<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ BORLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe AYPAR

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.

Programı: Malzeme Mühendisliği

AĞUSTOS 2010

<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ BORLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ Ayşe AYPAR (506081402)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :19 Ağustos 2010Tezin Savunulduğu Tarih :31 Ağustos 2010

Tez Danışmanı :Prof. Dr. Mustafa ÜRGENEş Danışman :Prof. Dr. İ. Servet TİMURDiğer Jüri Üyeleri :Prof. Dr. Gültekin Göller (İTÜ)Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÜRLÜ(İTÜ)

AĞUSTOS 2010

ii

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden bu yana engin mühendislik bilgisi sayesinde içinden çıkamadığım noktalarda kolaylıkla çözüm bulmamı sağlayan beni sonuca yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e;

Engin bilgi birikimi, etik ve ahlaki değerlere sahip mühendislik yetisini aşılamasıyla hem mesleki yolda hem de hayata dair ufkumuzu genişleten, sevgisi ve emeği karşısında minnet ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, ömür boyu ödenmeyecek bir emek harcayan kıymetli bilim adamı ve sevgili hocam Prof. Dr. Server TİMUR'a;

Karakterizasyon çalışmalarımda desteklerinden ötürü sayın hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na;

Laboratuvara geldiğim andan itibaren sıkılmadan ve işlerini aksatmak pahasına olsun yardımlarını esirgemeyen çok değerli ablam Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU'na; ve yüksek lisans tez çalışmamın son zamanlarına denk gelmesine rağmen yardımlarıyla, çalışmalarımda yön verici adımları atmamı sağlayan ve en önemlisi beni her konuda koruyup kollayan, borlama konusunun bir tanesi değerli doktora ablam Ar. Gör. Güldem KARTAL'a;

Mühendislik deneyimlerini bizimle paylaşan, laboratuara beraberlerinde getirdikleri enerjilerinden, her türlü içten destek ve yardımlarından ötürü ağabeylerim Met. Yük. Müh. Barış DARYAL ve Met. Yük. Müh. Kenan EKE'ye;

Analizlerimde yardımlarından dolayı Sayın Hüseyin SEZER'e ve bitmek bilmeyen uzun süreli analizler sırasındaki sonsuz sabrı için Sayın Talat Tamer ALPAK'a, Xışınlarında yardımcı olan Sayın Sevgin TÜRKELİ'ne; deneysel çalışmalarımda başım her sıkıştığında her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Met. Yük. Müh. Aziz GENÇ' e, Ar. Gör. Mert GÜNYÜZ' e, Met. Müh. Semih OTMAN'a ve ayrıca analizler sırasında ayırdığı değerli vakitleri için Ar. Gör. Berk ALKAN'a, Ar. Gör. Özgür ÇEVİK'e ve Ar. Gör. Hasan GÖKÇE'ye;

Tüm destekleri için çok sevgili çalışma arkadaşlarım Met. Yük. Müh Selda ÖZKAN'a, Ar. Gör. M. İkbal IŞIK'a, Met. Müh. Utku Can VAROL'a, Met. Müh. Mustafa T. URAL'a, diğer tüm arkadaşlarıma ve kaplama grubuna;

En önemlisi küçüklüğümden beri, eğitim hayatıma yön vererek beni doğru adımlarla hedefe yakınlaştıran, bu uğurda desteğini esirgemeyen güleryüzüyle hep yanımda olan canım annem Gülsüm AYPAR'a, kendisine çok benzediğim canım babam Ömer AYPAR'a, canım abim Ahmet AYPAR'a ve ailemize katılmasından çok mutlu olduğum ablam Süheyla AYPAR'a

Hayatımın olmazsa olmazı, zor anlarımın kurtarıcısı, kıymetli meslektaşım, hayat arkadaşım ve nişanlım Ar. Gör. Yasin KILIÇ'a;

Tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

Ağustos 2010

Ayşe Aypar

(Metalurji ve Malzeme Müh.)

iv

İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa</u>

ÖNSÖZ	iii
icindekiler	
KISALTMALAR	vii
CIZELGE LISTESI	ix
SEKIL LISTESI	xi
SEMBOL LISTESI	XV
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORIK INCELEMELER	3
2.1 Metallere Uygulanan Yüzey Sertleştirme İşlemleri	3
2.2 Metallerin Borlanması	8
2.2.1 Borlamanın avantaj ve dezavantajları	8
2.2.2 Borlama yöntemleri	9
2.3 Metal Borürler	20
2.4 Titanyum Diborür	23
2.4.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
2.4.2 Kullanım alanları	25
2.5 Borür Tabakası Oluşum Mekanizması	26
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	39
4.2 Altlık Malzemelere Uygulanan Ön Yüzey İşlemleri	40
4.3 PVD Yöntemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Kaplama İşlemi	41
4.4 Deneylerin Yapılışı	43
4.4.1 PVD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplama parametreleri	44
4.4.2 Borlama prosesi ve parametreleri	44
4.5 Karakterizasyon Çalışmaları	45
4.5.1 Metalografik numune hazırlama aşamaları	45
4.5.2 Fiziksel karakterizasyon	46
4.5.3 Mikrosertlik analizleri	46
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	47
5.1 Elektroliz Süresinin Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine Etki	si47
5.2 Elektrolit Sıcaklığının Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine	
Etkisi	60
5.3 Akım Yoğunluğunun Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine	
Etkisi	68
6. PVD YONTEMIYLE TITANYUM KAPLANMIŞ SERT METALİK	
YUZEYLER	79
7. GENEL SONUÇLAR VE DEGERLENDIRMELER	83
KAYNAKLAR	87

GEÇMİŞ93

KISALTMALAR

PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
HV	: Vickers Sertlik
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
IBAD	: İyon Destekli Biriktirme

