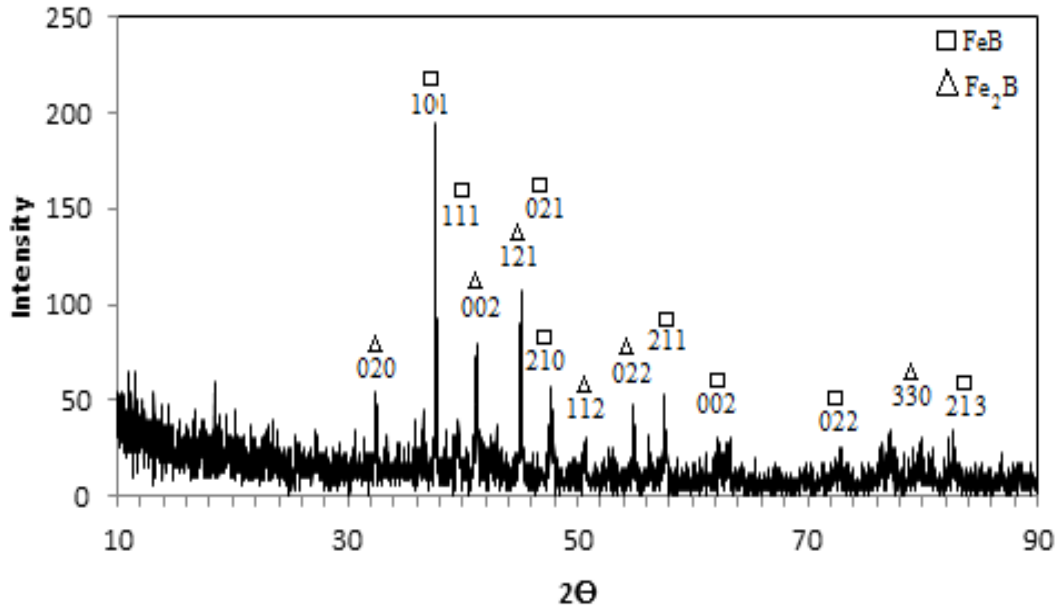
Şekil 1. 1 saat mekanik alaşımlanmış 700-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



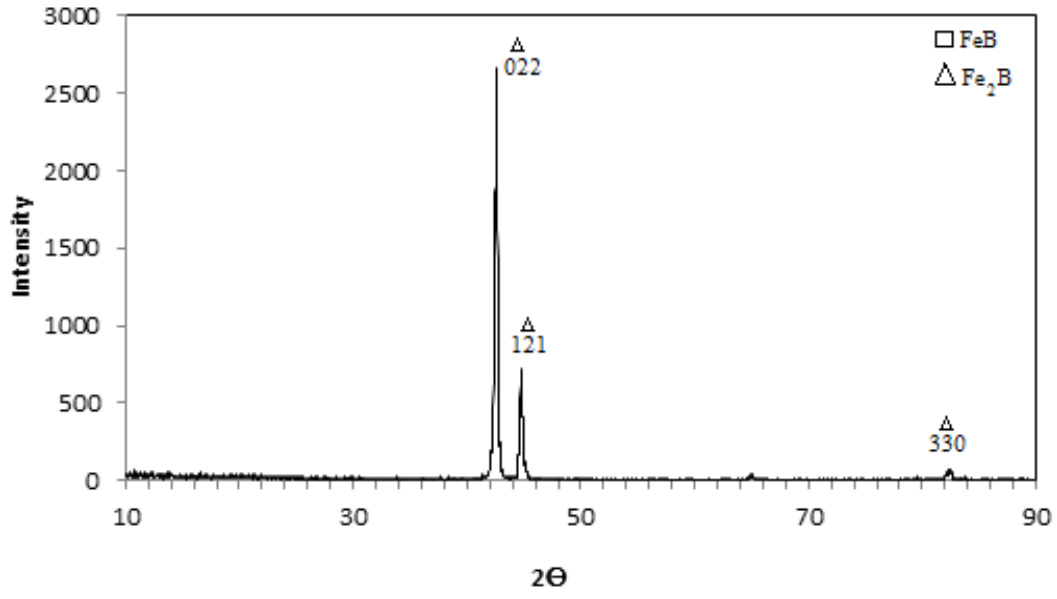
Şekil 2. 1 saat mekanik alaşımlanmış 750-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



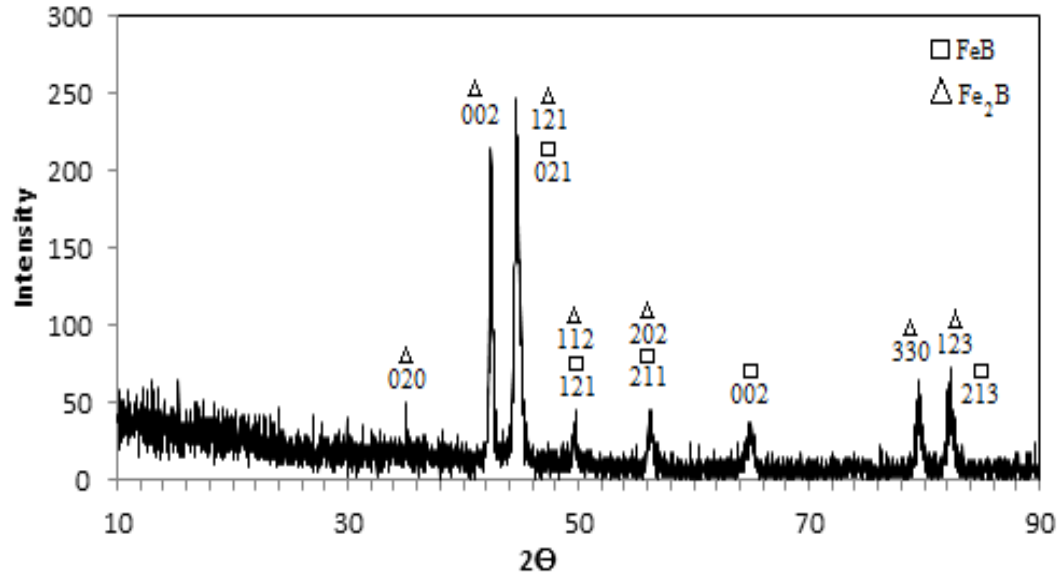
Şekil 3. 1 saat mekanik alaşımlanmış 800-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



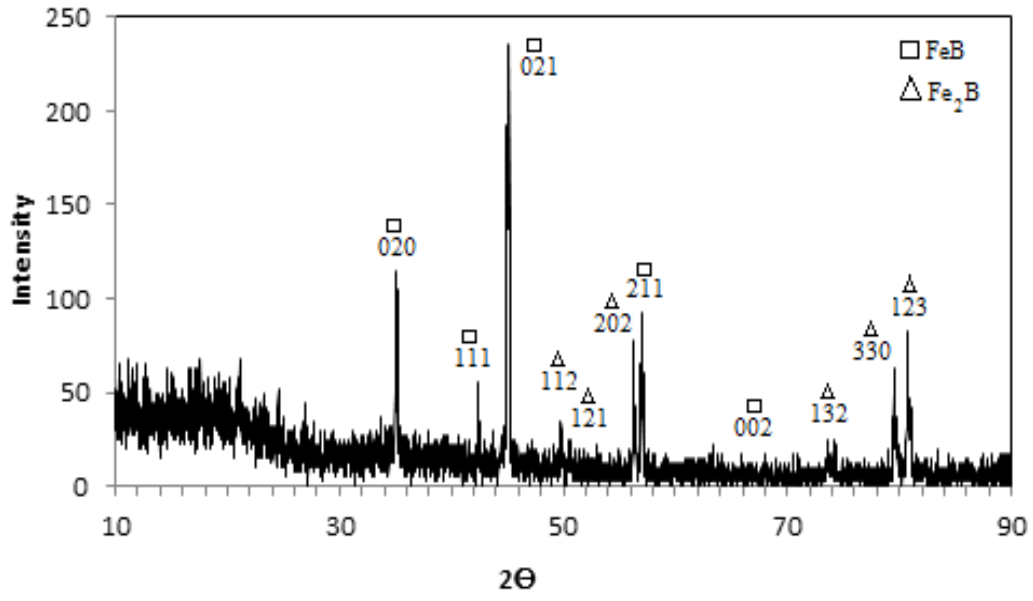
Şekil 4. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 2 saatlik borlama



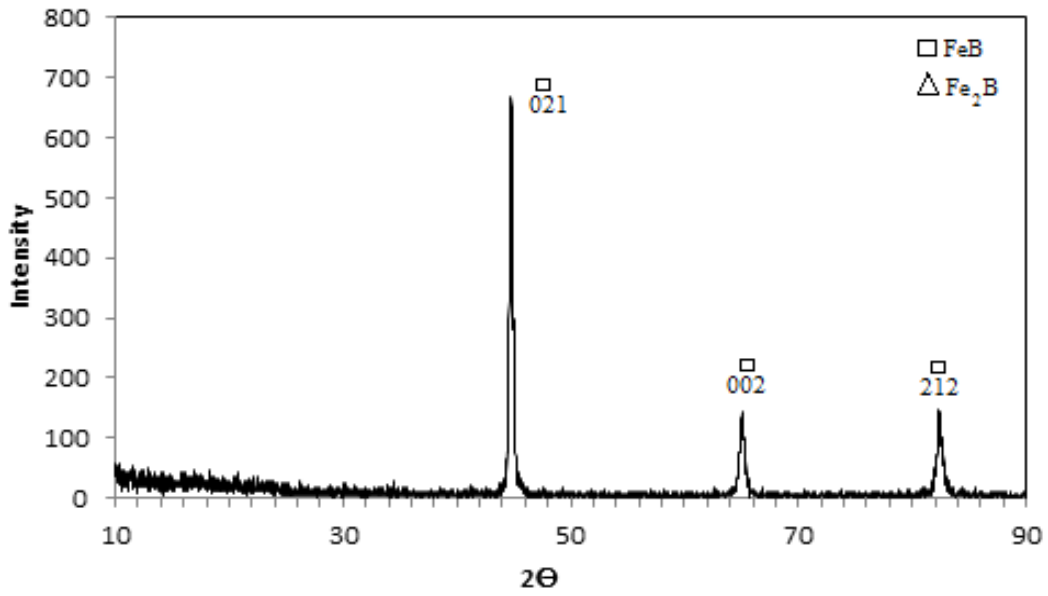
Şekil 5. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 4 saatlik borlama



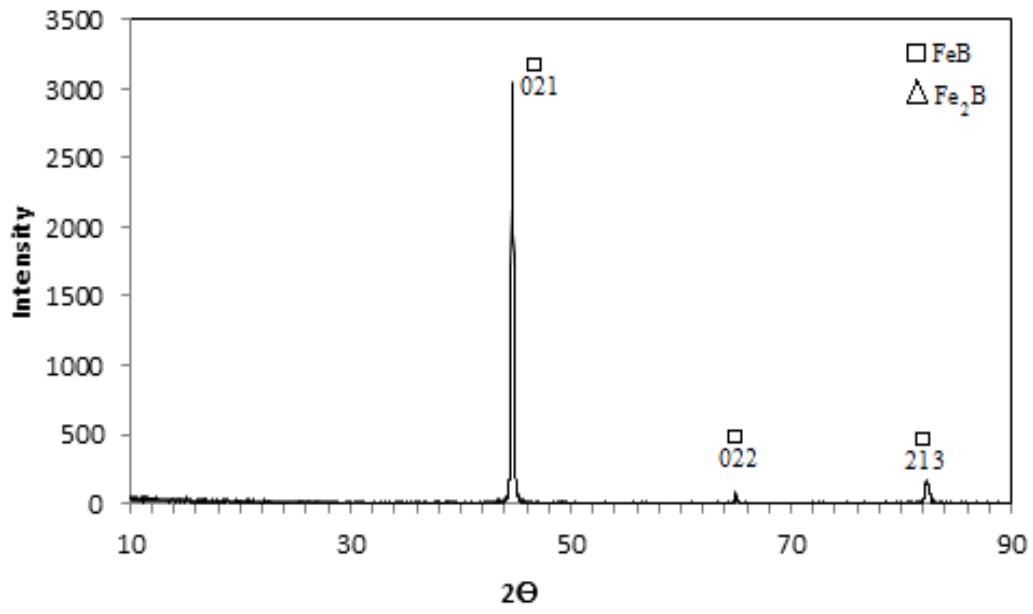
Şekil 6. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 6 saatlik borlama



Şekil 7. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama

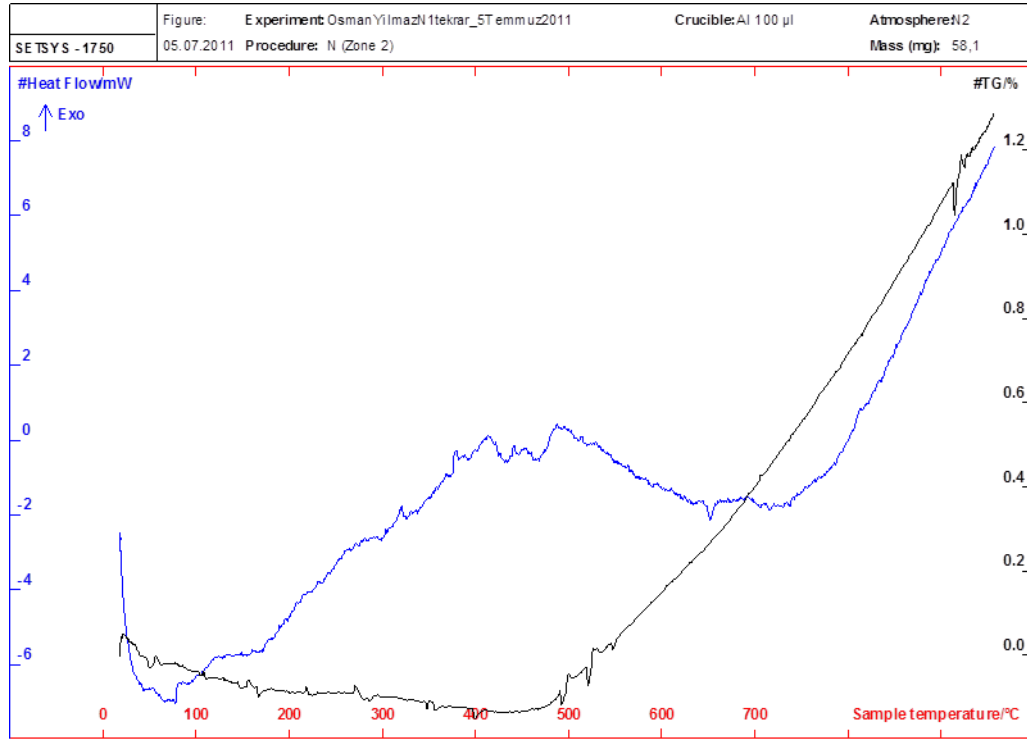


Şekil 8. 2 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 2 saatlik borlama

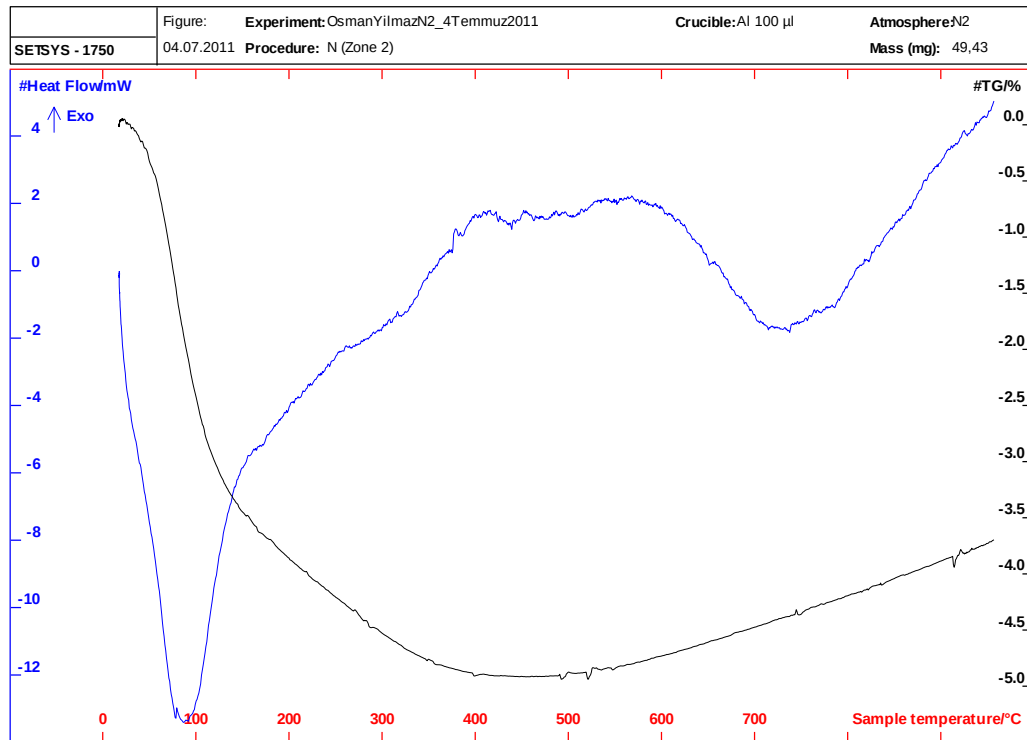


Şekil 9. 4 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 4 saatlik borlama

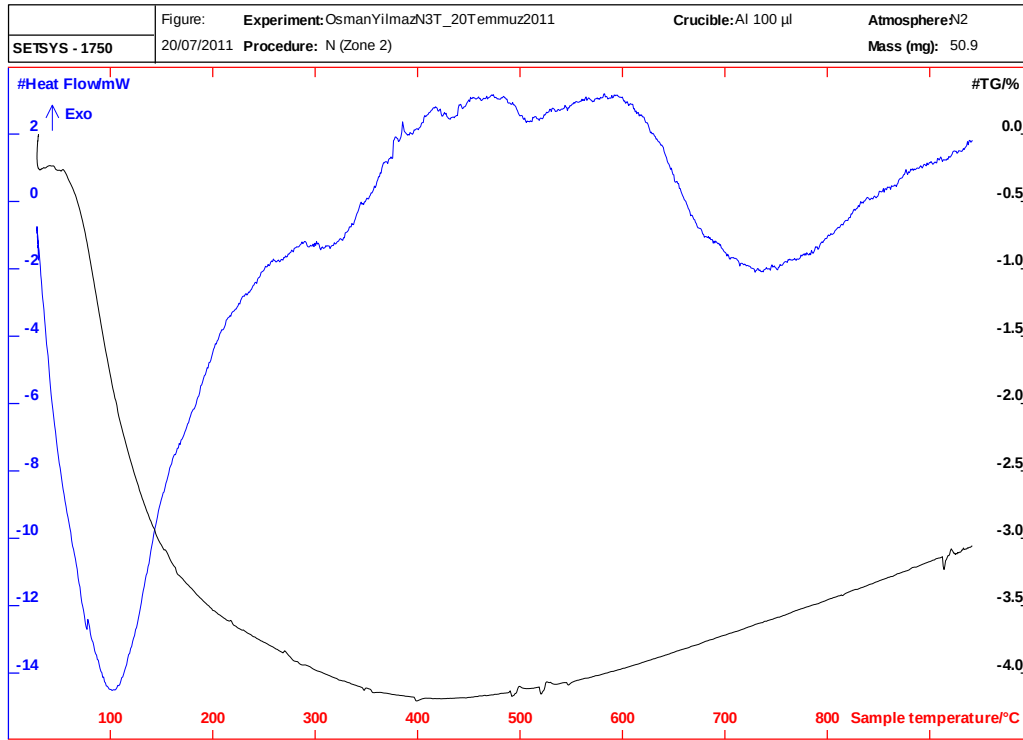
EK 4. DTA ve TGA sonuçları



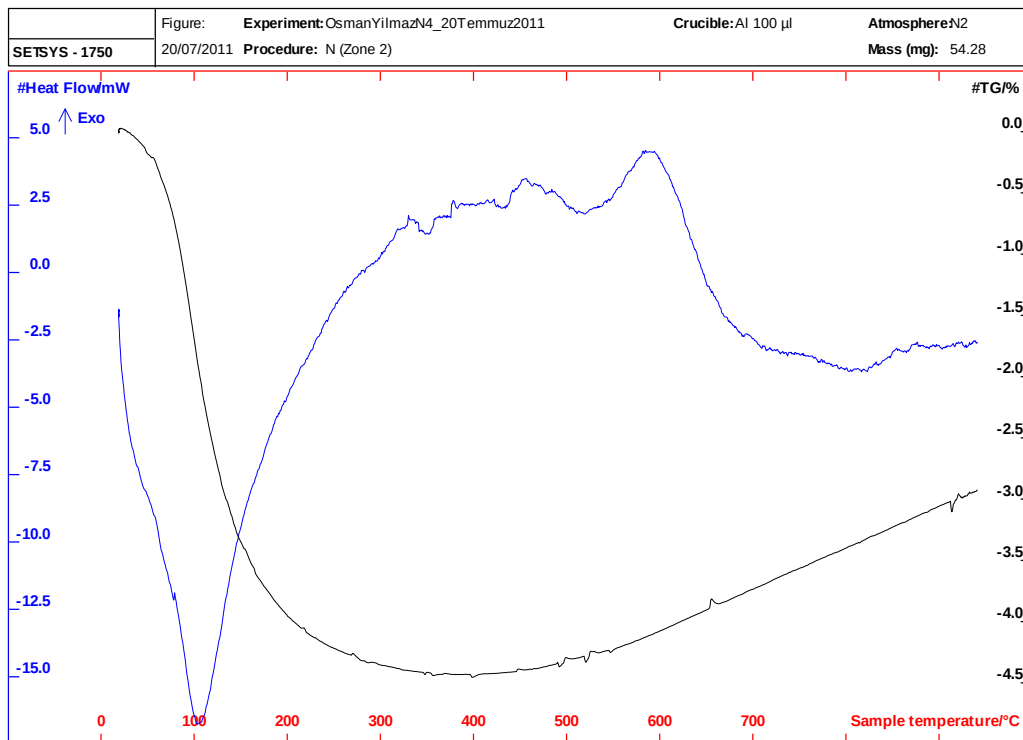
Şekil 1. Atritörde öğütülmemiş ve Silikat ilavesiz 150µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.



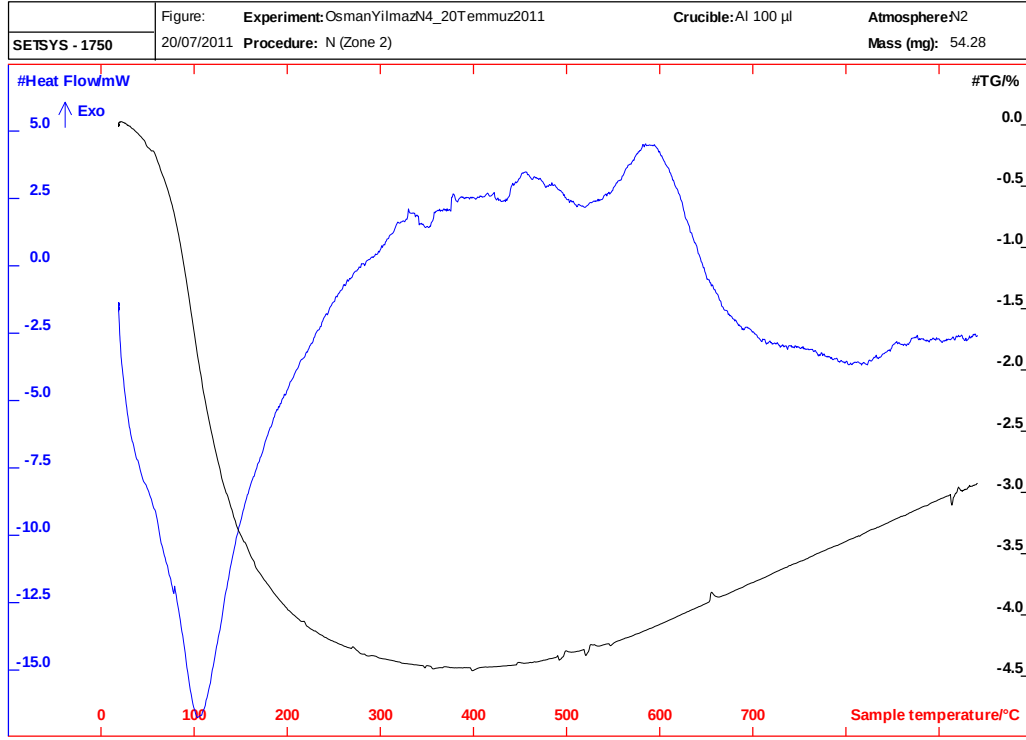
Şekil 2. Atritörde öğütülmemiş ancak Sodyum Silikat ilaveli 150 µm ebatlı FeB tozlarının sonuçları.



Şekil 3. FeB+Sodyum silikat karışımının atriörde 1 saatlik öğütme sonrası sonuçları

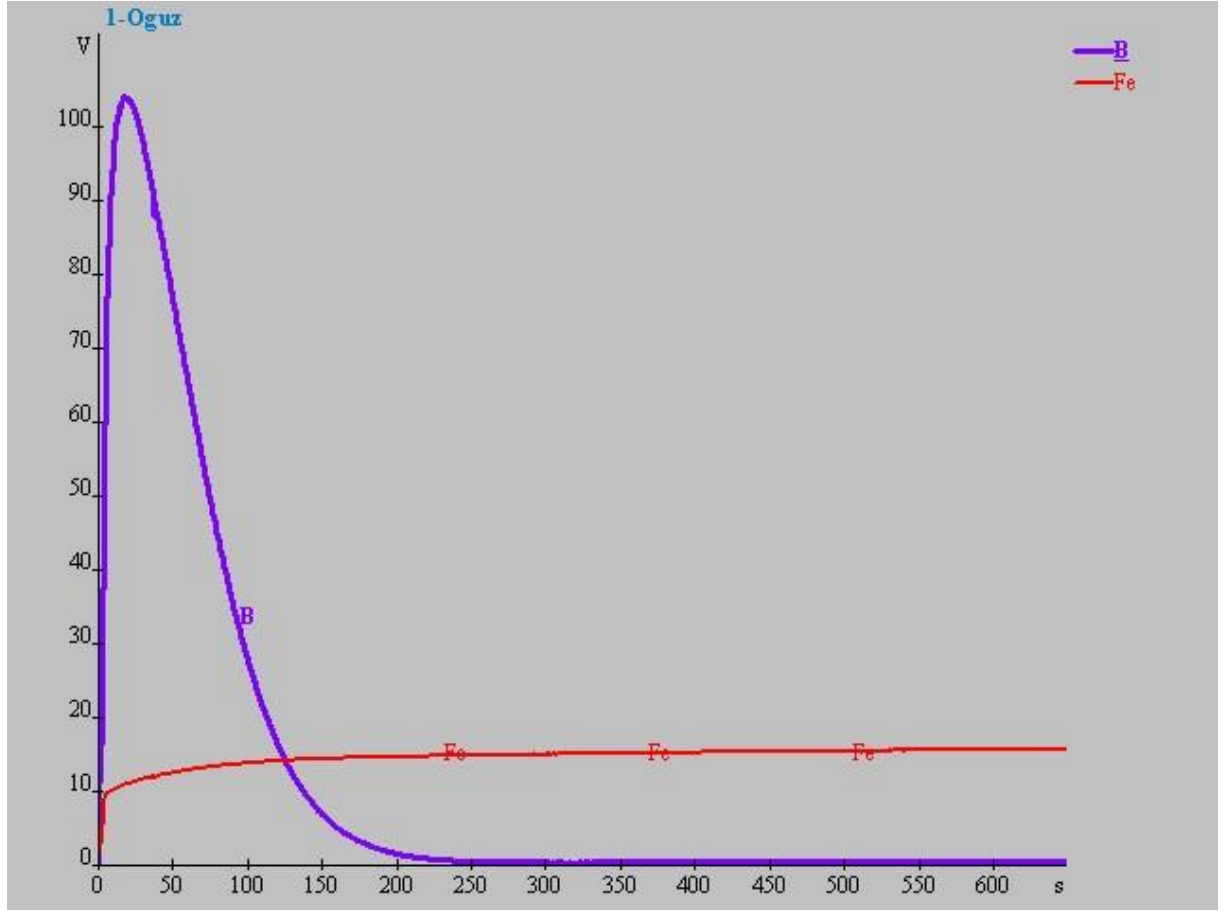


Şekil 4. FeB+Sodyum silikat karışımının atriörde 2 saatlik öğütme sonrası sonuçları

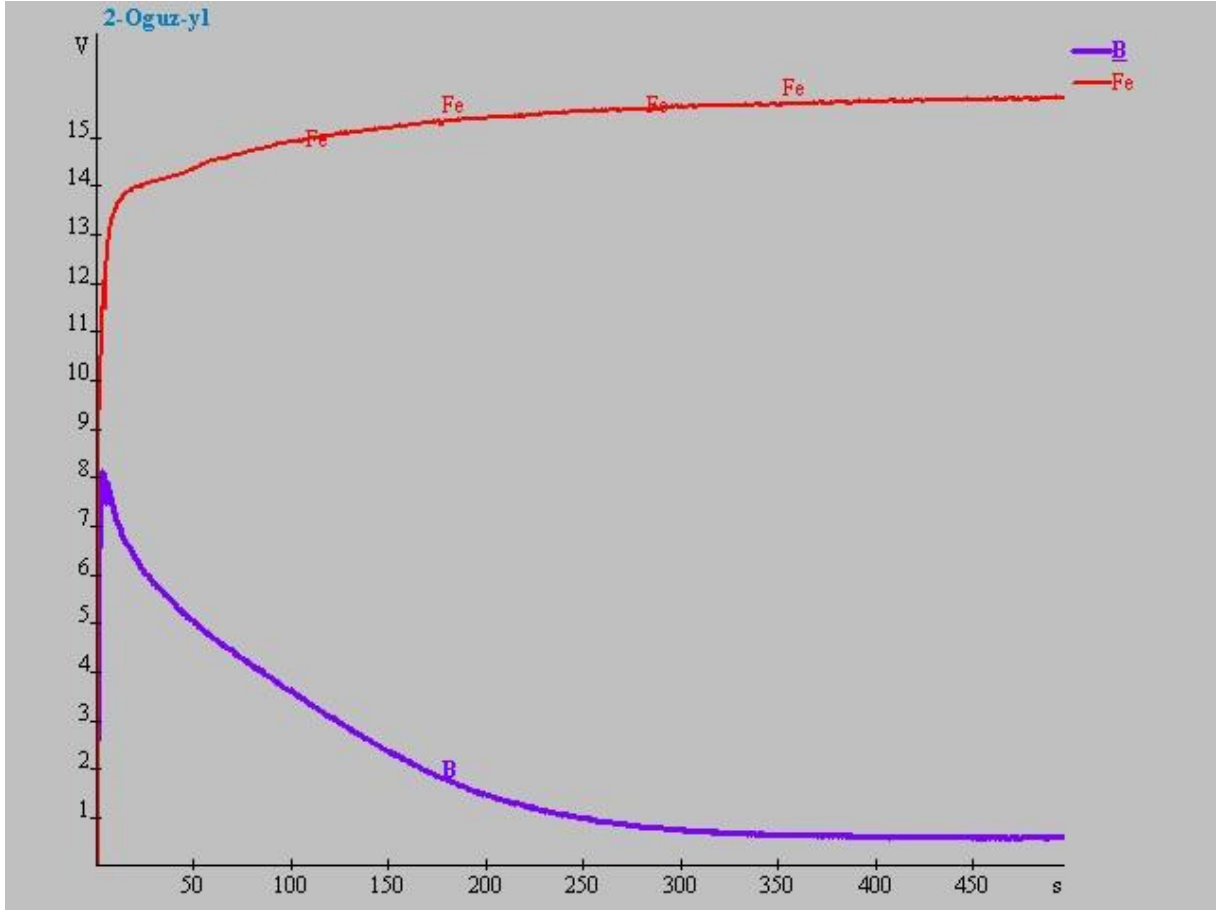


Şekil 5. FeB+Sodyum silikat karışımının atritörde 4 saatlik öğütme sonrası sonuçları

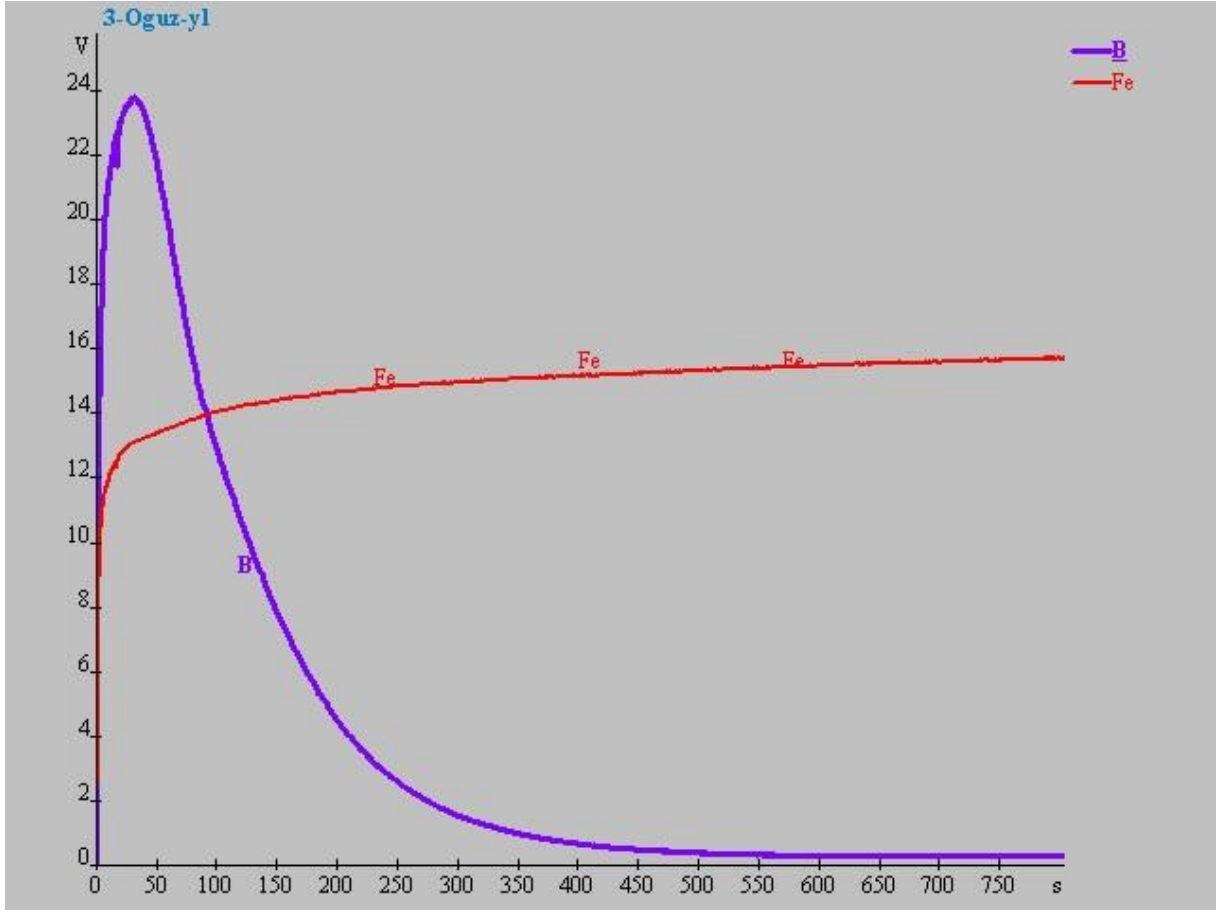
EK 5. GDOES Analiz Sonuçları



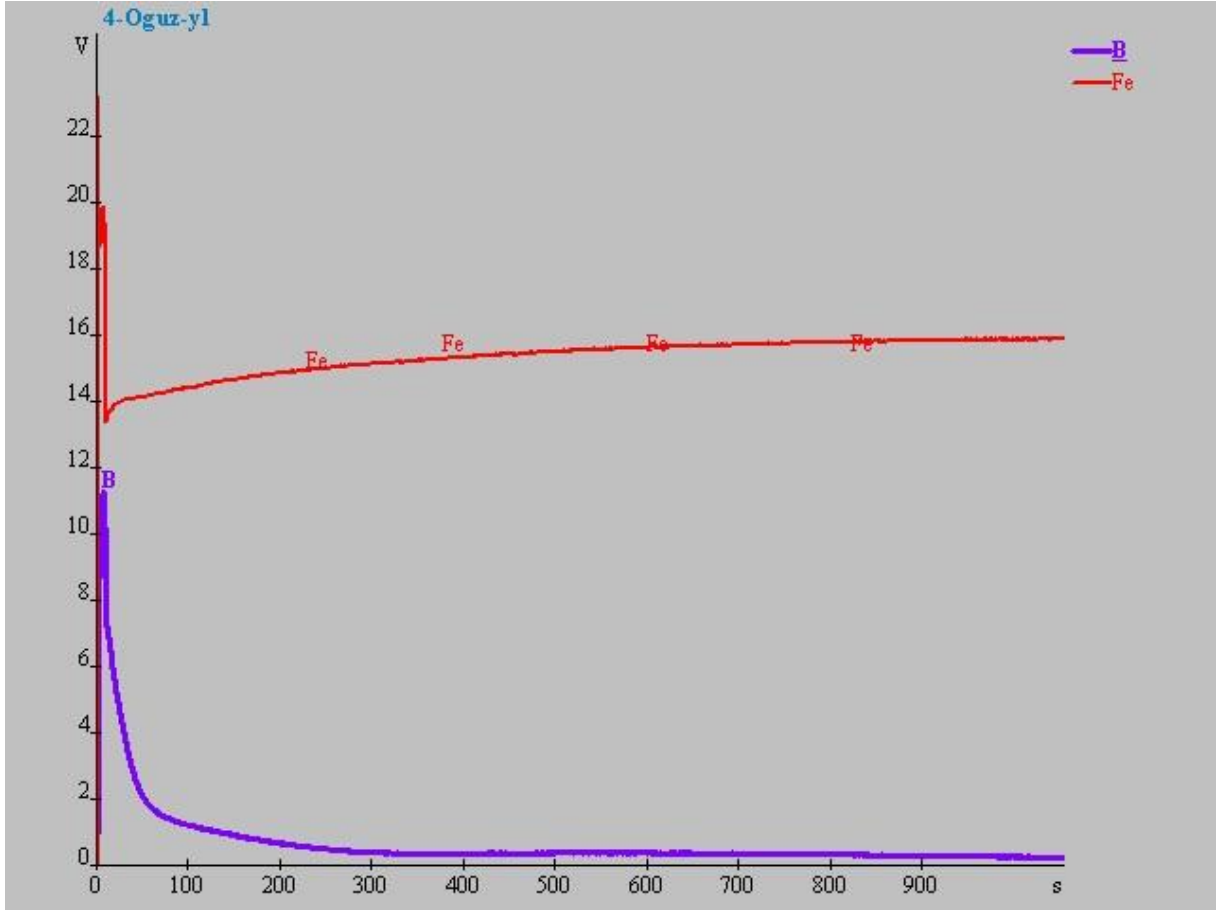
Şekil 1. 1 saat mekanik alaşımlanmış 700-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



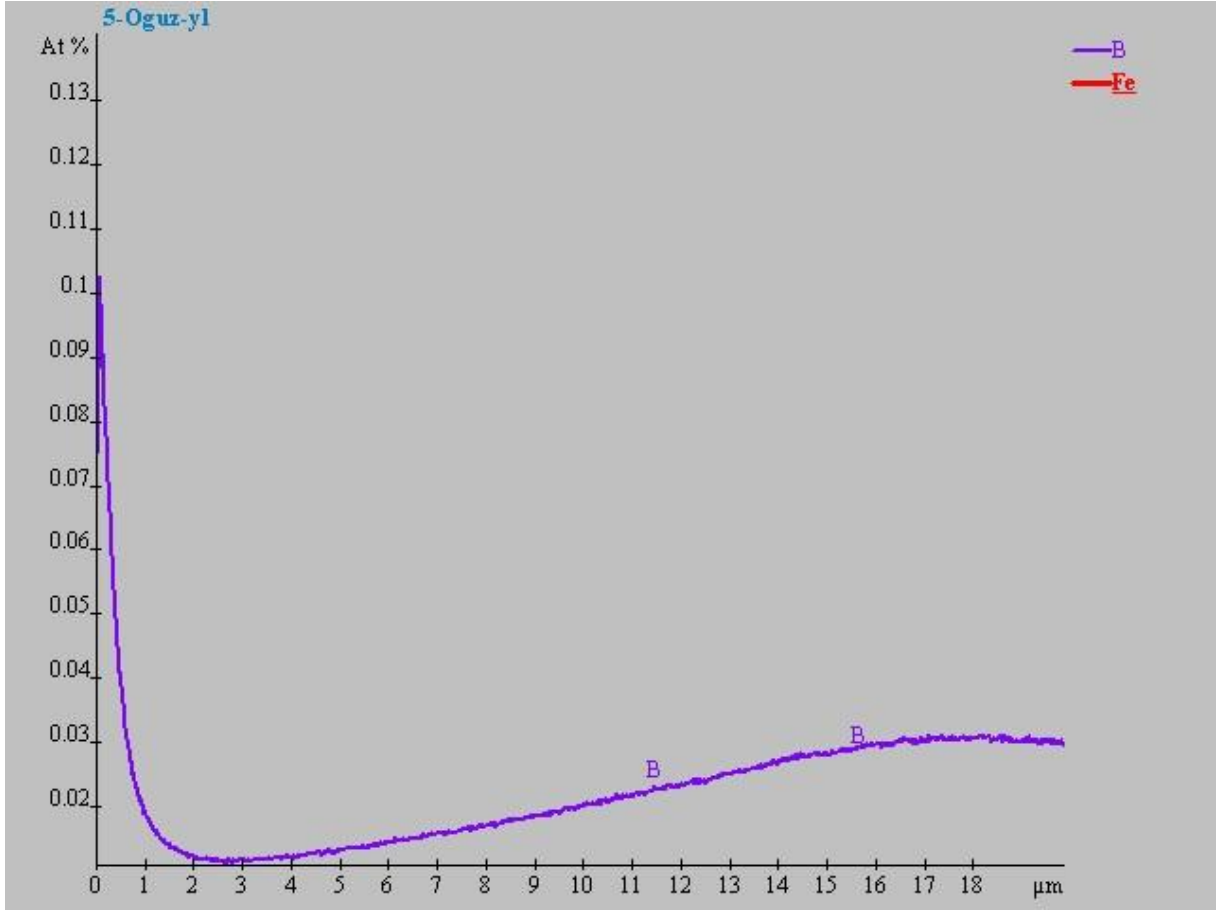
Şekil 2. 1 saat mekanik alaşımlanmış 750-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



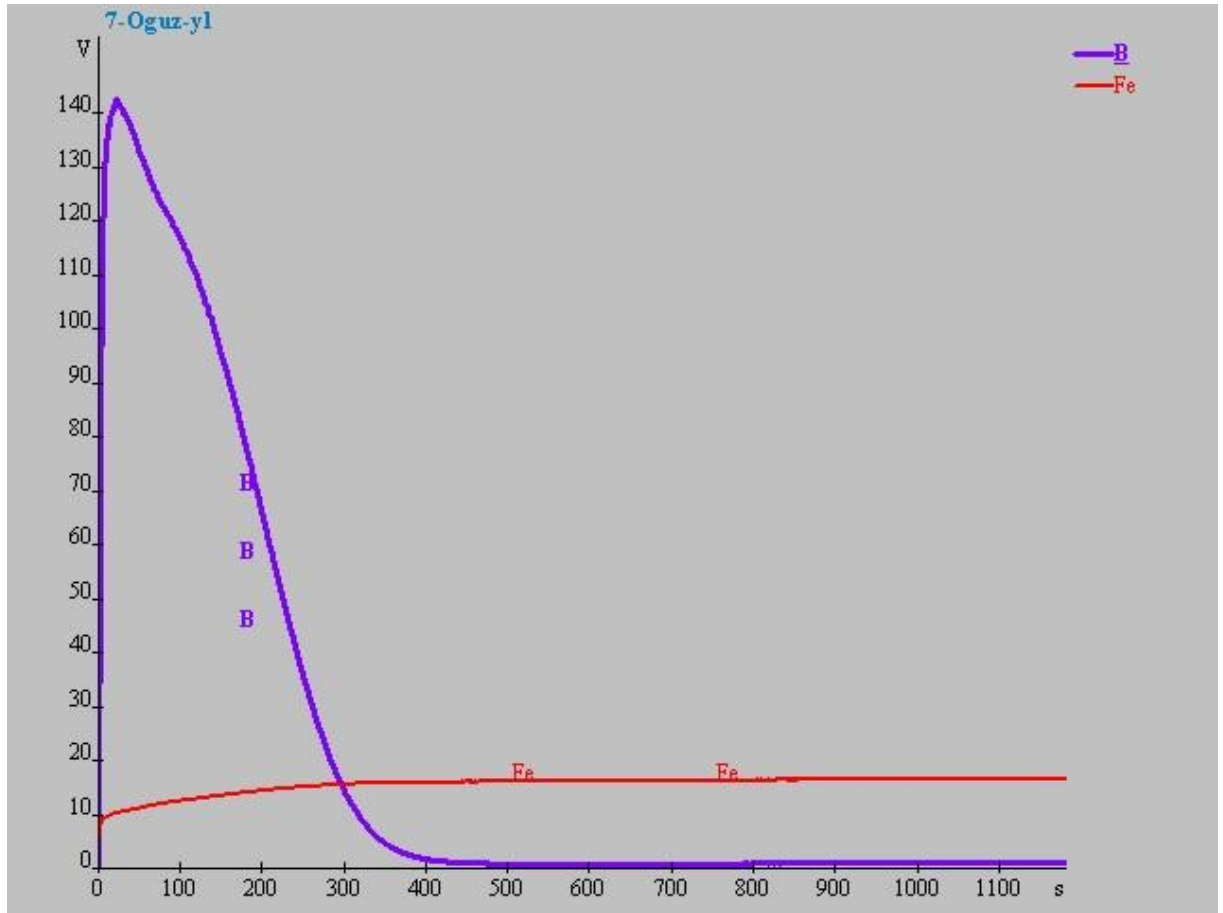
Şekil 3. 1 saat mekanik alaşımlanmış 800-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