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Çizelge 2.1 : Y	Yüzey geliştirme yöntemlerinin karşılaştırılması [1-14]7
Çizelge 2.2 : H	Borlama işleminde kullanılan bileşikler ve yöntemler [17] 10
Çizelge 2.3 : H	Ergimiş fazda bor kaynağı olarak kullanılan bileşikler ve özellikleri
[17]
Çizelge 2.4 : H	Bazı metal borürlerin genel özellikleri [15, 16, 18-20,30]21
Çizelge 2.5 : 7	Fitanyum diborürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [29, 46-48] 25
Çizelge 3.1 : I	Literatürde mevcut olan TiB ₂ ve diğer borürlerin elektrokimyasal
0	olarak sentezlenmesinde kullanılan banyo bileşimleri
[2	28,51,66-68,73-75]
Çizelge 4.1 : I	Deneylerde kullanılan malzemelerin ve cihazların teknik özellikleri39
Çizelge 4.2 : H	Borlama prosesi sırasında incelenen parametre değişim aralıkları 45
Çizelge 5.1 : H	Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş
0	olan TiB ₂ + TiB çift tabakaların kalınlık değişimi
[1	950°C, 300 mA/cm ² , % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]
Çizelge 5.2 : H	Borlama sıcaklığına bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde
0	oluşturulmuş olan TiB ₂ + TiB çift tabakaların kalınlık değişimi
[]	30 dakika, 300 mA/cm ² , % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]65
Çizelge 5.3 : H	Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum levha
ü	izerinde oluşturulmuş olan TiB ₂ + TiB çift tabakaların kalınlık
d	leğişimi [1000°C, 30 dakika, % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Sekil 2.1 : Yüzey geliştirme ve kaplama yöntemleri [1]
Sekil 2.2 : Kutu borlama prosesinin sematik gösterimi [21]
Sekil 2.3 : Gaz borlama ünitesinin genel görünümü [24]
Sekil 2.4 : Plazma borlama ünitesinin şematik gösterimi [13]
Şekil 2.5 : Akışkan yatak borlama sistemi [16, 18, 26]
Şekil 2.6 : Ergimiş tuz elektrolizi ile borürleme düzeneği [17]
Şekil 2.7 : Metal diborürlerin ve TiB ₂ 'nin AlB ₂ tipi kristal yapısı [48,49]
Şekil 2.8 : Ti-B ikili faz denge diyagramı [56]
Şekil 2.9 : Elektrokimyasal yöntemle oluşturulan nano yapılı $TiB_2 + TiB$ çift
katmanlı yapıya ait mikro-yapının ve literatürdeki modelin
karşılaştırılması
(% 85 Na ₂ B ₄ O ₇ + % 15 Na ₂ CO ₃ , 950°C, 300 mA/cm ² , 4 saat) [1, 30]29
Şekil 4.1 : Deney sisteminin genel görünümü
Şekil 4.2 : Deney sisteminin yandan (a) ve üstten (b) görünümü40
Şekil 4.3 : PVD yönteminin sınıflandırılması [16,76]
Şekil 4.4 : Deneysel çalışmalar sırasında izlenen işlem kademeleri
Şekil 5.1 : Borlama prosesi esnasında saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan
borür tabakasındaki mevcut fazlar
$[950^{\circ}C, 4 \text{ saat}, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] \dots 47$
Şekil 5.2 : Farklı sürelerde borlanan saf titanyum malzemelerin ince film x-ışınları
analizleri [950°C, 300 mA/cm ² , % 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]48
Şekil 5.3 : Elektroliz süresine bağlı olarak titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşan
elementel bor tabakası değişimleri
$[950^{\circ}C, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]49$
Şekil 5.4 : 4 saatlik elektroliz sonunda titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşan
kristalin+amorf bor tabakası
$[950^{\circ}C, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]50$
Şekil 5.5 : 2 saatlık elektroliz süresine bağlı olarak titanyum altlık malzemesi
üzerinde oluşan kristalin bor tabakasına ait x-işinlari analızı
$[950^{\circ}\text{C}, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]50$
Sekil 5.6 : Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş
olan $11B_2 + 11B$ çift tabakaların SEM goruntuleri
$[950^{\circ}\text{C}, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]51$
Şekil 5.7 : Litanyum altlik malzeme yüzeyinde oluşturulan borür yapısındaki mevcut
fazlar [950°C, 300 mA/cm ² , 2 saat, % 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇] 52
Sekii 5.8 : Litanyum altlik malzemesi uzerinde oluşturulan borûr yapısındaki (a) $T'D = (1) T'D = (1) T'D$
$11B_2$ ve (b) 11B faziarinin EDS analizi
[950°C, 300 mA/cm ⁻ , 2 saat, % 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]53
Şekii 5.9 : Farklı surelerde borlanan sat titanyum malzemelerin kesit alanda yapılan
φ_{12} gizgi boyunca elementel analizi
[950°C, 300 mA/cm ⁻ , % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]

Şekil á	5.10	Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş
		olan 11B ₂ tabakasinin kalinlik degişimi
C - 1-21 4	5 1 1	$[950^{\circ}C, 300^{\circ}MA/CM, \% 15^{\circ}Na_2CO_3, \% 85^{\circ}Na_2B_4O_7]$
Şekii :	5.11	: Borur tabaka kaliniigi karesinin zamana bagli olarak degişimi $200 \text{ A}/(220)$
a 1 u 4	- 10	$[950^{\circ}C, 300 \text{ mA/cm}^{\circ}, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$
Şekil :	5.12	: Sureye bagli borlama deneyleri suresince hucre voltajinin zamana bagli
a 1 u 4	- 10	degişimi [950°C, 300 mA/cm ² , % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]60
Şekil :	5.13	: Farkli sicakliklarda borlanan saf titanyum malzemelerin ince film x-
		işinları analızleri
a 1 1		$[30 \text{ dak}_1\text{ka}, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]61$
Şekil :	5.14	Borlama sicakligina bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde
		oluşturulmuş olan 11B ₂ + 11B çift tabakaların SEM goruntuleri
0 1 1 4	- 1-	$[30 \text{ dak1ka}, 300 \text{ mA/cm}^2, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$
Şekii :	5.15	Farkli sicakliklarda borlanan saf titanyum maizemelerin kesit alanda
		yapılan çizgi boyunca elementel analizi
C - 1-31 4	= 1($[30 \text{ dak1ka}, 300 \text{ mA/cm}, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$
Şekii :	5.10	Y üksek sicaklik boriama prosesi sonrasında meydana gelen kirliganlik
		goruniusu $(120000, 20, 11)$ $(1200, 14)$ $(200, 14)$
S al el 1	5 17	$[1200^{\circ}\text{C}, 30 \text{ dakika}, 300 \text{ mA/cm}, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7].$
Şekii :	5.17	Boriama sicakiigina bagii olarak sai titanyum levna uzerinde
		oluşturulmuş olan TID ₂ tabakasının kalınık değişini [20 dalatika 200 m Λ/cm^2 0/ 15 Na CO $0/$ 85 Na D O 1 66
Sabil A	5 10	$[50 \text{ dakika}, 500 \text{ IIIA/cIII}, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3, \% 85 \text{ Na}_2\text{D}_4\text{O}_7]$
Şekii :	5.10	bočli dočisimi
		$\begin{bmatrix} 20 & datrite & 200 \text{ m} \text{ A}/\text{cm}^2 & \text{W} & 15 \text{ Na CO} & \text{W} & 85 \text{ Na P} & 0 \end{bmatrix} = 67$
Sabil 4	5 10	50°C alaktralit saakluğundaki donmuş alaktralit jaaran argimiş hanva
ŞEKII .	5.19	$[850^{\circ}C] = 68$
Sekil 4	5 20	• Farklı akım voğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin
ŞUKII .	5.20	ince film x_isinlari analizleri
		$\begin{bmatrix} 1000^{\circ}C & 30 \text{ dakika} & \% & 15 \text{ Na}_{2}CO_{2} & \% & 85 \text{ Na}_{2}B_{4}O_{7} \end{bmatrix} $
Sekil ⁴	5.21	: Farklı akım voğunluğu değerlerinde horlanan saf titanyum malzemelerin
Şenn (3 boyutlu ince film x-ısınları analizleri
		$[1000^{\circ}\text{C} \ 30 \text{ dakika} \ \% \ 15 \text{ Na}_{2}\text{CO}_{3}, \ \% \ 85 \text{ Na}_{2}\text{B}_{4}\text{O}_{7}]$
Sekil 5	5.22	: Farklı akım voğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum leyha
· , -		üzerinde olusturulmus olan Ti B_2 + TiB cift tabakaların SEM görüntüleri
		$[1000^{\circ}C, 30 \text{ dakika}, \% 15 \text{ Na}_{2}CO_{3}, \% 85 \text{ Na}_{2}B_{4}O_{7}]$
Sekil 5	5.23	: Farklı akım voğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin
·······		vüzevinde biriken amorf bor tabakası değisimleri
		[1000°C, 30 dakika, % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]
Şekil 5	5.24	Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin
,		yüzeyinde biriken amorf bor tabakasının temizlenmiş görüntüsü
		[1000°C, 30 dakika, % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]
Şekil (5.25	Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin
-		kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi
		[1000°C, 30 dakika, % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]73
Şekil £	5.26	: Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum levha
		üzerinde oluşturulmuş olan Ti B_2 tabakasının kalınlık değişimi
		[1000°C, 30 dakika, % 15 Na ₂ CO ₃ , % 85 Na ₂ B ₄ O ₇]75

[1000°C, 30 dakika, 200 mA/ci	m², %	$15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \%$	$85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$] 80
-------------------------------	-------	-----------------------------------	--

Şeki	l 6.4 :	: Co-Ti ikili	faz denge	diyagramı	[84	F]	31	
------	---------	---------------	-----------	-----------	-----	----	----	--

xiv

SEMBOL LİSTESİ

F	: Faraday sabiti (96485 A.sn)
Ι	: Akım (A, mA)
Me	: Metal
Τ	: Süre (saniye, dakika, saat)
Τ	: Sıcaklık (°C)
V	: Volt
°C	: Derece Celcius
T _m	: Ergime Sıcaklığı (°C)

xvi

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ BORLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Artan gelişmiş malzeme talepleri ve endüstriyel uygulamalarda ortaya çıkan ihtiyaçlar ve enerji tasarruflu yöntem arayışları, yeni yöntemlerin ve alternatif malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmaktadır. Aşınmanın ve korozyonun yoğun olduğu ve sürtünmeye bağlı olarak oluşan enerji kaybının fazla olduğu otomotiv sanayi, kesici sistemler, döküm, tekstil, gıda, seramik, plastik ve polimer sanayi olmak üzere farklı pek çok alanlarda borlanmış parçalar; çalışma veriminin ve servis ömrünün arttırılması bakımından mükemmel bir aday malzeme olarak gösterilmekte olup farklı ve öne çıkan özelliklere sahip geçiş metal borürlerin üretimi genellikle pahalı ve uzun sürede gerçekleşen termokimyasal proseslerdir.

İleri teknoloji malzemelerin sentezlenmesine yönelik olan gelişmelerin ışığında bakıldığında, klasik borlama teknolojilerine alternatif olarak geliştirilen ergimiş tuz elektrolizi yönteminin; birçok metal borürün sentezlenmesinde üretim parametrelerinin optimize edilmesi, oluşan borür yapısının incelenmesi, koşulların iyileştirilmesi açısından araştırmalar ilgi çekmekte olup ve gün gün artarak devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında; yüksek frekanslı fırında basit ve ekonomik açıdan avantajlı % 15 Na₂CO₃ ve % 85 Na₂B₄O₇ oranlarındaki sabit bileşime sahip boraks esaslı tuz banyoları kullanılarak yüksek kalitedeki grafit potanın anot, borlanacak malzemenin de katot olarak kullanıldığı, çevre dostu sistem koşullarında ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak borlaması gerçekleştirilmiştir. Borlama prosesinde; süre, sıcaklık ve akım yoğunluğu parametrelerinin titanyum altlık malzemesi yüzeyinde oluşturulmuş olan borür tabakasının kalınlık ve kompozisyonu üzerine etkileri incelenmiştir ve deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen borlama işlemiyle; en üst yüzeyde borca zengin titanyum diborür (TiB₂) tabakası ve hemen altında iğnesel (whiskers) yapılı TiB fazları titanyum (Ti) taban malzemesi üzerinde oluşmaktadır.
- TiB₂+TiB çift katmanlı tabakası; en dışta kompakt, sürekli ve çatlaksız TiB₂ tabakasının oluştuğunu görmekle birlikte dıştan iç bölgelere doğru TiB₂ tabakasının hemen altında Ti altlık malzemesinde derinlere doğru yayılım gösteren iğnesel yapılı TiB fazı mevcuttur.
- Elektroliz süresiyle beraber en üst yüzeyde oluşan TiB₂ tabaka kalınlığının artarak kompaktlaşmasının yanında TiB iğnesel yapıları da dentritik dallar halinde Ti matrisinde daha derin ve geniş şekilde büyüme göstermektedir.
- Borür tabakasının zamana bağlı olarak parabolik hız kanununa uyduğu ve difüzyon kontrollü olarak büyümektedir ve büyüme hız denklemi aşağıda verilmektedir:

$$d^2 = 0,2169t + 2,2536$$

- Sıcaklığa bağlı olarak TiB₂ tabaka kalınlığı doğrusal bir artış göstermektedir.
- Artan sıcaklık ile TiB₂ tabakasının oluşturduğu bant yapı tipik hale gelmekte ve yapının üst zonlarında homojenlik sağlanmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak TiB iğneselleri sürekliliğini, TiB₂ tabakasına kesintisiz ve kopma olmaksızın bağlılığın devam etmesine rağmen TiB zonunun yapı içine difüzyonu artma eğilimi göstermemektedir.
- Düşük sıcaklıklarda oluşan nano yapılı iğnesel tanecikli oluşumlar artan sıcaklık ile varlıklarını sürdürmekle beraber titanyum içinde dağılımları ve büyüme hızları beklentilerin aksine sınırlı kalmaktadır.
- Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen borlama proseslerinde korozif etkinin var olması kırılganlık özelliğini de beraberinde getirmektedir.
- Akım yoğunluğu değerlerinin artmasına rağmen tabaka kalınlıklarında pek bir değişim olmamaktadır.
- Akım yoğunluğundaki artış ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyon sayısını arttırmış ve bu durumun sonucu olarak da yüzeyde bor miktarının artmasını sağlamıştır. Akım yoğunluğunun etkisiyle yüzeyde oluşan elementel borun difüzyon kontrol hızı sabitlendiğinden dolayı kaplama kalınlığında değişim olmadığı ve akım yoğunluğunun yayınımın üzerinde etkisi olmayıp her akım yoğunluğu değerinde çalışılabileceği yönünde sonuca varılmıştır.
- Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; 200 mA/cm² akım yoğunluğu, 1000°C elektrolit sıcaklığında ve 30 dakikalık elektroliz süresinde gerçekleştirilen borlama proses parametreleri optimum koşullar olarak belirlenmiştir.
- Elektrokimyasal borlama sonucunda, titanyum üzerinde oluşturulan TiB₂ + TiB çift katmanlı tabaka sayesinde malzemenin aşınma ve yüzey özelliklerinin arttırılmasıyla birlikte birçok uygulamada büyük avantajlar sağlamaktadır.
- Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen çift katmanlı borür yapısı, difüzyon yolu ile oluştuğundan dolayı, geleneksel ve standart kaplama teknikleriyle elde edilen kaplamalarla kıyaslandığında kaplamalardaki mevcut kopma, yetersiz yapışma gibi problemler söz konusu olmamaktadır.
- Çift katmanlı borür tabakasından yapılan mikrosertlik analiz sonucuna göre; sürekli ve homojen TiB₂ tabakasının en üst tarafından alınan 4476 HV olmakla birlikte, TiB₂ tabakasının altında bulunan dendritik yapıdaki TiB iğnesellerinin sertlik değerleri, yapının homojen olmaması nedeniyle 2851-1311 HV değerleri arasında çeşitlilik göstermektedir.
- Matris bölgesinde olunmasına rağmen, sertlik değerlerinin hala saf titanyumun sertliğinden daha fazla olmasının muhtemel nedeninin TiB iğnesellerinin nano yapıda olmasından ve matriste derinlere doğru daha ince iğneseller şeklinde mevcut olması olarak açıklanabilmektedir.