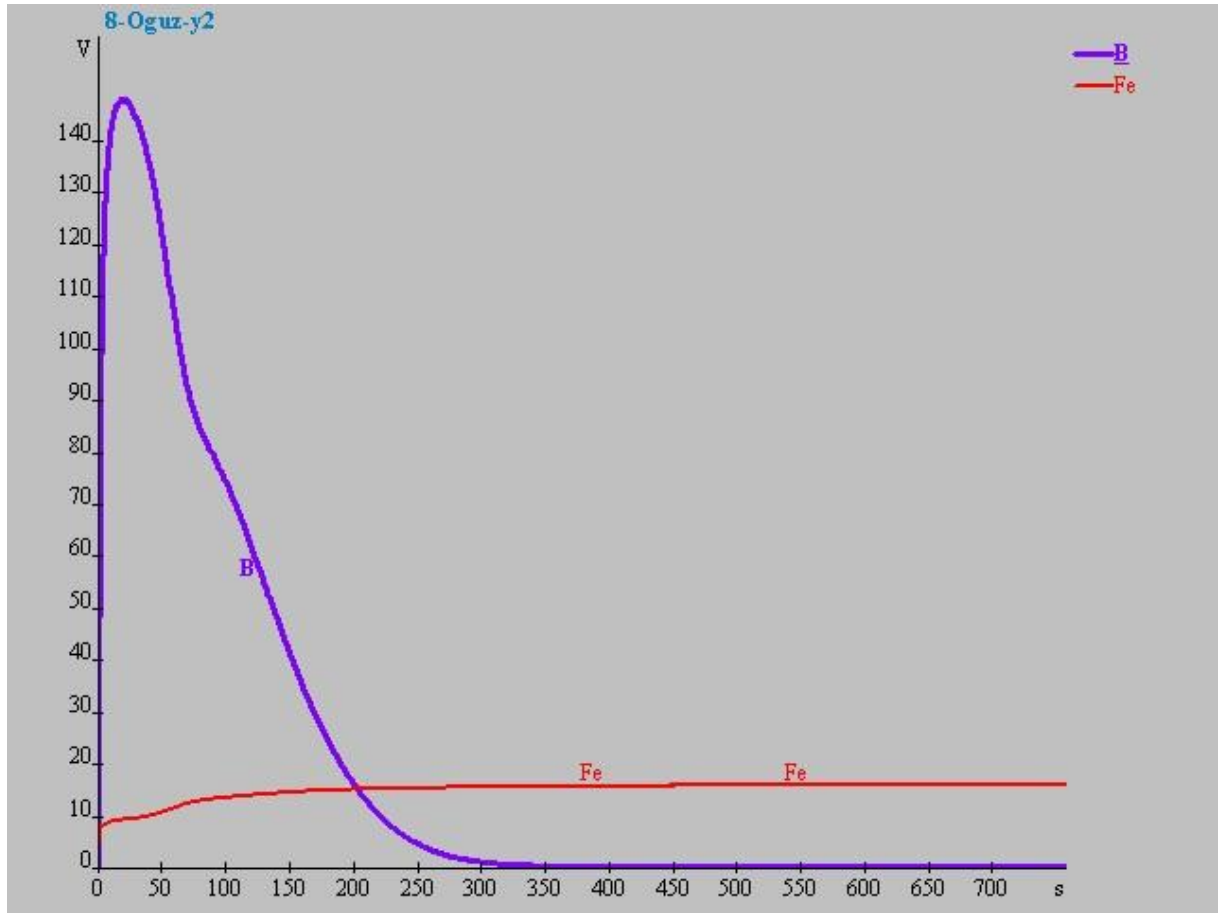
Şekil 4. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 2 saatlik borlama



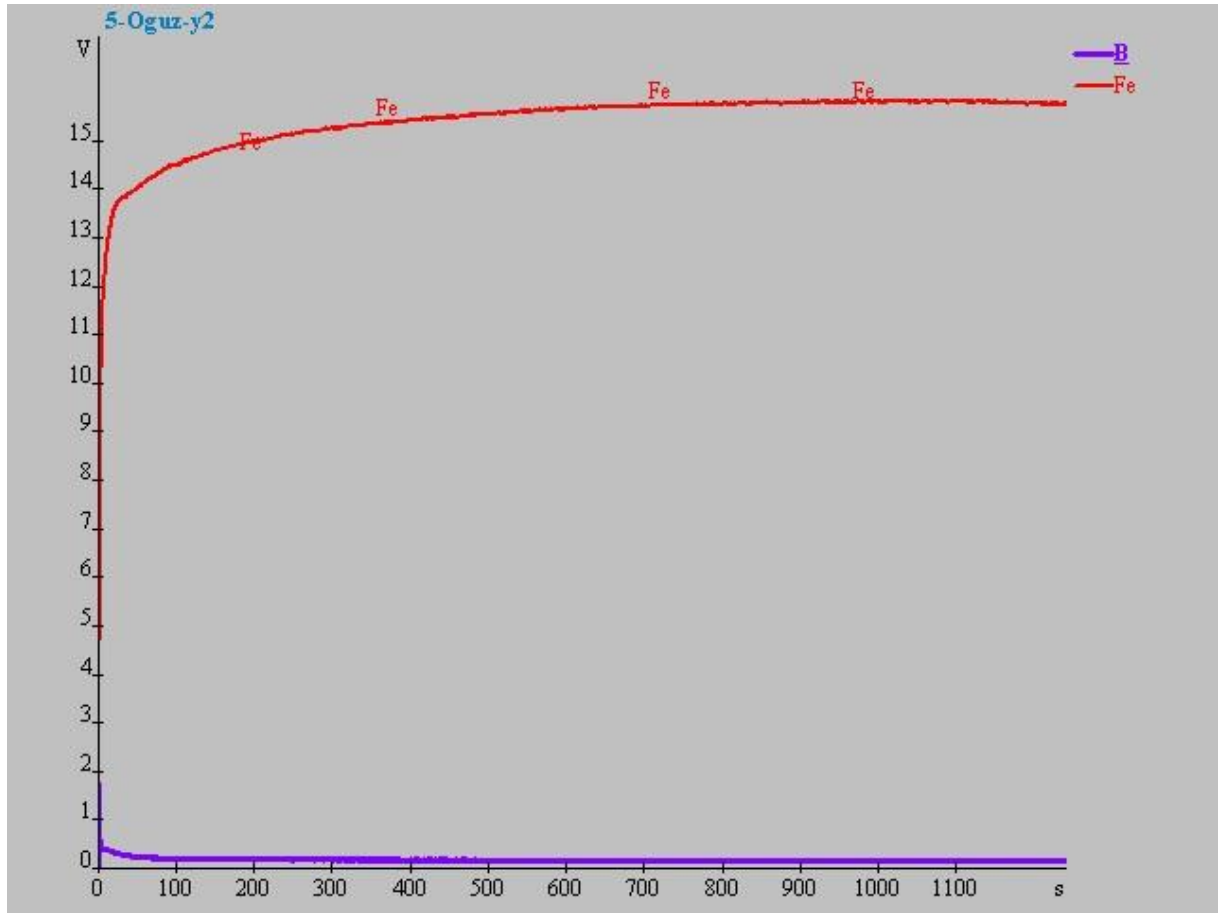
Şekil 5. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 4 saatlik borlama



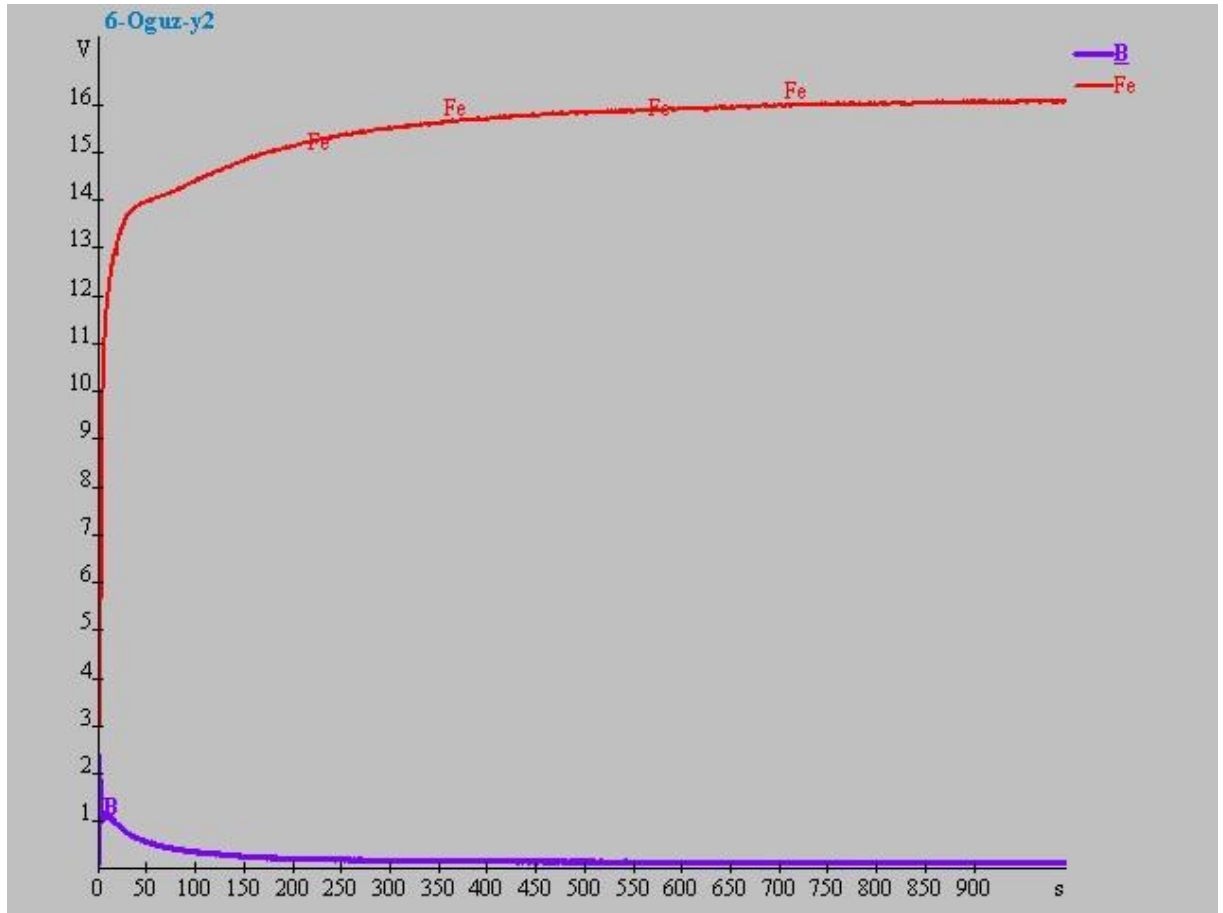
Şekil 6. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 6 saatlik borlama



Şekil 7. 1 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 8 saatlik borlama



Şekil 8. 2 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 2 saatlik borlama

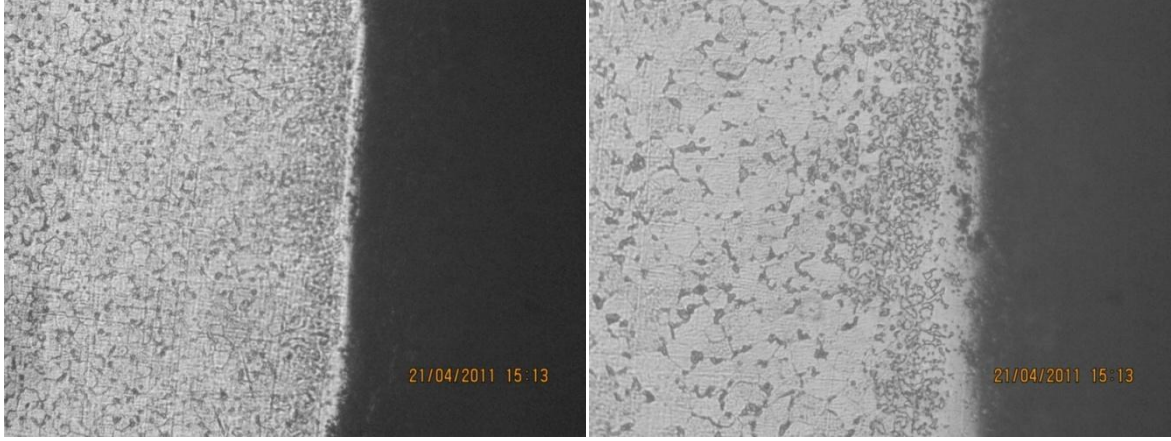


Şekil 9. 4 saat mekanik alaşımlanmış 850-C sıcaklıkta öğütülmüş t0zlarla 4 saatlik borlama

EK 5. Optik Mikrpyapı Görüntüleri

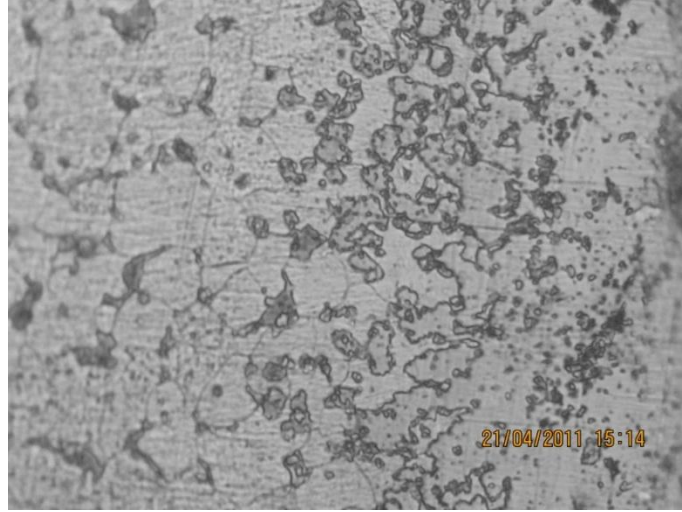
MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

A. 1 saat mekanik alaşımlanmış FeB+Sodyum silikat karışımlı tozların sonuçları.



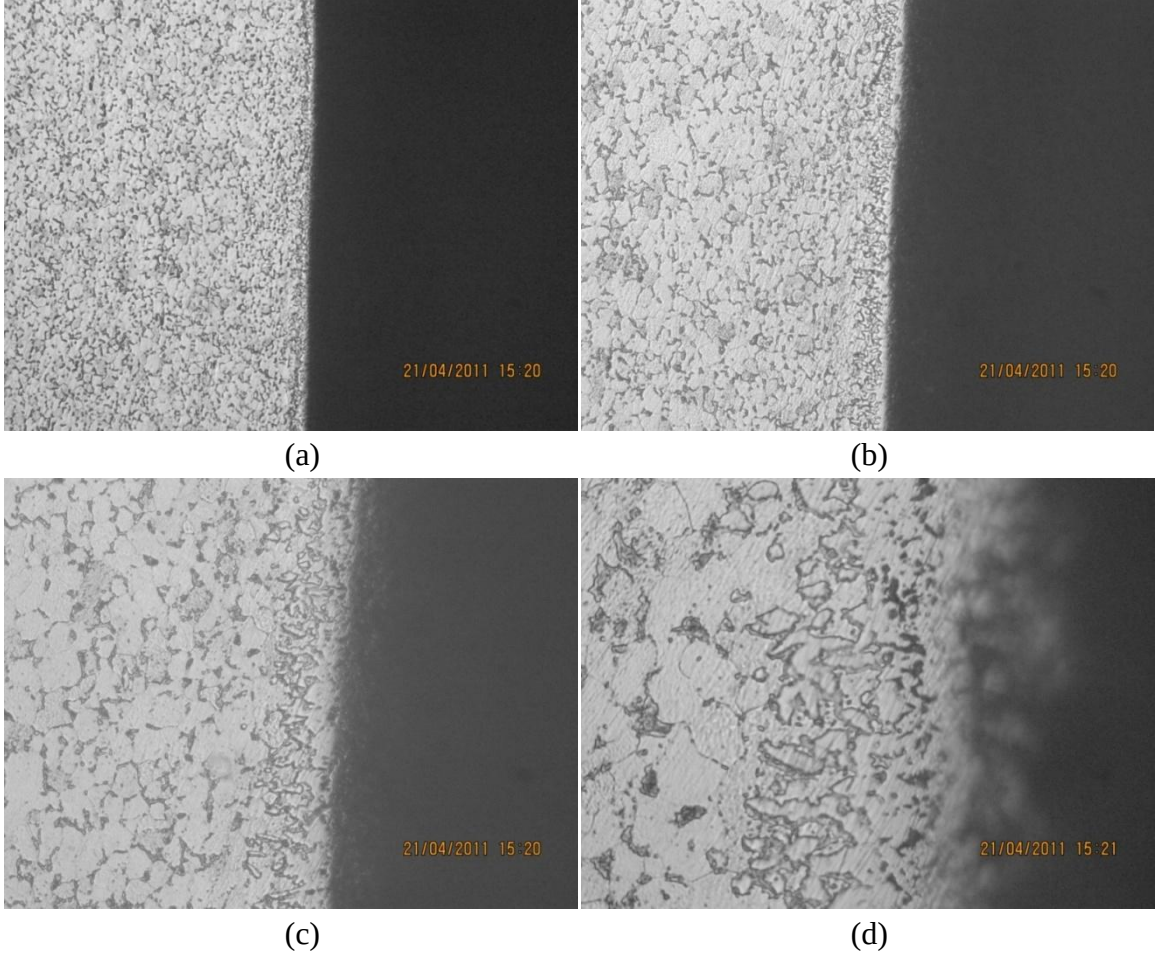
(a)

(b)

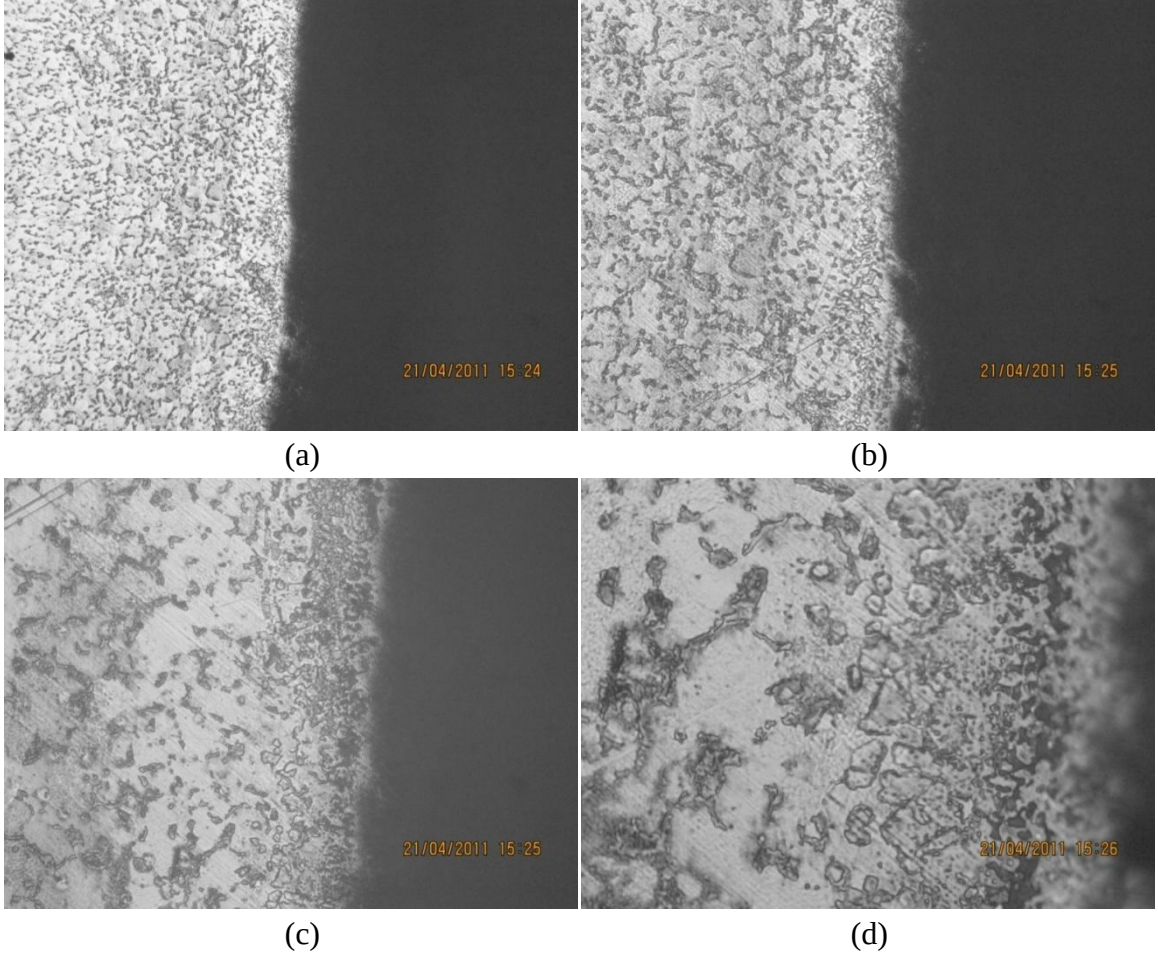


(c)

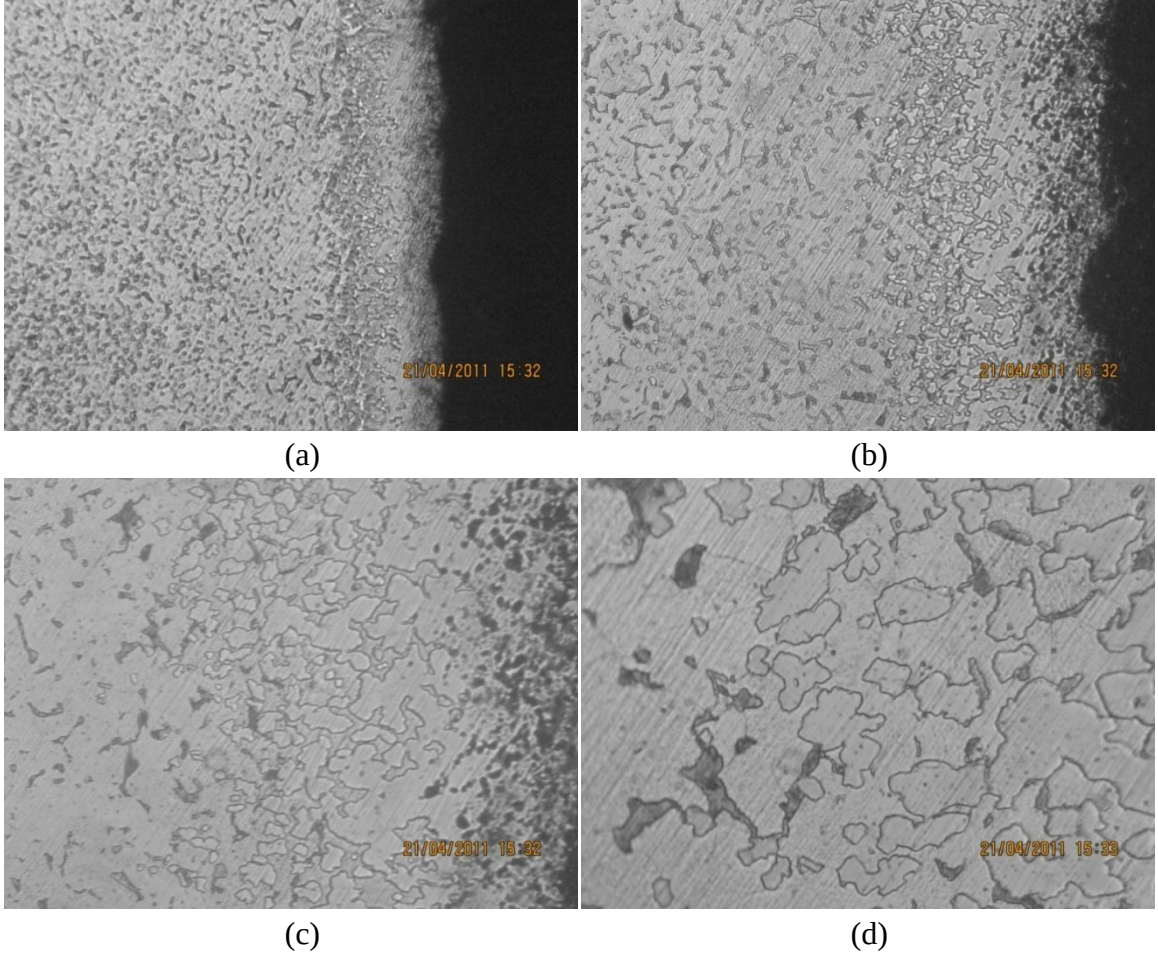
Şekil 1. 700 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, 20X15, C)50X15.



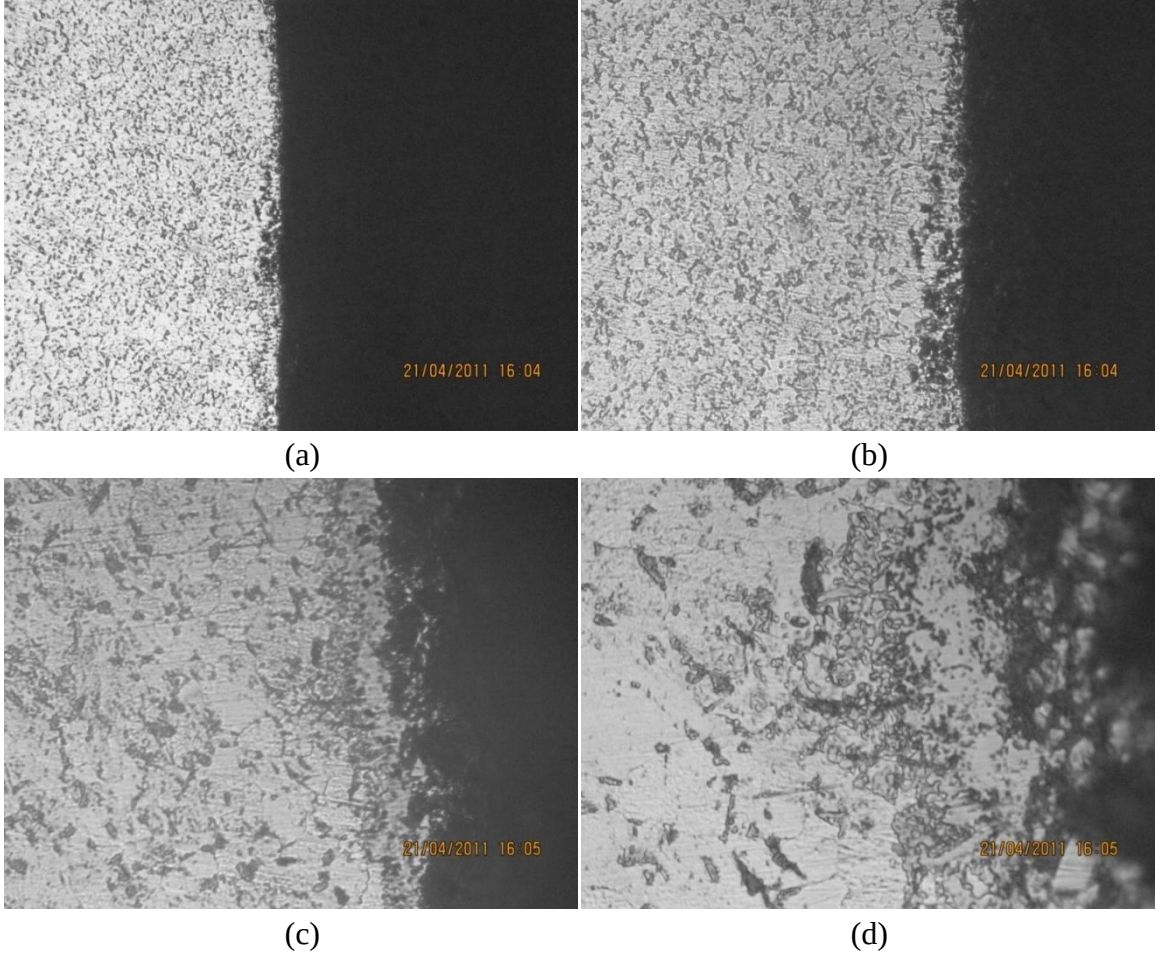
Şekil 2. 700 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



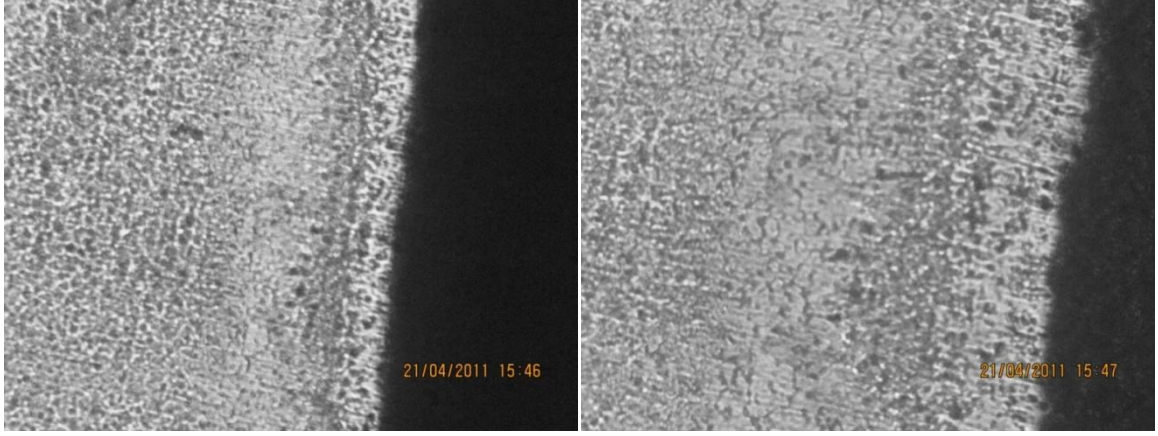
Şekil 3. 700 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



Şekil 4. 700 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

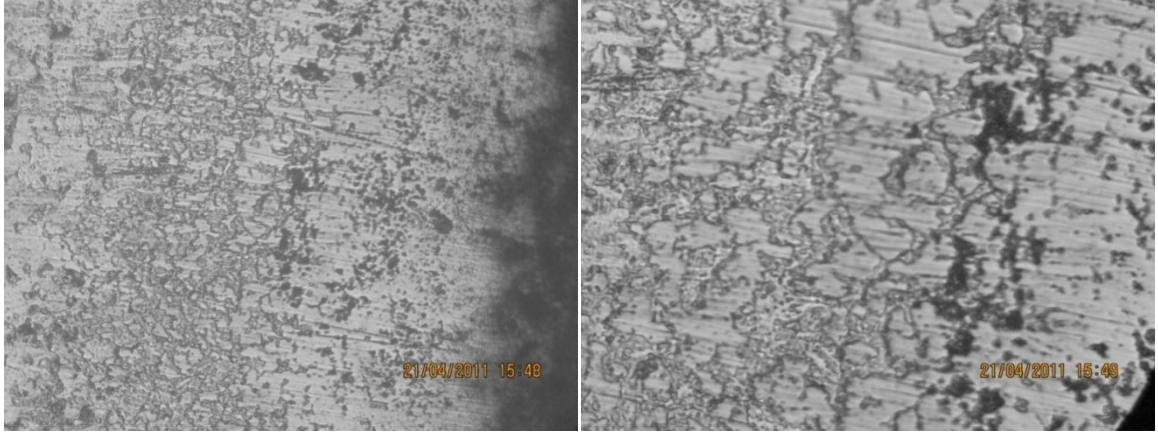


Şekil 5. 750 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



(a)

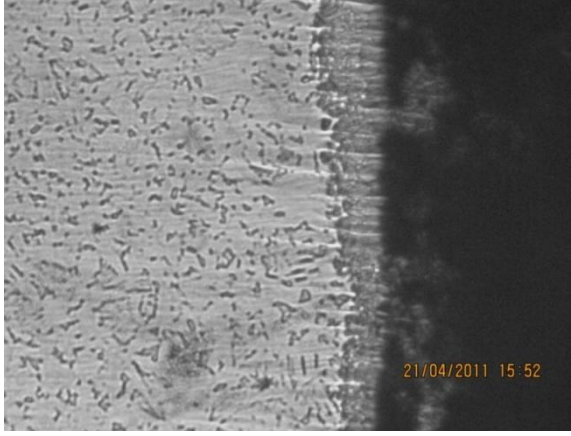
(b)



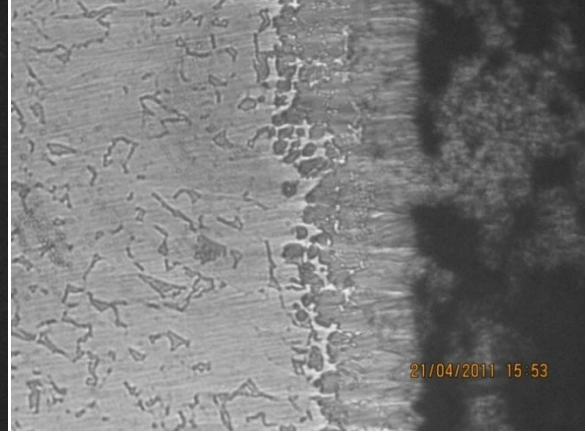
(c)

(d)

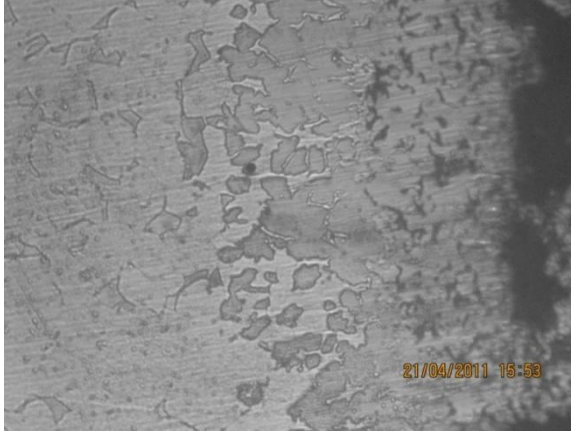
Şekil 6. 750 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



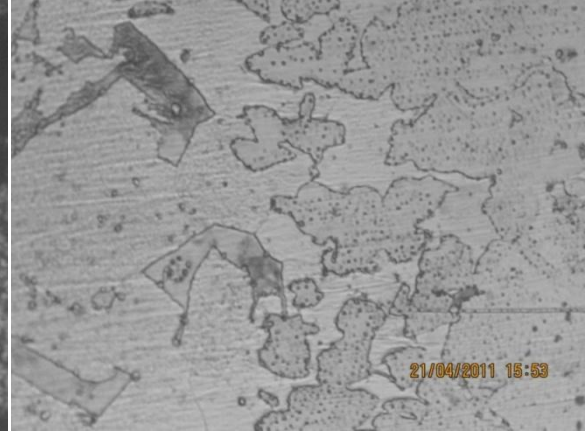
(a)



(b)

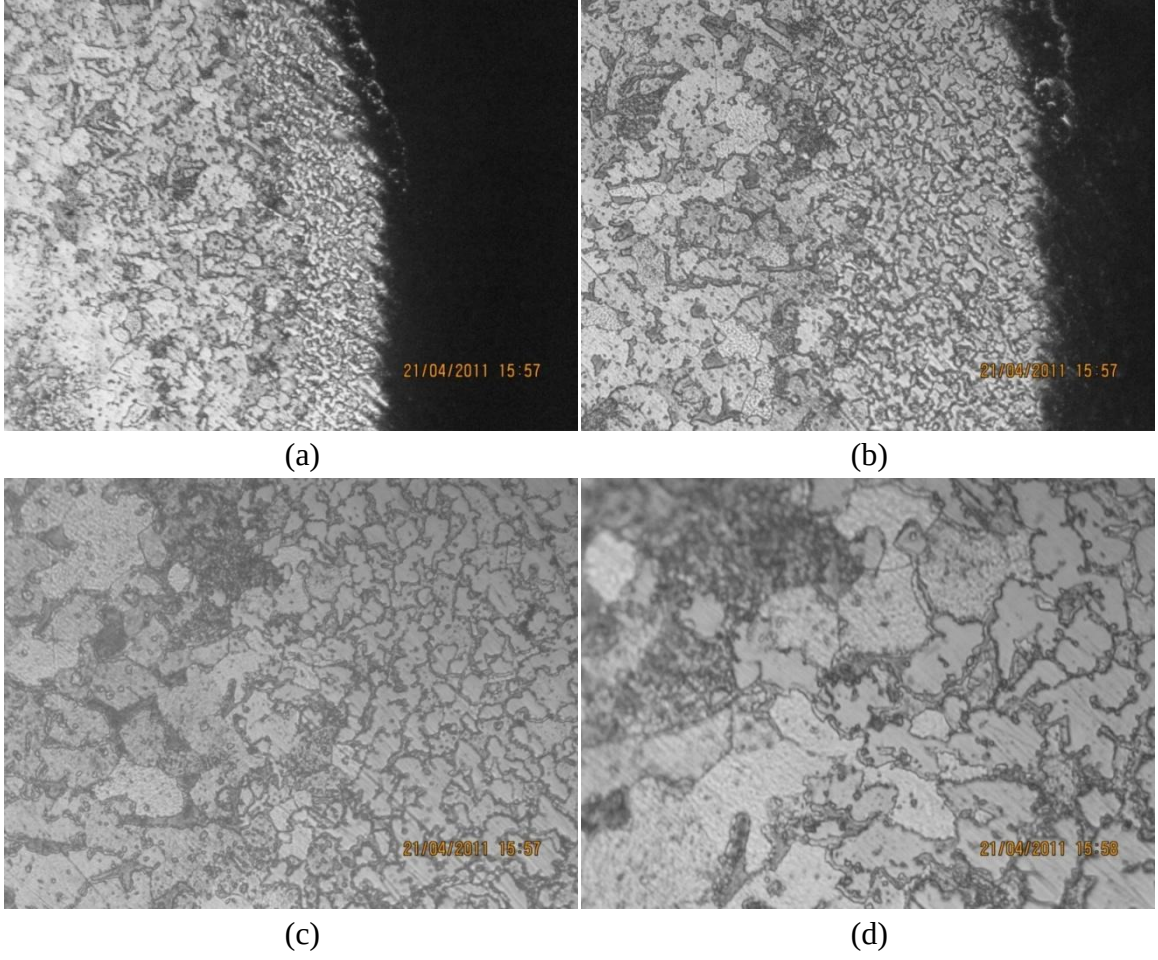


(c)

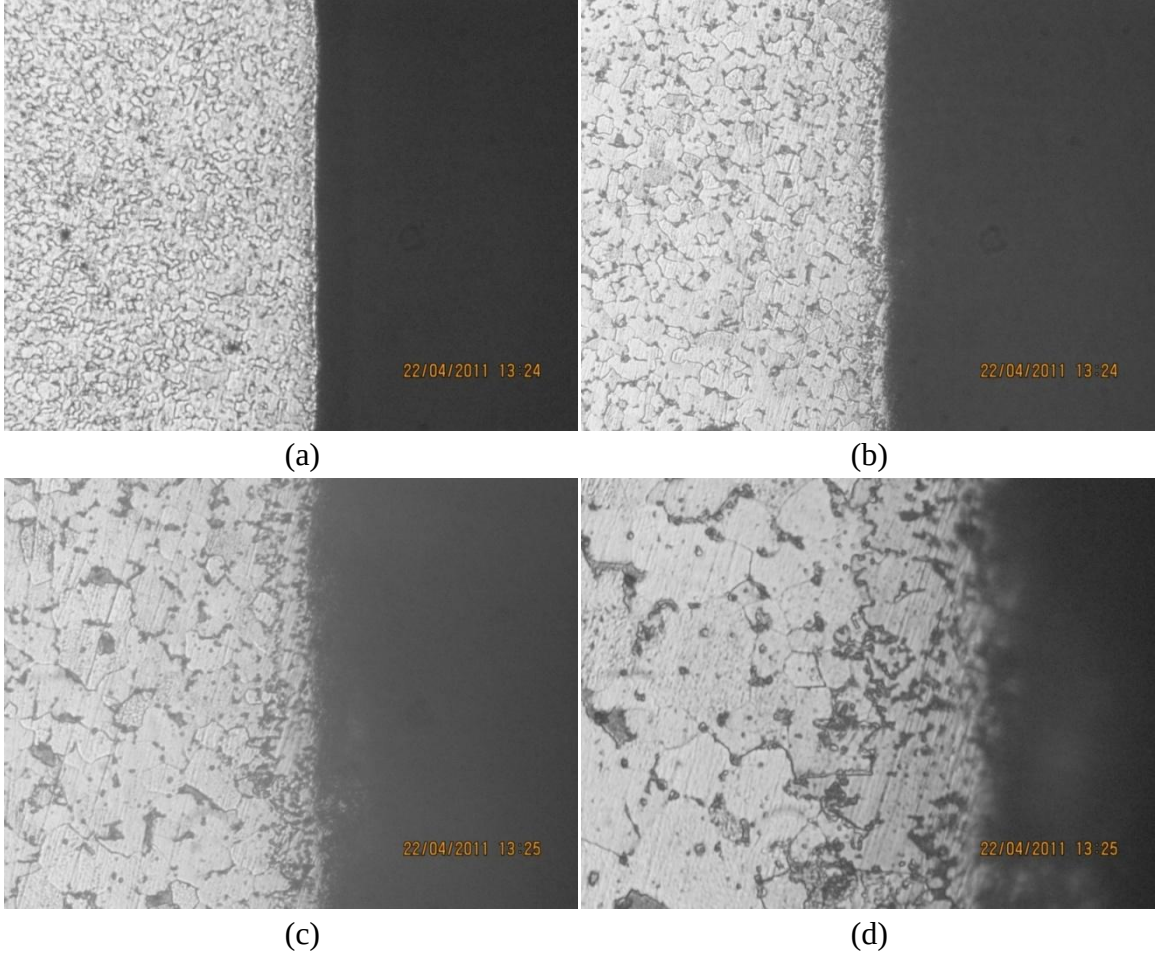


(d)

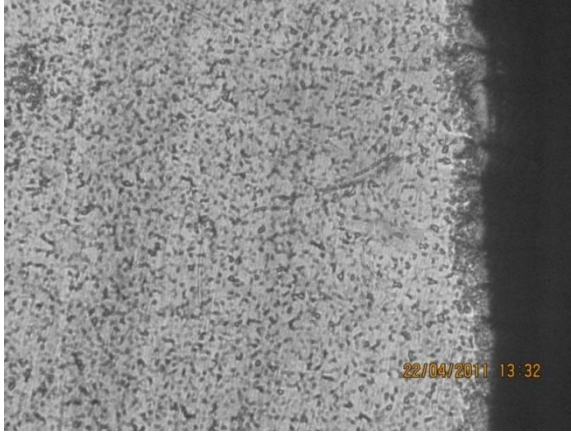
Şekil 7. 750 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



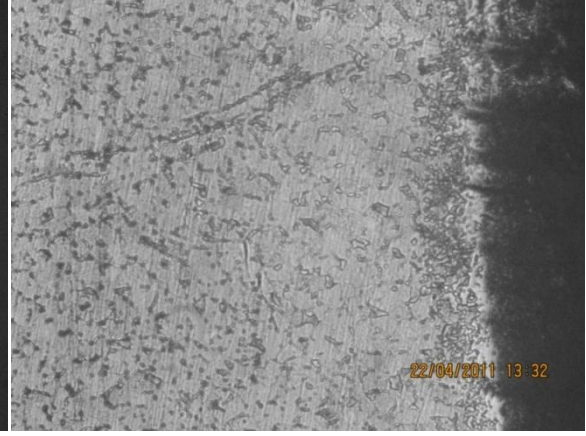
Şekil 8. 750 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



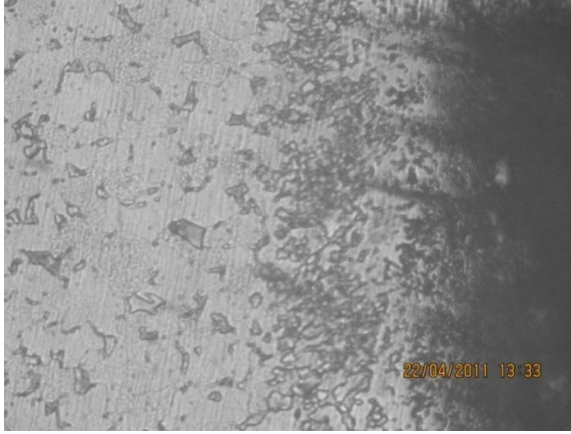
Şekil 9. 800 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



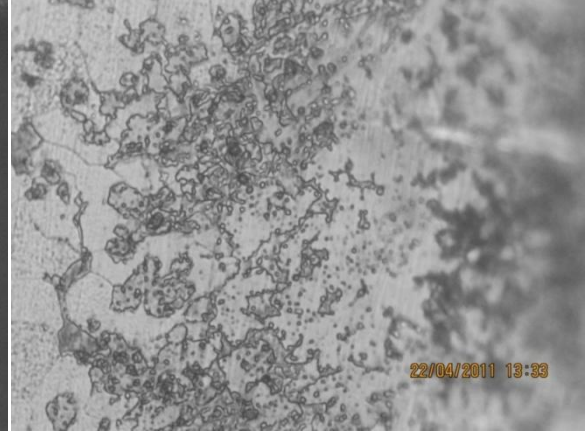
(a)



(b)

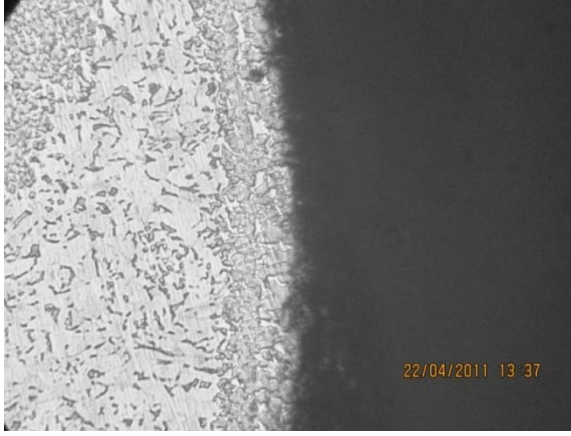


(c)

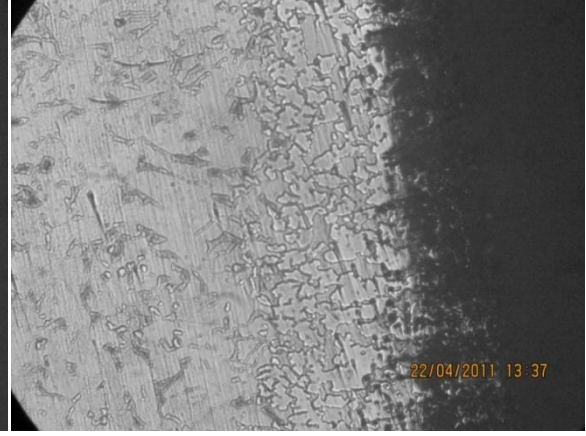


(d)