ELECTROCHEMICAL BORONIZING AND CHARACTERIZATION OF TITANIM AND TITANIUM ALLOYS

SUMMARY

The needs for the development of new methods and alternative materials are arisen due to increasing demand for advanced materials and also emerging needs and searches for energy-saving methods in industrial applications. Boronized components are shown as a perfect candidate material as improving working efficiency and increasing service life in many application areas, particularly in automotive, cutting systems, casting, textile, food, ceramic, plastic and polymer industries that friction dependent huge energy losses and intensively corrosion and wear occurs. Although having these distinct and prominent features, the production of transition metal borides are expensive thermo chemical processes that usually carried out in long processing times.

In the light of developments devoted to synthesis of advanced technology materials; molten salt electrolysis is a developed alternative method instead of conventional boriding techniques and research subjects about the optimization of process parameters, investigation of resultant boride structure, improving experimental conditions in the synthesis of many different metal borides with molten salt electrolysis method draw great interest that increasing day by day.

In this study, the boriding experiments are carried out in the environmentally friendly system conditions with using molten salt electrolysis method in the high frequency furnace with the simple and economically advantageous borax based molten salt electrolyte consisting 15% Na₂CO₃ and 85% Na₂B₄O₇ and in the electrolytic boriding cell, a graphite crucible acting as an anode as well as substrate material was the cathode. The effects of process time, electrolyte temperature and current density parameters on the thickness and composition of boride layers occurred on the titanium substrate are investigated and the experimental results are given below;

- On the top of titanium substrate material, boron-rich TiB₂ layer and right beneath this layer, TiB whiskers are formed via electrochemical boronizing.
- Double-layer (TiB₂+TiB) coating comprises a compacy, continuous and crack-free TiB₂ layer at the outer and from the outer to the interior regions just below the TiB₂, TiB whiskers are spanning deep into the titanium substrate material.
- According to the increase in electrolysis time; TiB₂ layer is thickening also being much more compact and besides TiB whiskers are growing longer and deeper as dendritic branches into titanium matrix.
- Boride layer formation obeys the parabolic law and growth rate is diffusion controlled depending on the electrolysis time. Boride growth rate equation is given below:

$$d^2 = 0,2169t + 2,2536$$

- TiB₂ layer thickness shows a linear increase depending on the temperature changes.
- Band structure formed by TiB₂ layer becomes typical and homogeneity is provided for the upper zones of the structure with the increasing temperature. In spite of TiB whiskers' continuity and continuous commitment to the TiB₂ layer without breaking, TiB zone diffusion into the structure does not show an increasing trend depending on the temperature change.
- Low temperature occurring nano-structured whiskers survives due to the temperature increases however contrary to expectations, their distribution in the titanium substrate and growth rate are limited.
- Due to corrosive effects of high temperature boronizing processes, brittleness feature comes across.
- Despite the increase in the current density values, layer thicknesses do not change much.
- Number of reactions occurring at the interface is increasing with the increase in current density and as a result of this, the amount of boron is increased. Due to the diffusion control rate of elemental boron occurring on the surface with the effect of current density becomes constant, layer thickness does not change and all the current density values are workable according to the parameter does not have an effect on diffusion.
- According to the experimental results, determined optimum conditions for the boriding process are; 1000°C, 30 minutes at 200mA/cm².
- Double-layer (TiB₂+TiB) coating formed via electrochemical boriding process increases the wear and surface properties of the materials and in the result of these facilities huge advantages in many application areas are provided.
- As the electrochemically synthesized double-layer boride structure is formed via diffusion, comparing with the conventional and standard coating techniques, poor adhesion and fracture problems of coatings do not exist.
- The result of micro-hardness tests conducted on the double boride layer revealed that the hardness of the continuous and homogenous TiB_2 layer is 4476 HV and the hardness values of the dentritic TiB whiskers that below the TiB_2 layer, varies between 2851-1311 HV depending on the inhomogeity of the structure.
- Although the hardness tests are conducted in the matrix, the hardness of the values are still higher than the pure titanium and the possible reason of this can be explained as the presence of the nano-structured TiB whiskers extending deeper into the matrix with much more thinner whiskers.

1. GİRİŞ

Artan gelişmiş malzeme talepleri ve endüstriyel uygulamalarda ortaya çıkan ihtiyaçlar ve enerji tasarruflu yöntem arayışları, yeni yöntemlerin ve alternatif malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmaktadır. Aşınmanın ve korozyonun yoğun olduğu ve sürtünmeye bağlı olarak oluşan enerji kaybının fazla olduğu otomotiv sanayi, kesici sistemler, döküm, tekstil, gıda, seramik, plastik ve polimer sanayi olmak üzere farklı pek çok alanlarda borlanmış parçalar; çalışma veriminin ve servis ömrünün arttırılması bakımından mükemmel bir aday malzeme olarak gösterilmektedir.

Üstün özellikleri nedeniyle endüstride çok fazla kullanım alanı bulan, borca zengin katılar olarak adlandırılan farklı ve öne çıkan özelliklere sahip geniş bir ailenin mensubu geçiş metal borürlerin üretimi genellikle pahalı ve uzun sürede gerçekleşen termokimyasal proseslerdir.

İleri teknoloji malzemelerin sentezlenmesine yönelik olan gelişmelerin ışığında bakıldığında, klasik borlama teknolojilerine alternatif olarak geliştirilen ergimiş tuz elektrolizi yönteminin; birçok metal borürün sentezlenmesinde üretim parametrelerinin optimize edilmesi, oluşan borür yapısının incelenmesi, koşulların iyileştirilmesi açısından araştırmalar ilgi çekmekte olup ve gün gün artarak devam etmektedir. Bu tez kapsamında, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak çevre dostu bir sistemde zararlı/zehirli gaz veya katı atık oluşturmadan, basit ve ekonomik açıdan avantajlı boraks esaslı tuz banyolarından elektrokimyasal reaksiyonun oluşmasıyla, diğer yöntemlere kıyasla daha kısa sürede daha kalın TiB_x tabakasının sentezlenmesi gerçekleşmesi hedeflenmiştir

Titanyum borürlerinin üretilmesi iki farklı yol izlenerek gerçekleştirilmiştir. İlk olarak metalik titanyum üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş ve araştırmanın diğer bölümünde ise farklı alt taban malzeme üzerine PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi ile metalik titanyum kaplanarak ardından elektrokimyasal borlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Metallere Uygulanan Yüzey Sertleştirme İşlemleri

Geçmişten bu yana yaygın olarak metal, seramik ve polimer gibi birçok mühendislik malzemesine uygulanan kaplama teknikleri, yeni uygulama alanlarının oluşmasına imkan vermesinin yanı sıra altlık malzemesinin mühendislik özelliklerinin geliştirilmesini, fonksiyonel ihtiyaçların karşılanmasını ve ayrıca malzemeye istenilen özelliklerin katkılandırılmasını da amaçlamaktadır.

Sayısız farklı kaplama yöntemi bulunmasına rağmen, en önde gelen tekniklerinden biri karbon, bor, nitrojen, oksijen ya da krom gibi elementlerin kullanılmasıyla genel olarak difüzyon yoluyla gerçekleştirilen ve elemente bağlı olarak prosesin sırasıyla karbürleme, borlama/borürleme, nitrürleme, oksitleme ve kromlama olarak adlandırıldığı metallerin yüzey sertleştirme yöntemleridir [1–3]. Difüzyon esaslı olan prosesler, sıralanmış olan elementlerin bileşiklerini içeren kaynaktan altlık malzemesinin >0.5T_m değerindeki sıcaklıklarda meydana gelmekte olup; sıcaklık, altlık malzemesinin mikroyapısı, zaman ve difüze olan yapıların difüzyon katsayıları difüzyon hızına ve oluşan kaplama kalınlığına etki eden parametreler olarak belirtilebilmektedir [1].

Difüzyon esaslı olan yöntemler haricinde, ısıl işlem, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), iyon bombardımanı destekli biriktirme (IBAD), mikroark oksidasyon, elektron bombardımanı, ark biriktirme ve iyon katkılama teknikleri diğer kaplama uygulamaları arasında sıralanabilmektedir. [1–4].

Yüzey geliştirme ve kaplama yöntemleri (Şekil 2.1), tez kapsamında kullanılmış olan ve farklı özelliklerinden dolayı birçok mühendislik uygulamalarında kullanım alanı bulan titanyum metali açısından değerlendirilecek olunursa, genel olarak tüm yüzey geliştirme teknolojileri titanyum ve alaşımları için uygulanabilir olmasına rağmen [1-13]; dikkat edilmesi gereken faktörler mevcuttur. Ticari olarak üretilen bazı titanyum ve alaşımlarının yüzey sertleştirilmesi ancak kimyasal bileşimin değiştirilmesiyle sağlanabileceğinden ısıl işlemle gerçekleştirilecek herhangi bir

yöntemin uygun olmayacağı göz önünde bulundurulması gereken faktörlerden ilkini oluşturmaktadır. Etmenlerden diğeri de, titanyum metalinin yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı arayer elementleriyle özellikle oksijenle reaksiyona girme kabiliyetinin çok yüksek olmasının sonucu olarak yüzey işlemlerinin vakum ya da koruyucu inert gaz ortamında gerçekleştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Son olarak, titanyum metali en kararlı elementlerle dahi farklı sıcaklıklarda reaksiyona girebilmesiyle geniş aralıkta difüzyon esaslı yüzey işlemlerinin yapılabilme imkânını sunmaktadır [1, 5, 6].



Şekil 2.1 : Yüzey geliştirme ve kaplama yöntemleri [1].

Son zamanlarda termokimyasal işlemlerde malzeme yüzeyinin farklı elementlerle difüzyon yoluyla doygunluğa ulaşmasıyla sertlik değerinin, aşınma ve korozyon direncinin arttırılıp, sürtünme katsayısın düşürülmesiyle ilgili yapılan çalışmalara yönelik ilgi artmakta olup, oksidasyon, karbürleme, nitrürleme ve borlama en yaygın olan teknikler arasında sayılabilmektedir [1,5-13]. Titanyum ve alaşımlarının nitrürlenmesiyle ilgili birçok araştırma yapılmış olup, aşınmaya ve korozyona karşı verimli şekilde kullanılmaktadır. Nitrojenin, α -Ti içinde çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle yüzey tabakasının mukavememetini büyük ölçüde arttırmaktadır. Titanyum metalinin nitrürlenmesine yönelik tüm teknikler (plazma, iyon bombardımanlı, lazer, gaz nitrürleme) oksitlenme eğiliminin yüksek olması nedeniyle kontrollü atmosferde gerçekleşmektedir [5,6].

Nitrürleme yöntemlerinden olan lazer nitrürlemedeki kaplama hataları, çatlaklar ve porozitenin oluşması karşılaşılan en büyük problemleri oluşturmaktadır. Çatlama en önde gelen sorun olarak göze çarpmakla birlikte, giderilmesi açısından altlık malzemesinin önceden ısıtılması gerekmektedir. Ancak genellikle iş parçalarının önceden ısıtılması, endüstriyel boyuttakiler için uygun olmamaktadır. Farklı olarak, çatlakların elimine edilmesi için nikel ve krom gibi kimyasal elementlerin katkılandırılması da denenmektedir [9].

İyon katkılama ve plazma nitrürleme yöntemleriyle malzeme yüzeyinde kolaylıkla sertleştirilmiş nitrürlü tabaka oluşturulabilmesine rağmen, meydana gelen tabaka çok incedir. Sürekli gerilime maruz bırakıldığında, yük taşıma dayanımın düşük olmasından dolayı kaplama-altlık malzemesi ara yüzeyindeki bağlarda kopma gerçekleşmekte olup, mekanik ve biyolojik uygulamalarda gereken uzun süreli aşınma dayanımına sahip olmamaktadırlar [8,10].

Titanyumun oksitlenmesine dair çok fazla çalışma mevcut olmasına rağmen, yüzey oksidasyonuna tribolojik yüzey geliştirme tekniği olarak bakılan araştırmalara çok az ilgi gösterilmektedir. Titanyum metalinin oksijene karşı afinitesinin ve oda sıcaklığında dahi yüzeyde mikron seviyesinde ince oksit film tabakasını oluşturma eğiliminin yüksek olması titanyum yüzeyinin başka elementlerle kaplanmasını inert atmosfer ya da vakum ortamı harici durumlarda zorlaştırmaktadır. Oksijen ve α -Ti arasında oluşan çözelti, malzemenin mukavemetinde mükemmel derecede artma meydana getirmektedir. Yüzeyde meydana gelen kararlı, yüksek yapışma özelliğine sahip koruyucu oksit filmi sayesinde normal koşullardaki korozyon direnci üstün

seviyededir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde koruyucu film oluşması için 450-850°C sıcaklıkları arasına 2-10 dakika süresince ısıtılması yeterlidir. Aynı zamanda koruyucu oksit film tabakası çok kırılgan olmakla birlikte, herhangi bir darbeye maruz kaldığında kolaylıkla zarar görmektedir ve aşınma direncinin iyileştirilmesine katkı sağlayamamaktadır [1, 5, 6].