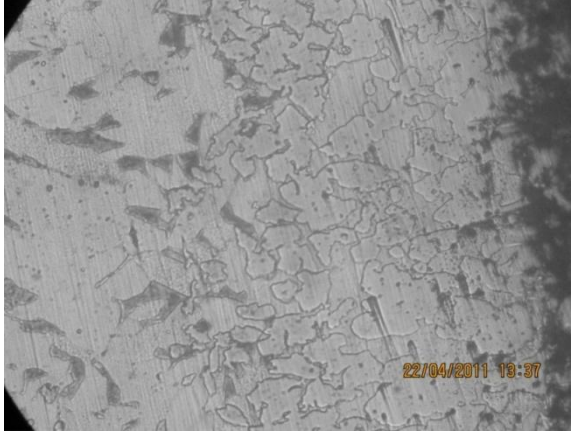
Şekil 10. 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



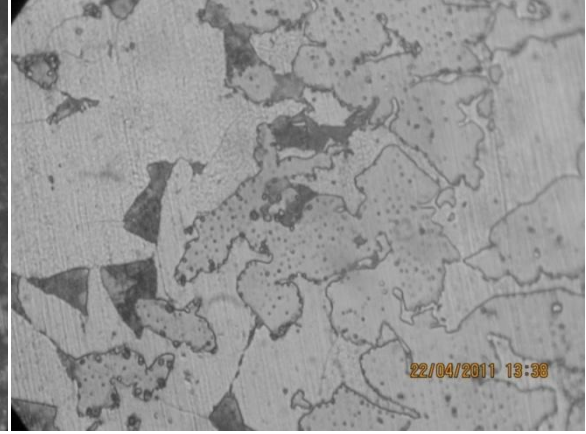
(a)



(b)

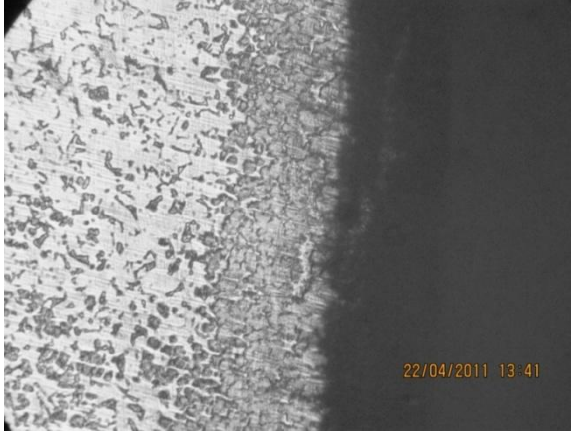


(c)

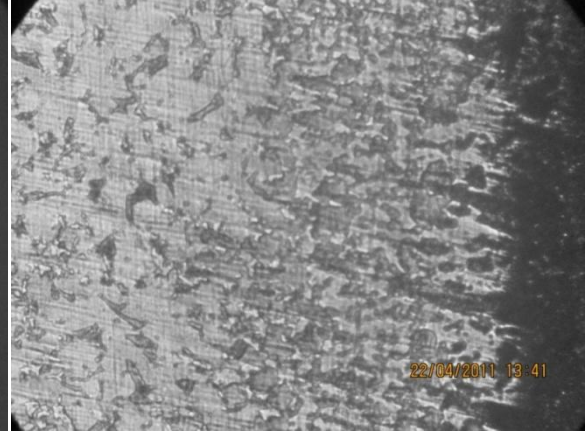


(d)

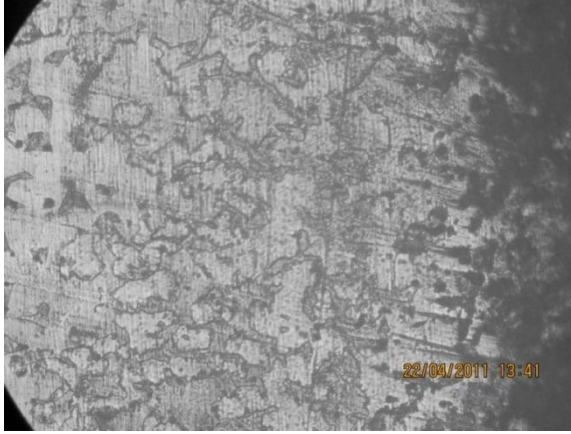
Şekil 11. 800 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



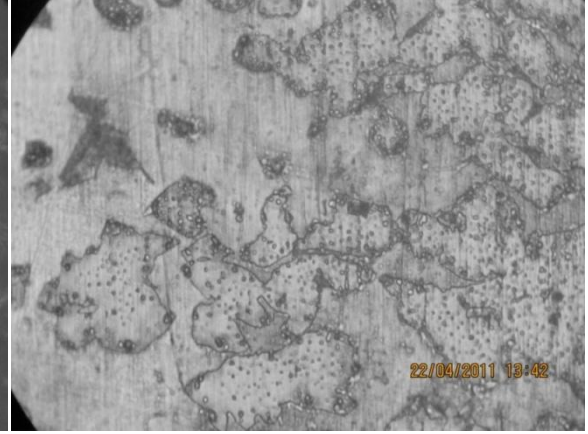
(a)



(b)

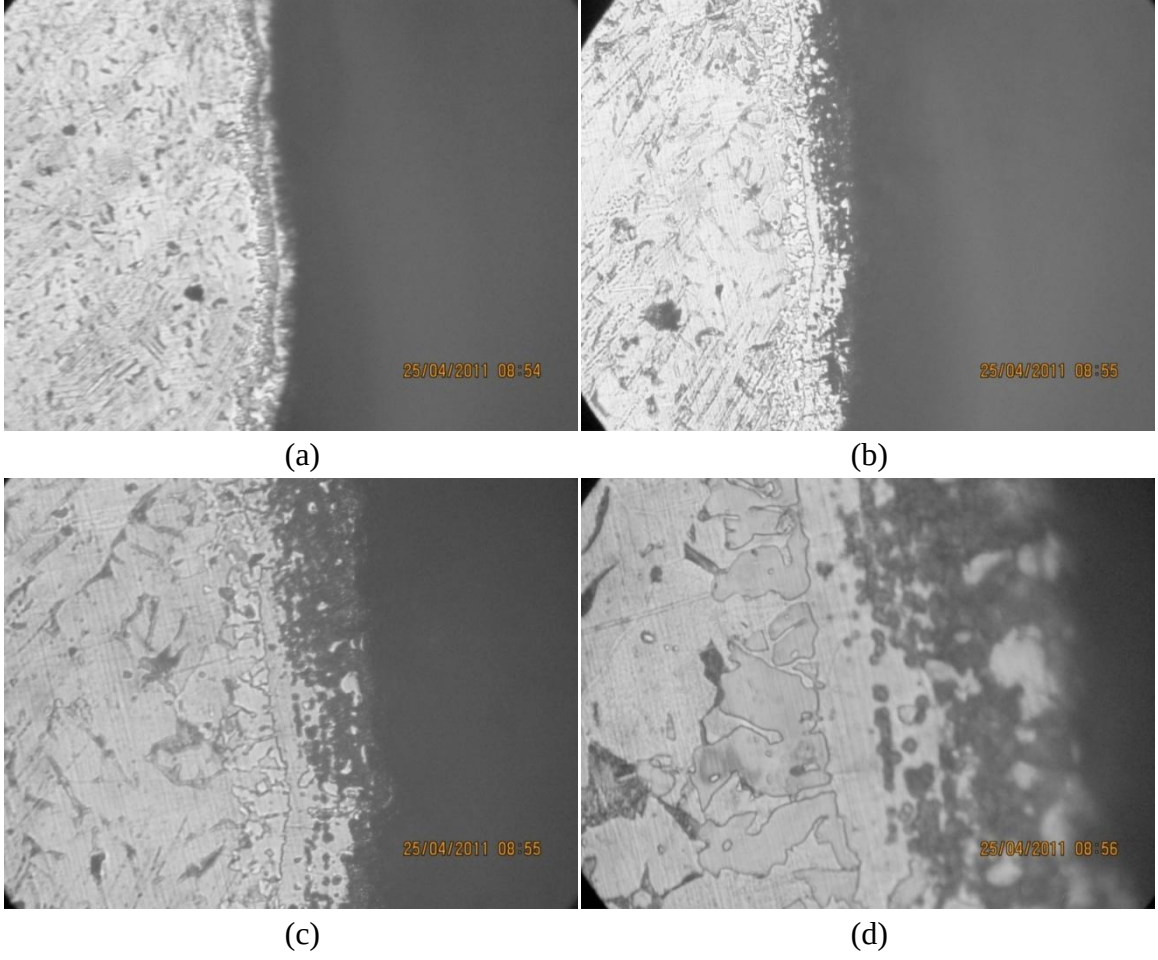


(c)

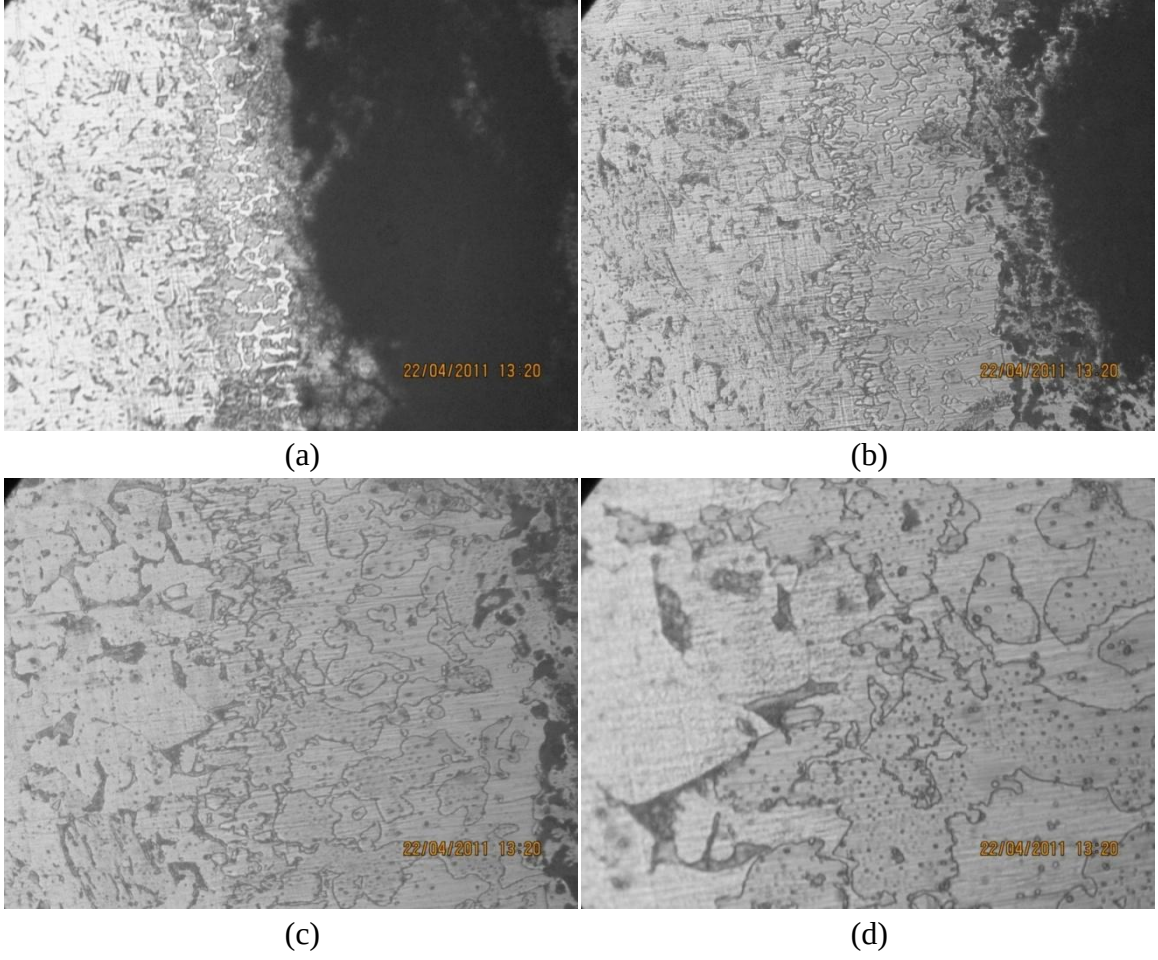


(d)

Şekil 12. 800 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



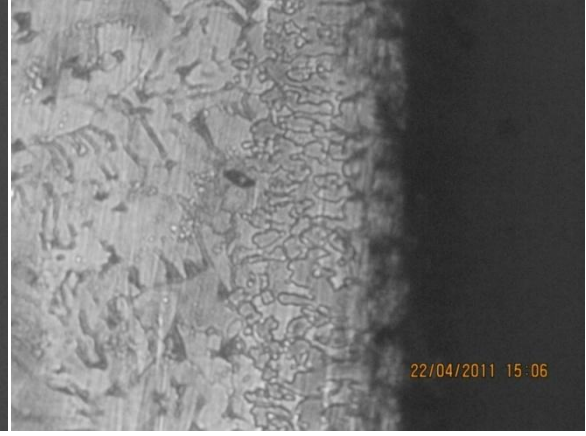
Şekil 13. 850 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



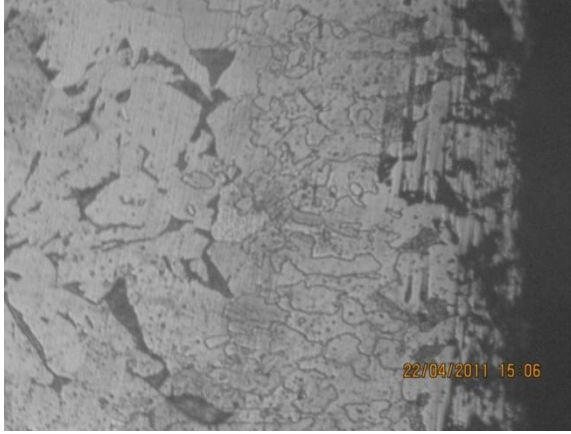
Şekil 14. 850 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



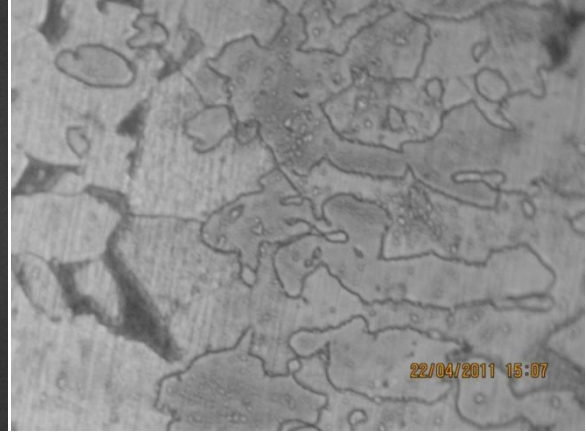
(a)



(b)

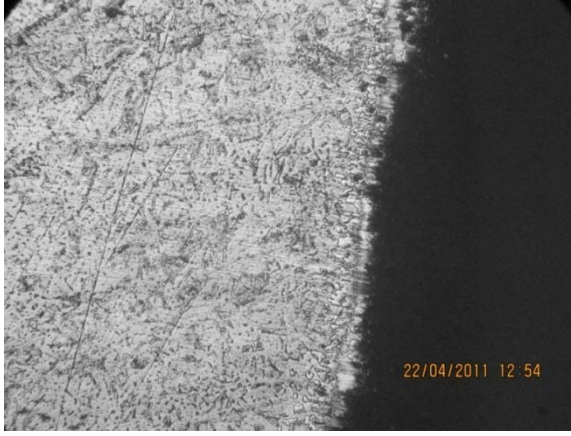


(c)

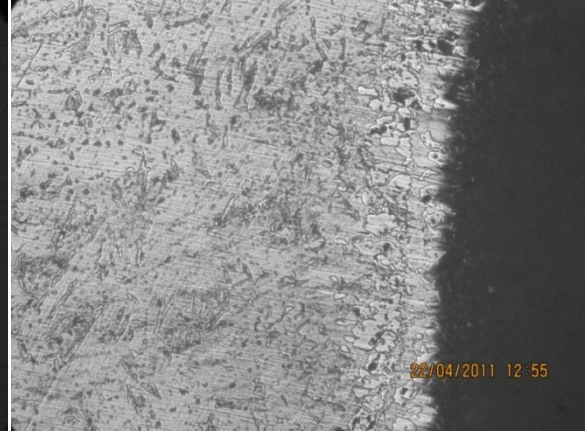


(d)

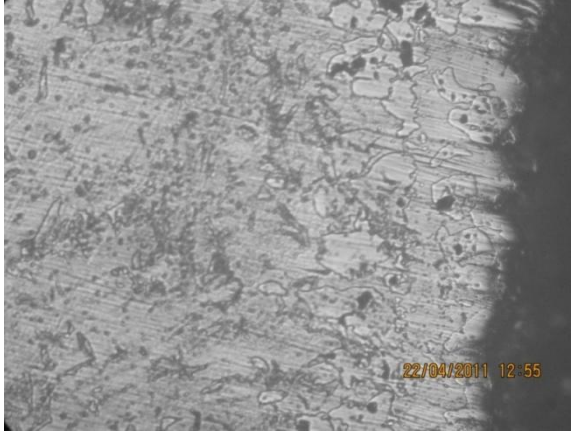
Şekil 15. 850 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



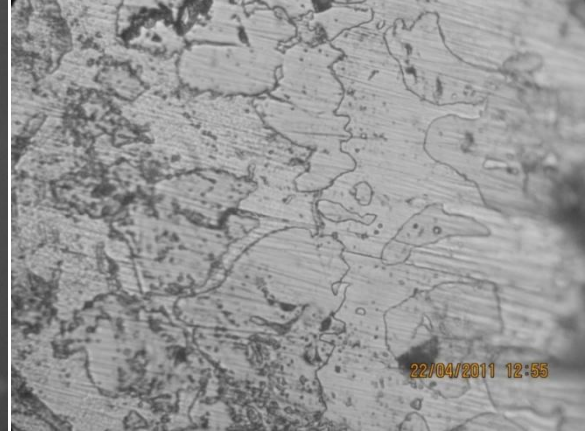
(a)



(b)



(c)

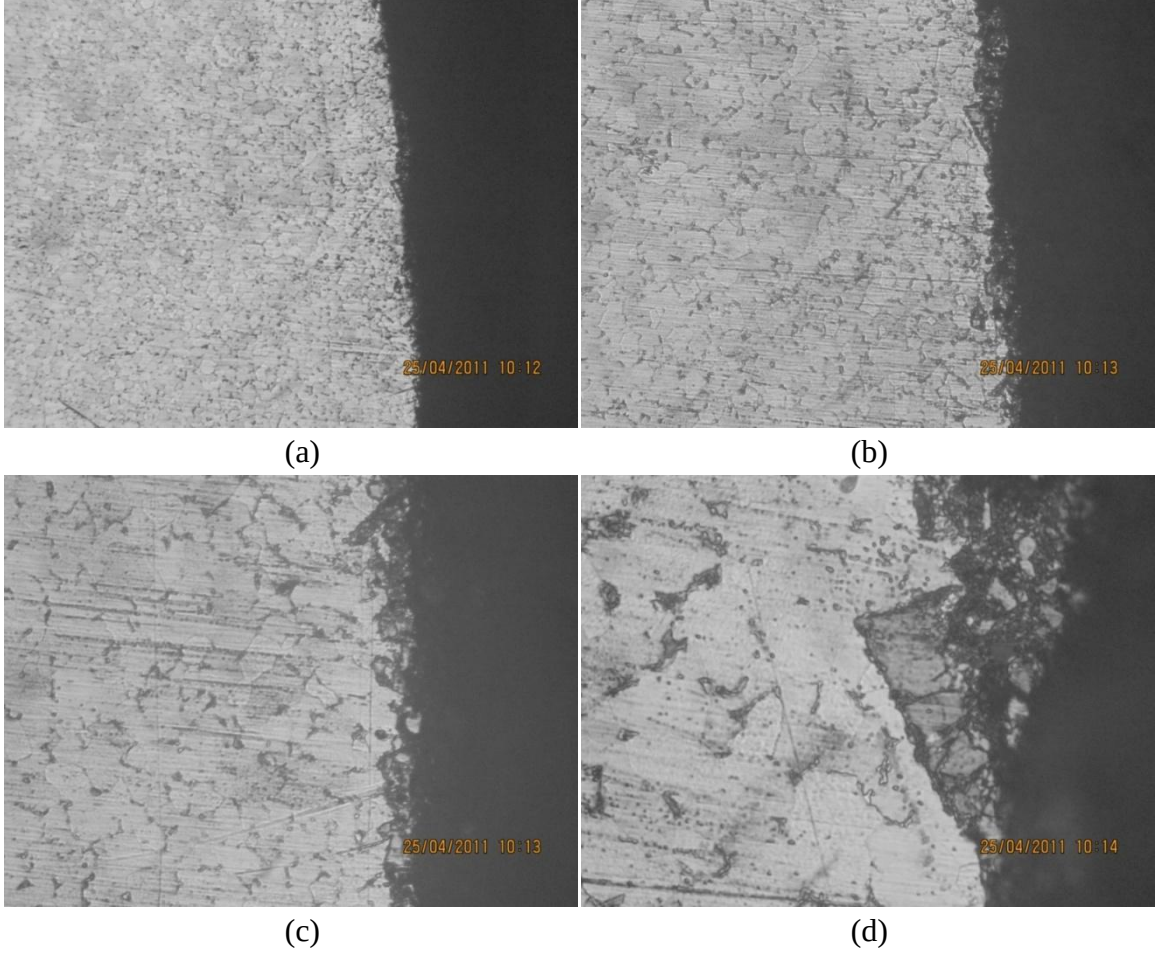


(d)

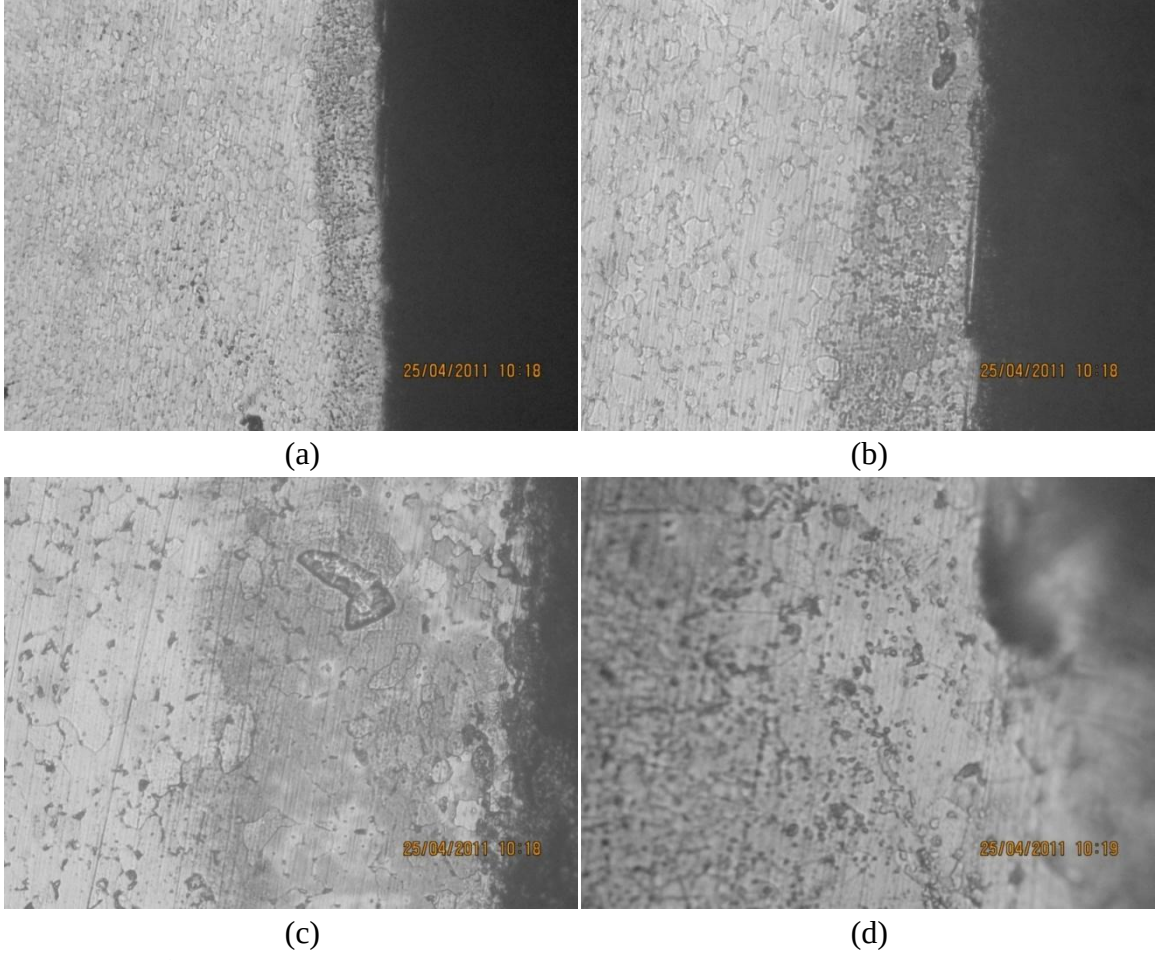
Şekil 16. 850 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

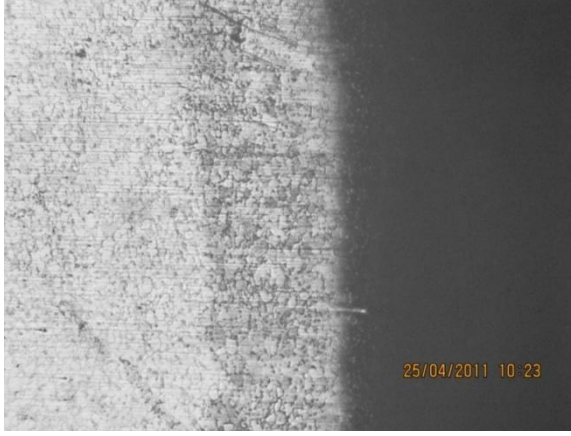
B. 2 saat mekanik alaşımlanmış FeB+Sodyum silikat karışımı tozların sonuçları.



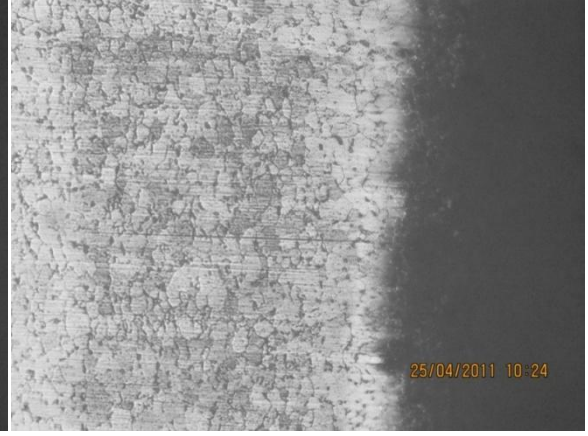
Şekil 1. 700 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



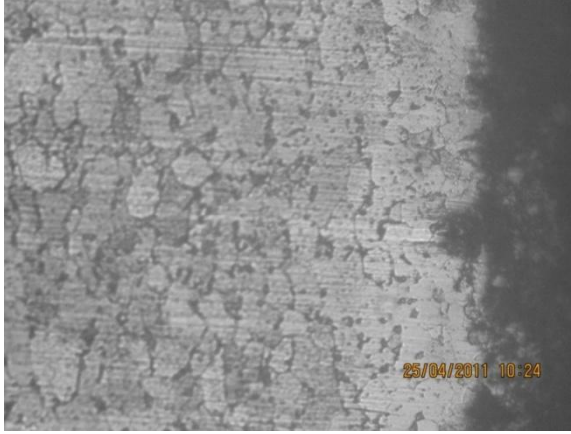
Şekil 2. 700 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



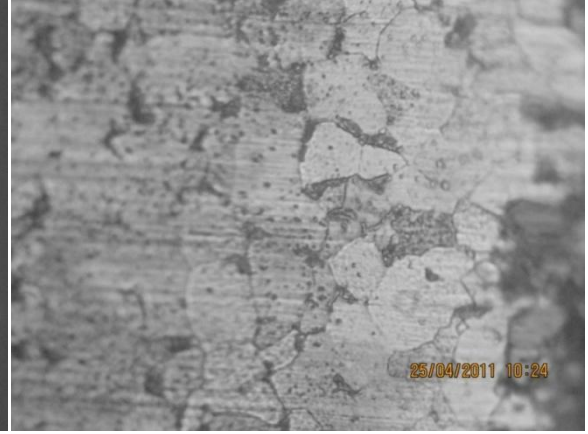
(a)



(b)

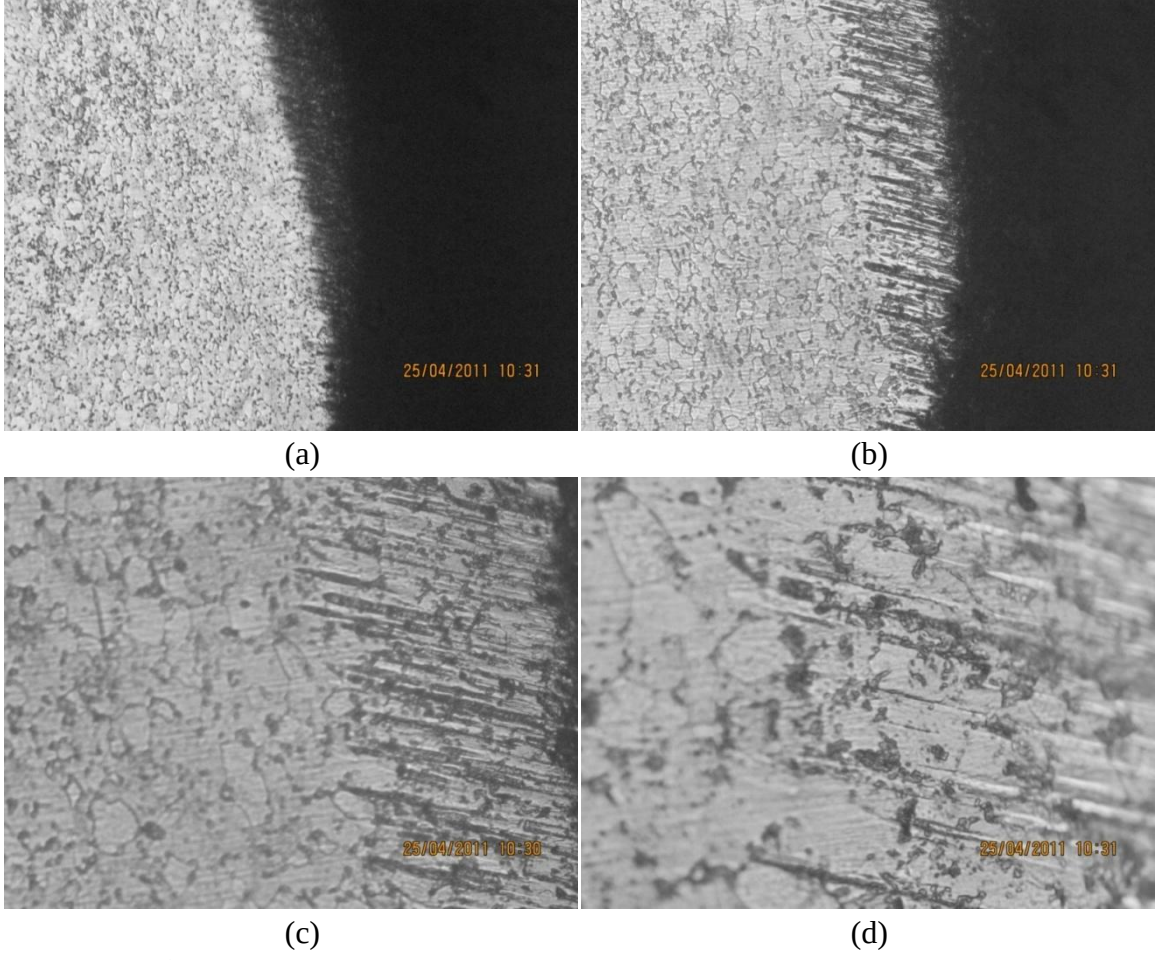


(c)

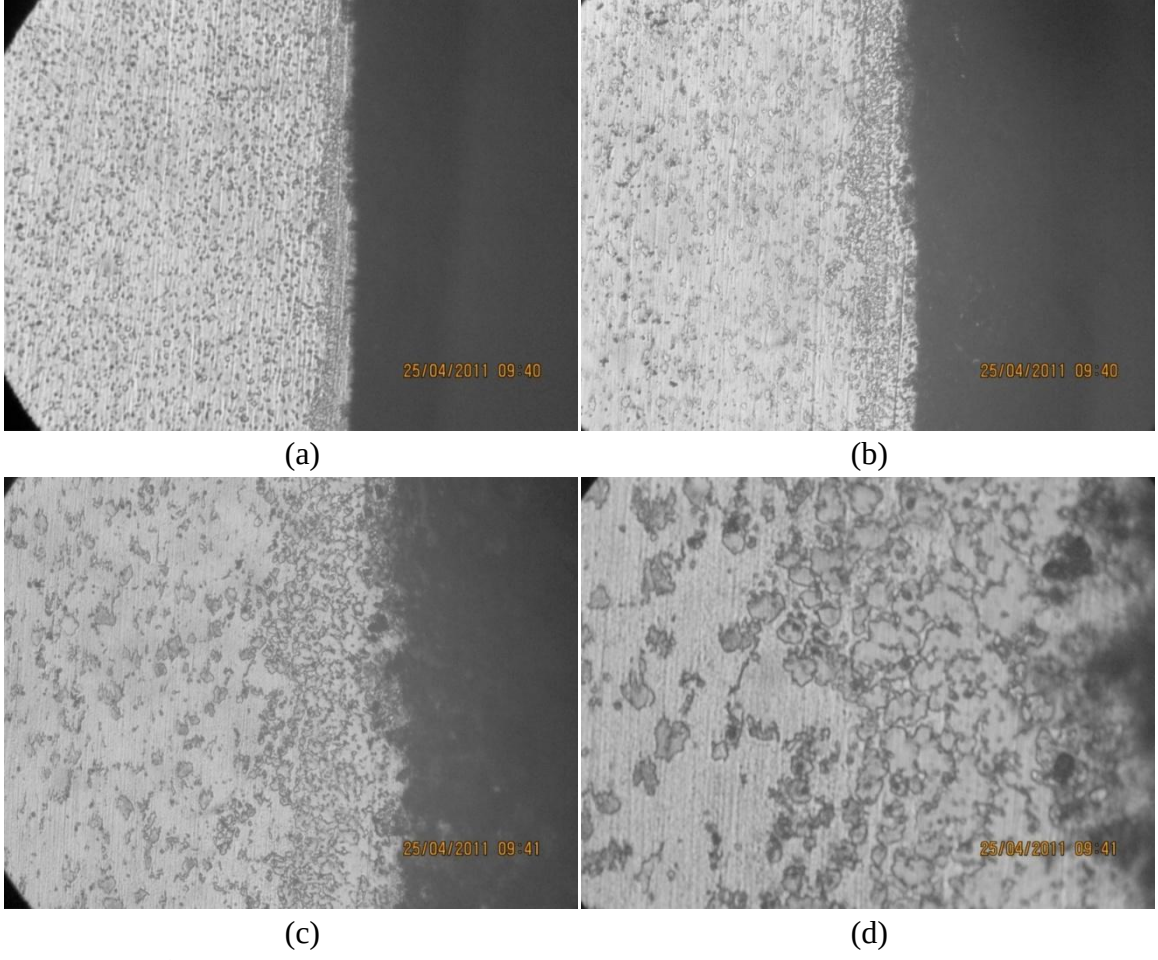


(d)

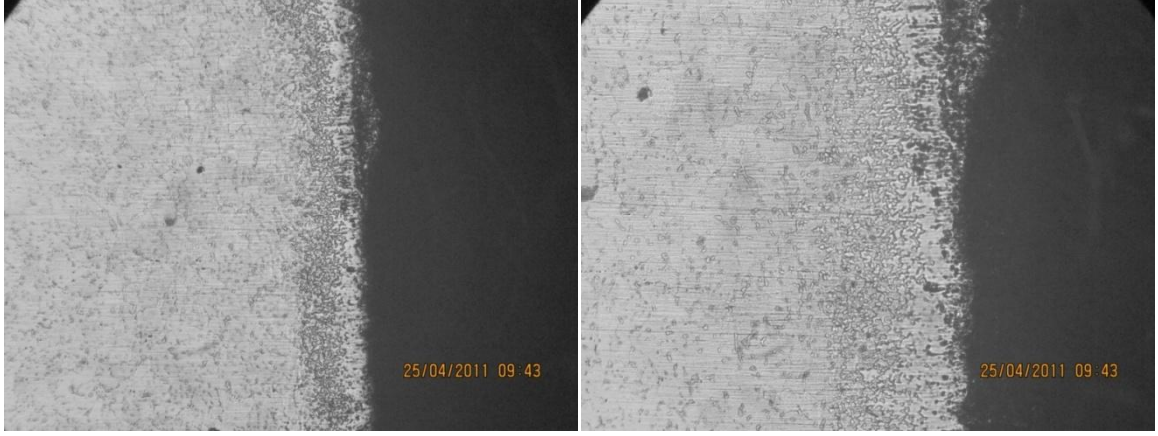
Şekil 3. 700 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



Şekil 4. 700 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

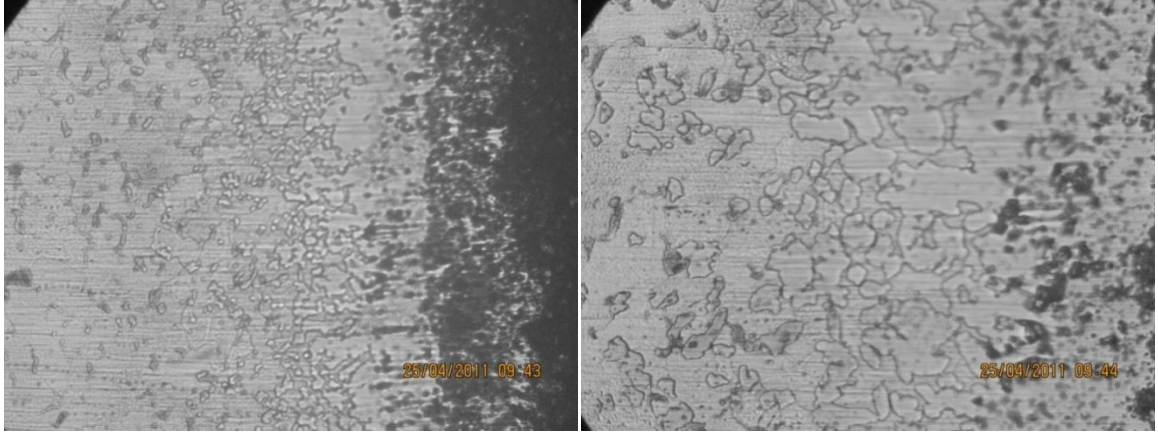


Şekil 4. 750 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



(a)

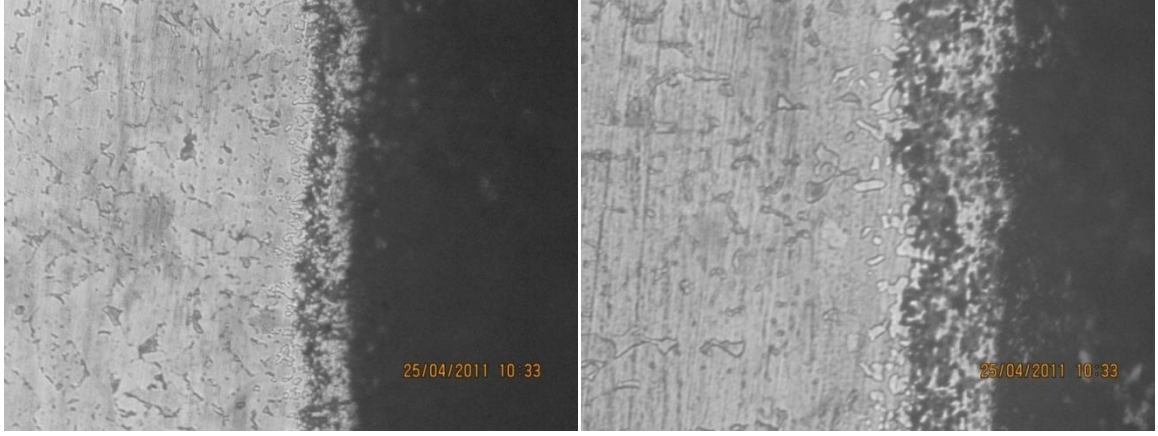
(b)



(c)

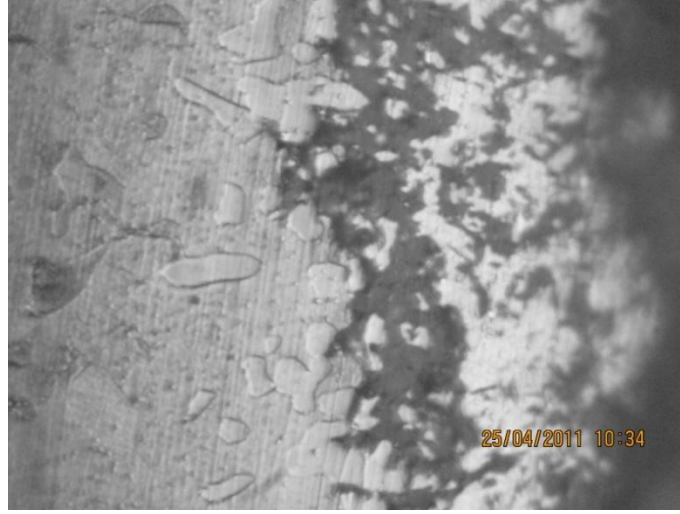
(d)

Şekil 5. 750 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



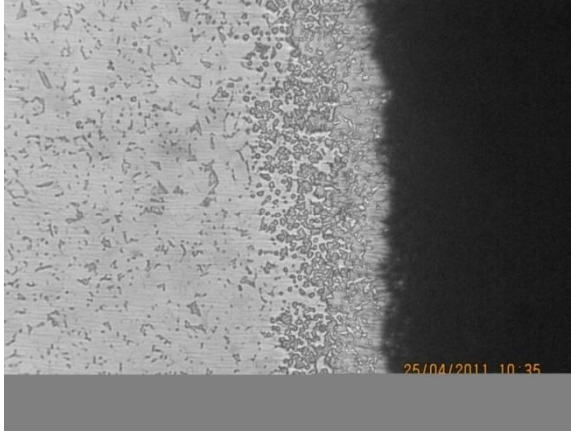
(a)

(b)

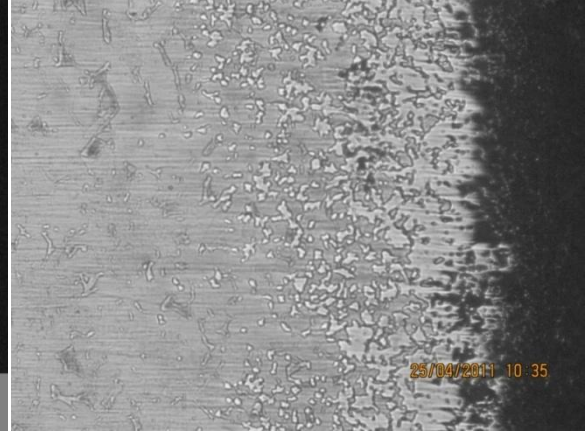


(c)

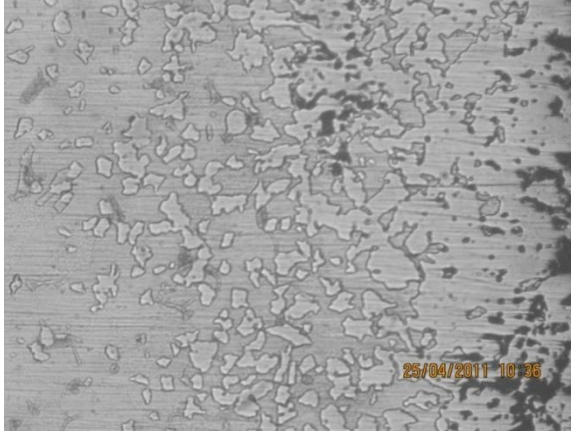
Şekil 6. 750 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15,.