Titanyum ve alaşımlarının karbürlenme prosesi ise, oksitlenmeyen koşullarda gerçekleşmektedir. Ti-N ve Ti-O faz diyagramlarına nazaran, Ti-C faz diyagramına bakıldığında, karbon elementinin titanyum içindeki çözünürlülüğünün oldukça düşük olduğu görülmektedir. Karbürleme işlemi; karbon içerikli ortamlarda, 1050°C'in üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Elde edilen kaplama kalınlığı 1–10 μ arasındadır. Aşınmaya karşı dayanıklı yüzeyler oluşturarak motor kapakçıklarının yüzey geliştirilmesi için kullanılmaktadır [5, 6].

Sonuç olarak bahsedilmiş olan tüm teknikler sayesinde aşınma direnci, yorulma dayanımı, korozyon davranışı ve sertlik gibi yüzey özelliklerinin arttırılması sağlanmasına rağmen uygulanan bu tekniklerin sınırlamalarının da mevcut olduğu görülmektedir (Çizelge 2.1).

Difüzyon harici bahsedilen tüm prosesler daha pahalı olmakla birlikte, > 10 μ m kalınlıklara ulaşmakta zorluk çekilmektedir. Tüm olumsuz yönlerinden dolayı, sadece daha kalın kaplama kalınlığının elde edilmesini sağlayan değil, aynı zamanda hem ekonomik hem de farklı geometriye sahip parçaların kaplanmasını sağlayan kaplama tekniğinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Ti-N, Ti-C, Ti-O ve Ti-B faz diyagramlarına bakıldığında, difüzyon esaslı kaplama teknikleri arasında Ti-B sistemi, TiB₂+TiB çift tabakalı yapı oluşturması nedeniyle daha ilgi çekici hale gelmektedir. Metalik malzeme yüzeyinde borür yapısının oluşturulması prosesi borlama ya da borürleme olarak adlandırılmaktadır [1, 2, 12].

YÖNTEM		AVANTAJLARI	SINIRLAMALARI	
	Plazma	Kısa proses süresi; oksidasyonun engellenmesi	Özel ekipmanların gerekliliği; yorulma dayanımının azalması	
irleme	Lazer	Mükemmel metalurjik bağ yapma kabiliyeti; aşınma dayanımının artması	Çatlak oluşumu; özel ekipman gerekliliği; malzeme geometrisine bağlı	
Nitri	Gaz	Kolaylıkla nitrür oluşturulabilmesi; malzeme geometrisine bağlı olmaması; özel ekipman gerekliliğinin olmaması	Yüksek sıcaklıkta çalışma zorunluluğu ve uzun proses süreleri; yorulma dayanımının azalması	
İyon Ka	atkılama	Nitrür tabakasının kolaylıkla oluşturulabilmesi, düşük sıcaklık prosesi;	Çok ince tabaka kalınlığı; Aşınma dayanımı zayıf; kompleks ekipman gerekliliği;	
Borlama		Basit; ucuz; fazla ekipman gerekliliğinin olmaması; kompleks geometriye sahip parçaların kaplanabilmesi;	Uzun proses süreleri; katı atık ve gazların oluşması; bor dağılımın homojen olmaması	
Karbürleme		Basit ve ucuz ekipman; aşınma dayanımı yüksek tabaka eldesi	Oksitlenmeyen ortam zorunluluğu; kaplama kalınlığı <10µm;	
Oksidasyon		Sert, kalın, kararlı ve iyi yapışma özelliğine sahip oksit tabakasının kolaylıkla oluşturulabilmesi; korozyon dayanımının artması	Kırılgan oksit tabakası; aşınma dayanımının iyileştirilmesi zor	
CVD		Geniş aralıktaki elementlerin yüksek saflık ve yoğunlukta kaplamasının yapılabilmesi; karmaşık şekilli parçaların ve birden fazla numunenin aynı anda kaplanabilmesi	Yüksek proses sıcaklıkları; işlem gören kısımda bozunma meydana gelmesi	
PVD		Düşük sıcaklık prosesleri; tabakalı kaplamaların oluşturulabilmesi;	Pahalı ve karışık ekipman gerekliliği; sadece görüş hattında olan yüzeylerin kaplanması	

Çizelge 2.1 : `	Yüzey geliştirme	yöntemlerinin	karşılaştırılması	[1-14].

2.2 Metallerin Borlanması

Borlama prosesi, metallerin yüzeylerini sertleştirmede kullanılan ve bor atomunun metalik malzemeye difüzyonu sonucu yüzeyde tek fazlı Me₂B veya çift fazlı intermetalik Me₂B+MeB yapısının oluşumuna dayanan bir yüzey işlemidir [14,15]. Borlama prosesi esas olarak demir ve demir esaslı alaşımlara uygulanmakla birlikte, demir dışı metallerin yanı sıra sermet ve seramik malzemelerin de borlanması gerçekleştirilebilmektedir [12,15-18]. Genel olarak tüm metallerin borür yapılarının oluşturulabilmesi mümkünken; bizmut, altın, bakır, kurşun, tellür, çinko, antimon ve kadmiyum metallerinin borür yapıları oluşmamaktadır [15].

Bor verebilen kimyasal bileşiği barındıran ortamdan malzeme yüzeyine bor difüzyonu katı, sıvı ya da gaz fazından kimyasal ya da elektrokimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. İlk olarak Moissan tarafından 1895 yılında borlama uygulaması olarak çeliklerin borlanması önerilmiş olup, günümüze değin bir çok araştırma yapılmış ve proses yapısı, teknolojik ve endüstriyel uygulamaları ve kullanımı gibi konularında ilerlemeler kaydedilmiştir [16-18].

Borlama; sertlik, korozyon direnci, oksidasyon ve aşınma dayanımı değerlerini arttırıp, sürtünme katsayısını düşürmesiyle birlikte malzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır [1-4,12-20]. Yüzey enerjisinin yüksek olduğu pürüzlülükler, çizikler, tane sınırları, atom boşlukları ve dislokasyonlar borür fazının oluşumunun başladığı bölgelerdir [16,20].

2.2.1 Borlamanın avantaj ve dezavantajları

Borlama prosesi; sağladığı üstün mukavemet, yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma ve korozyon dirençleri sayesinde diğer yüzey sertleştirme teknikleri arasında öne çıkmaktadır. Borlamanın malzemeye sağladığı diğer avantajlar sıralanacak olursa;

- Borlama işlemi sonucunda yüksek sertlikte tabaka elde edilir.
- Yüksek sıcaklıklarda borür tabakasının sertliği kararlılığını korumaktadır.
- Geniş aralıktaki çeliklerin borlanabilmesi mümkündür.