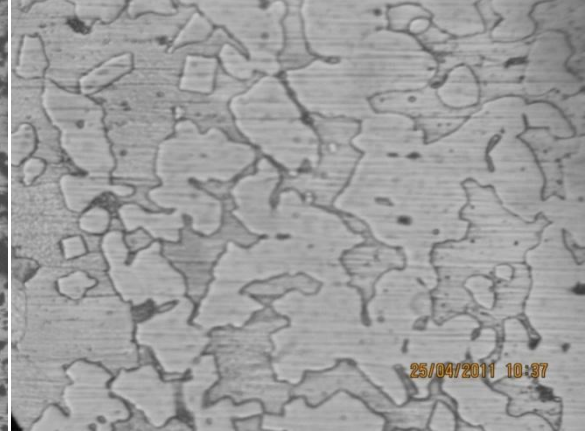
(a)



(b)

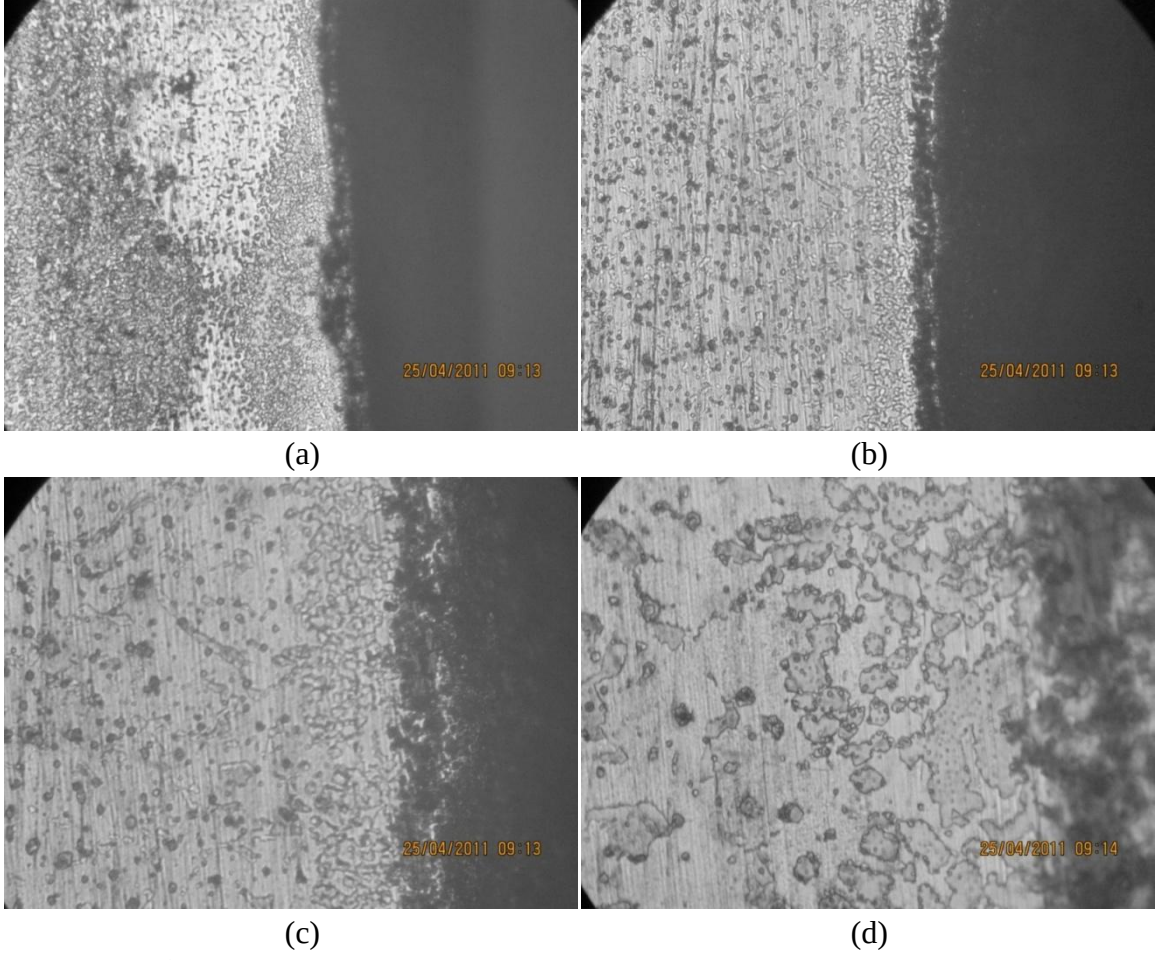


(c)

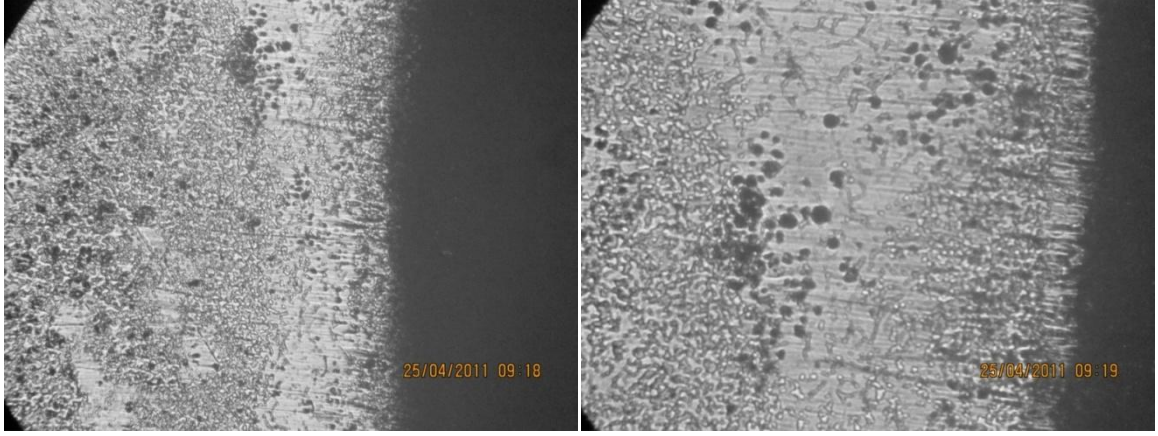


(d)

Şekil 7. 750 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

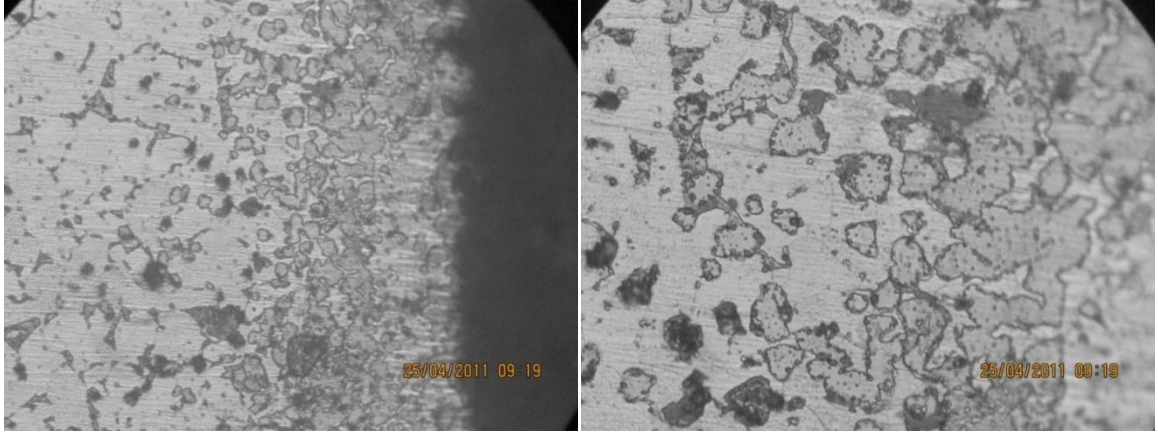


Şekil 8. 800 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



(a)

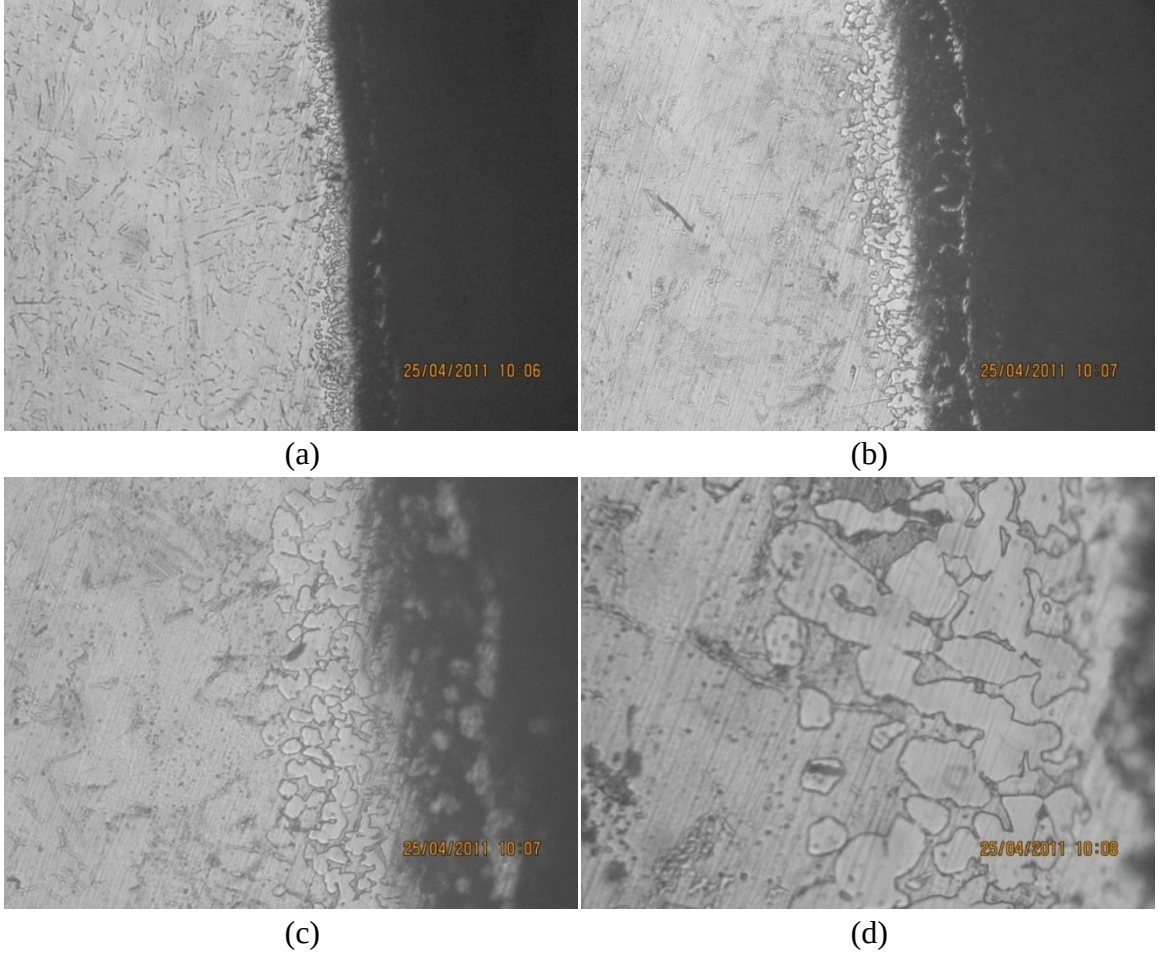
(b)



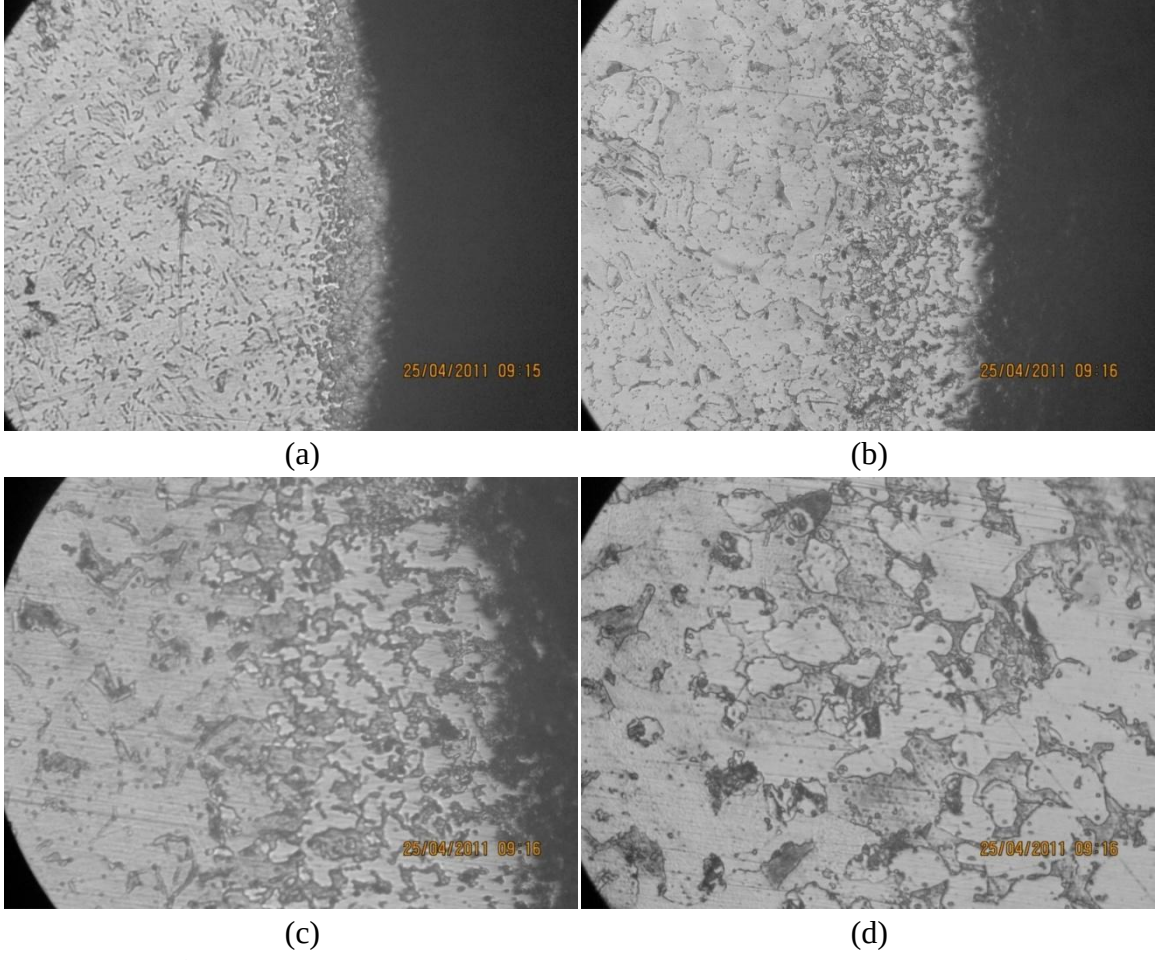
(c)

(d)

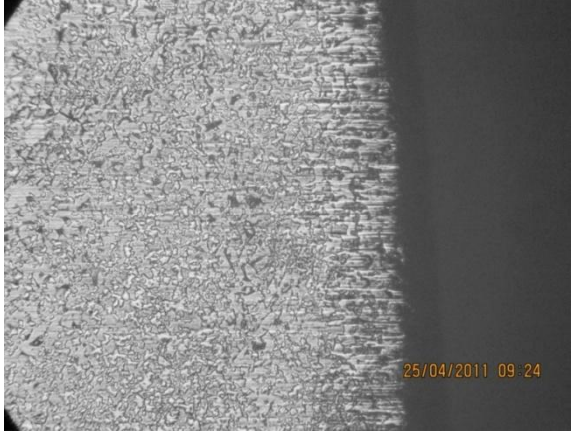
Şekil 9. 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



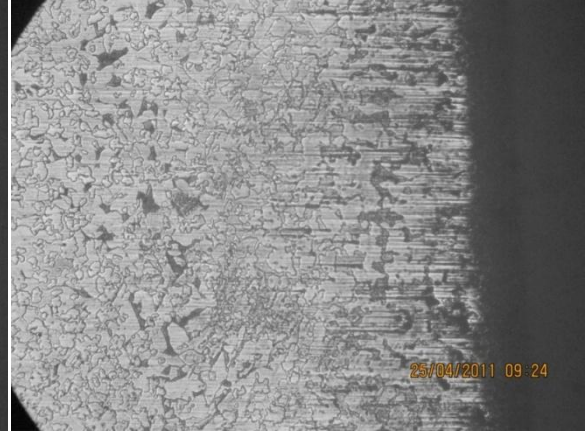
Şekil 10. 800 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



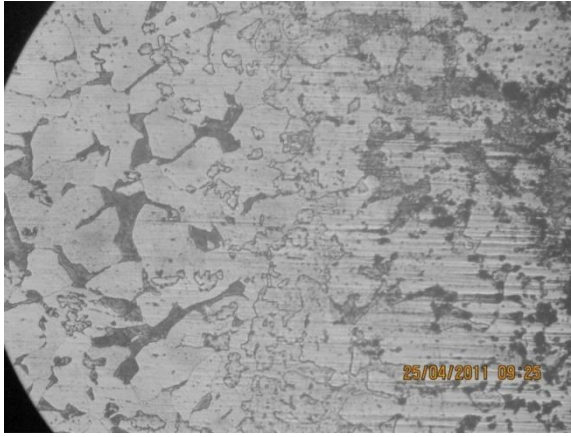
Şekil 11. 800 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



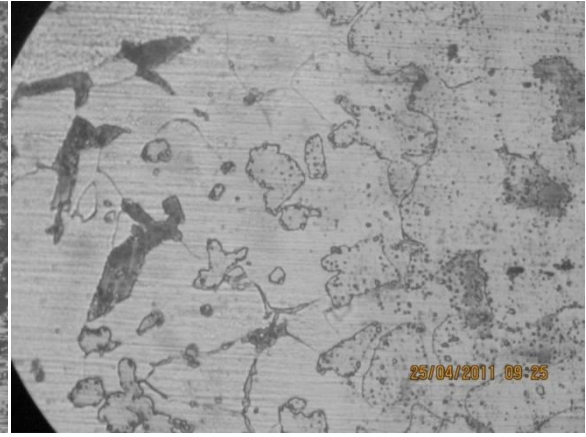
(a)



(b)

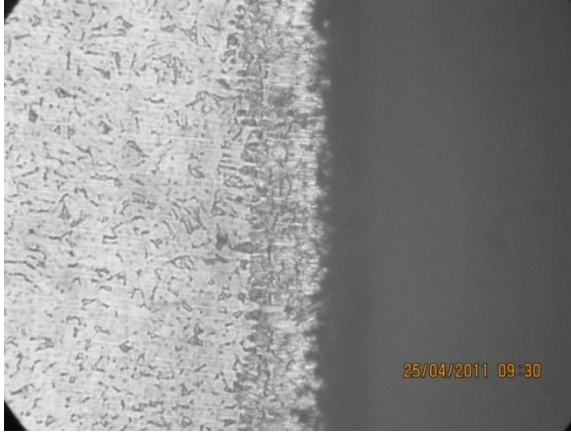


(c)

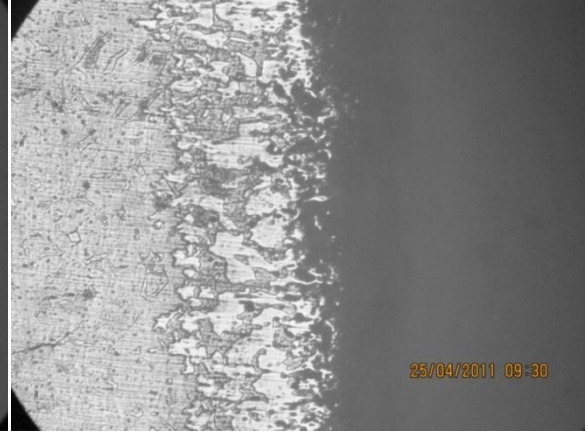


(d)

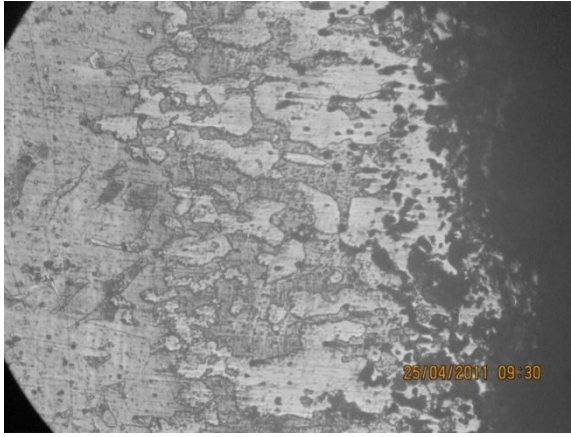
Şekil 11. 850 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



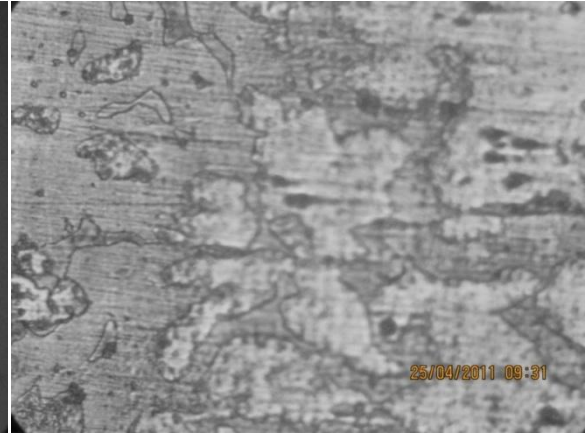
(a)



(b)

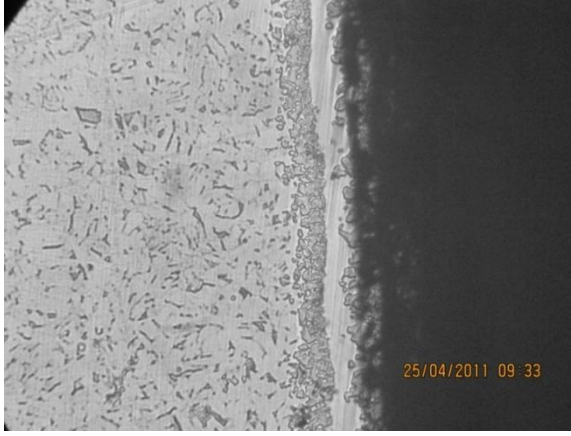


(c)

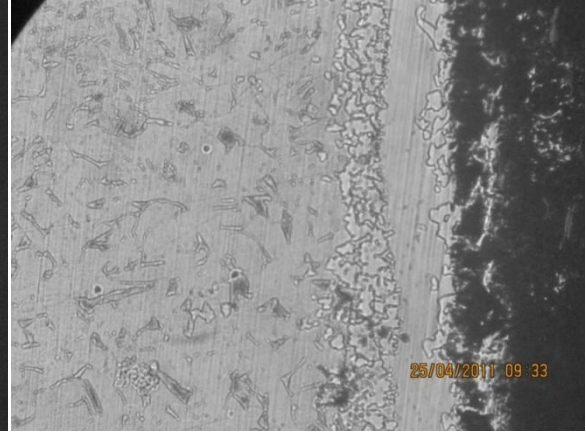


(d)

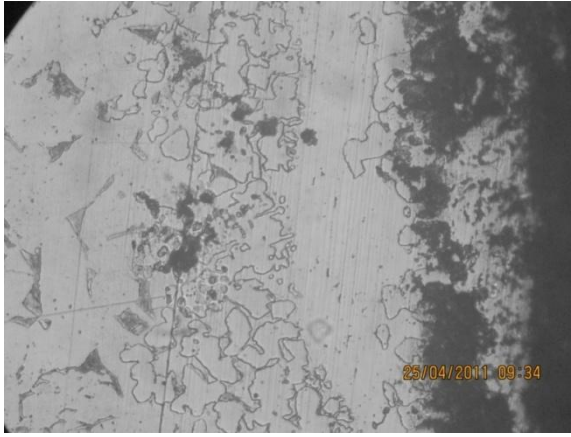
Şekil 12. 850 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



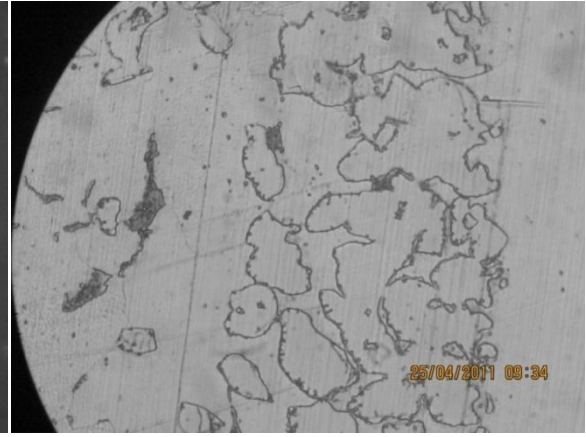
(a)



(b)

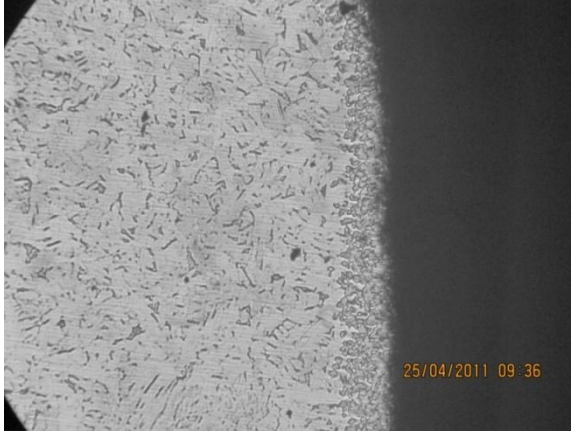


(c)

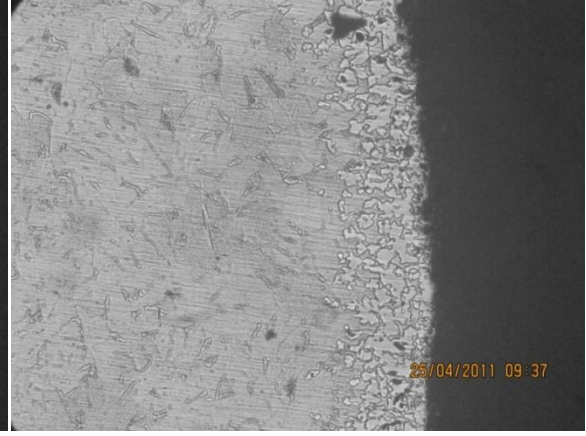


(d)

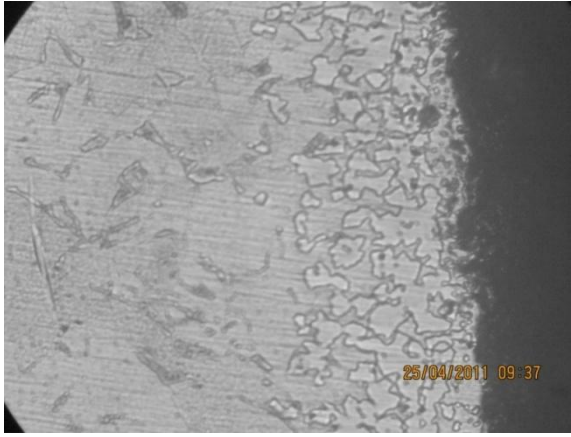
Şekil 13. 850 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



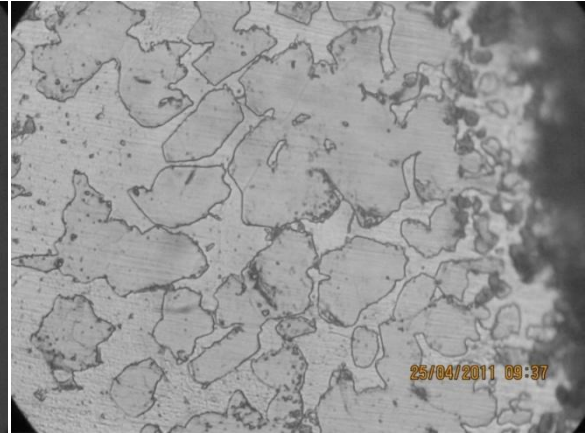
(a)



(b)



(c)

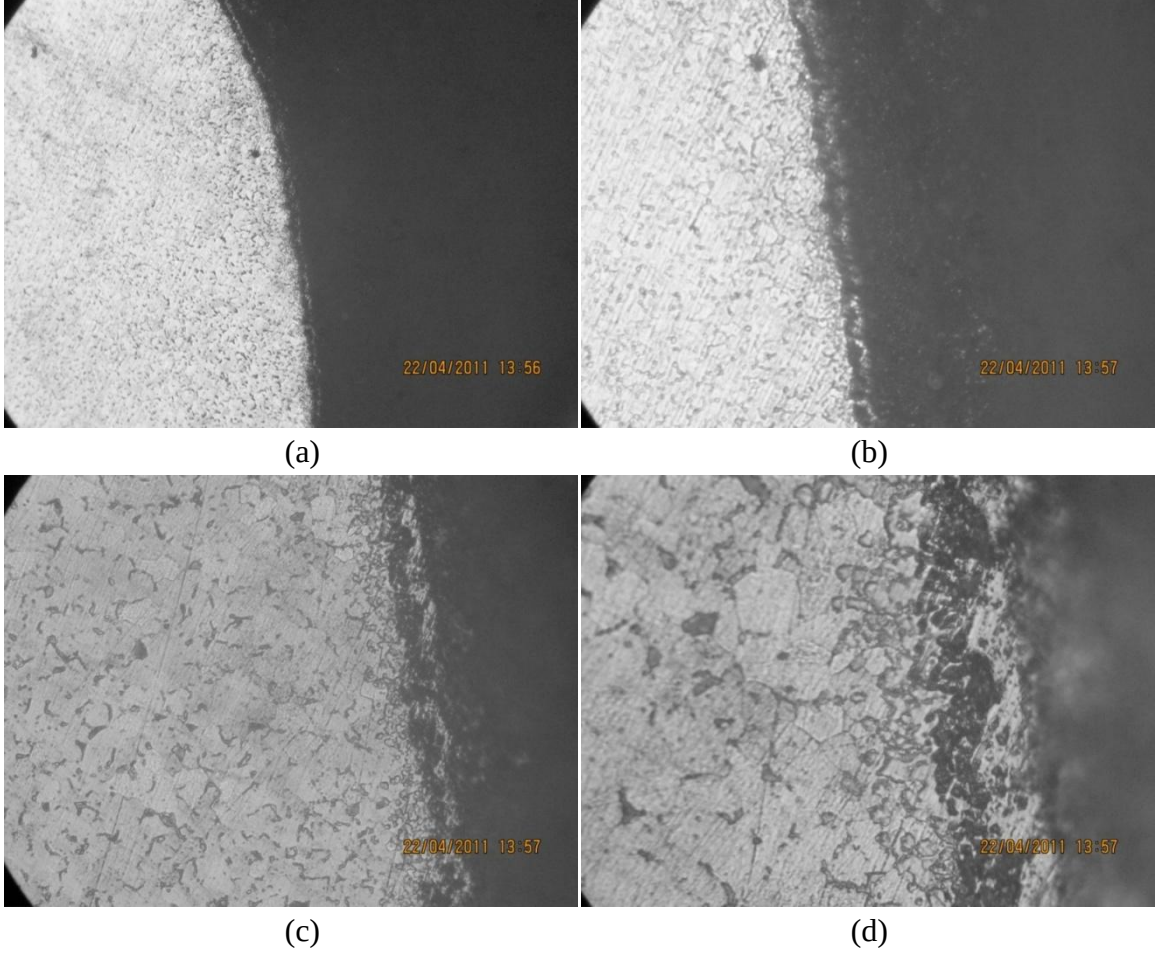


(d)

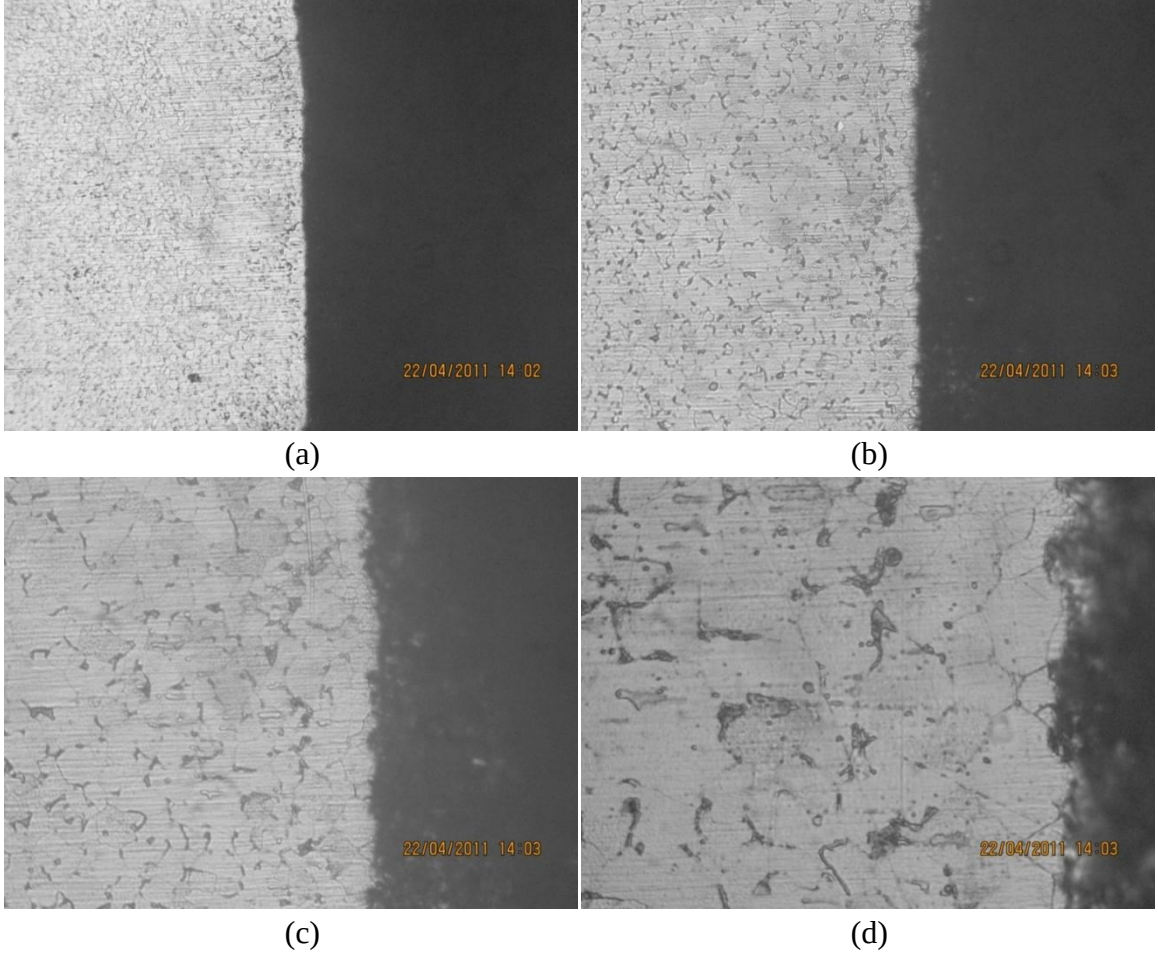
Şekil 14. 850 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

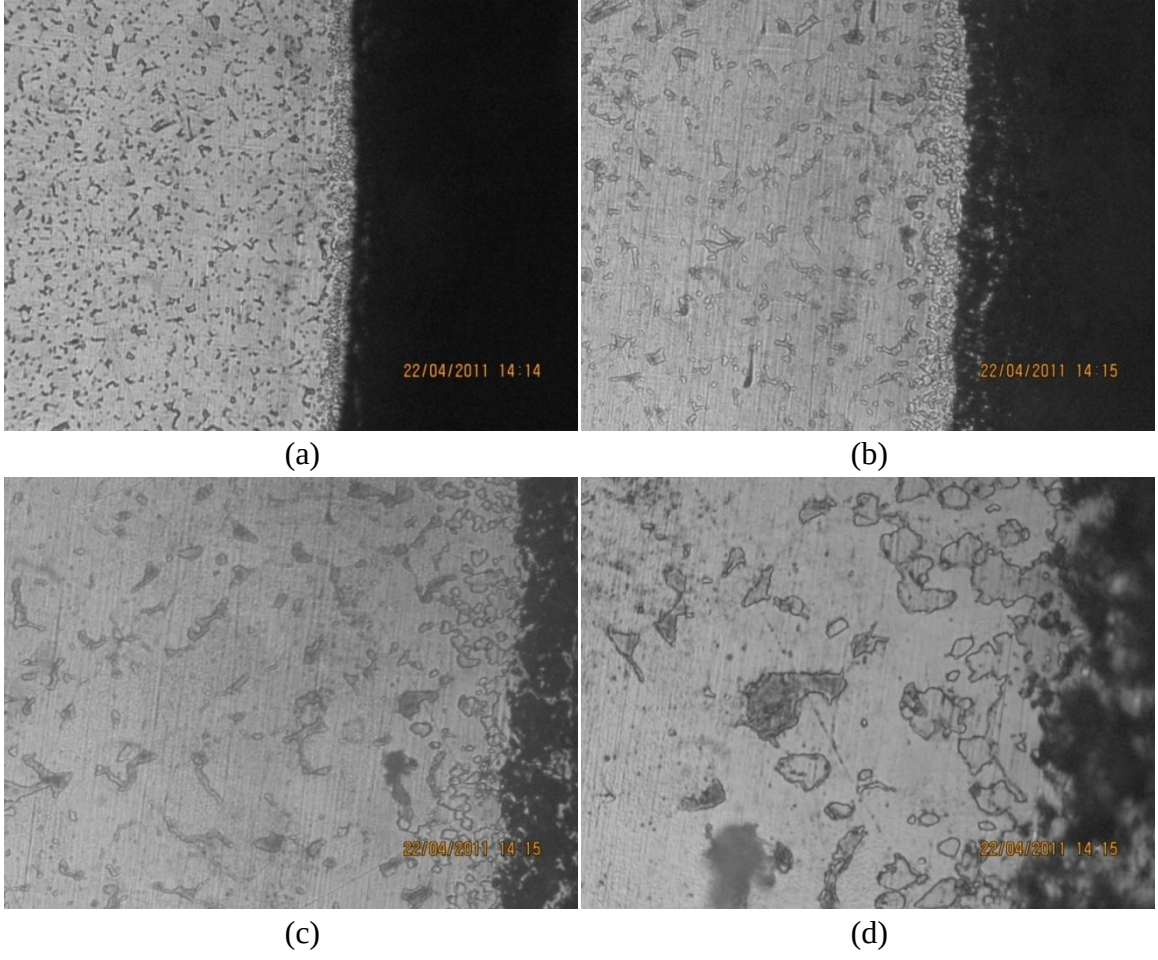
C. 4 saat mekanik alaşımlanmış FeB+Sodyum silikat karışımı tozların sonuçları.



Şekil 1. 700 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



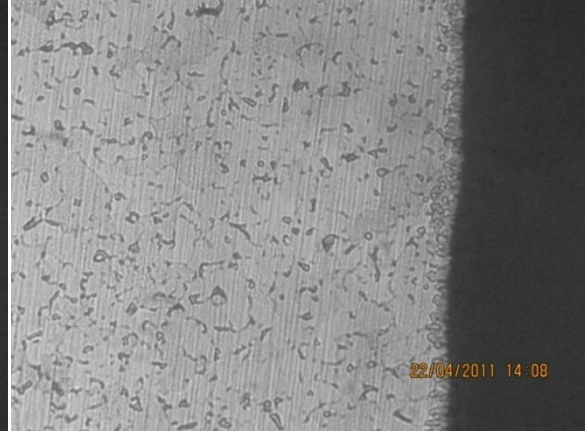
Şekil 2. 700 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



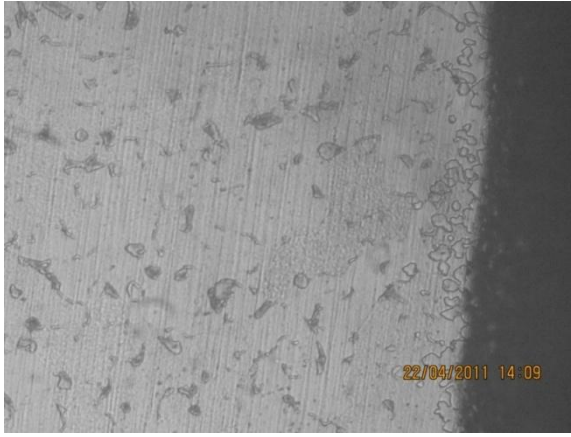
Şekil 3. 700 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



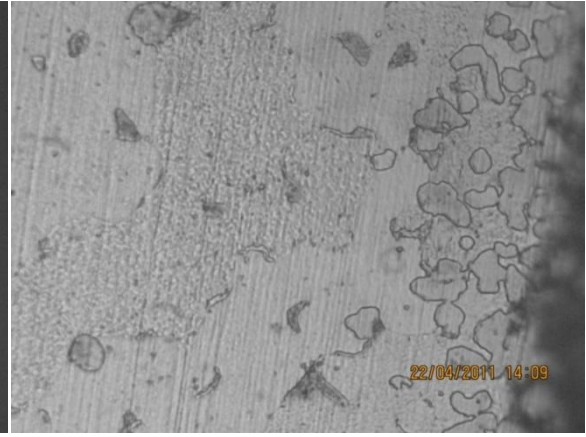
(a)



(b)

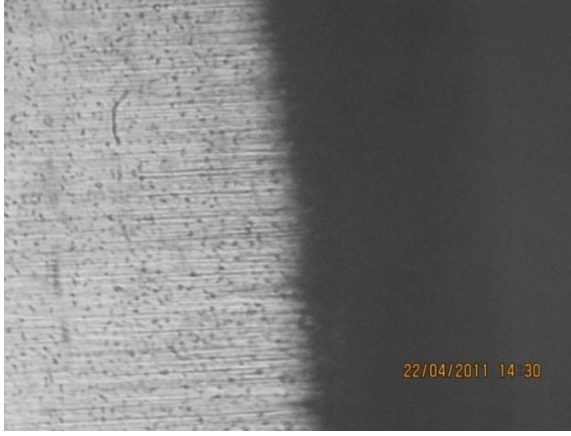


(c)

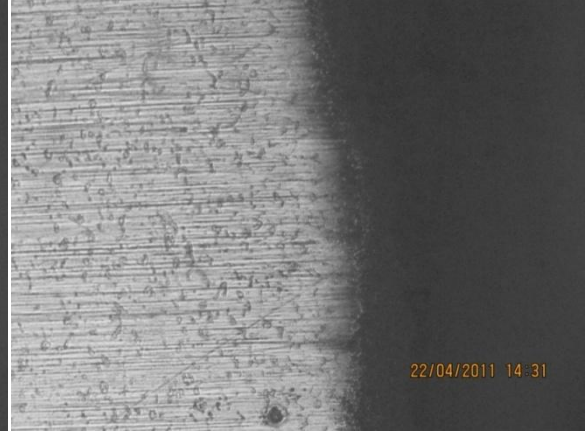


(d)

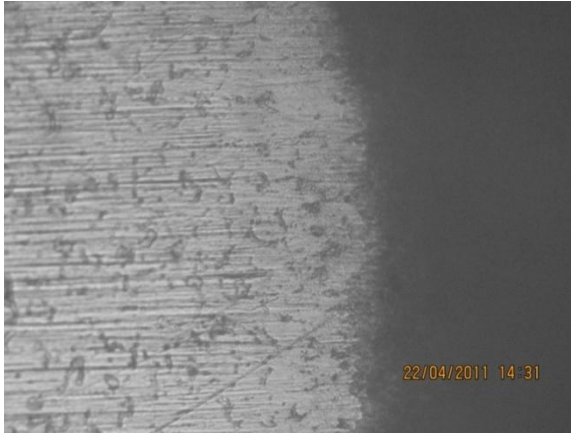
Şekil 4. 700 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



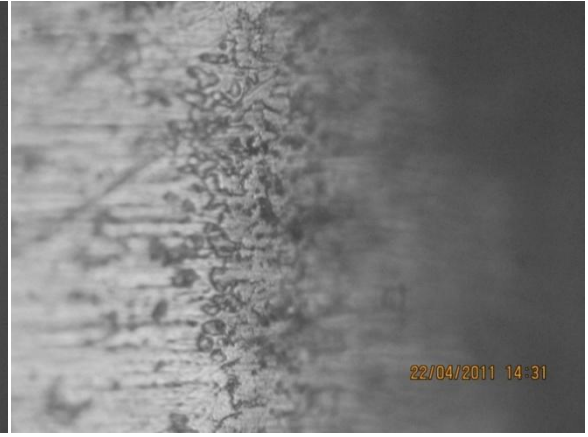
(a)



(b)

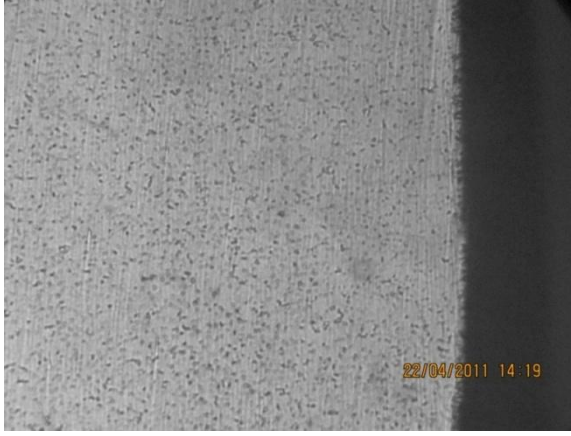


(c)

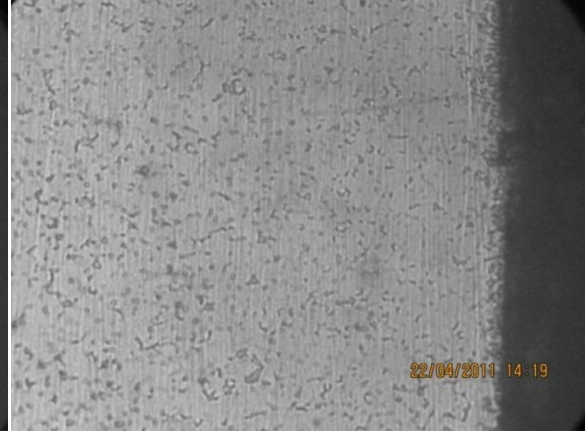


(d)

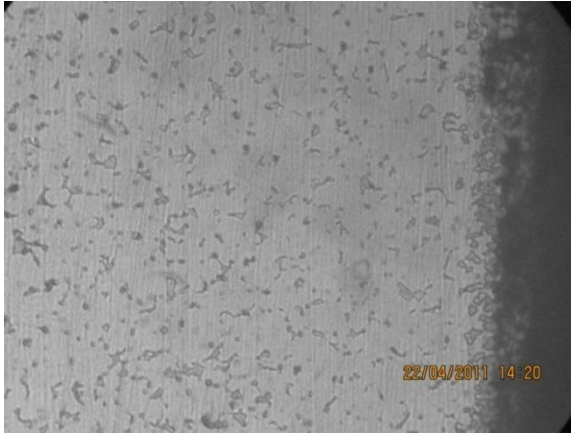
Şekil 5. 750 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



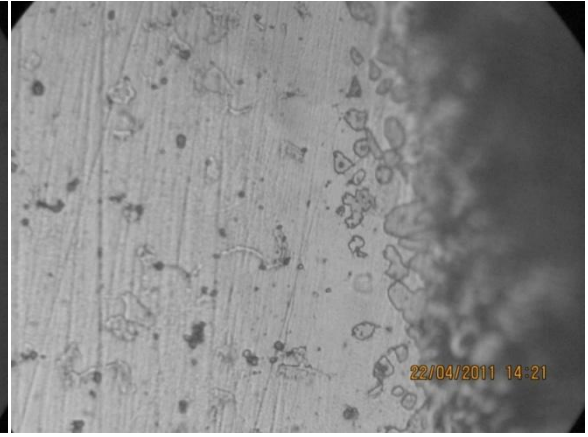
(a)



(b)

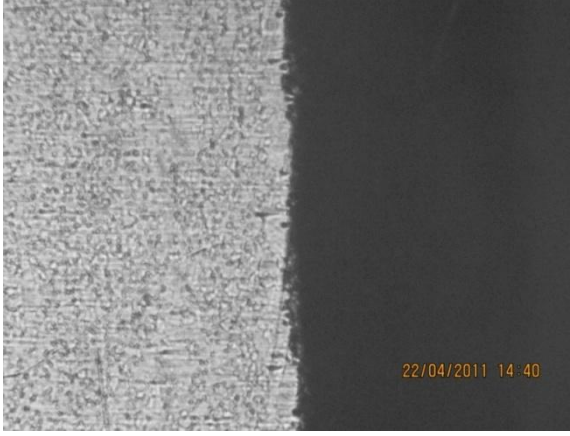


(c)

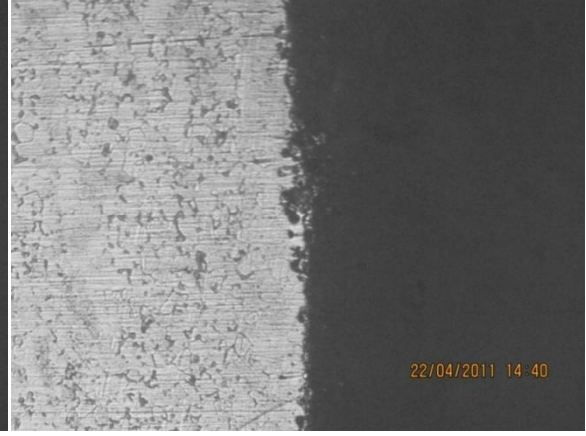


(d)

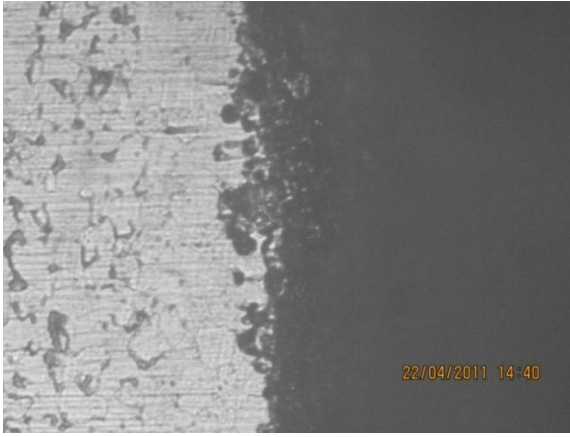
Şekil 6. 750 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



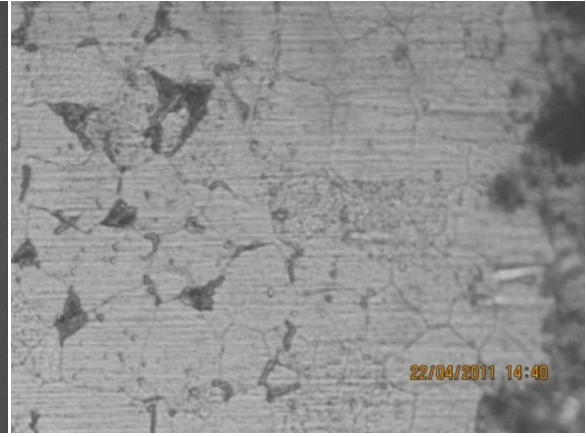
(a)



(b)



(c)

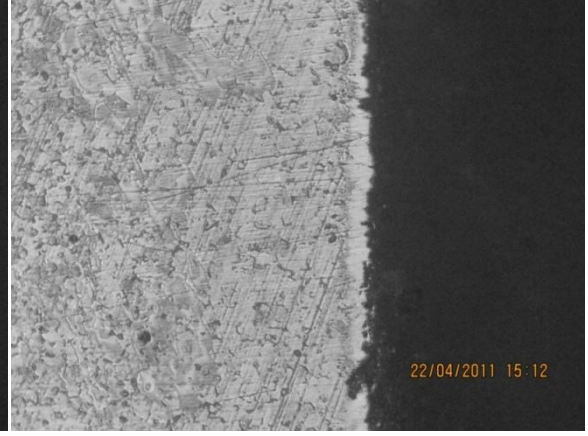


(d)

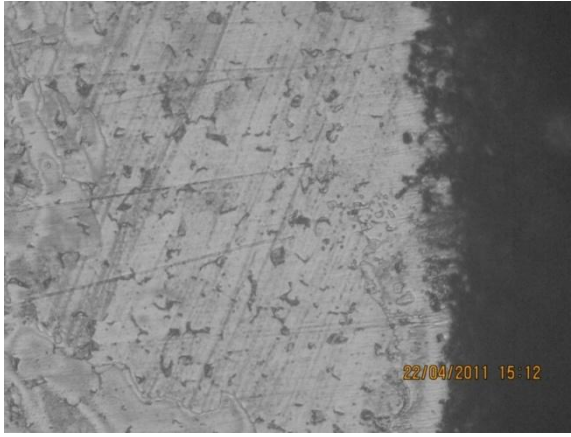
Şekil 7. 750 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



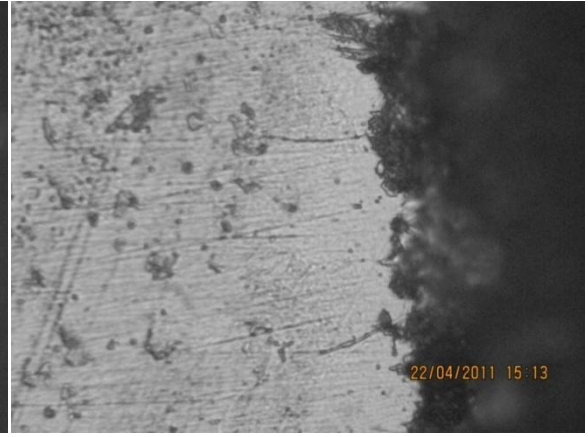
(a)



(b)

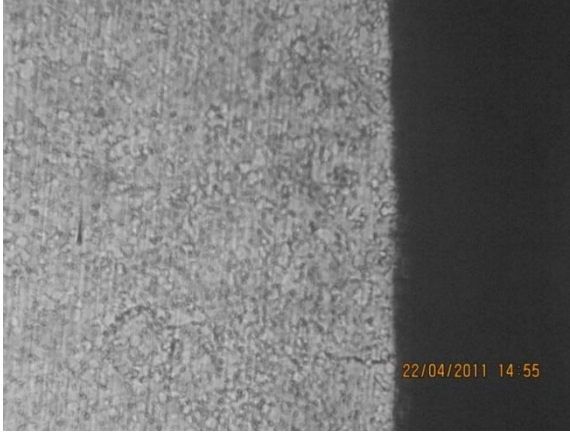


(c)

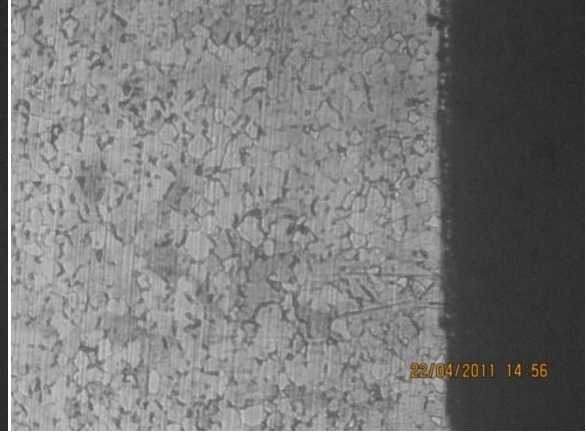


(d)

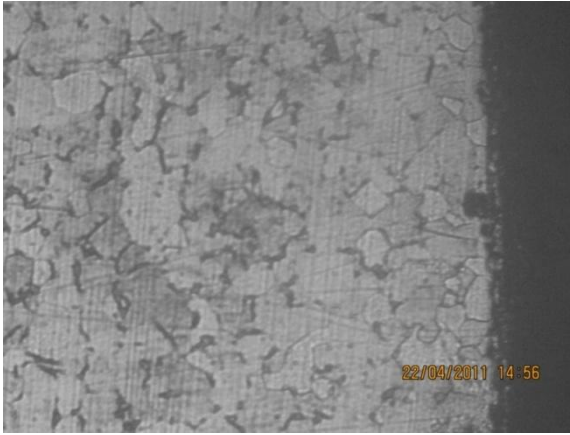
Şekil 8. 750 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



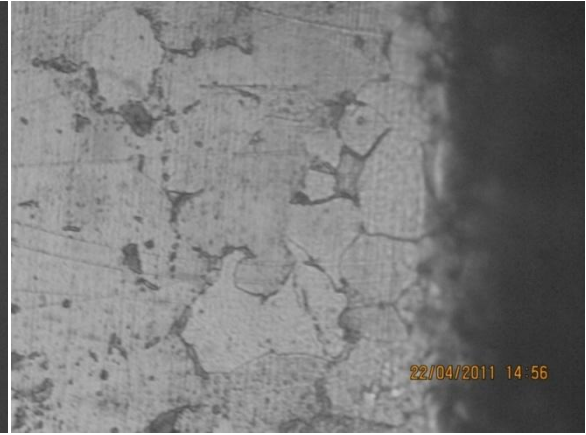
(a)



(b)

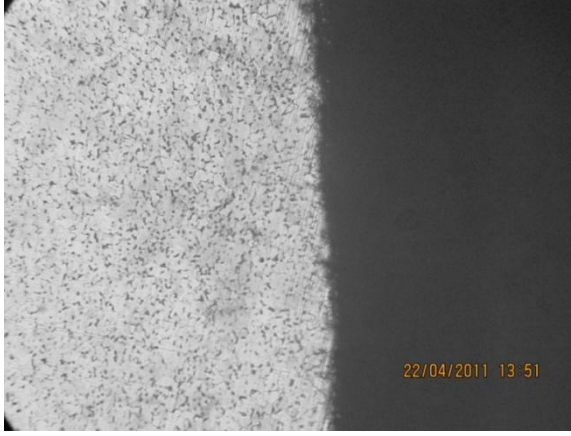


(c)

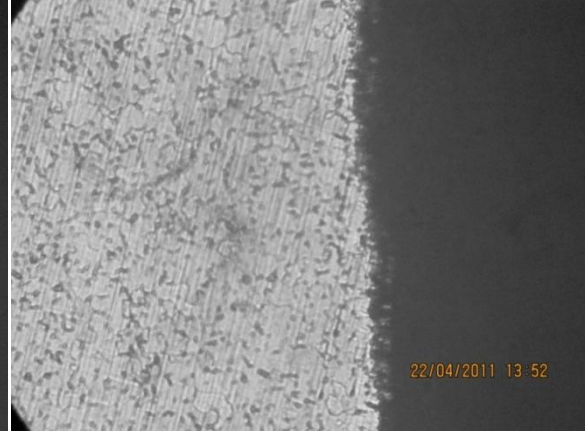


(d)

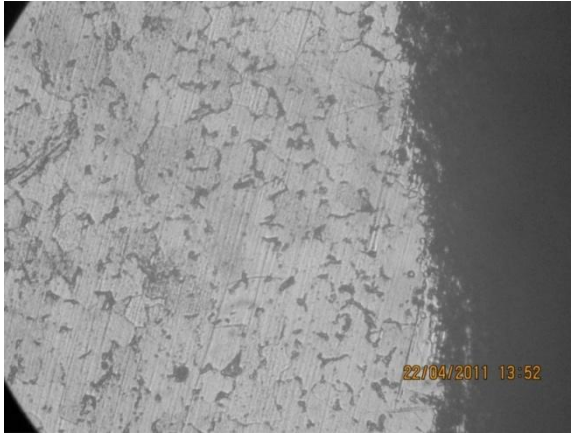
Şekil 9. 800 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



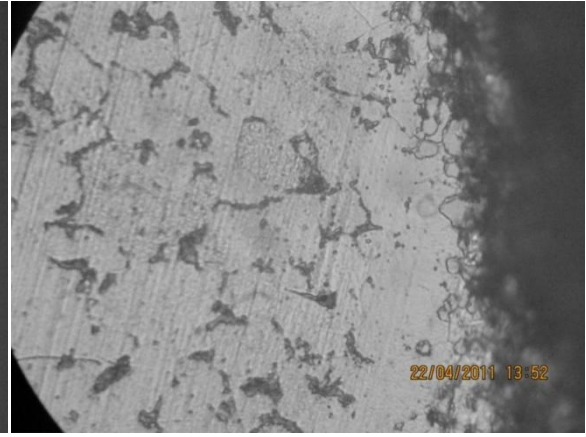
(a)



(b)

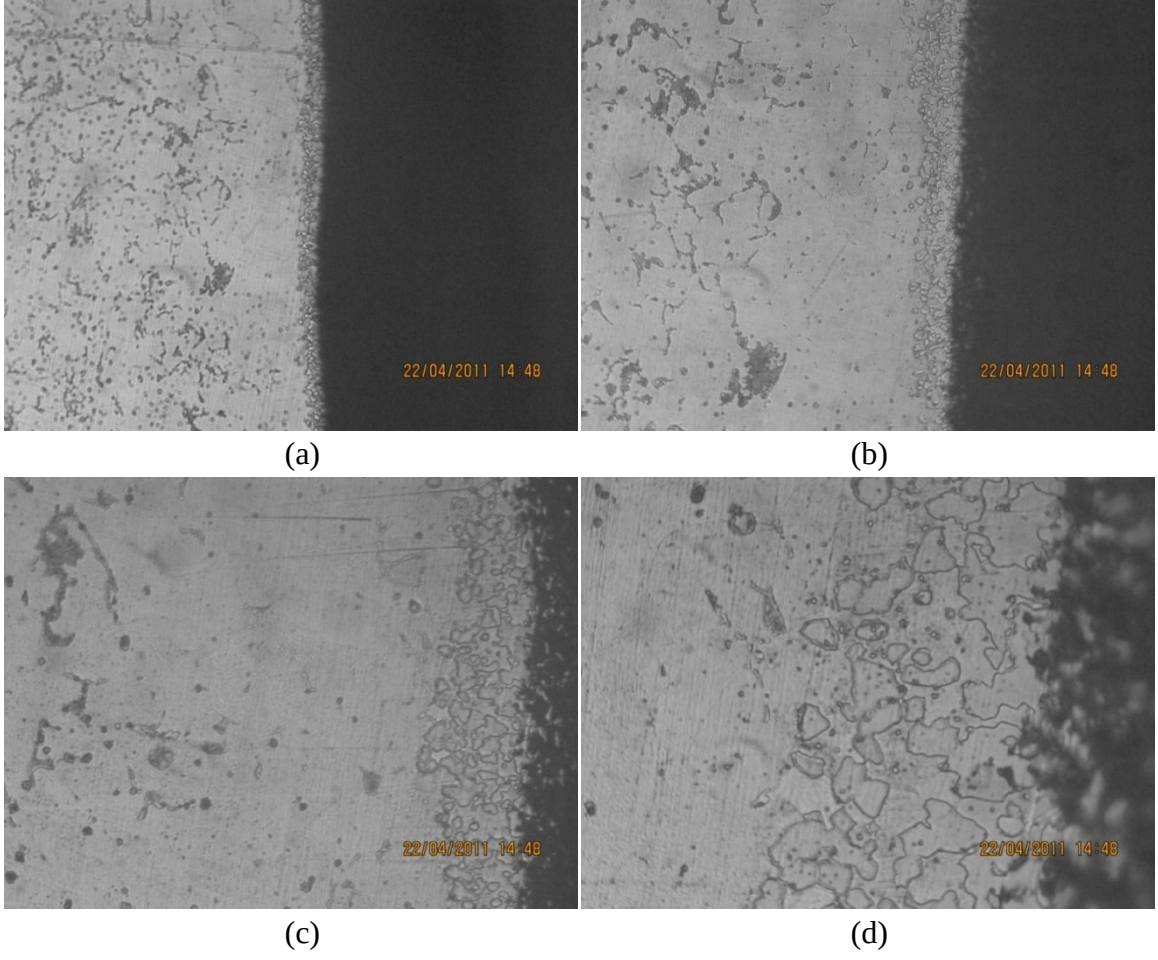


(c)

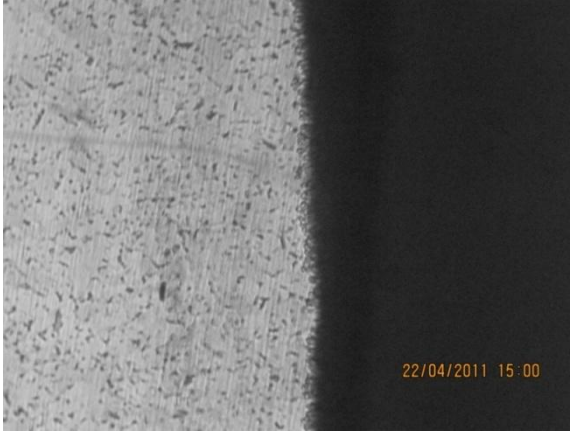


(d)

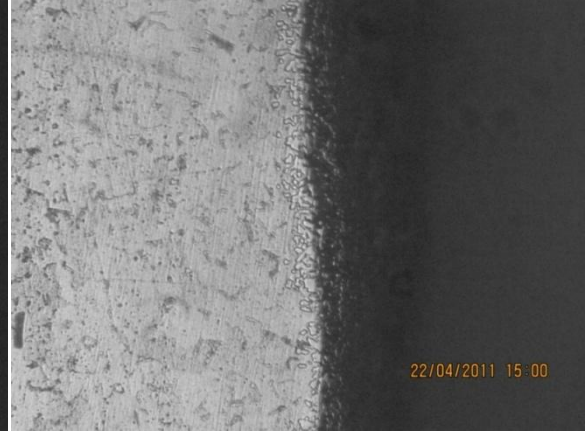
Şekil 10. 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



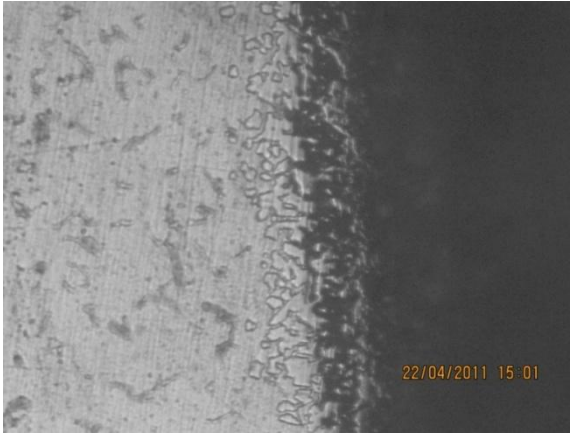
Şekil 11. 800 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



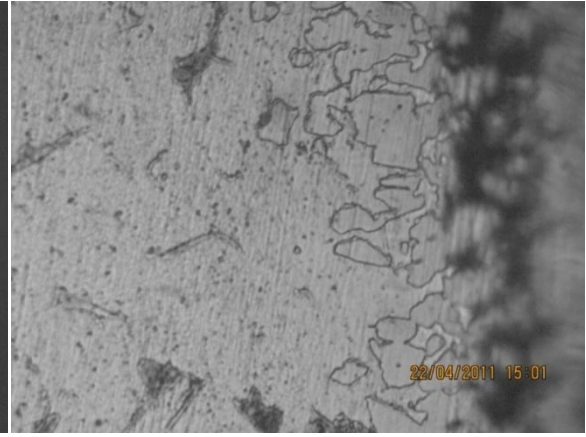
(a)



(b)

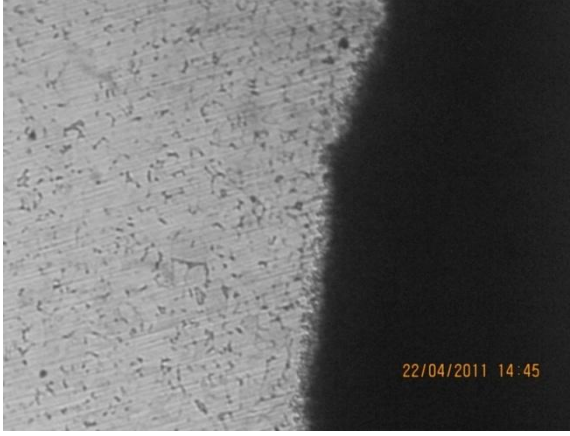


(c)

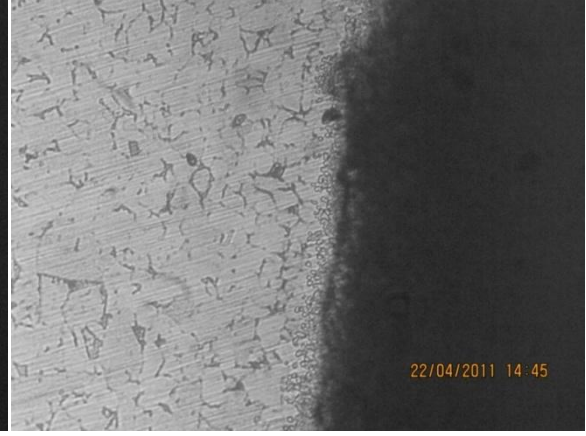


(d)

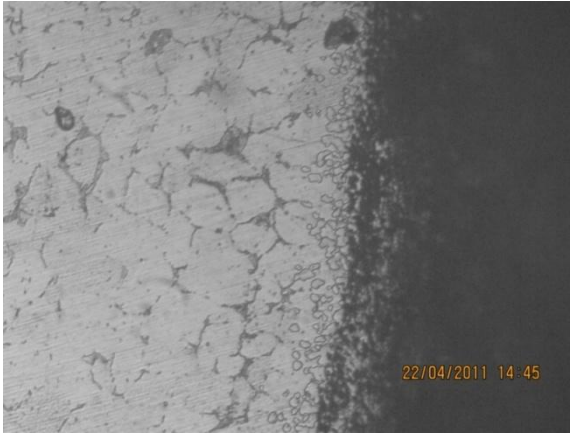
Şekil 12. 800 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



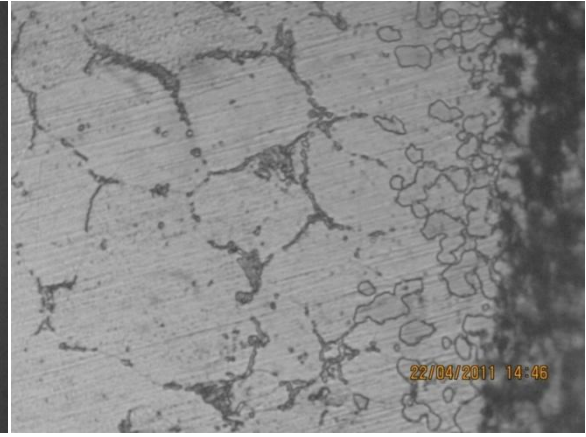
(a)



(b)

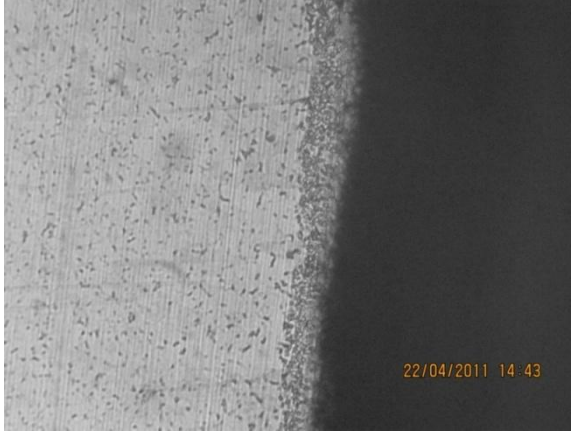


(c)

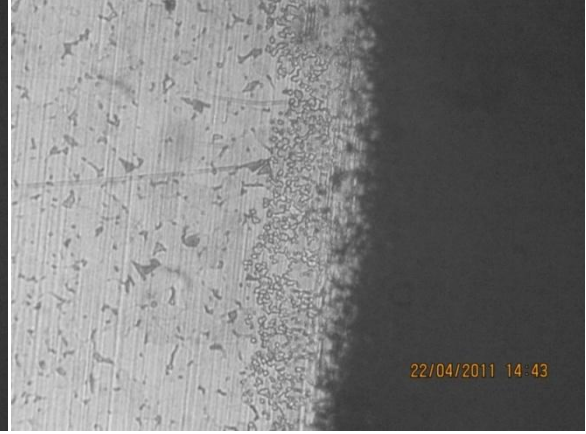


(d)

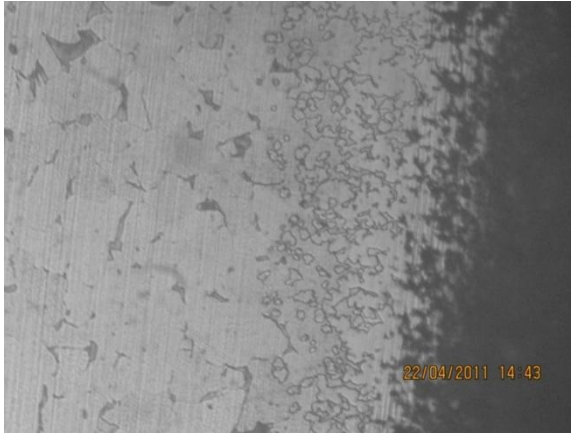
Şekil 13. 850 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



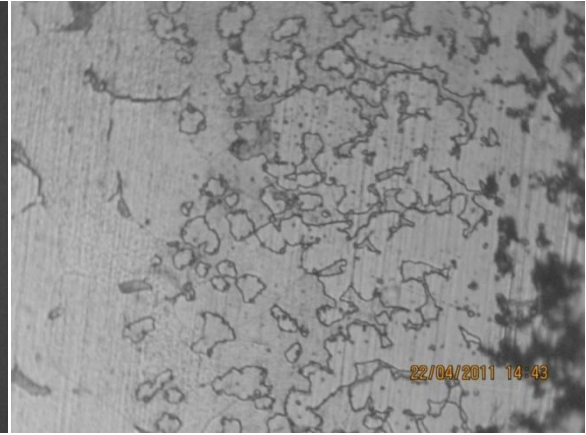
(a)



(b)

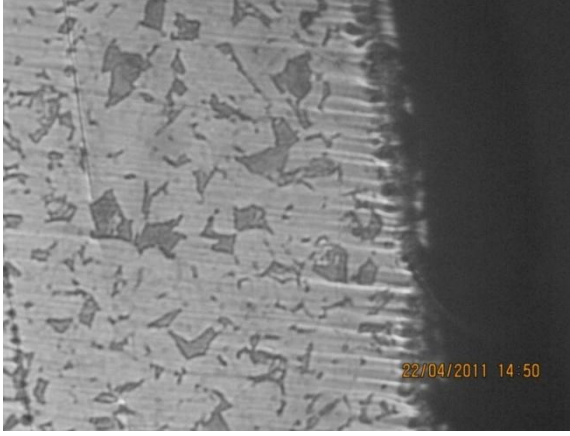


(c)

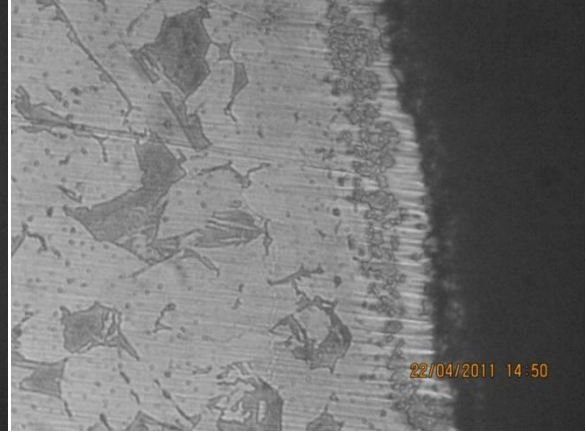


(d)

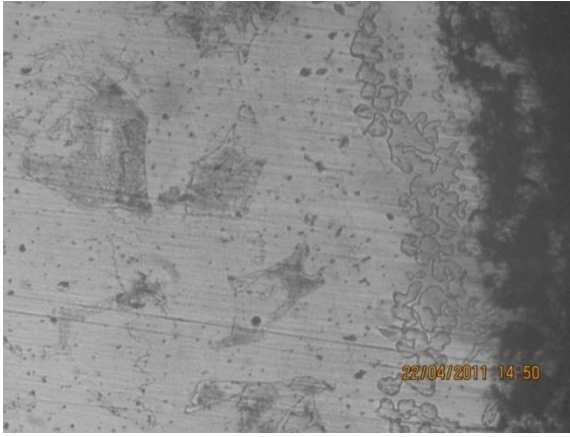
Şekil 14. 850 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



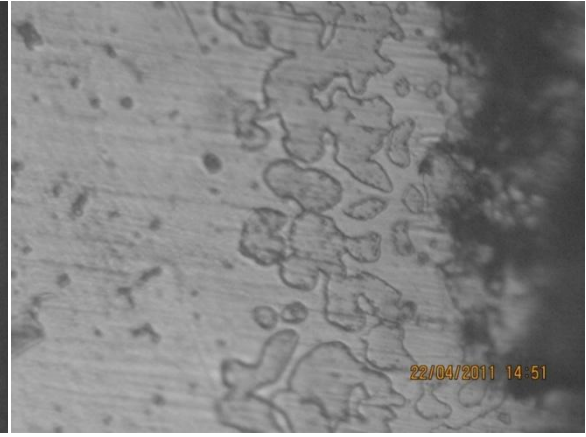
(a)



(b)

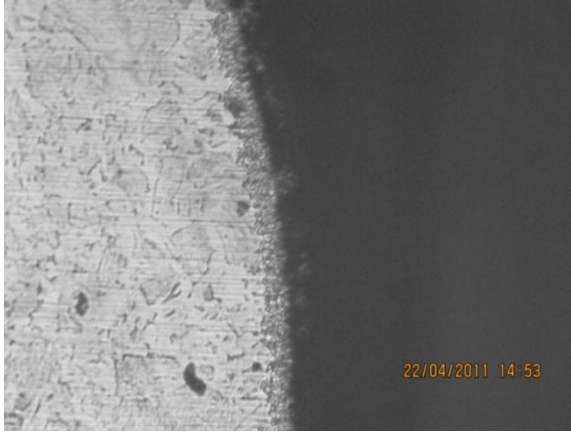


(c)

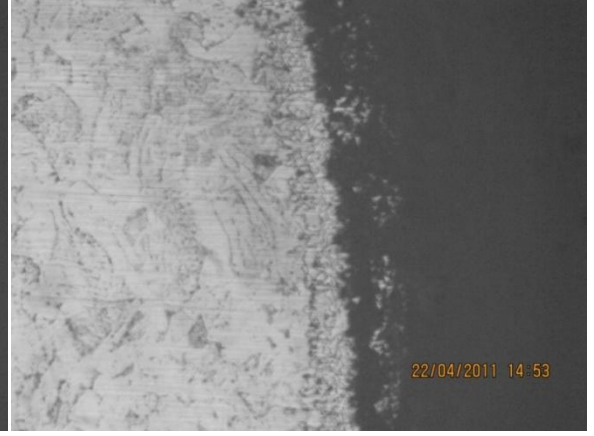


(d)

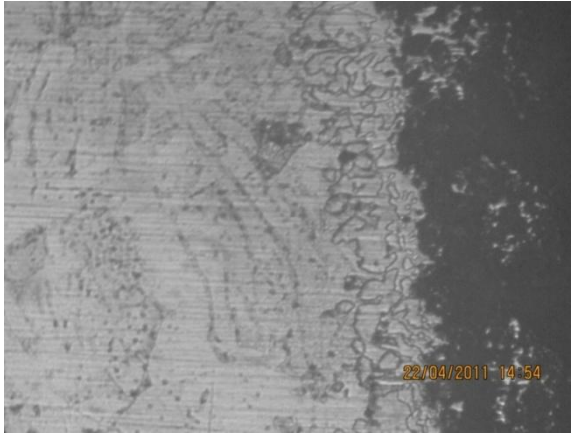
Şekil 14. 850 °C sıcaklık ve 6 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



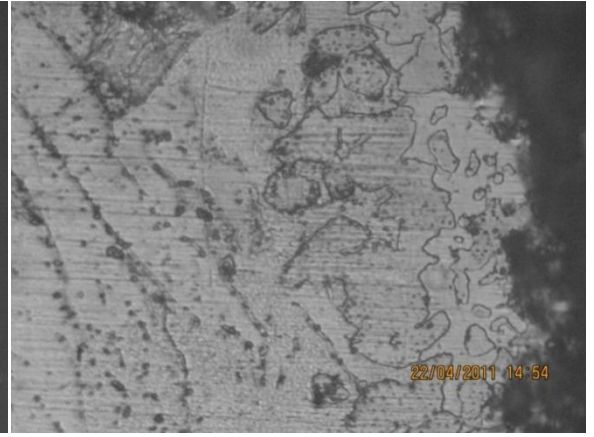
(a)



(b)



(c)

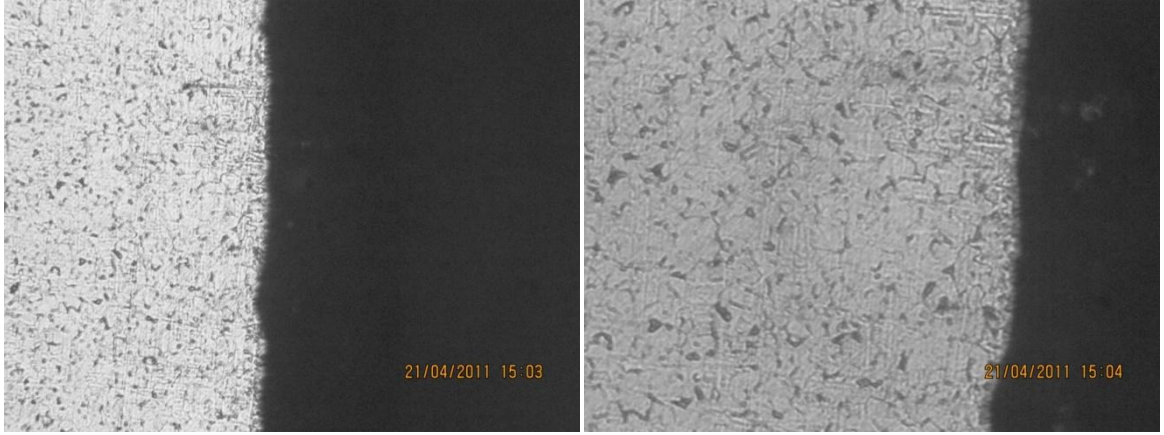


(d)

Şekil 15. 850 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü
a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

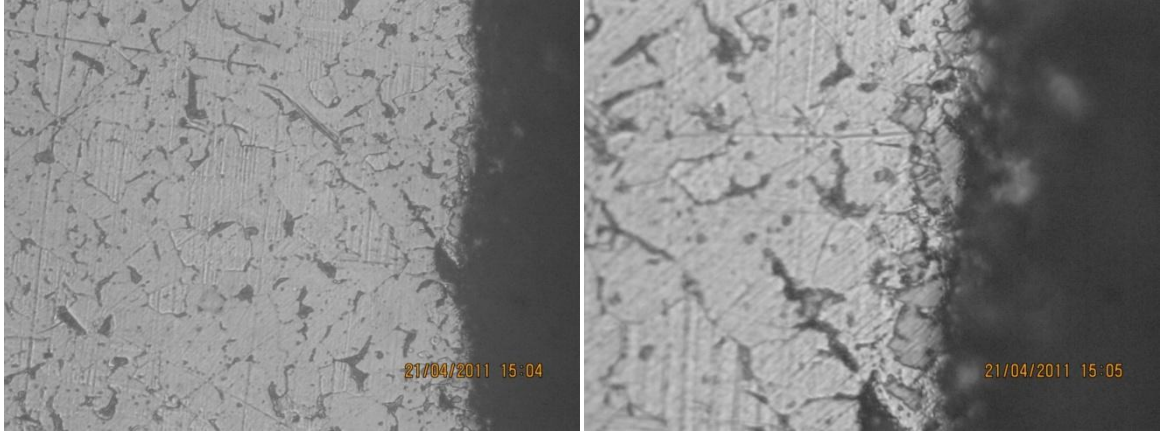
MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

G. Alaşımınlanmamış FeB+Sodyum silikat karışımı tozların sonuçları.



(a)

(b)



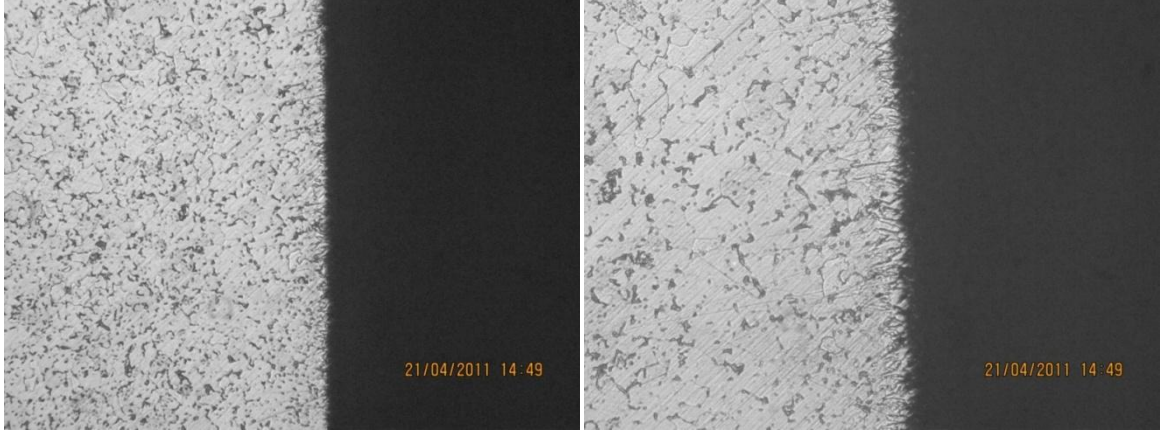
(c)

(d)

Şekil 1. 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

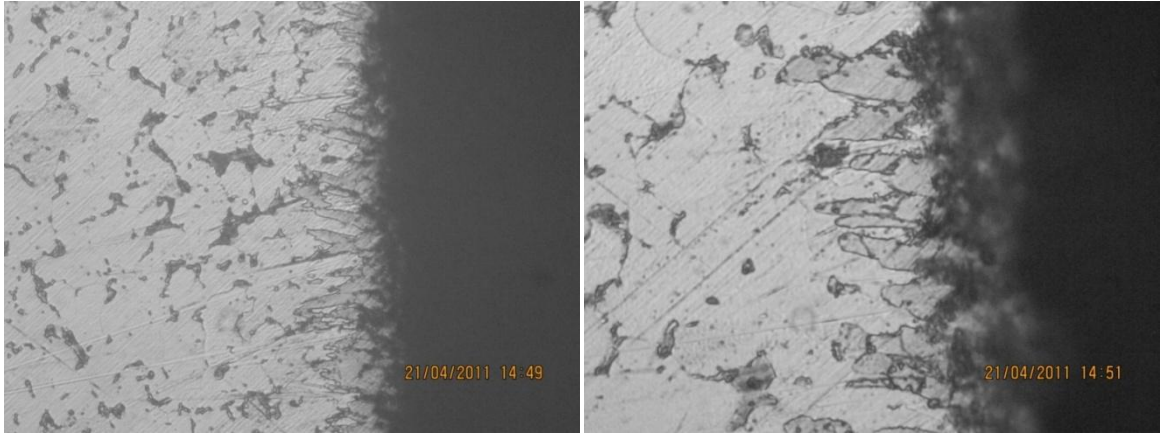
MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

H. 1 saat öğütülmüş $\text{FeB}+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NH_4Cl silikat karışımı tozların borlama mikroyapı sonuçları.



(a)

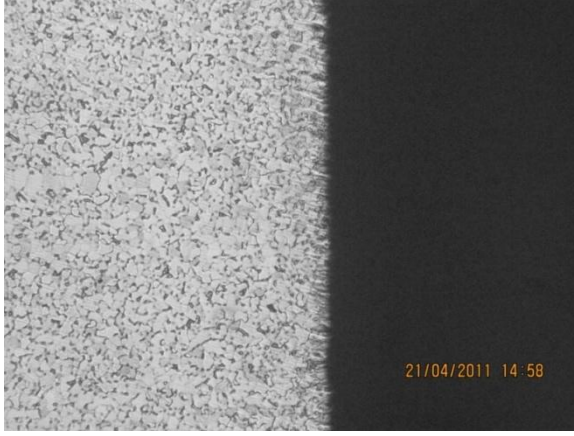
(b)



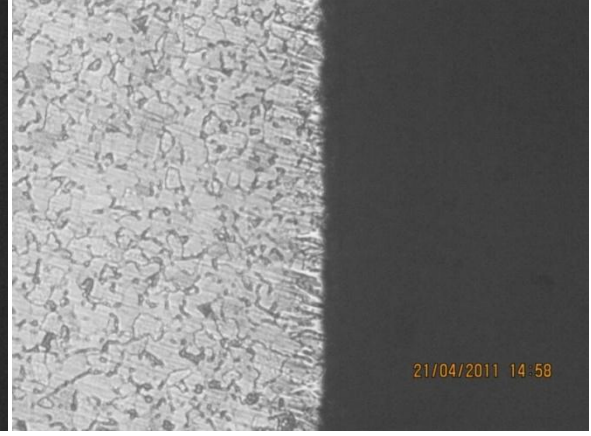
(c)

(d)

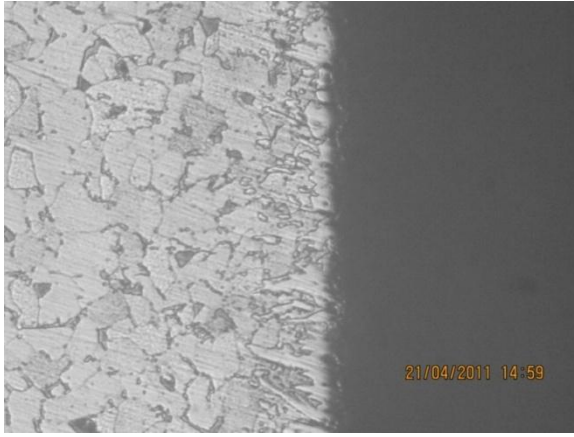
Şekil 1. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ silikatı ile 800°C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



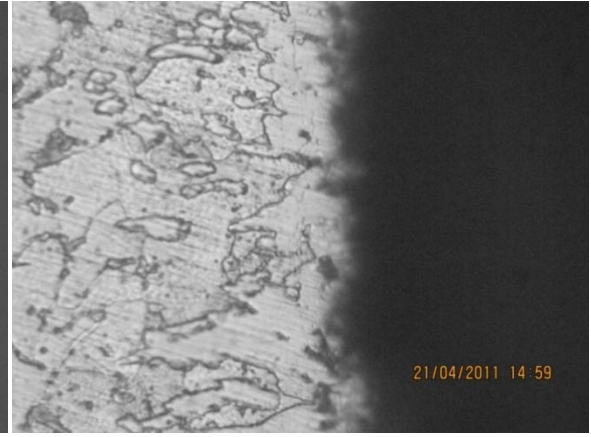
(a)



(b)

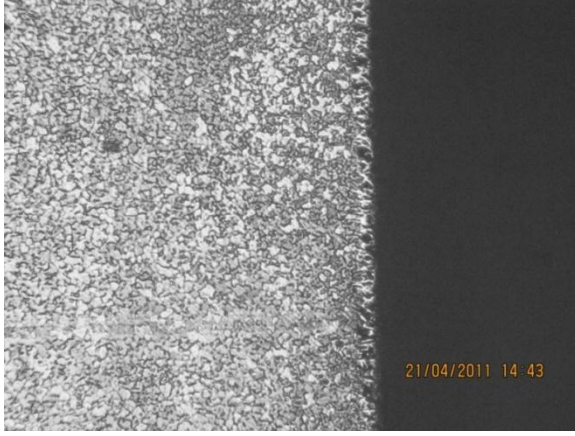


(c)

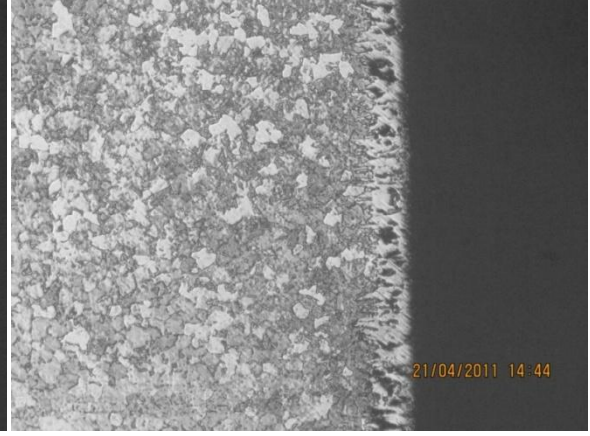


(d)

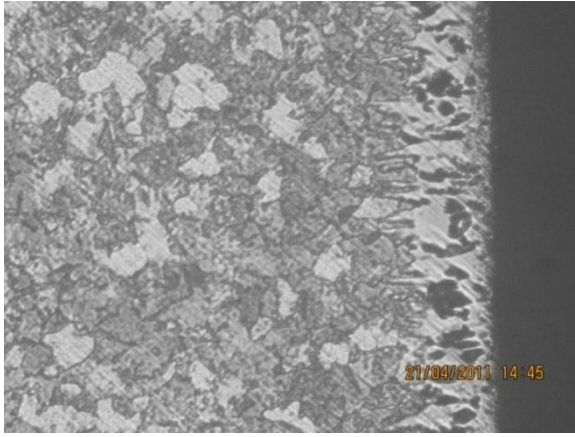
Şekil 2. Na₂CO₃ silikatı ile 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



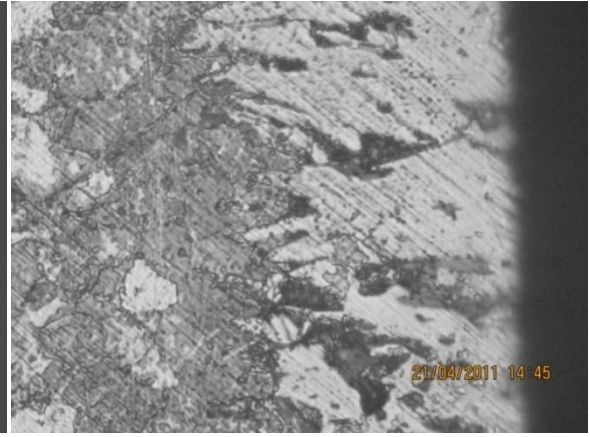
(a)



(b)



(c)

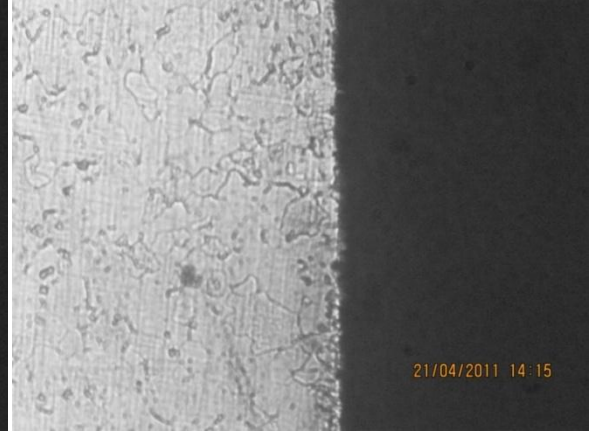


(d)