- Oksitleyici ve korozif koşullarda, yorulma ömrü ve servis süresi yüksektir.
- Borürleme; demir esaslı malzemelerin, oksitleyici olmadan sulandırılmış asitlerde ve alkali ortamlarda korozyon dayanımını arttırmaktadır.
- Borlama işlemi, sürtünme katsayısını düşürmekle birlikte yağlayıcı kullanımını en aza indirgemektedir.
- Borür yapısının ergimiş metal eriyiklerine dayanımları da son derece yüksektir.
- Ayrıca borlanmış yapılar, yüksek sıcaklıklarda (850°C) orta seviyede oksidasyona karşı dayanımları mevcuttur [12,15-20].

Borlama prosesi, sahip olduğu tüm avantajlara rağmen bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Bunlar;

- Borlama işlemi hassas işlem ve işçilik gerektirmekte olup, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine oranla daha çok maliyet getirmektedir.
- Borürleme sonucunda, taban malzemenin bileşimine bağlı olarak borlanmış tabaka kalınlığının % 5-25 oranında boyutsal artış meydana gelmektedir.
- Karbürlenmiş ve nitrürlenmiş çelik yapılarıyla karşılaştırıldığında, borlanmış çelik parçalarının yüksek basınçlı yüzeylerde (>2000 N) döner temaslı yorulma özellikleri çok zayıftır ve buna bağlı olarak dişli üretiminde bir sınırlamayı oluşturmaktadır.
- Malzeme yüzeylerinin geleneksel yollarla işlenmesi, kaplama tabakasının kırılmasına yol açmaktadır.
- Takımlar borlandıktan sonra sertleştirme veya temperlemeye tabi tutulacağı durumlarda, borür tabakasının özelliklerinin korunması amacıyla inert atmosfer veya vakum altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir [15-20].

2.2.2 Borlama yöntemleri

Borlama işlemine ait tüm yöntemlerde; kimyasal ya da elektrokimyasal olarak bor kaynağı olan bileşiğin redüklenmesiyle açığa çıkan elementer borun malzemeye difüzyonu gerçekleşmektedir. Teknolojinin gelişmesine bağlı olarak borlama yöntemlerinin farklılaşmasına ve geliştirilmesine rağmen, borlama yöntemlerini iki ana grupta toplamak mümkündür [17,18].

- a) Termokimyasal yöntemler (kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama)
- b) Termokimyasal olmayan yöntemler (PVD (fiziksel buhar biriktirme), CVD (kimyasal buhar biriktirme), plazma sprey kaplama ve iyon biriktirme)

Termokimyasal olarak gerçekleştirilen borlama; endüstriyel olarak en çok tercih edilen yöntemlerdir. Termokimyasal borürlemede; katı, sıvı ve gaz bor bileşikleri bor kaynağı olarak kullanılmakla birlikte bu yöntemlerde kullanılan bileşikler ve yöntemler Çizelge 2.2' de verilmiştir [17,18].

Bor Kaynağının Fiziksel Hali	Bileşim	Yöntem
GAZ	BF ₄ , BCl ₃ , BBr ₃ saf veya +H ₂	Uygulama sıcaklığında gaz formundaki borür kimyasalı indüktif veya boru fırın kullanılarak ısıtılmış malzeme üzerinden geçirilir.
	$B_2H_6 + H_2$	
	(CH ₃) ₃ B/ (C ₂ H ₅) ₃ B	
SIVI	$Na_2B_4O_7 (+NaCl/+B_2O_3)$	Ergimis tuz elektrolizi (parca
	$HBO_2 + NaF$	katot olarak kullanılırken, anot olarak grafit veya platin kullanılır.)
	Florürlü elektrolit içinde Bor veya katı bor bileşiği	Ergimiş tuz elektrolizi (parça katot olarak kullanılırken, anot olarak borür bileşiği ve florürlü elektrolit)
	B ₄ C (+NaCl/+BaCl ₂ /+NaBF ₄)	Frgimis banyoya parca
	$Na_2B_4O_7 + B_4C$	daldırılır.
	Sulu Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltisi	Sulu çözeltide indüktif ısıtma
KATI	$B_4C + Na_2AlF_6 + Etilsilikat$	
	$Ferrobor + Na_2AlF_6 + Cam suyu$	Fırında ısıtma ve toz veya
	Amorf Bor (+ Aktivatör)	pasta ile kaplama
	Ferrobor (+Aktivatör)	
	B ₄ C (+Aktivatör)	

Çizelge 2.2 : Borlama işleminde kullanılan bileşikler ve yöntemler [17].

Kutu borlama

Katı borür bileşik tuzları kullanılarak gerçekleştiren borlama işlemi ilk kez Kunst ve Schaaber tarafından uygulanmıştır. Kutu borlama tekniğinin; uygulanabilirliğinin kolay, basit, ekonomik ve emniyetli olmasının yanı sıra toz bileşiminin proses süresince değişimin az olması yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Proses kademeleri; kutulama, ısıtma ve temizleme olarak sıralanabilmektedir [15-20]. İşlem sırasında uygulanacak borlama tozu düzgün yüzeye sahip malzemeler için 3-5 mm kalınlığında olmakla birlikte, malzemenin kaba yüzlü olmasına bağlı olarak miktarı 10-20 mm kalınlığındadır. Kutu borlama işleminde borlama tozunun bileşimi; katı bor kaynağı, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörleri içermektedir. Bor kaynağı olarak genellikle bor karbür (B₄C), ferro bor, amorf bor bilesikleri kullanılmakta olup; ferro bor ve amorf bor, bor karbüre nazaran daha pahalı olmalarına rağmen daha kalın kaplama kalınlığının elde edilmesini sağlamaktadır. Akışkanlık sağlayıcı dolgu maddesi ya da ilave redüktan olarak ise; silisyum karbür (SiC) ve alümina (Al₂O₃) kullanılmaktadır ve ana reaksiyonda yer almamaktadır. NaBF₄, KBF₄, (NH₄)₃BF₄, NH₄CI, Na₂CO₃, BaF₂, Na₂B₄O₇ bileşikleri de aktivatör olarak kullanılmaktadır. Borlama prosesinde kullanılan ticari toz bilesimleri asağıda sıralanmıştır [15-20].

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



Şekil 2.2 : Kutu borlama prosesinin şematik gösterimi [21].

Şekil 2.2' de şematik olarak gösterilen sistemde borlanacak numuneler, retorta yerleştirildikten sonra bor kaynağı olan toz karışımı ile çevrelenmektedir. Retort, 900°C-1100°C sıcaklık aralığına ısıtılmış fırına konulmaktadır. Borlama işlemi sırasında, bor kaybının önlenmesi amacıyla kutu kurşunla kaplanır ve ilaveten potanın ağzı demir cürufu ya da beton ile kapatılır. Yüzeydeki bor birikiminin homojen olmaması, bu yöntemin dezavantajını oluşturmaktadır [18,21-23].