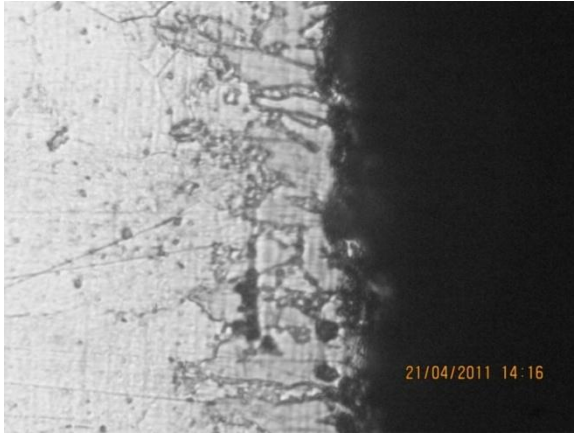
Şekil 3. Na₂SO₄ silikası ile 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



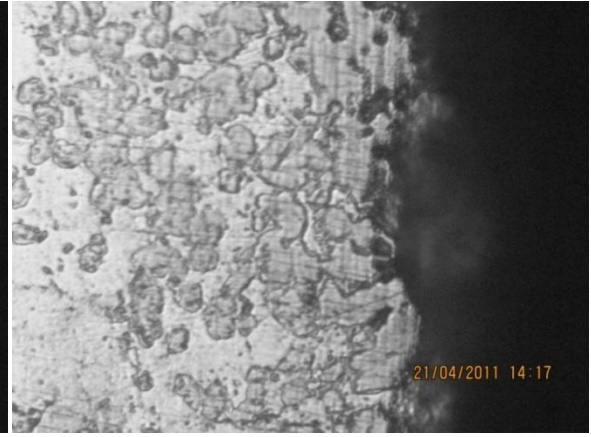
(a)



(b)

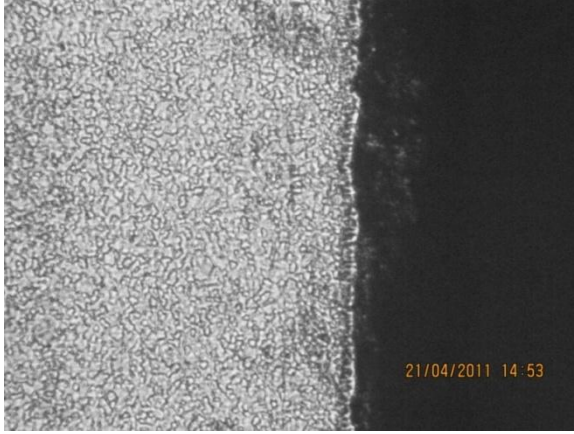


(c)

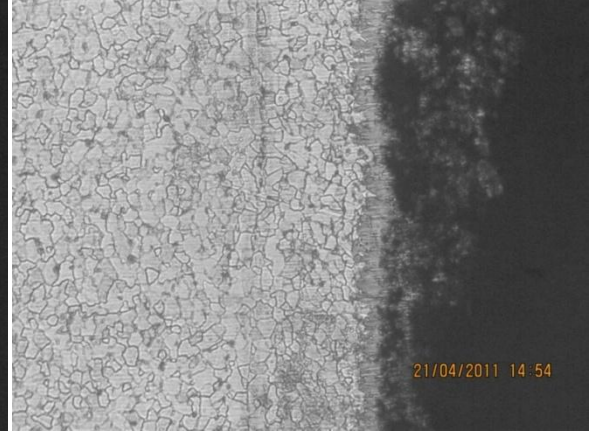


(d)

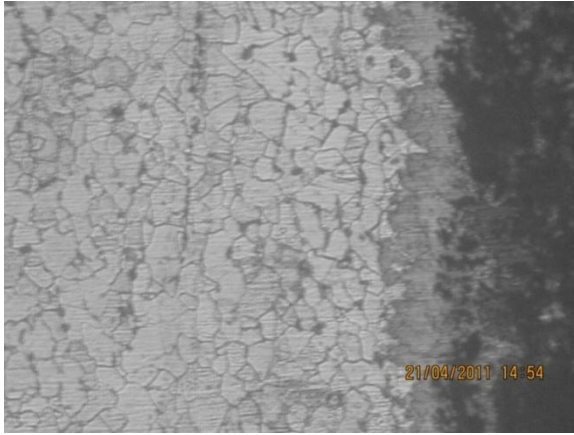
Şekil 4. NaCl tuzunu ile 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



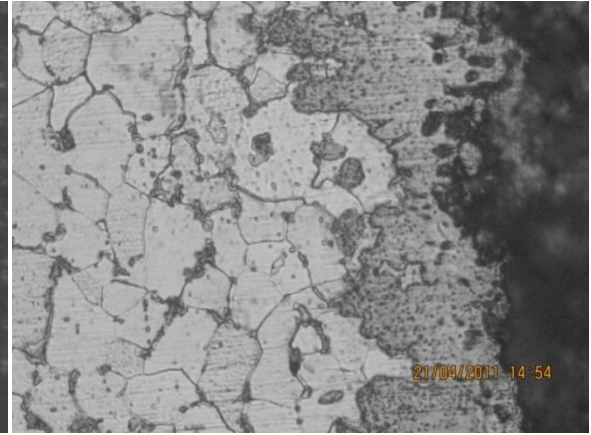
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4. NH_4Cl tuzu ile 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

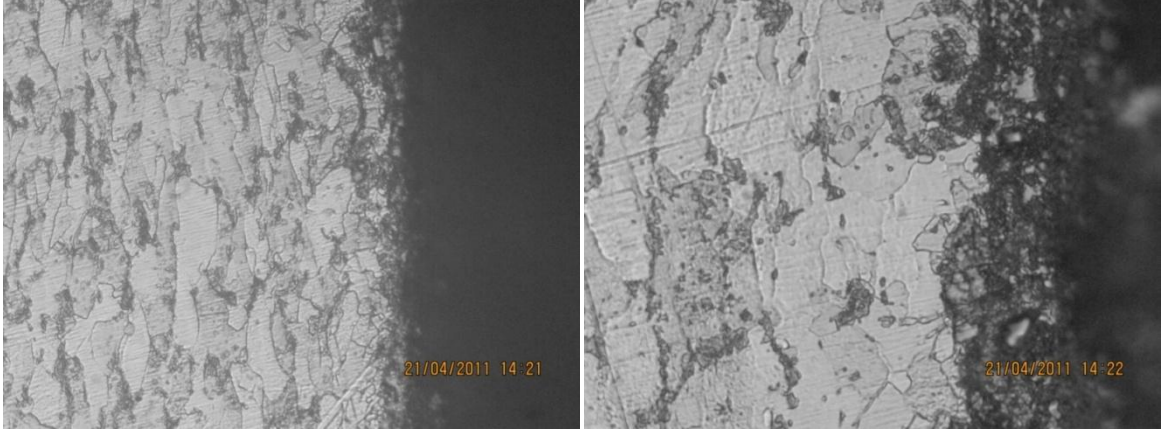
MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

D. 1 saat mekanik alaşımlanmış FeB+Sodyum silikat karışımı tozların düşük sıcaklıklarda borlama mikroyapı sonuçları.



(a)

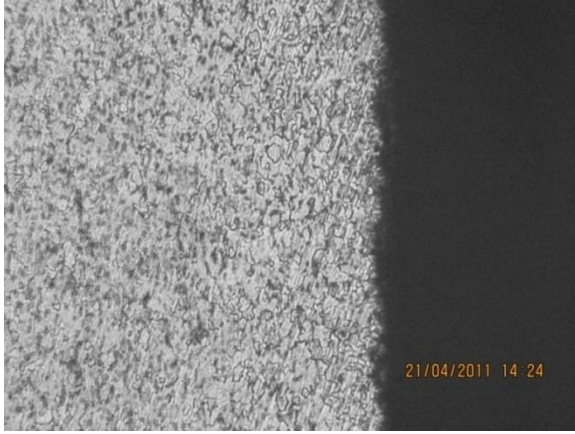
(b)



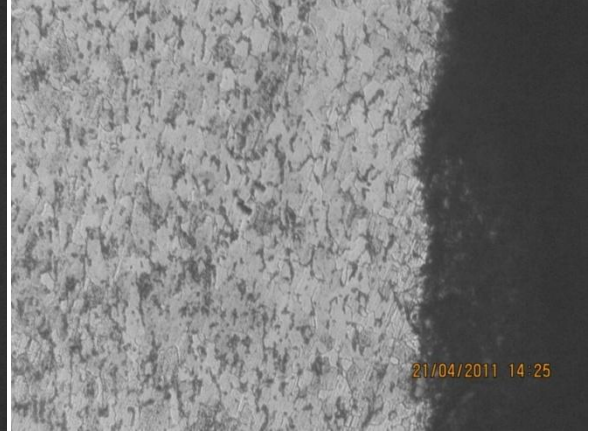
(c)

(d)

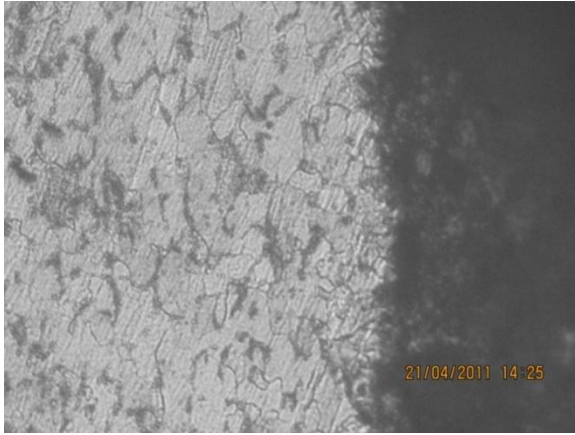
Şekil 1. 550 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



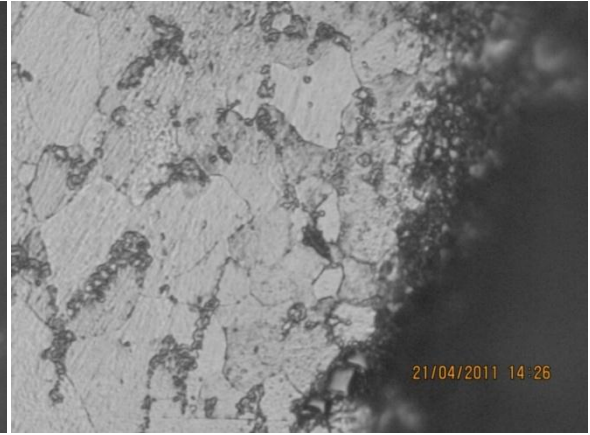
(a)



(b)

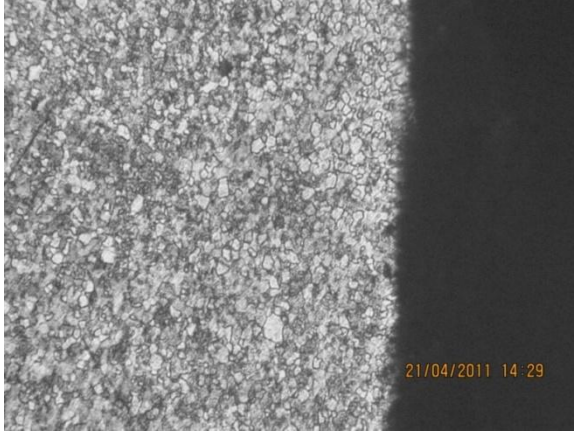


(c)

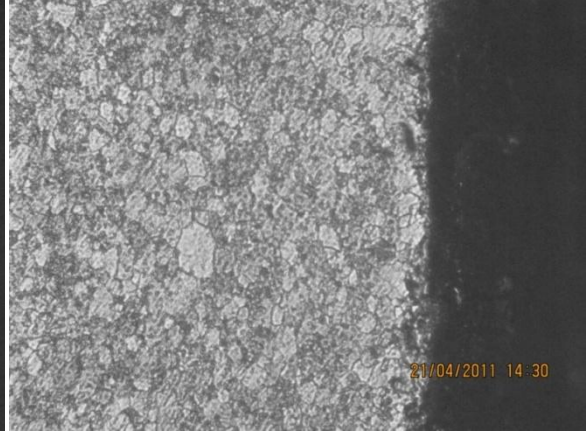


(d)

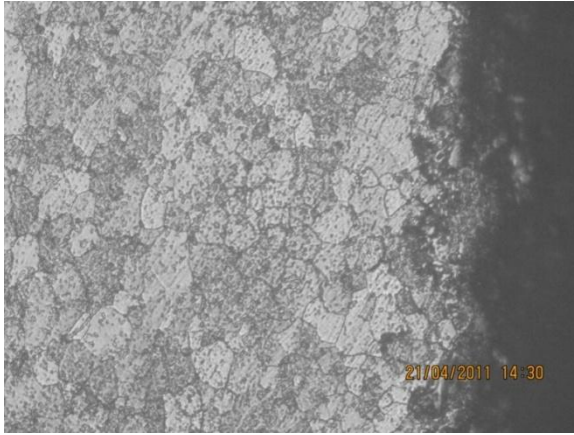
Şekil 2. 600 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



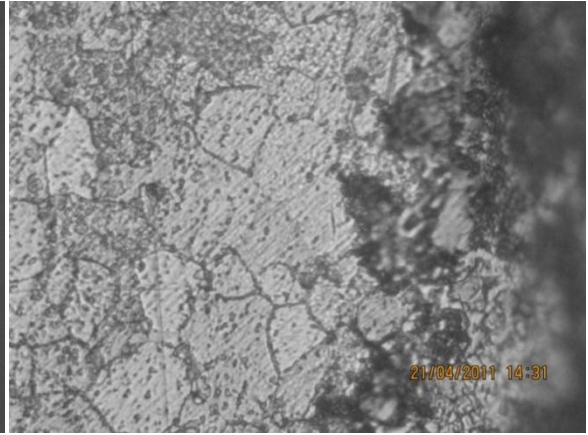
(a)



(b)

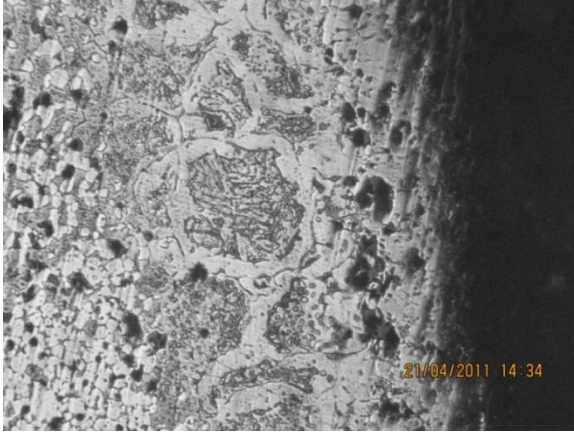


(c)

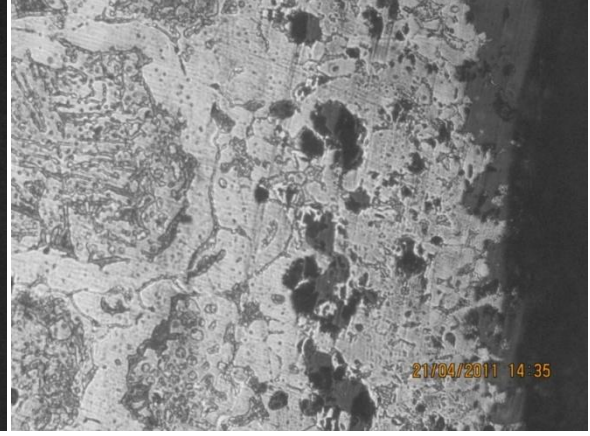


(d)

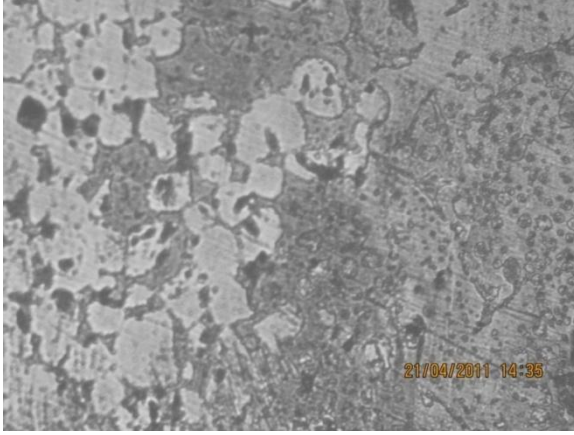
Şekil 3. 650 °C sıcaklık ve 8 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



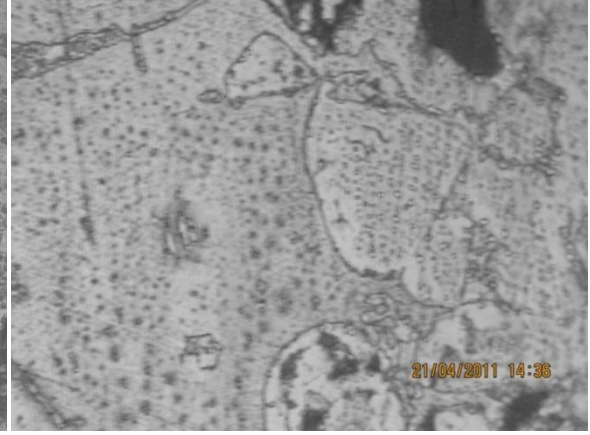
(a)



(b)



(c)

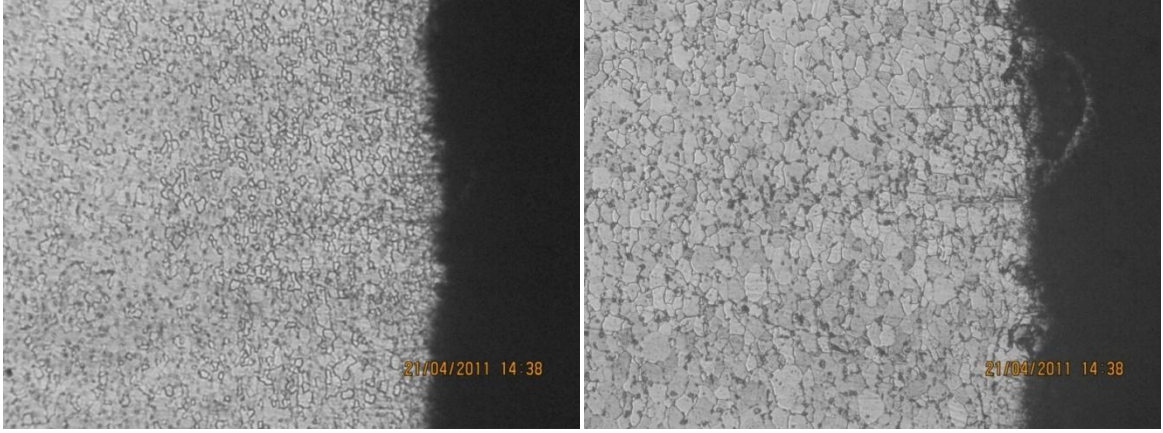


(d)

Şekil 4. 900 °C sıcaklık ve 2 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

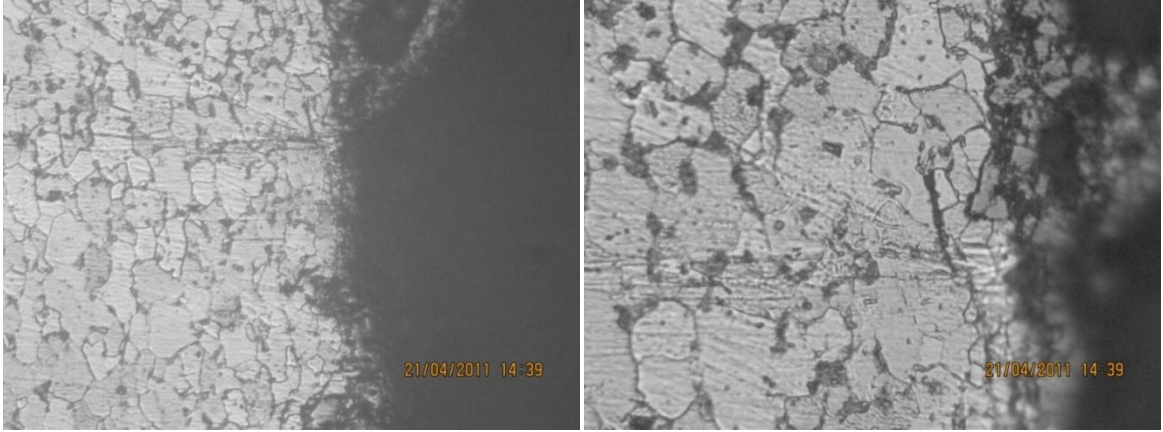
MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ

E. 1 saat mekanik alaşımlanmış saf FeB tozlarla borlama mikroyapı sonucu.



(a)

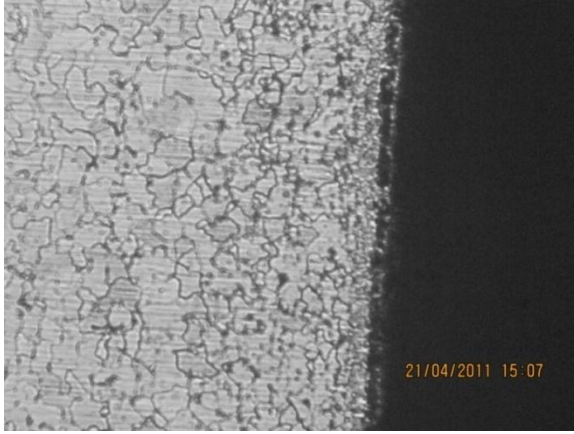
(b)



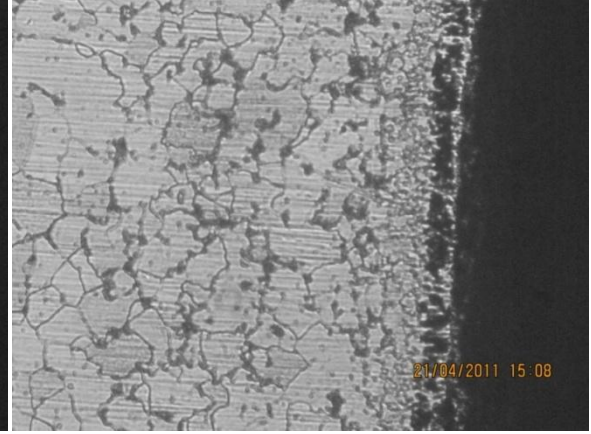
(c)

(d)

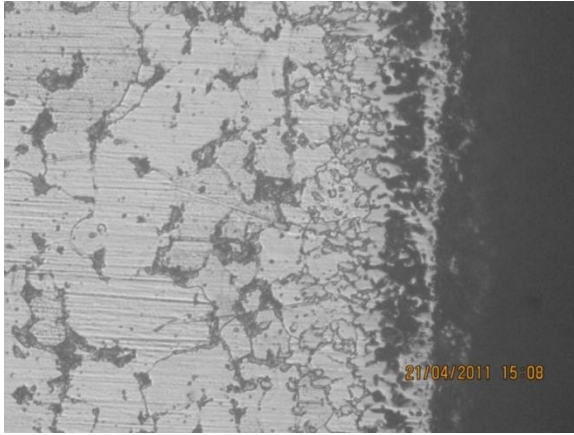
Şekil 1. 750 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.



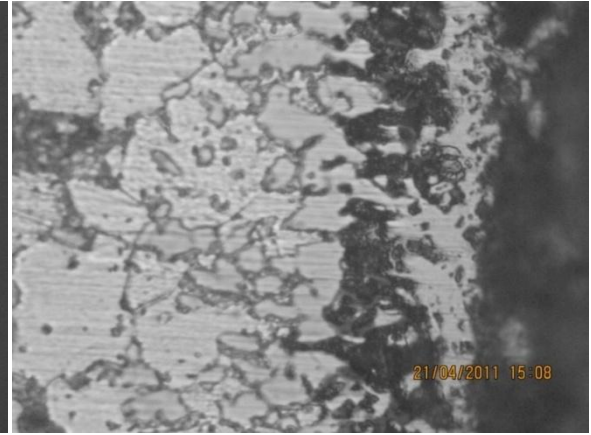
(a)



(b)



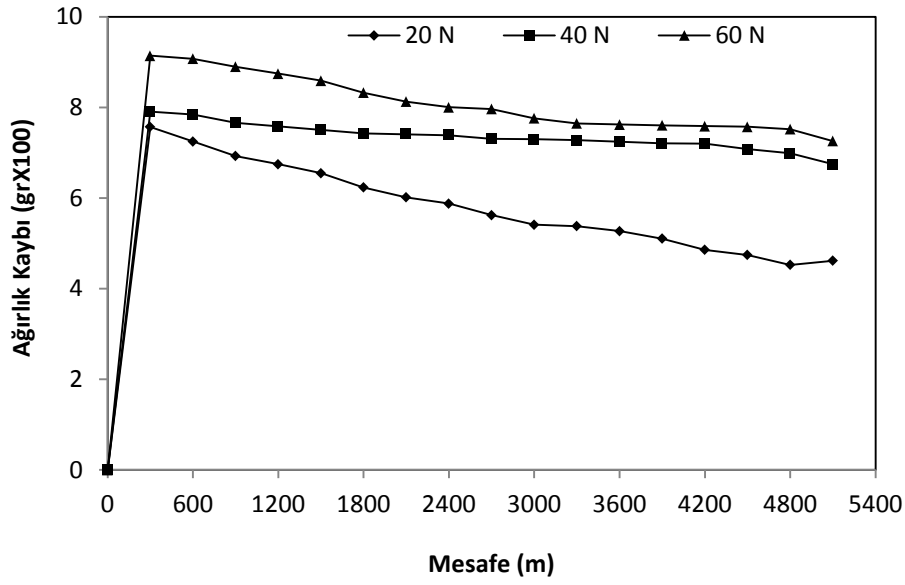
(c)



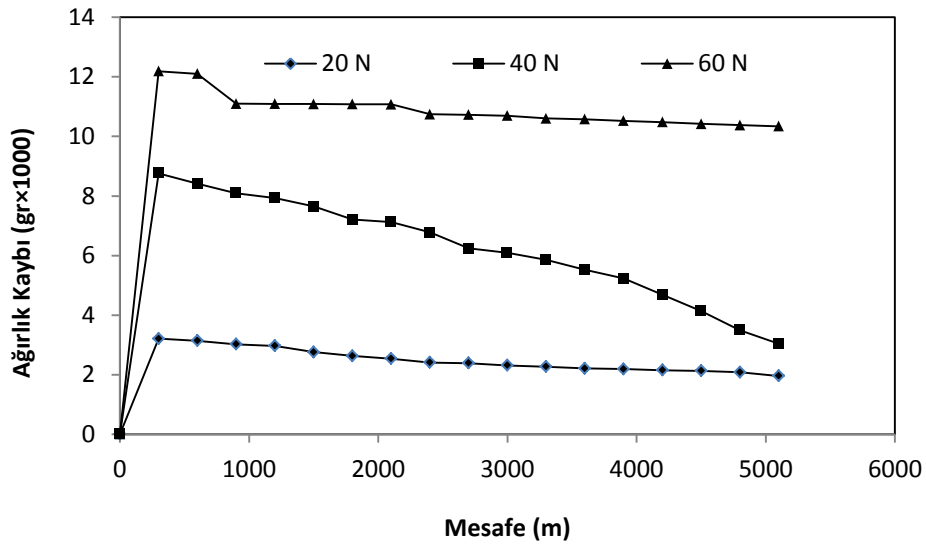
(d)

Şekil 2. 800 °C sıcaklık ve 4 saatlik borlama sonrası elde edilen mikroyapı görüntüsü a)5X15, b)10x15, c)20X15, d)50X15.

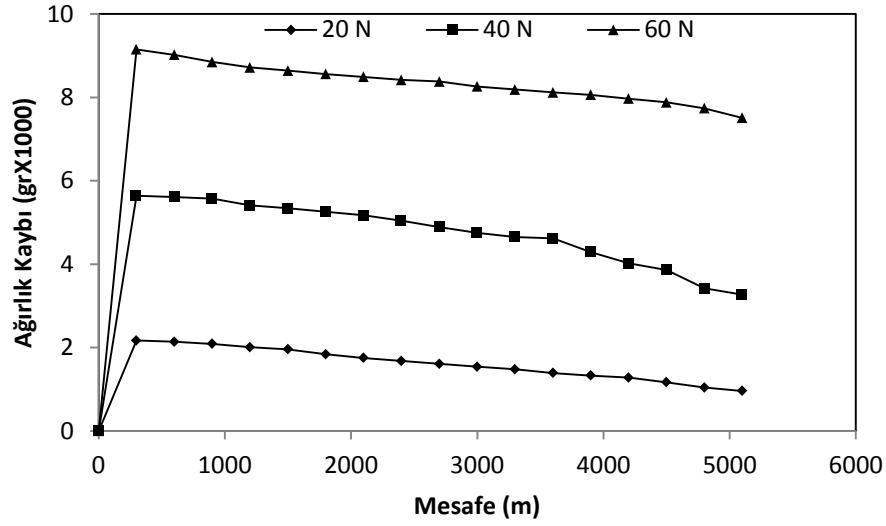
Ek 7 Aşınma Sonuçları



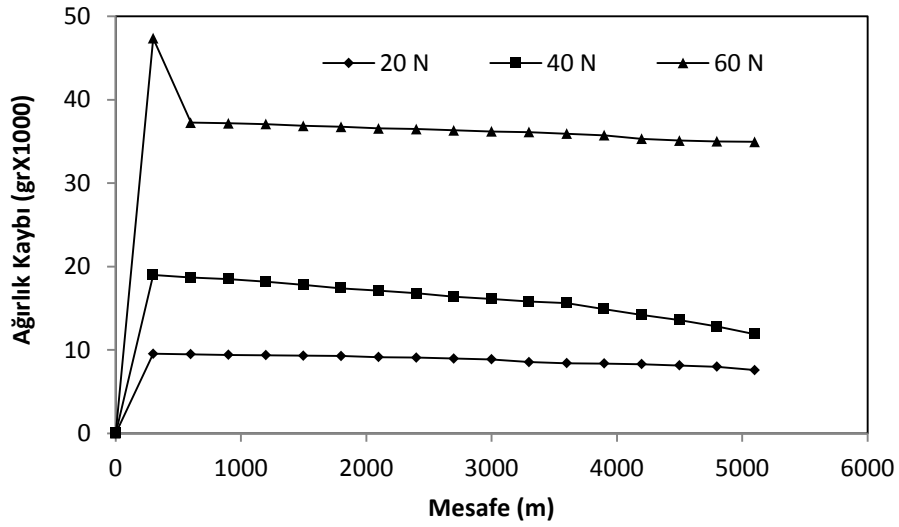
Şekil 7.31: İşlem görmemiş numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



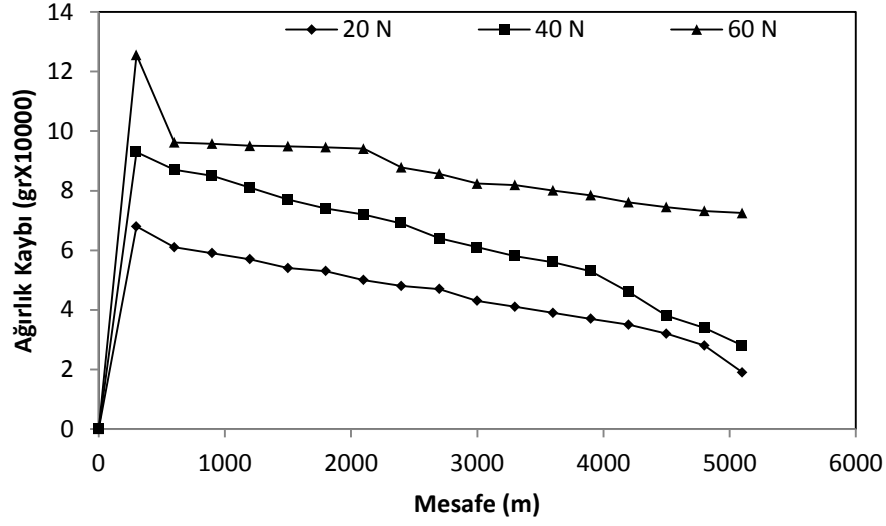
Şekil 7.32: 1 saat öğütmede 850 °C de 4 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



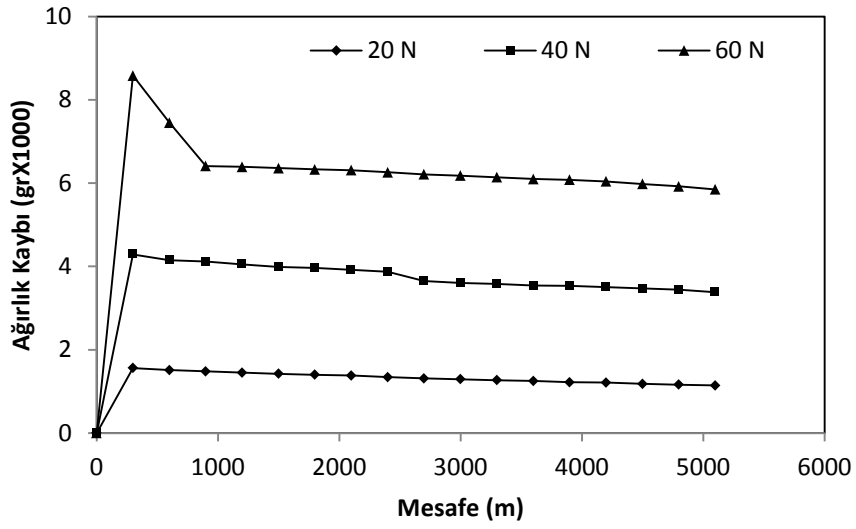
Şekil 7.33: 1 saat öğütmede 800 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



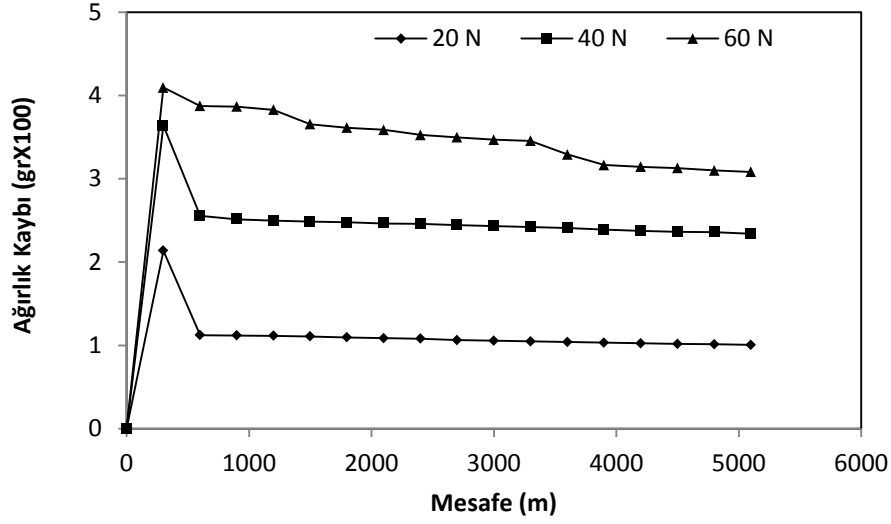
Şekil 7.34: 1 saat öğütmede 700 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



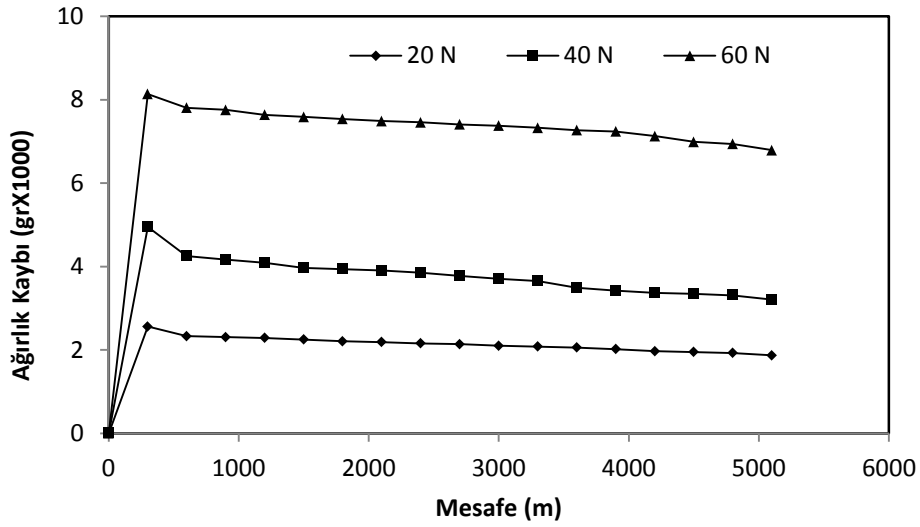
Şekil 7.35: 1 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



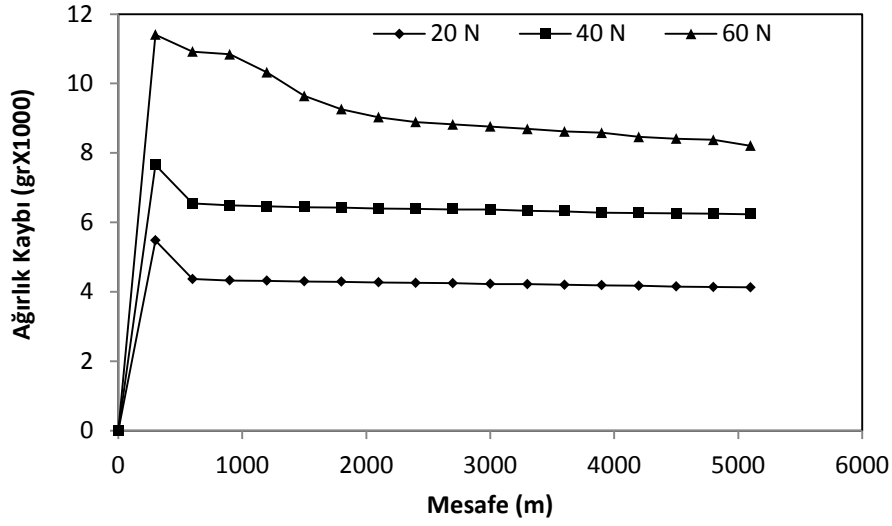
Şekil 7.36: 1 saat öğütmede 850 °C de 6 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



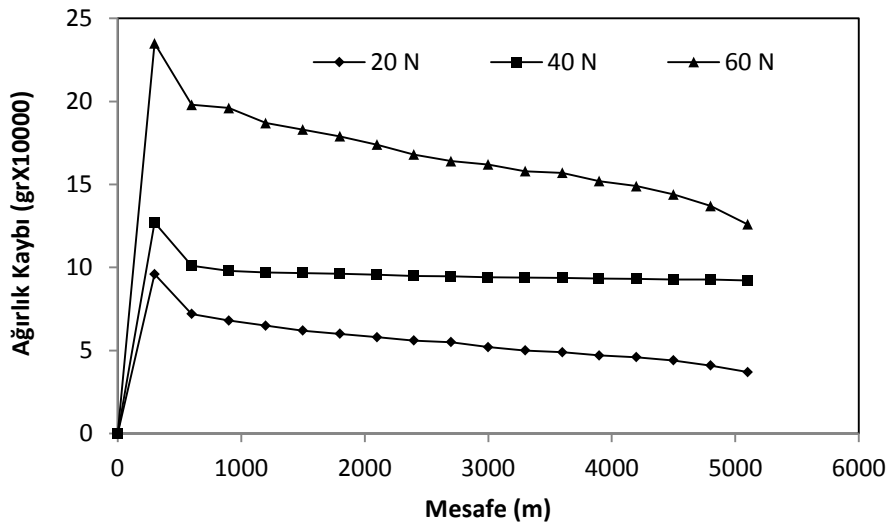
Şekil 7.37: 1 saat öğütmede 850 °C de 2 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



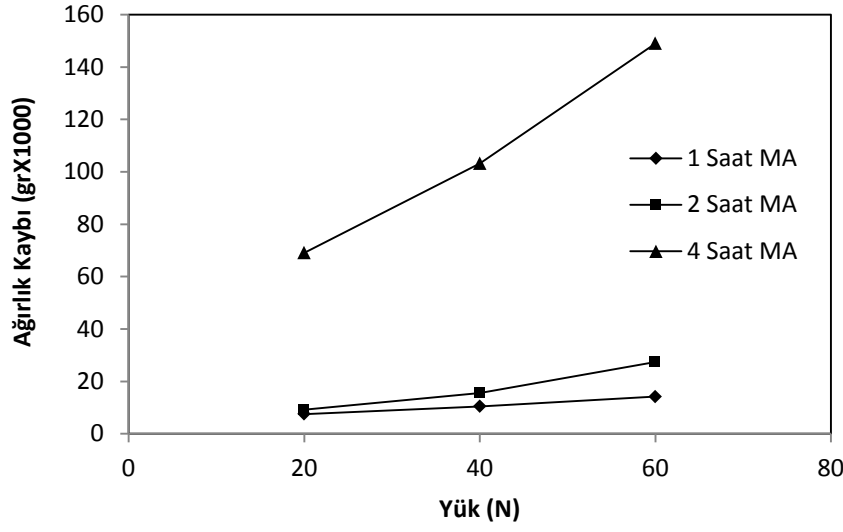
Şekil 7.38: 1 saat öğütmede 750 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



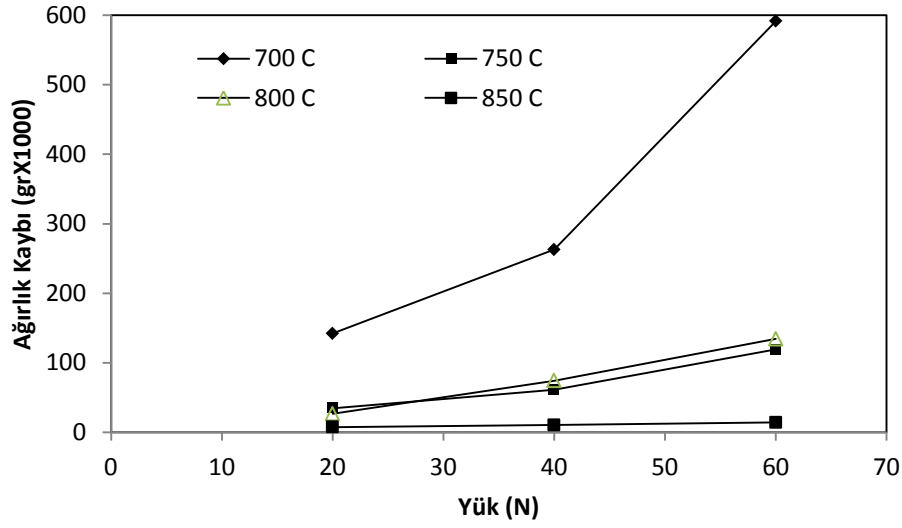
Şekil 7.39: 4 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



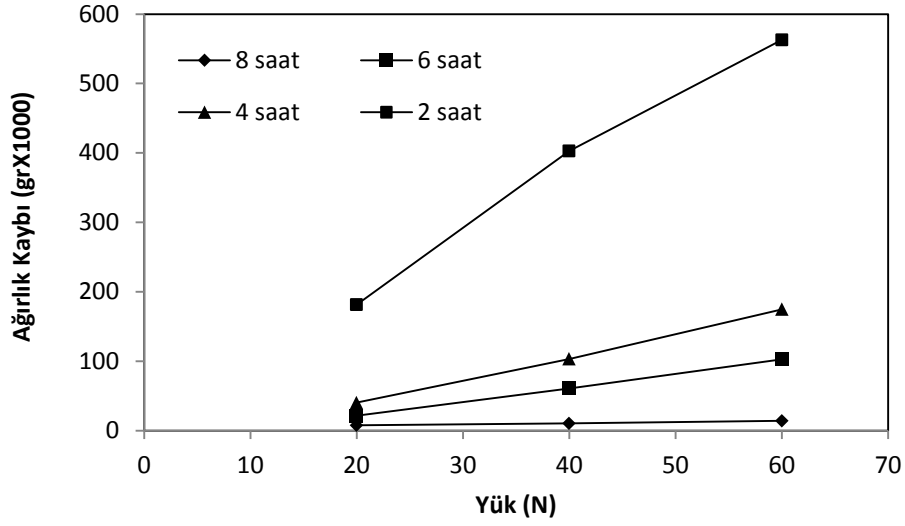
Şekil 7.40: 2 saat öğütmede 850 °C de 8 saat süreyle borlanarak kaplanmış numunenin mesafeye bağlı ağırlık kaybı



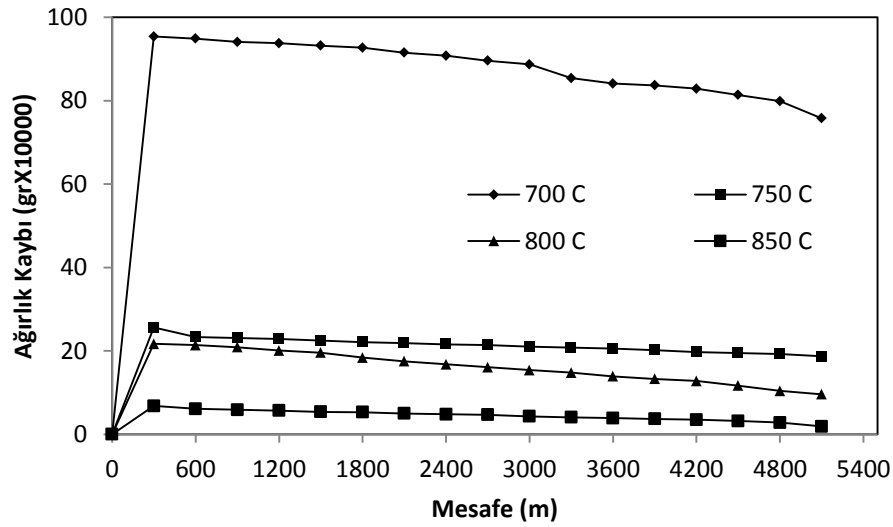
Şekil. 7.41: 850 °C de 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



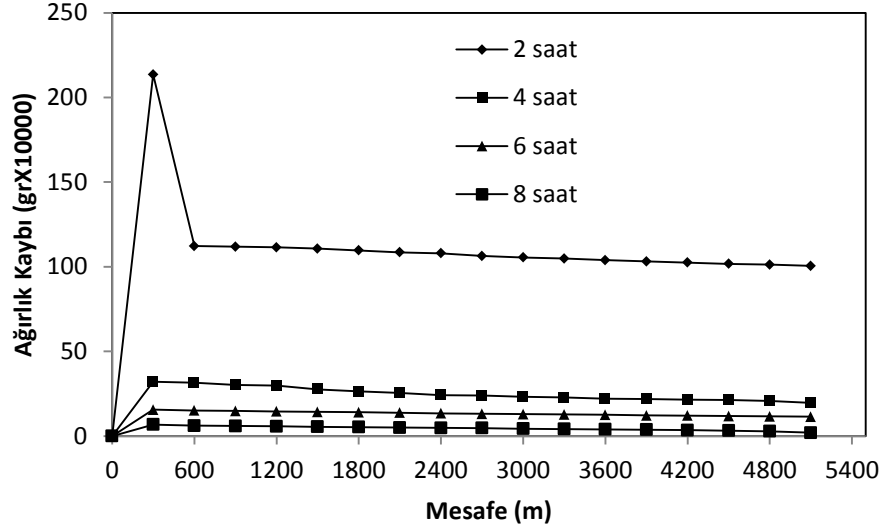
Şekil. 7.43 1 saat öğütmede 8 saat borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde sıcaklığın etkisi



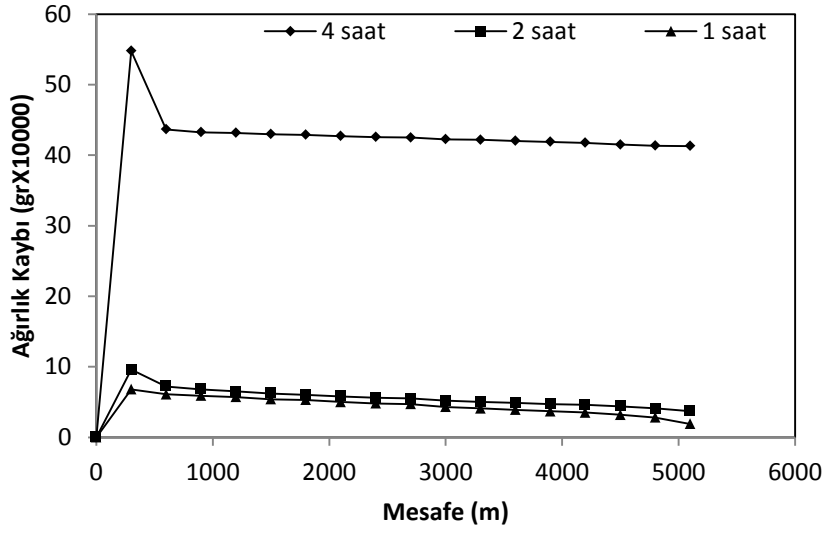
Şekil. 7.44: 1 saat öğütülmüş 850 °C de borlanmış numunede yük ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi.



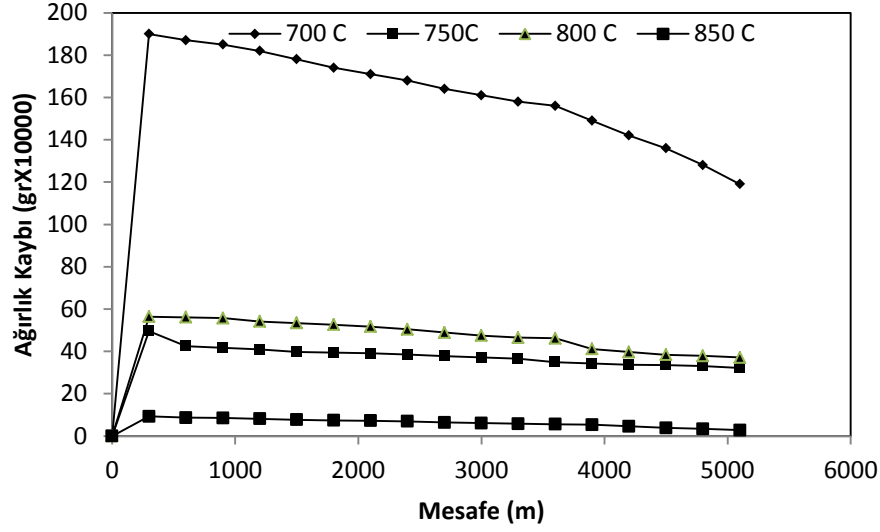
Şekil. 7.45: 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



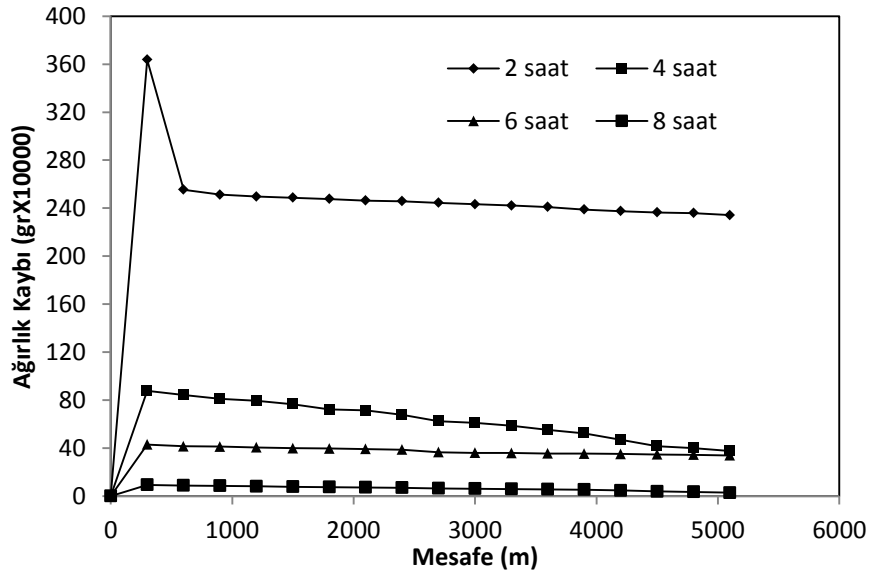
Şekil. 7.46: 20 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



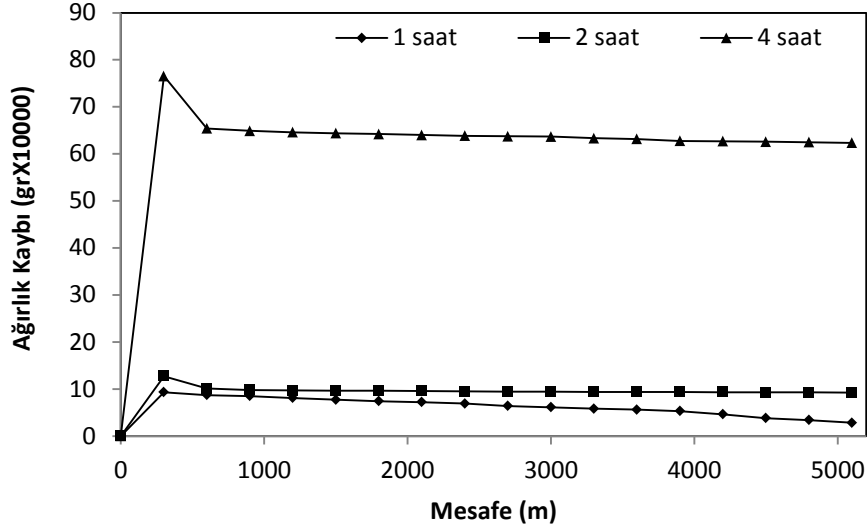
Şekil. 7.47: 20 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



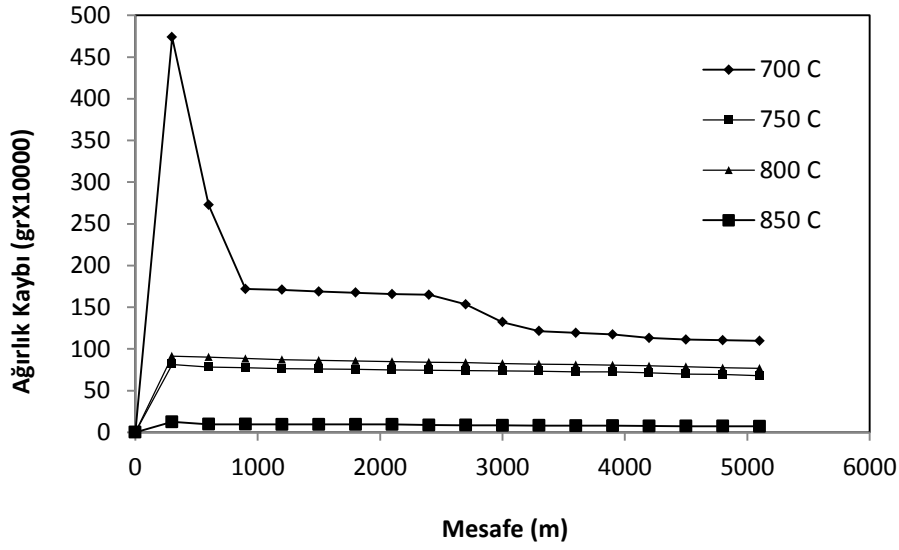
Şekil. 7.48. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



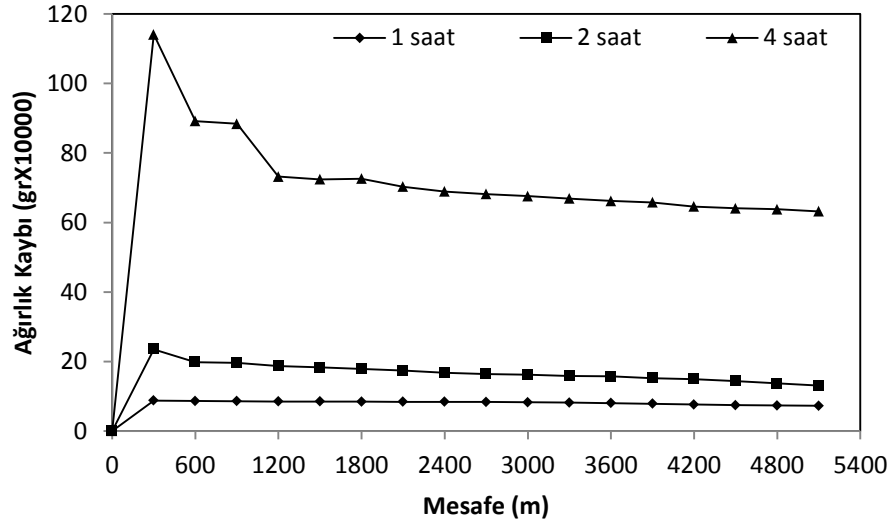
Şekil. 7.49. 40 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



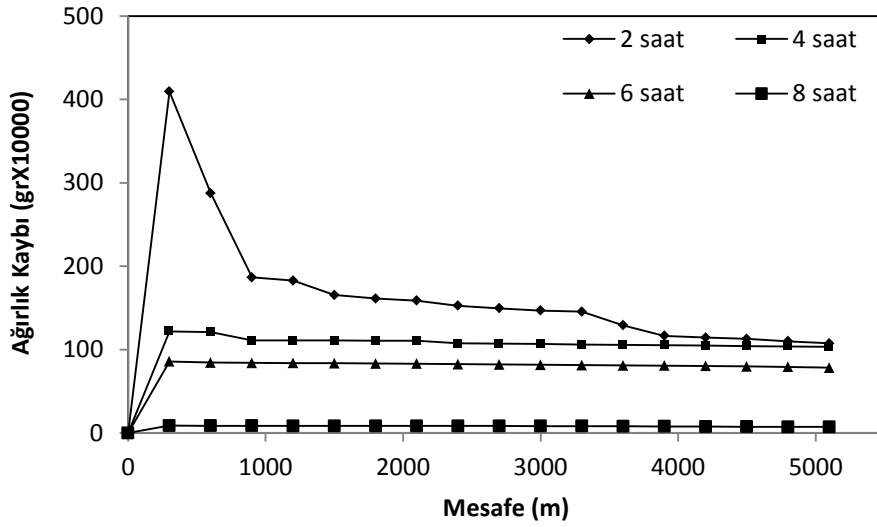
Şekil. 7.50. 40 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



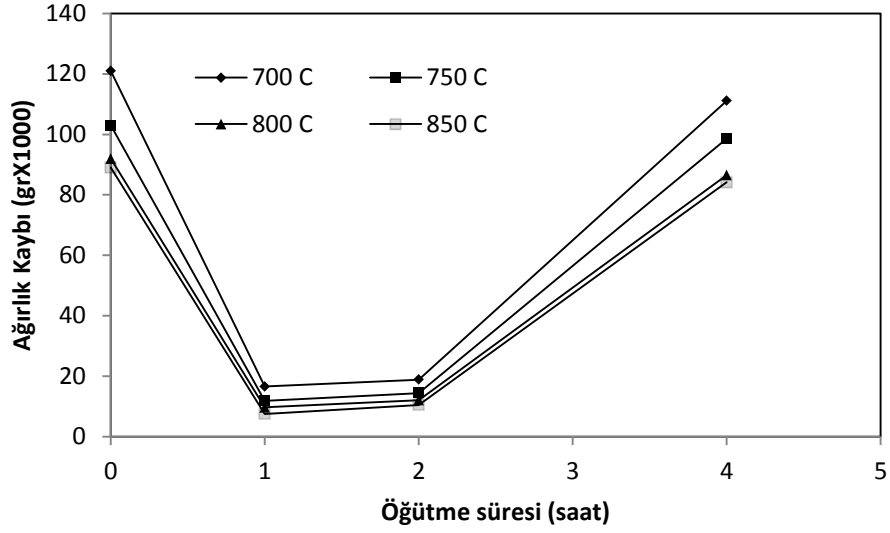
Şekil. 7.51. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



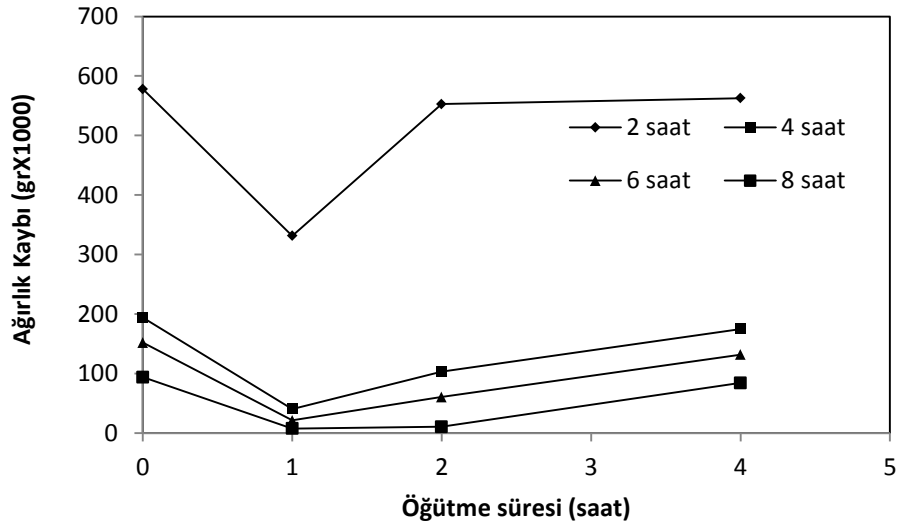
Şekil. 7.52. 60 N'luk yük altında 1 saat öğütülmüş 850 °C'de borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde borlama süresinin etkisi



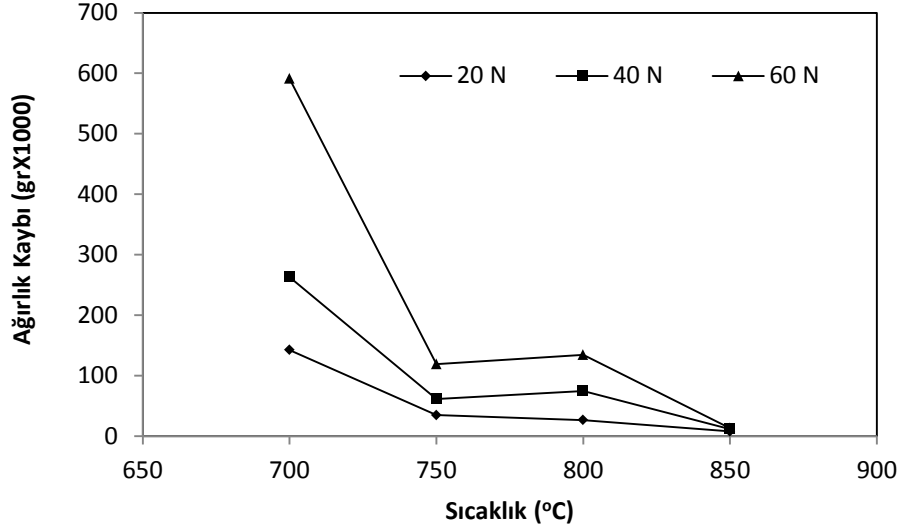
Şekil. 7.53: 60 N'luk yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunede yük ve mesafe ilişkisinde öğütme süresinin etkisi



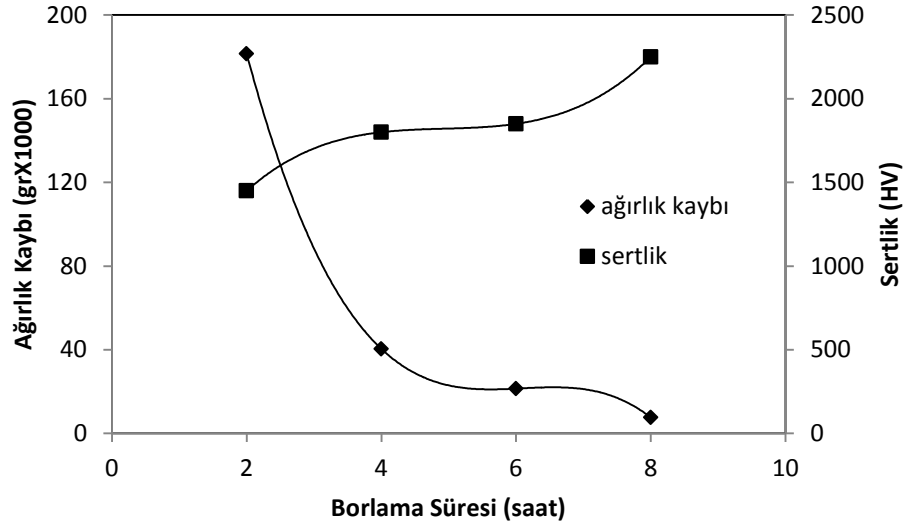
Şekil. 7.53: 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama sıcaklığının etkisi



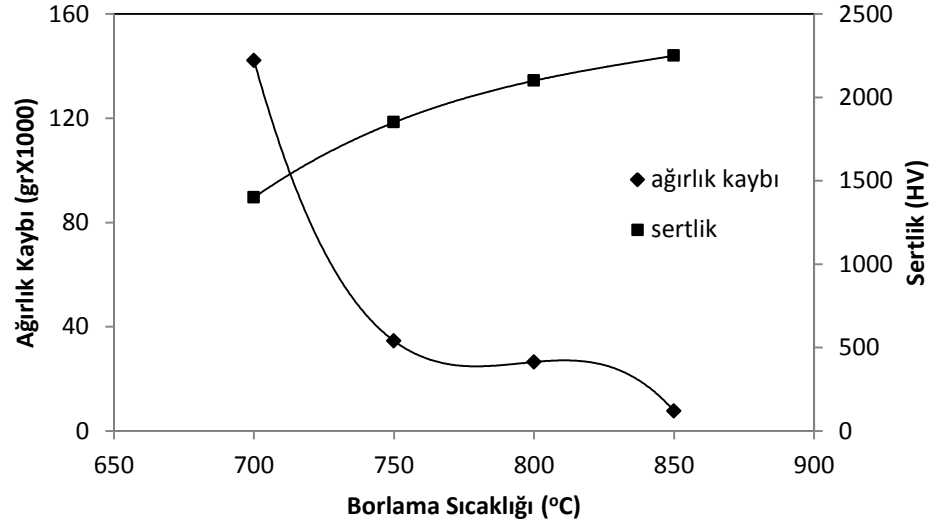
Şekil. 7.54: 40 N'luk yük altında 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresi ve ağırlık kaybı ilişkisinde borlama süresinin etkisi



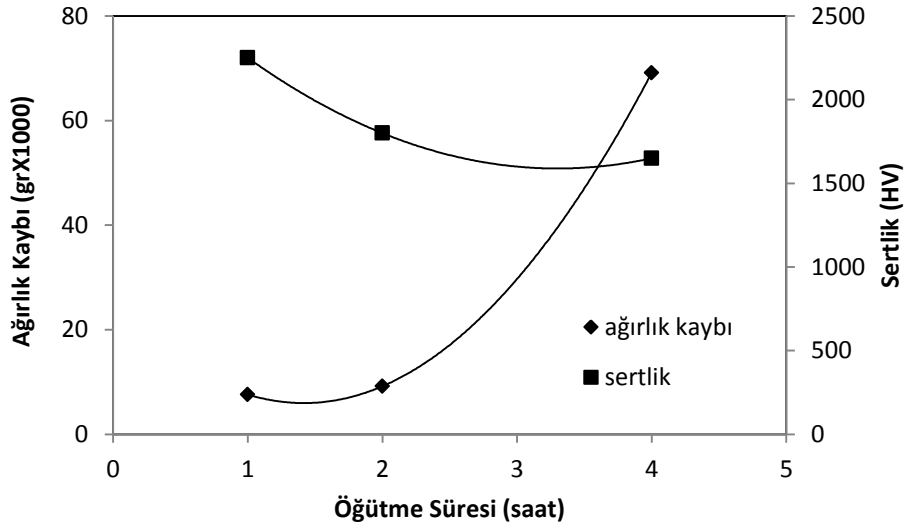
Şekil 7.55: 1 saat öğütülmüş 8 saat borlanmış numunelerde sıcaklık ve ağırlık kaybı ilişkisinde aşınma yükünün etkisi



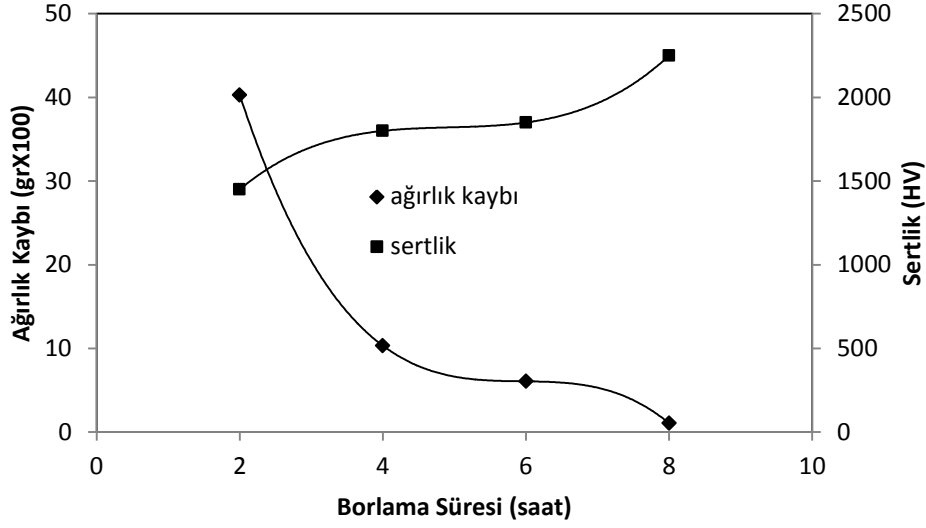
Şekil 7.56: 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C'de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



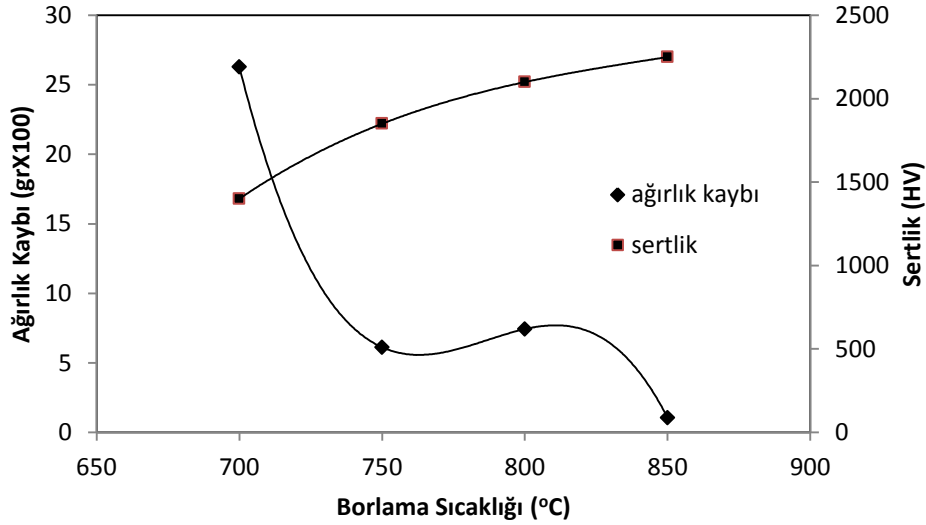
Şekil 7.57 : 20 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



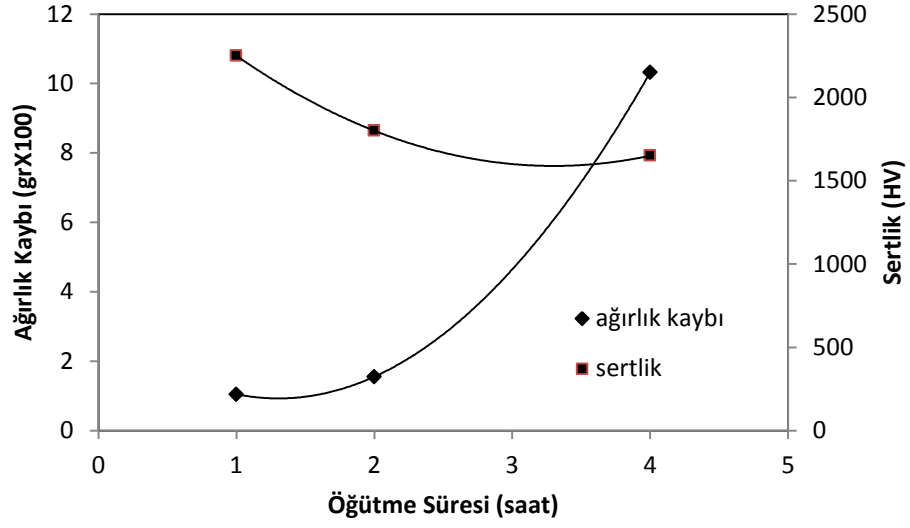
Şekil 7.58 : 20 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



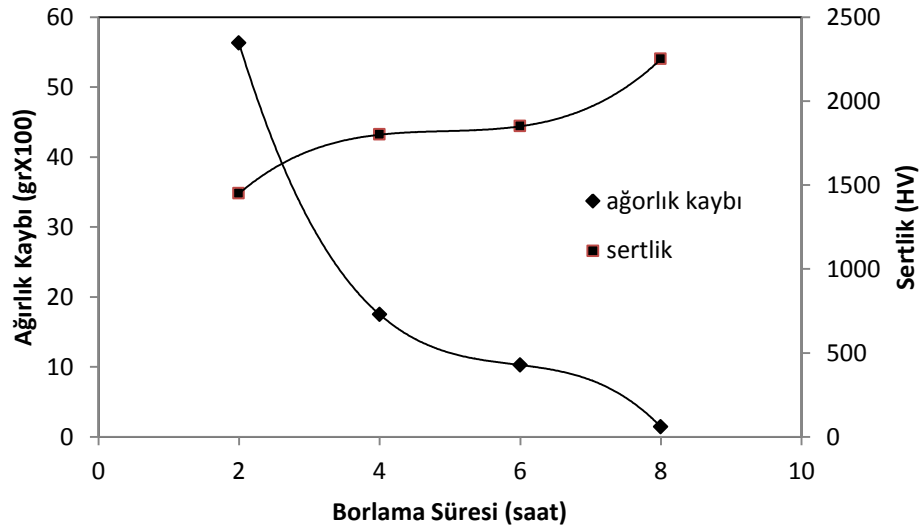
Şekil 7.59 : 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C’de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



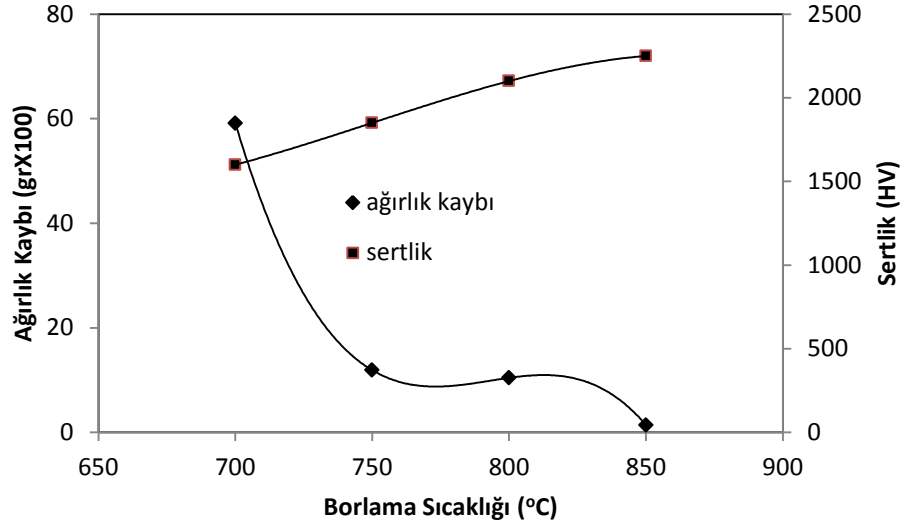
Şekil 7.60: 40 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



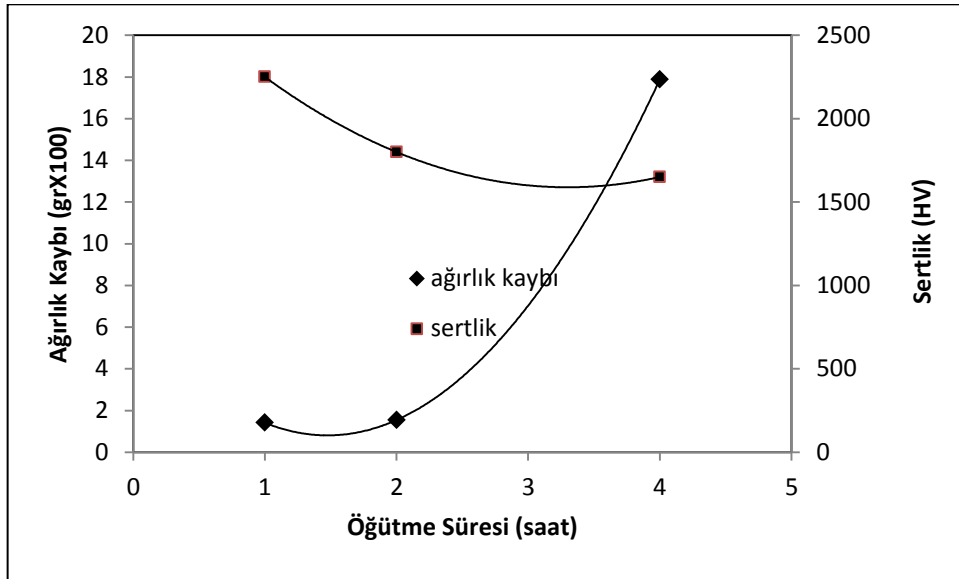
Şekil 7.61 : 40 N yük altında 850 °C’de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



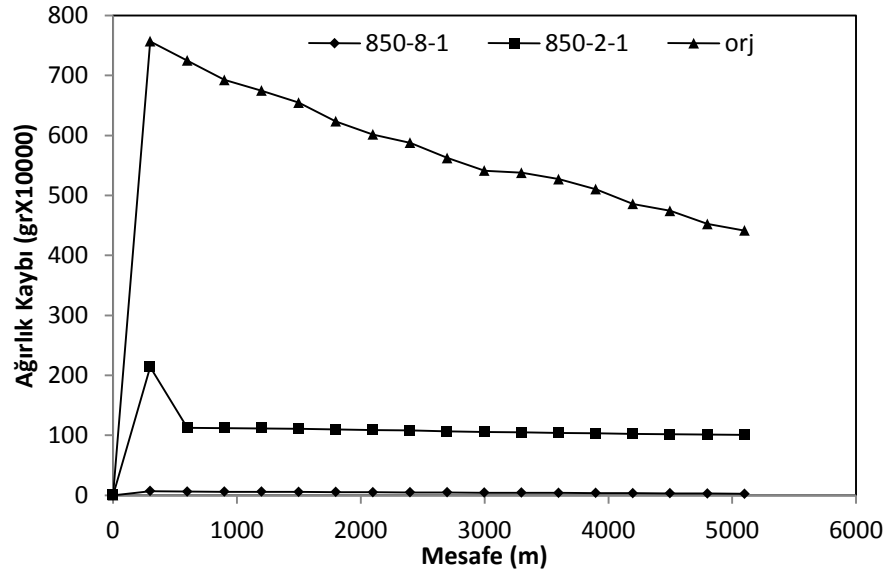
Şekil 7.62 : 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 850 °C’de borlanmış numunelerde borlama süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



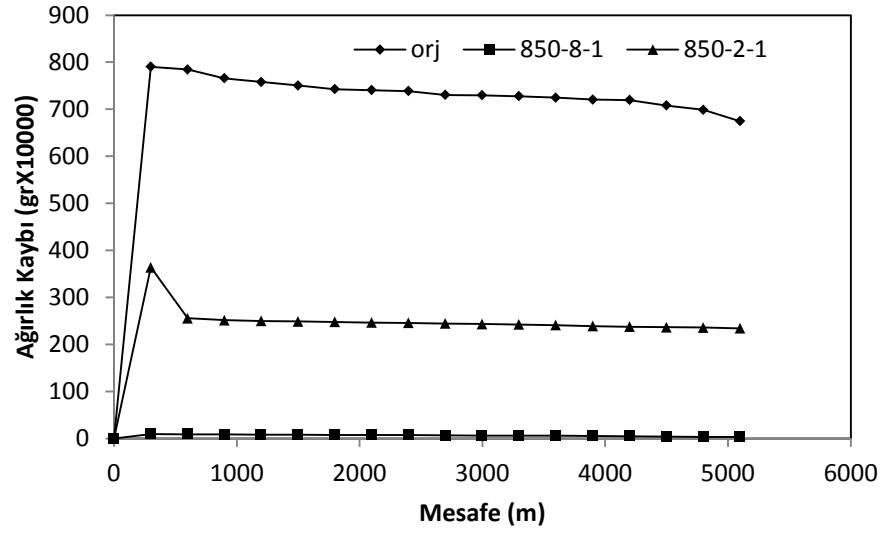
Şekil 7.63 : 60 N yük altında 1 saat öğütülmüş, 8 saat borlanmış numunelerde borlama sıcaklığına bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



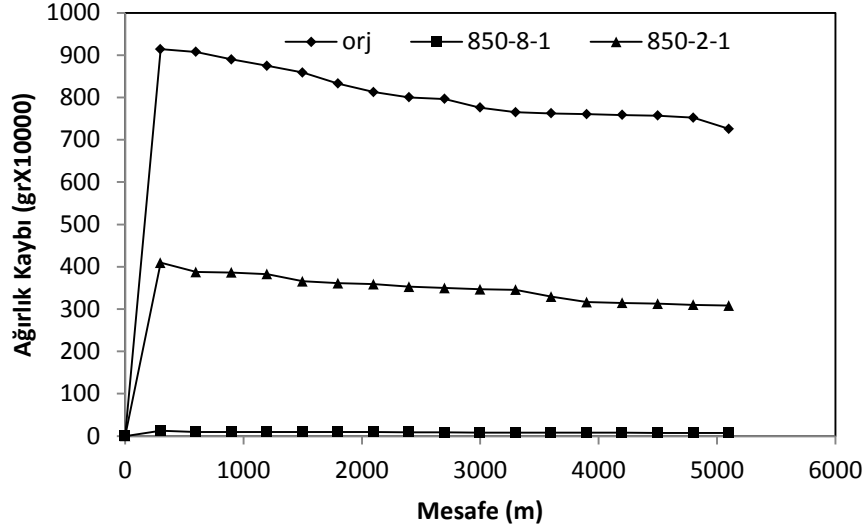
Şekil 7.64 : 60 N yük altında 850 °C'de 8 saat borlanmış numunelerde öğütme süresine bağlı olarak sertlik ve ağırlık kaybı ilişkisi



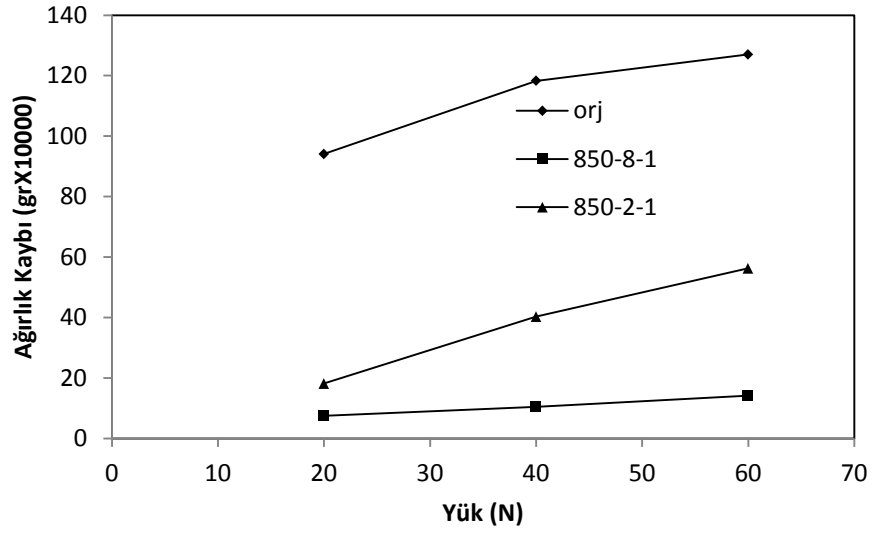
Şekil 7.65: 20 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi



Şekil 7.66: 40 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi

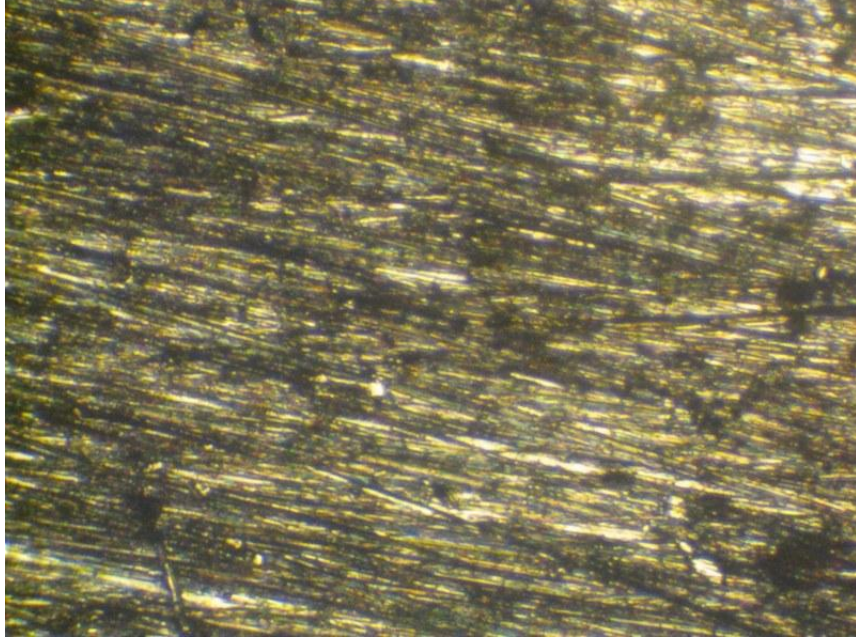


Şekil 7.67: 60 N yük altında 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin mesafeye bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi

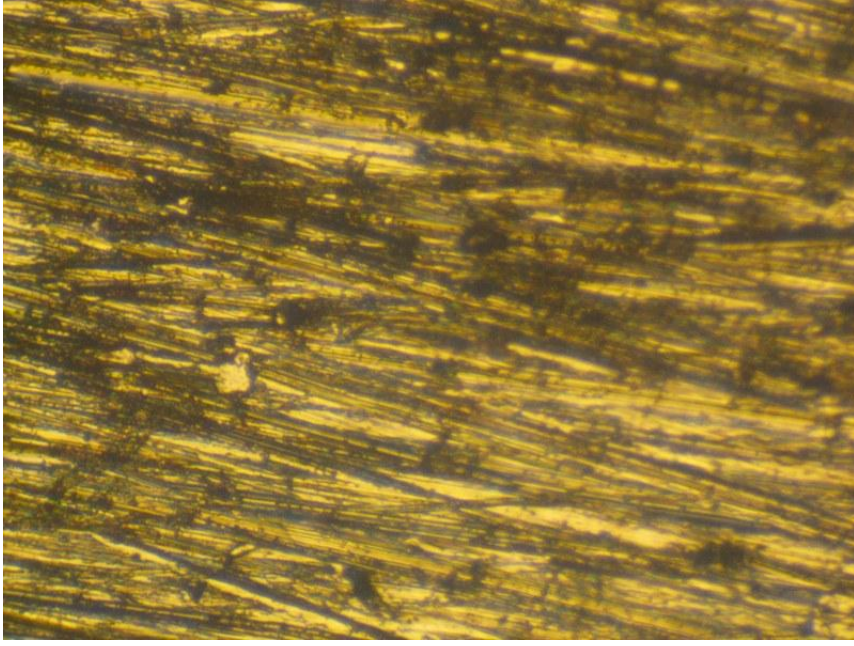


Şekil 7.68: 850 °C’de 2 ve 8 saat borlanmış, 1 saat öğütülmüş numuneler ile işlem görmemiş olan numunenin aşınma yüküne bağlı olarak ağırlık kaybı ilişkisi

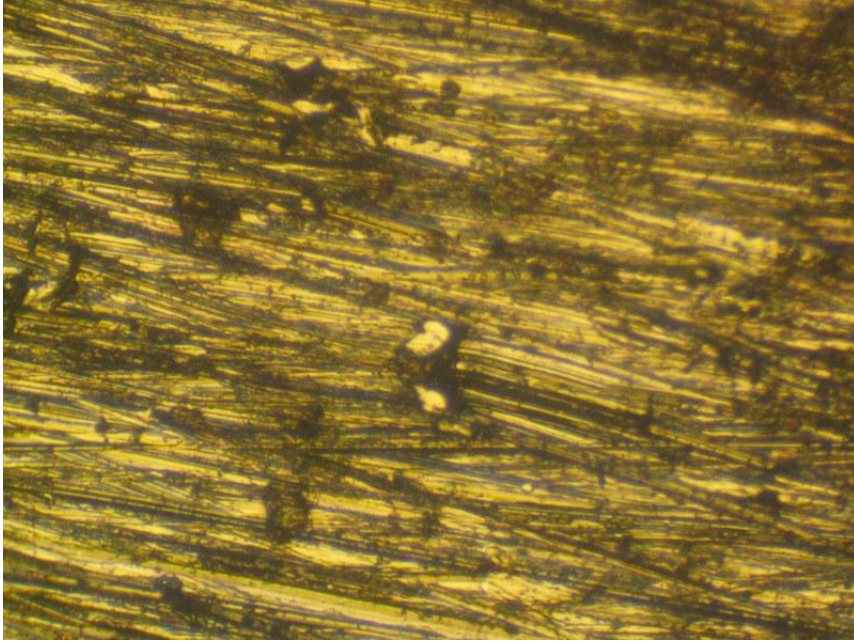
Ek 8 Aşınma Sonrası Mikroyapı Görüntüleri



5x15

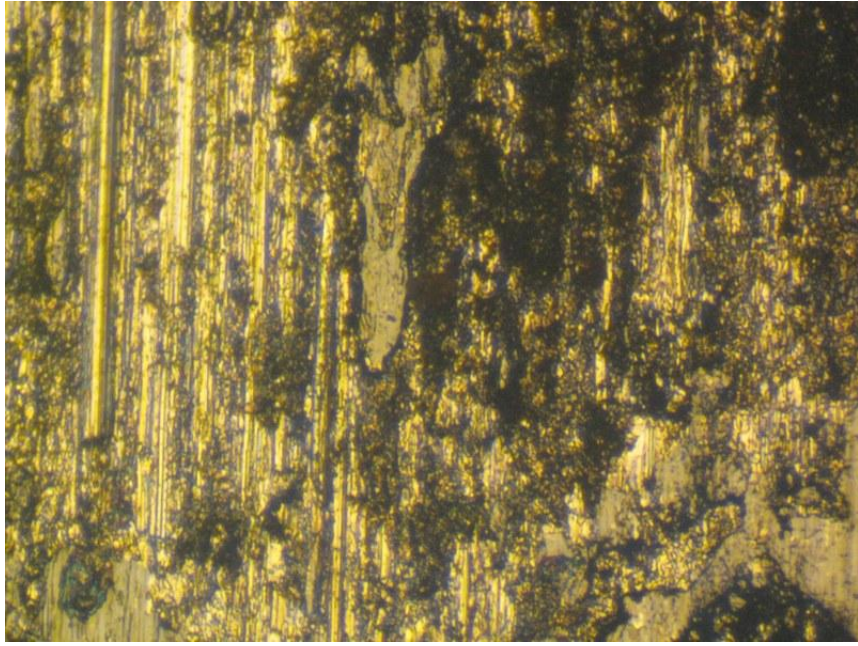


10x15

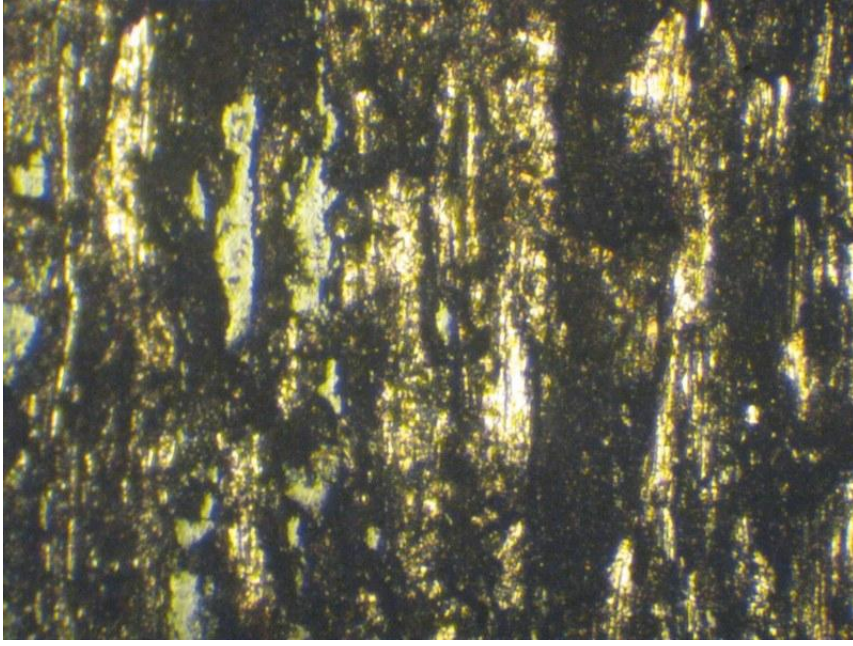


20x15

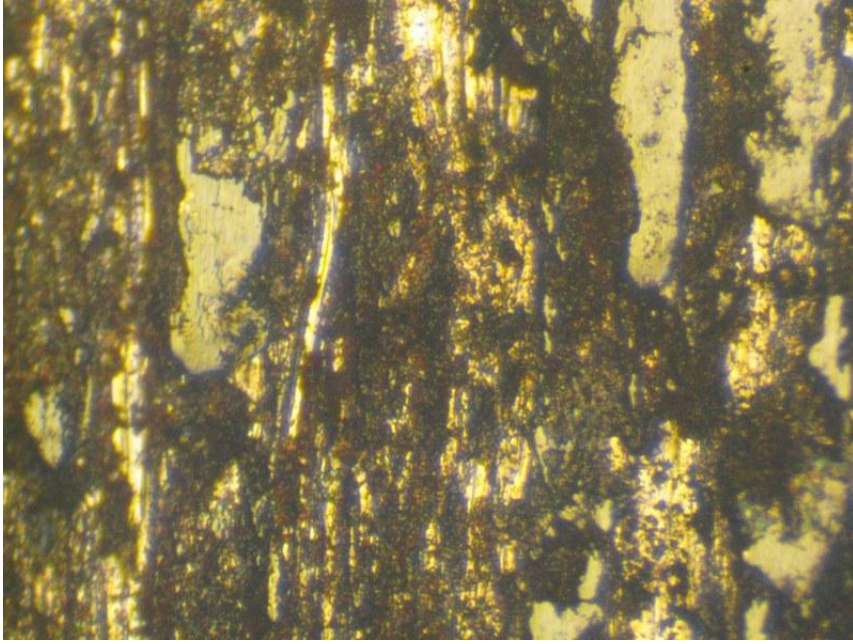
Şekil.7.69 Orijinal işlem görmemiş (kaplanmamış) numune aşınma görüntüleri.



5X15

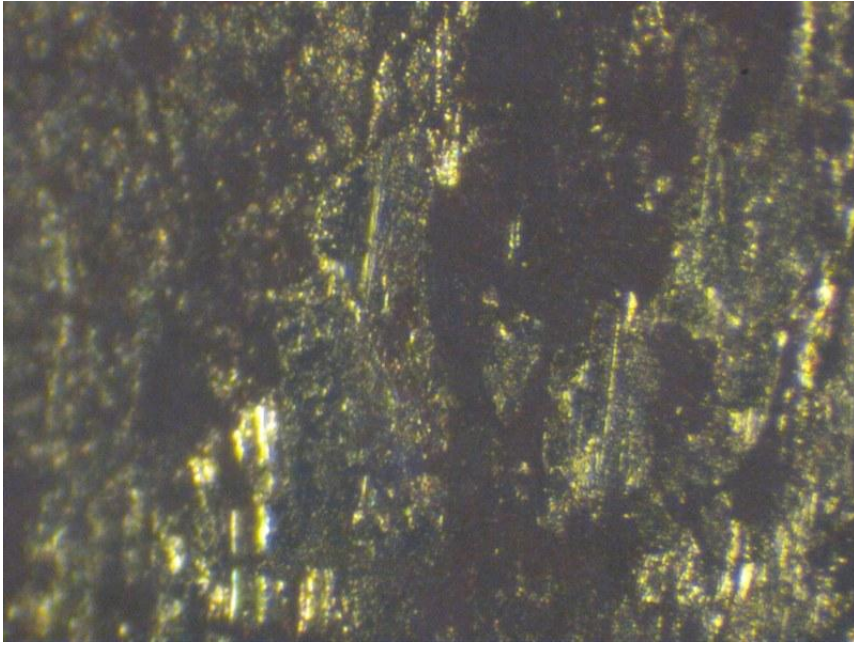


10X15

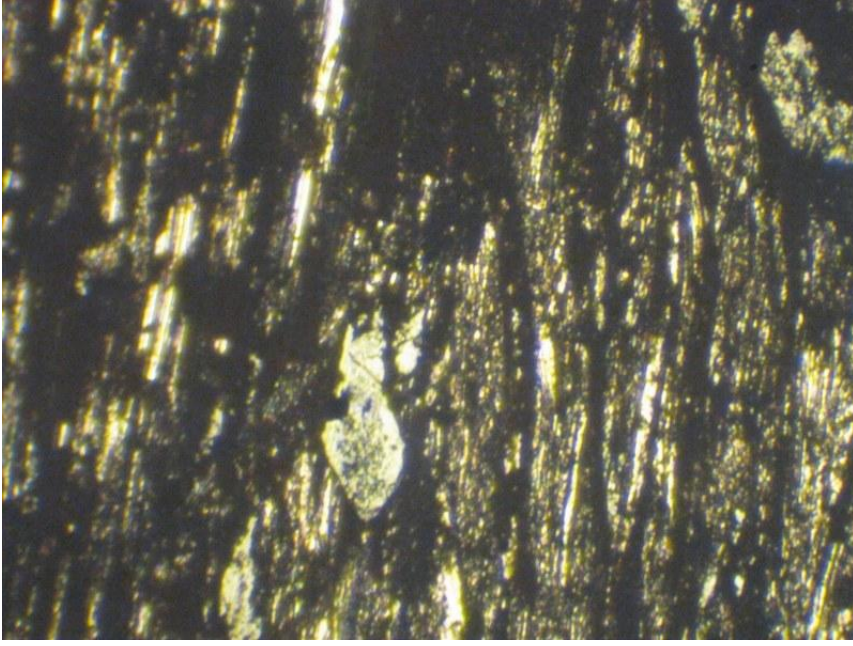


20X15

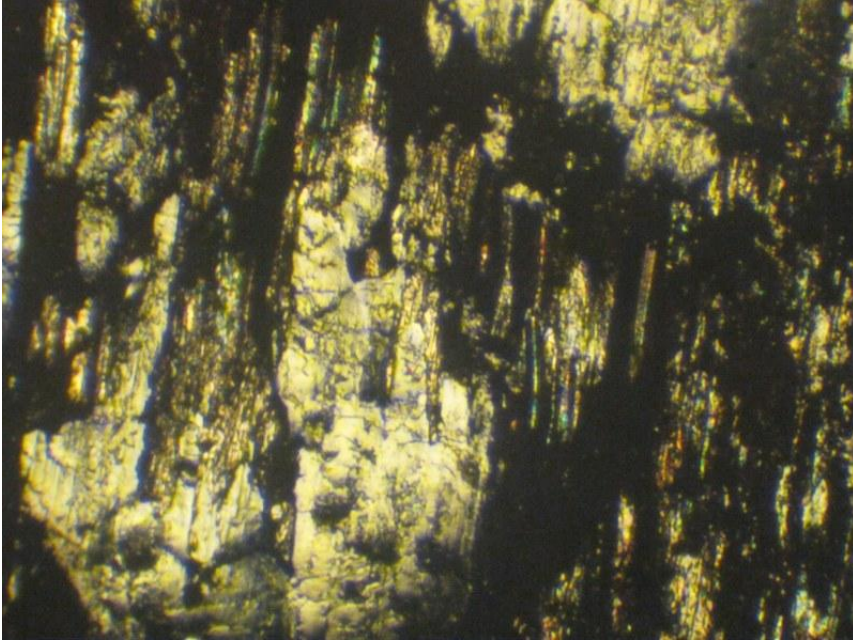
Şekil.7.70 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 700 °C de 8 saat borlanan numune



5x15

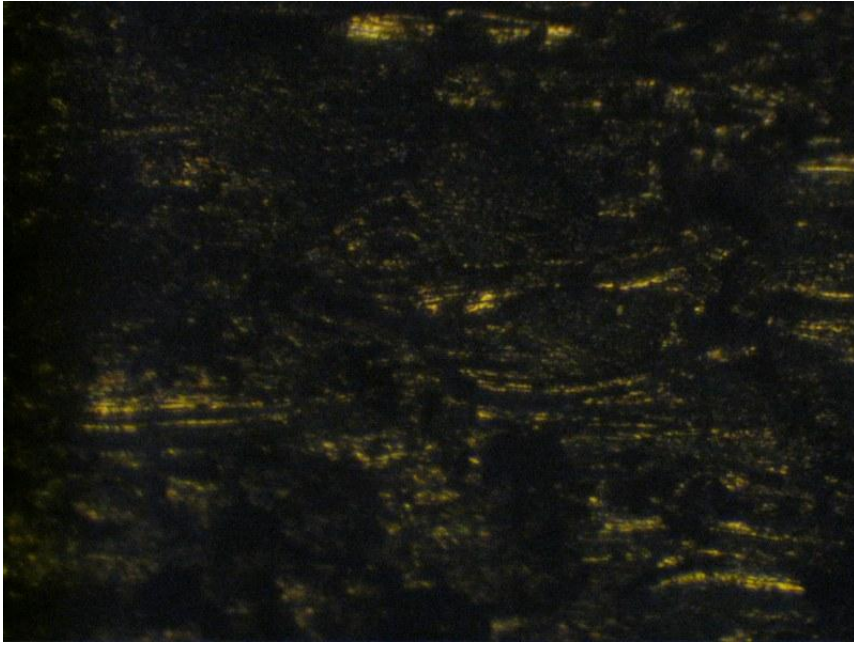


10x15

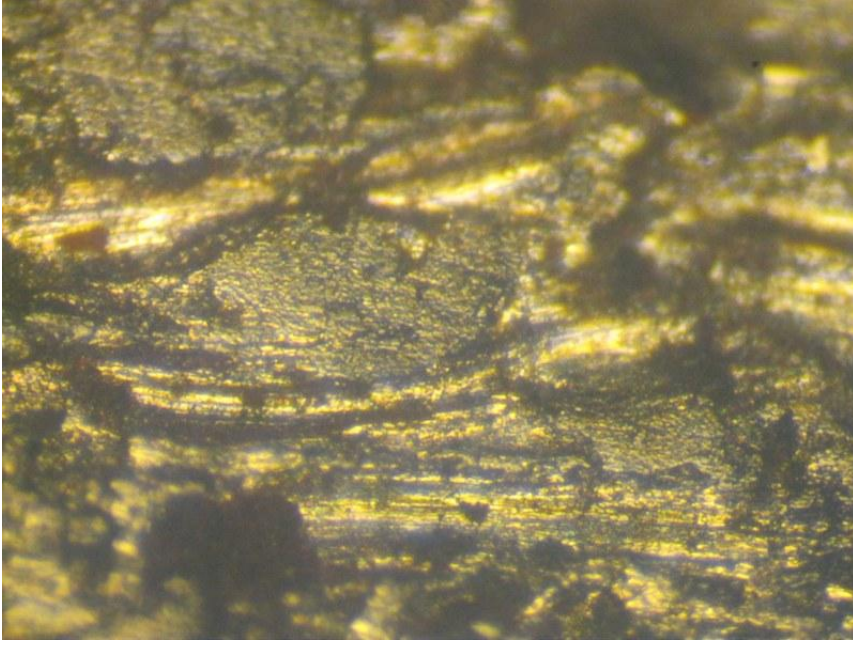


20x15

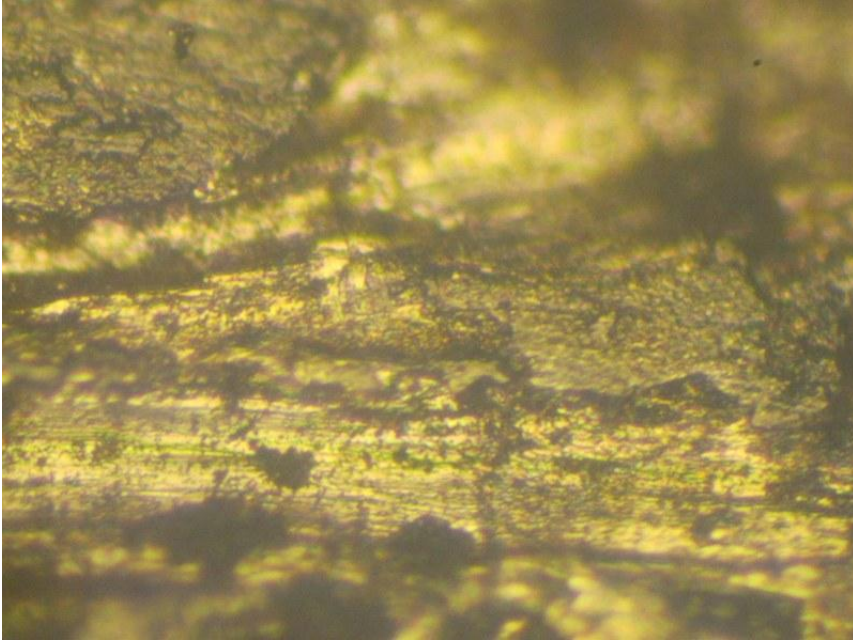
Şekil.7.71 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 750 °C de 8 saat borlanan numune



5x15

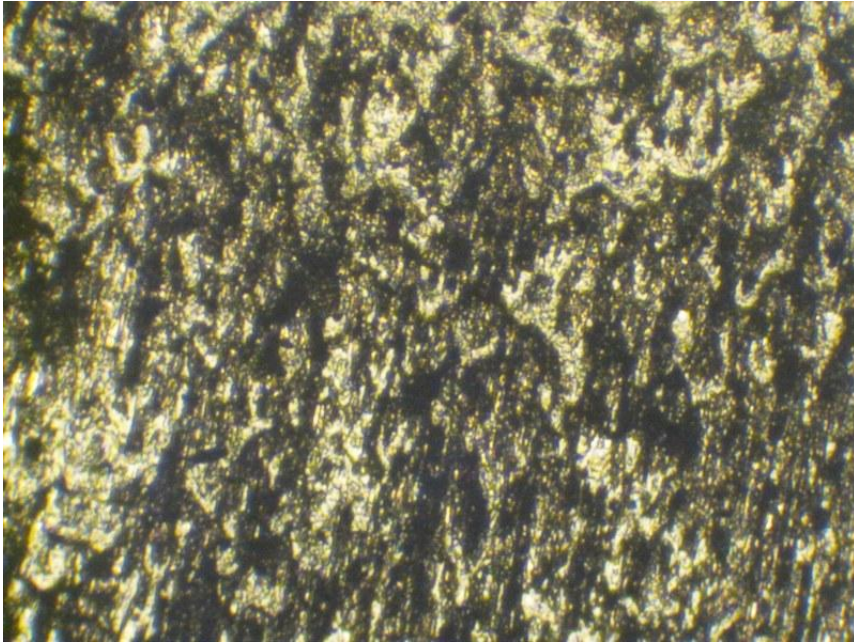


10x15

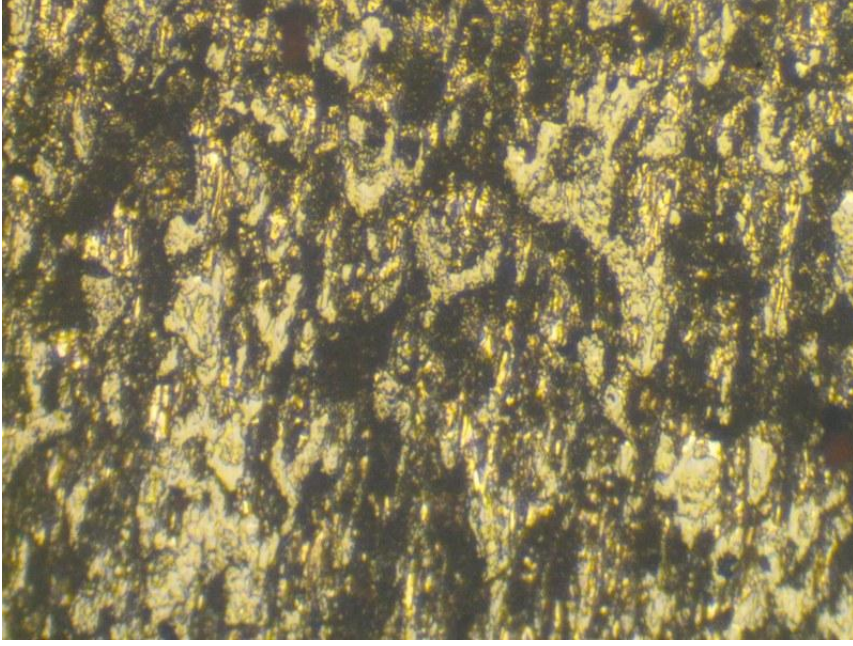


20x15

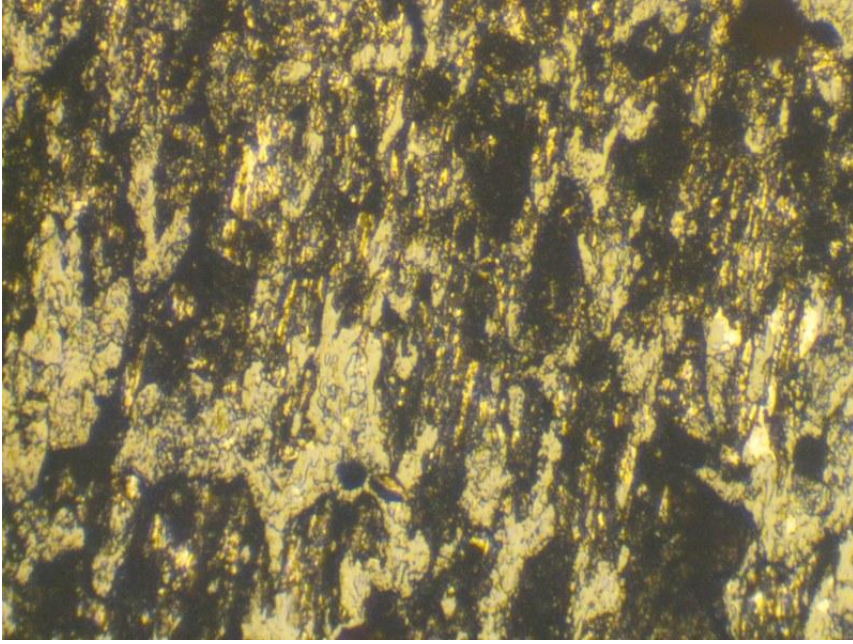
Şekil.7.72 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 800 °C de 8 saat borlanan numune



5x15

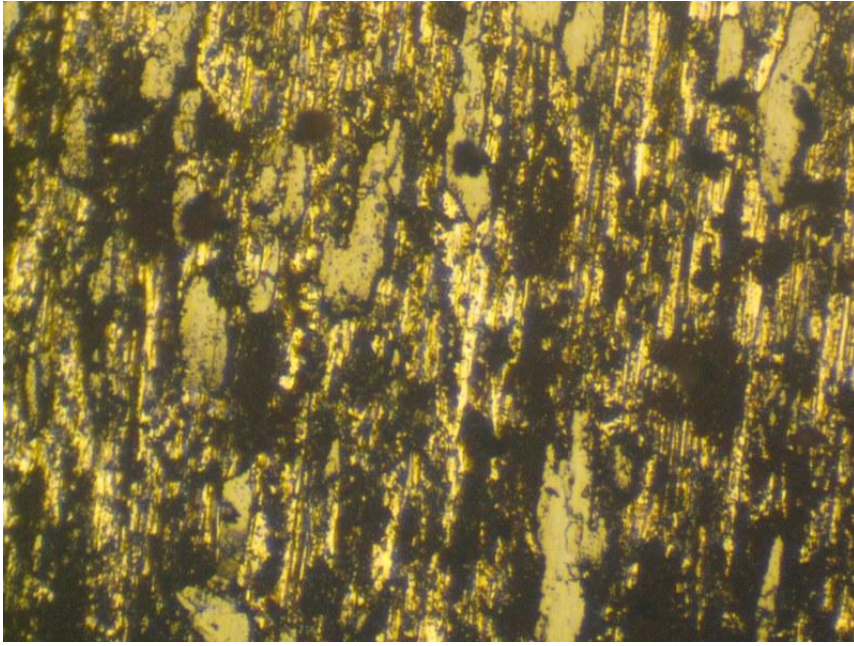


10x15

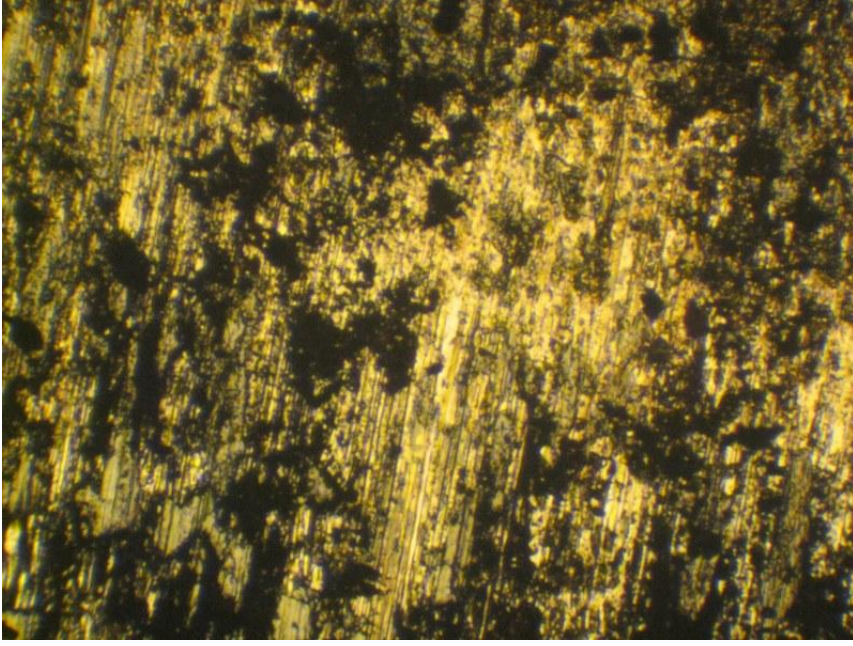


20x15

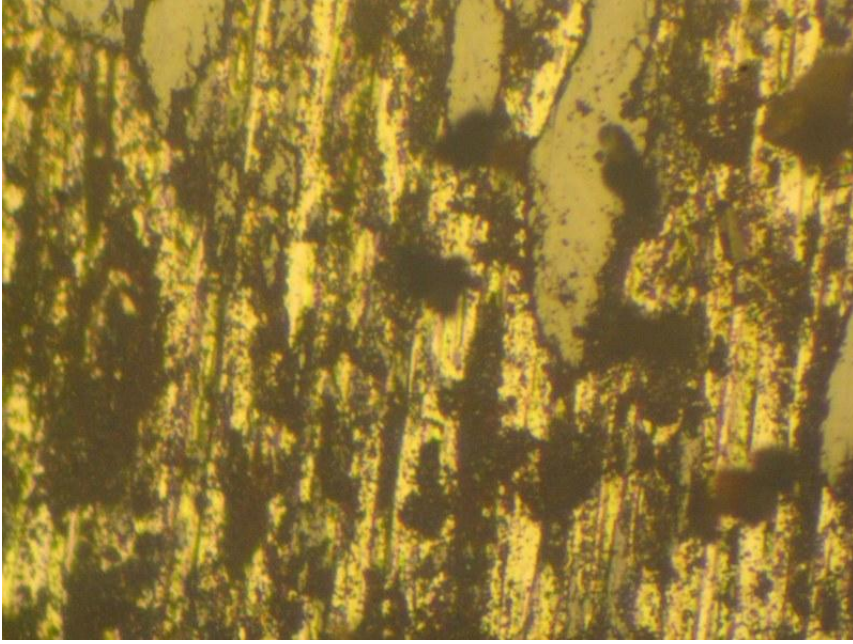
Şekil.7.73 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 850 °C de 2 saat borlanan numune



5x15

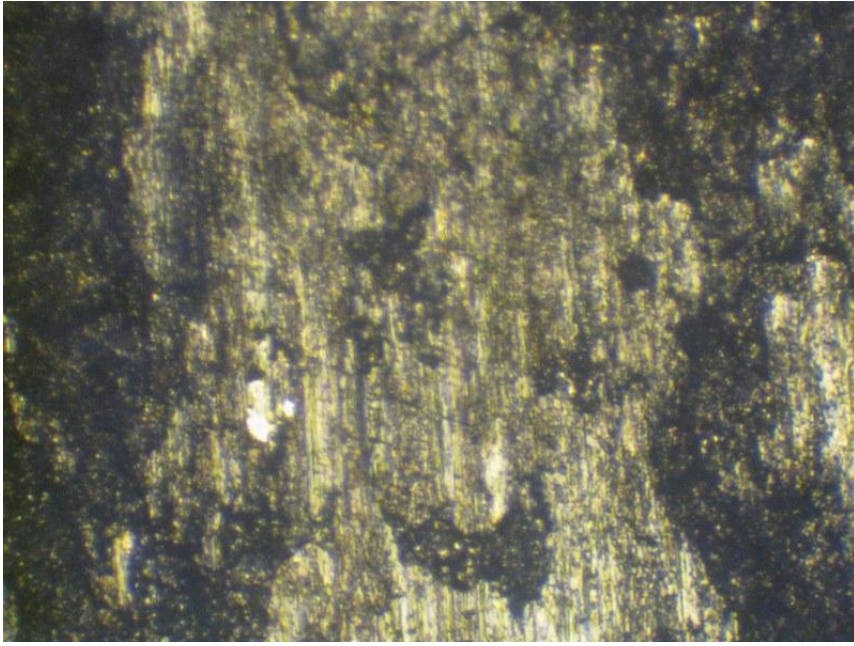


10x15

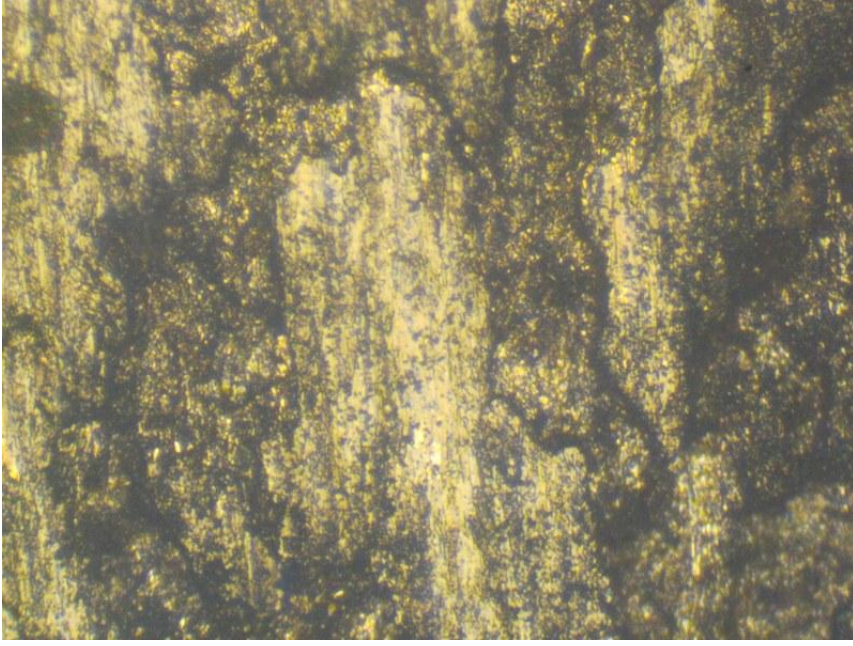


20x15

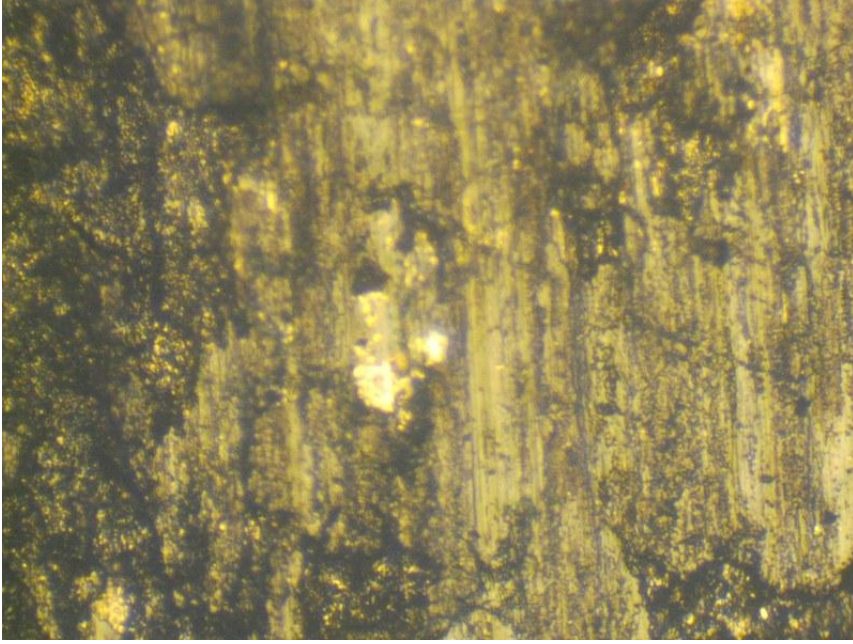
Şekil.7.74 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 850 °C de 4 saat borlanan numune



5x15

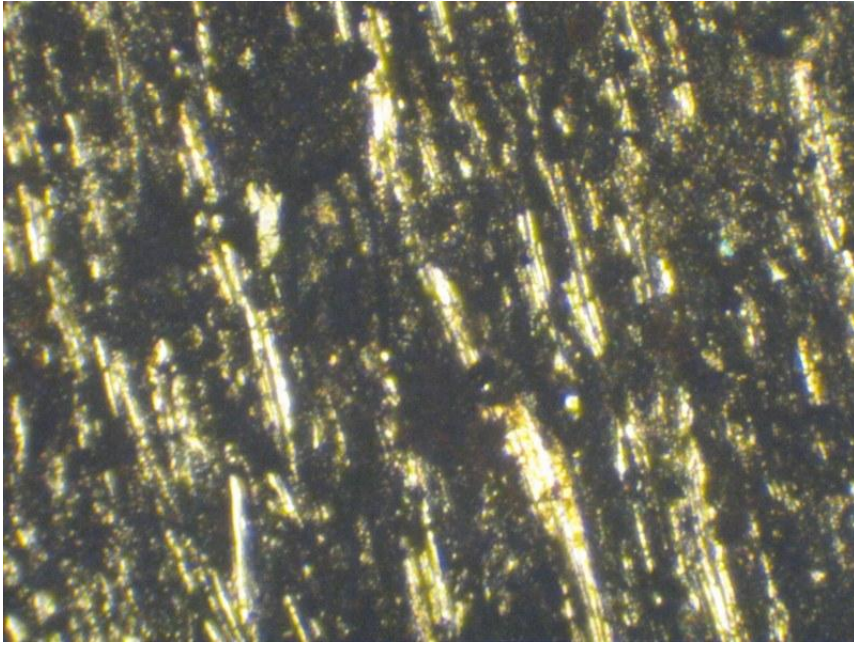


10x15

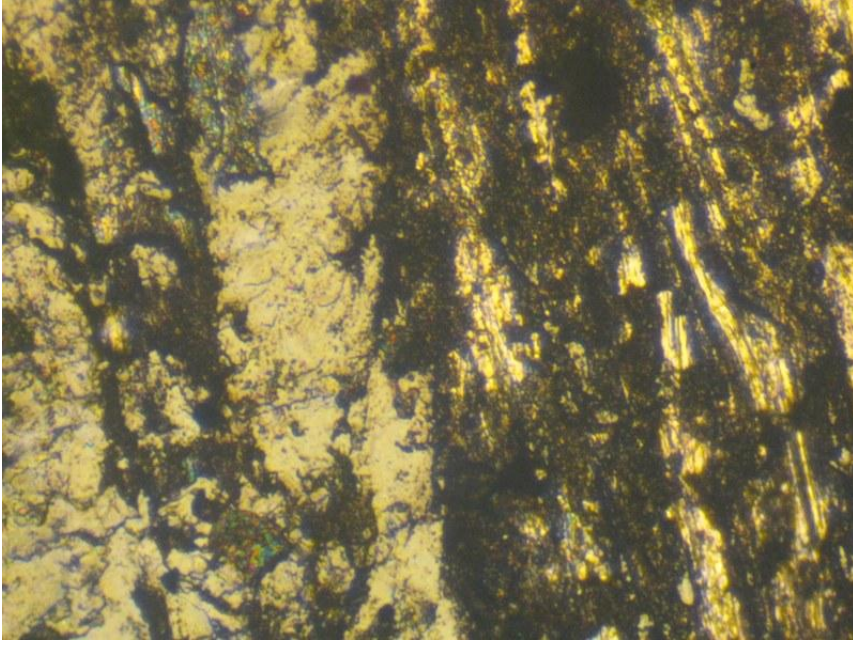


20x15

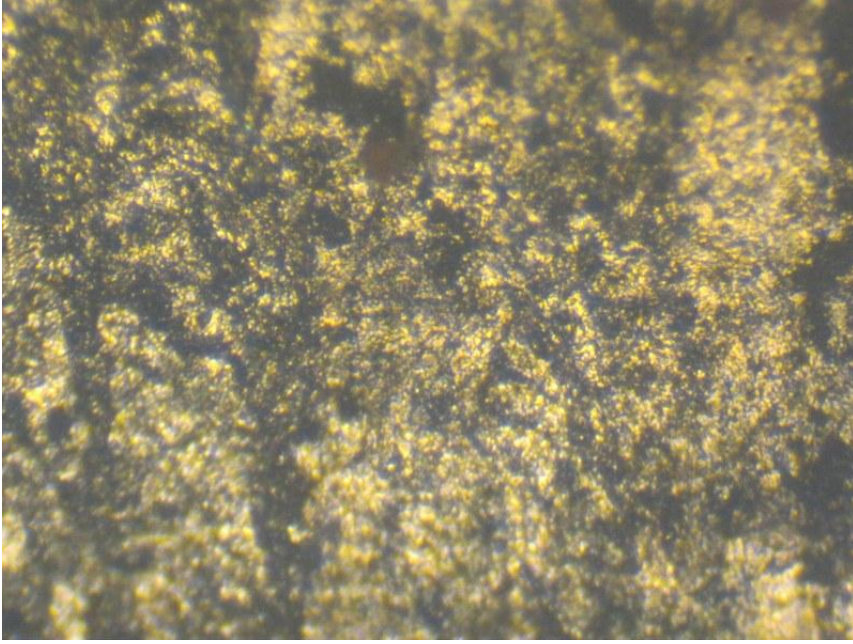
Şekil.7.75 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 850 °C de 6 saat borlanan numune



5x15

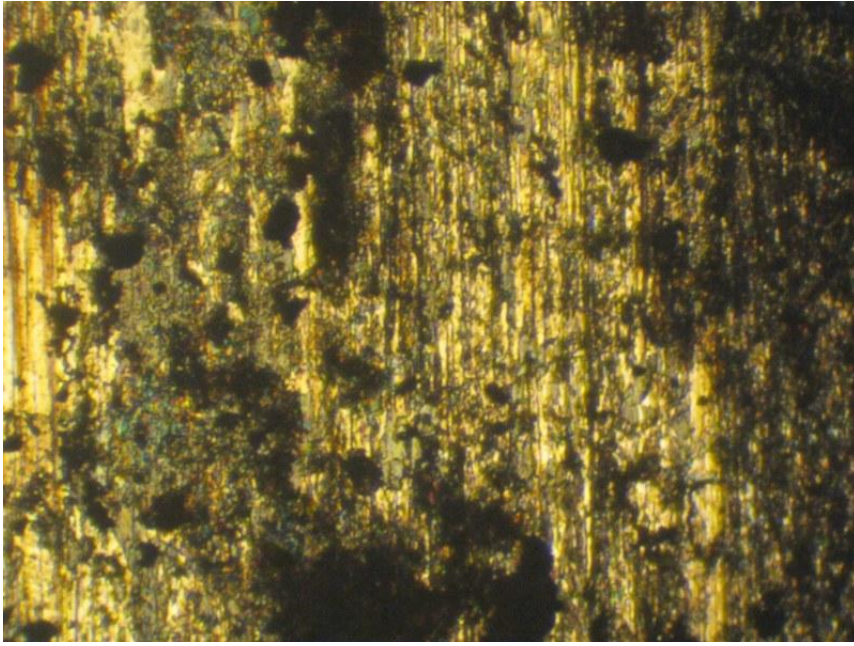


10x15

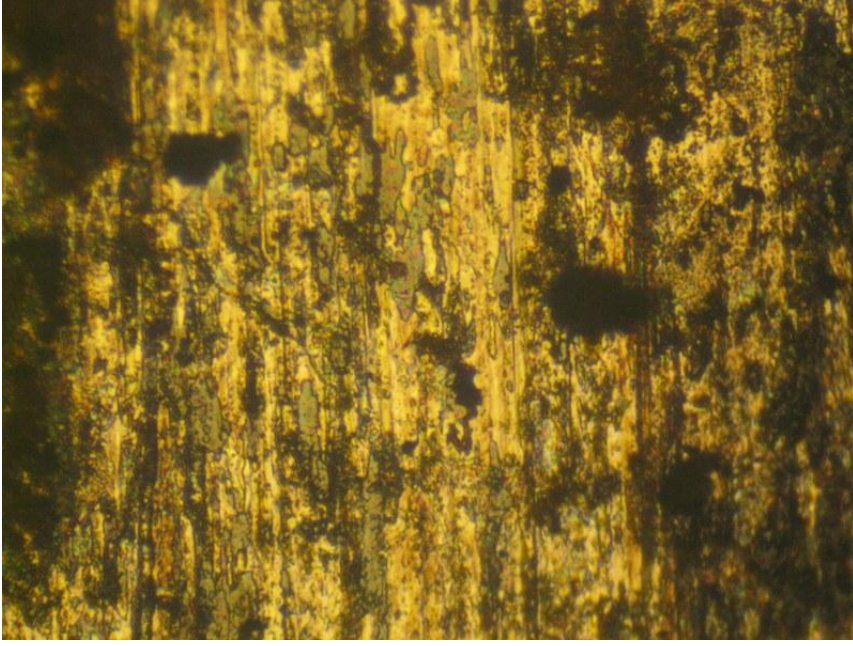


20x15

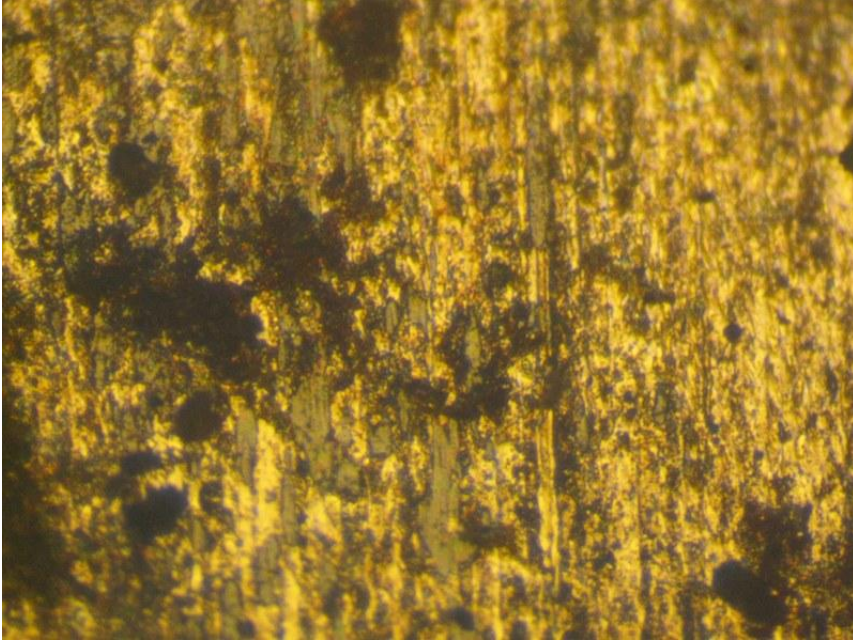
Şekil.7.75 FeB + Silikat ilavesi ile 1 saat öğütülen 850 °C de 8 saat borlanan numune



5x15

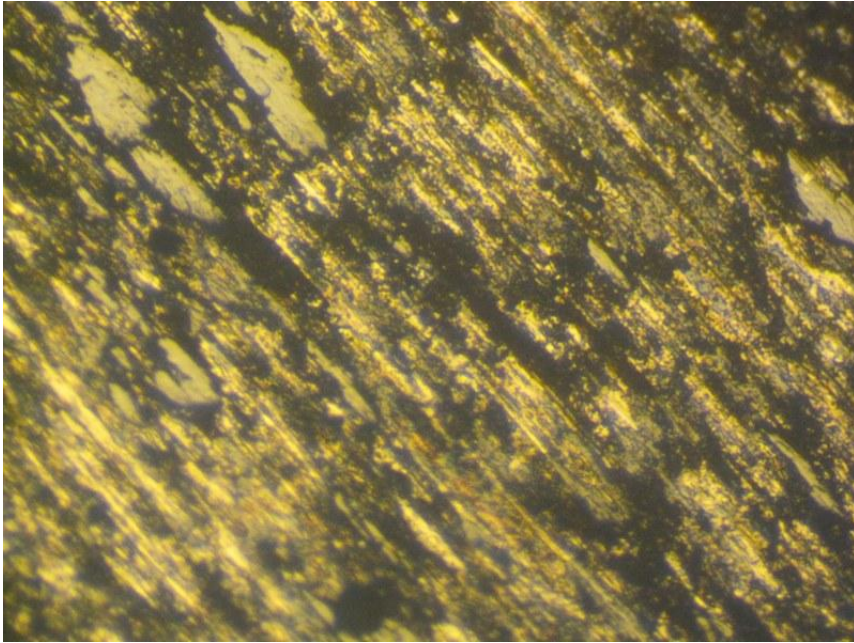


10x15

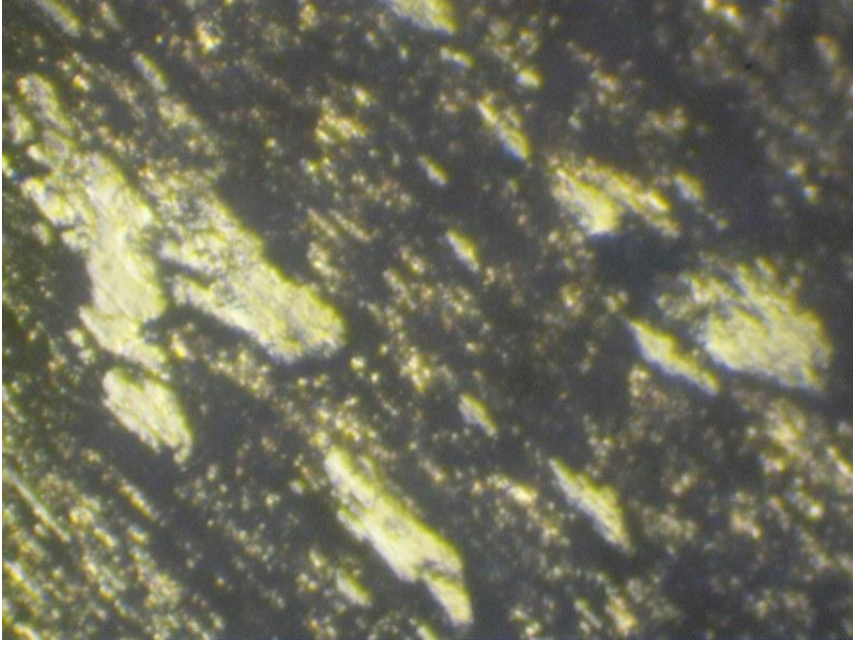


20x15

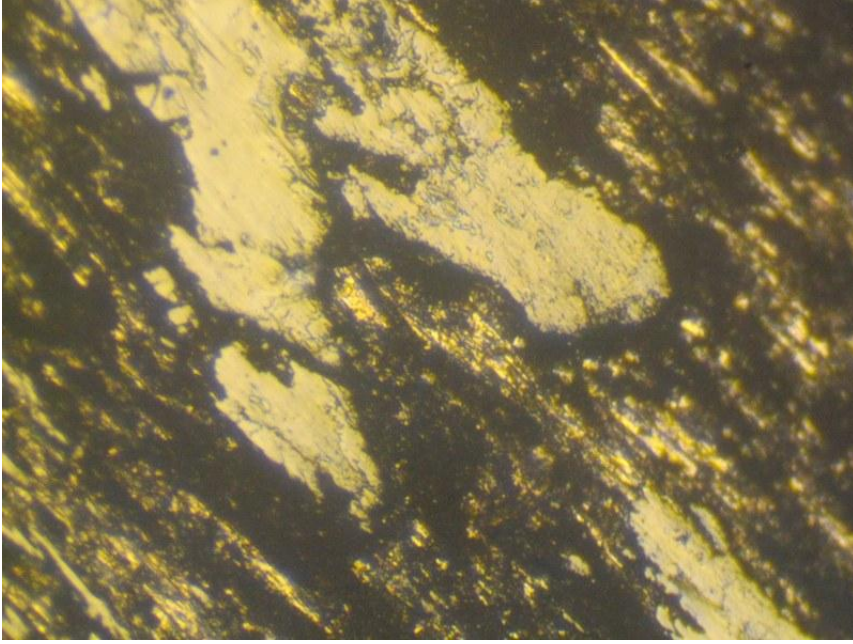
Şekil.7.76 FeB + Silikat ilavesi ile 2 saat öğütülen 850 °C de 8 saat borlanan numune



5x15



10x15



20x15

Şekil.7.77 FeB + Silikat ilavesi ile 4 saat öğütülen 850 °C de 8 saat borlanan numune

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1982 tarihinde Elazığ'ın Maden İlçesinde doğdum. İlk ve ortaöğretimimi Elazığ'da tamamladım. Yükseköğrenimime 2000 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde başlayarak 2004 tarihinde bitirerek Metalurji ve Malzeme Mühendisi ünvanıyla mezun oldum. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladım. 2007 Tarihinde “Beton Harcının Basma ve Eğme Davranışlarına Ferro-krom Cüruf Katkısının Etkisi” başlıklı tezimi sunarak Yüksek Mühendis ünvanını aldım. 2009 yılında doktora öğretimine başladım. Mesleki hayatıma 2004 yılında başladım. 2004 – 2007 yılları arasında Elazığ Ferrokrom A.Ş. de üretim mühendisi olarak görev yaptım. 2007-2009 yılları arasında Mastar Metalurji A.Ş. de vardiya mühendisi olarak çalıştım. 2009 yılından beri Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Uzman olarak görev yapmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.