Pasta borlama

Kutu borlama işleminin vakit kaybına neden olacağı, pahalı veya zor durumlarda pasta borlama prosesi kullanılmaktadır. Yöntemde pasta olarak; % 45 B₄C ve % 55 Na₃AlF₄ içeren karışımı ya da geleneksel toz borlama karışımı (B₄C-SiC-KBF₄) iyi bir bağlayıcı ajan ilavesiyle (bütil asetat, çözünmüş nitroselüloz, sulu metilselülozun çözeltisi veya hidrolize edilmiş etil silikat) birlikte uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyine borlayıcı karışım 1-2 mm tabakaya sahip olacak şekilde püskürtülerek ya da spreylenerek uygulanmaktadır ve fırınlana sokulmadan önce kurutulmaktadır. Borlama prosesi, demir esaslı malzemeler için geleneksel fırınlarda Ar, N₂, veya NH₃ gibi koruyucu atmosfer altında 800-1000°C sıcaklık aralığında 5 saat süresince ya da indüksiyon veya dirençli fırınlarda 900°C sıcaklıkta 4 saatte gerçekleşmektedir. Pasta borlama yöntemi, büyük parçalara ya da kısmi borlama yapılması istenildiği durumlarda uygulanmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, borlanan numune üzerine macun kıvamındaki borlama karışımının yapışıp kalmasıdır [15-20].

Gaz borlama

Gaz fazındaki kimyasalların kullanılmasıyla gerçekleştirilen borlama işlemini öneren ilk kişi Moissan'dır [17]. Gaz borlama yöntemine ait ekipmanlar karışık olmasına rağmen olukça basit bir prosestir. Bu teknikte bor kaynağı olarak bor halojenürler, diboranlar ve organik bor bileşikleri kullanılmaktadır. Bu bileşiklerden diboranın, hidrojenle beraber kullanılması durumunda gerçekleştirilen borlama işleminde çok iyi borür tabakası elde edilmesine rağmen; diboran bileşiğinin 0,1 ppm' den düşük zehirlilik sınırının ve patlayıcı özelliğe sahip olması ticari olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Diğer bor kaynağı bileşiklerden olan trimetilbor, (CH₃)₃B, çelik yüzeyine karbon yayınımına sebep olmasından dolayı kaliteli tabaka eldesini zorlaştırmaktadır. Genellikle gaz borlama sırasında kullanılan ortamlar aşağıda sıralanmıştır [15-20].

- Di-boran (B₂H₆)-H₂ karışımı
- Bor halojenür (BCl₃, BF₃ vb.)-H₂/veya (% 75 N₂ %25 H₂) gaz karışımı



• $(CH_3)_{3}B$ ve $(C_2H_5)_{3}B$ gibi organik bor bileşikleri

Şekil 2.3 : Gaz borlama ünitesinin genel görünümü [24].

A. Küper ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmada [24], gaz borlama prosesinde toksiklik ve korozif özelliklerinden dolayı ticari olarak kullanılmayan bor halojenür ve di-boran bileşiklerine ikame olarak organik bor bileşikleri ilk kez kullanılmıştır ve gaz borlama ünitesinin genel görünümü Şekil 2.3' de verilmiştir. Çalışmalarında; (100-10000 Pa) aralığındaki farklı basınç değerleri denenmiş olup, 1000 Pa

üzerindeki basınçlarda karbon ve nitrojence zengin tabakaların da mevcut olduğu; ancak 200 Pa basınçta çalışılması durumunda sadece borür tabakasının sentezlendiği sonucuna varmışlardır.

Plazma borlama

Plazma borlama prosesinde B₂H₆-H₂ ve BCl₃-H₂-Ar gaz karışımları kullanılır, BCI₃-H₂-Ar gaz karışımının kullanılmasıyla gerçekleştirilen borlama işleminde daha düşük redüklenme voltajı, yüksek mikro sertlikte borür tabakasının eldesi ve BCl₃ konsantrasyonunun daha kolay kontrol edilmesi gibi öne çıkan özellikleri mevcuttur. Plazma borlama sistemi Şekil 2.4' de şematik olarak gösterilmektedir [18].



Şekil 2.4 : Plazma borlama ünitesinin şematik gösterimi [13].

Plazma borlama prosesinin sahip olduğu avantajlar sıralanacak olursa;

• Borür tabakasının derinliğinin ve bileşiminin kontrol edilebilir olmasıdır.
- Geleneksel kutu borlama yöntemiyle kıyaslandığında daha yüksek borlama potansiyeline sahip olmasıdır.
- Uygulanan sıcaklık düşük ve proses süresi kısadır.
- Yüksek sıcaklık fırınında çalışılmasına gerek duyulmamaktadır.
- Enerji ve gaz tüketiminde tasarruf sağlanmaktadır [13, 18, 25].

Avantajlarının yanında sahip olduğu tek dezavanaj, uygulandığı çalışma atmosferinin çok zehirli olmasıdır ve bu yüzden ticari kullanımı mümkün olmamaktadır [13, 25].

Akışkan yatakta borlama

Akışkan yatakta borlama prosesinde; yatak malzemesi olarak iri taneli silisyum karbür (SiC) partikülleri kullanılmakta olup, Ekabor WB gibi özel borlama tozlarıyla N₂-H₂ gibi oksijensiz ortamda borlama işlemi gerçekleştirilmektedir [18]. Akışkan yatakta borlama prosesine ait temel bileşenleri ve akışkan yatak kısmını içeren sistem Şekil 2.5' de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : Akışkan yatak borlama sistemi [16, 18, 26].

Plazma borlama prosesinin avantajları;

- Düşük maliyette homojen ısı dağılımı sağlamaktadır.
- Plazma borlama basit, verimli ve çevre dostu sisteme sahiptir.
- Prosesin kısa sürede tamamlanması, ısıtma ve akışta yüksek hızın mevcut olmasıyla sağlanabilmektedir.

- Akışkan yatak, yukarı doğru olan gaz basıncından dolayı sızdırmazdır.
- Sürekli üretime uygun bir prosestir.
- Borlama prosesini takiben, tavlama işlemi gerçekleştirilebilmektedir.
- Proses süresinin kısa ve enerji tüketiminin azaltılmış olmasına bağlı olarak üretim maliyetleri düşüktür [18,26].

Bor ajanlarının devamlı olarak inert gazla beraber suyla retortlarda yıkanması yöntemin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır [18].

Ergimiş fazda borlama

Ergimiş fazda gerçekleştirilen borlama prosesini iki ana grupta incelemek mümkündür [17,18].

- a) Tuz banyosunda akımsız borlama (electroless salt bath boriding)
- b) Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama (electrolytic salt bath boriding)

Borlama işlemi sırasında banyo bileşeni olarak kullanılabilecek bileşikler ve özellikleri Çizelge 2.3' de özetlenmektedir [17].

Çizelge 2.3 : Ergimiş fazda bor kaynağı olarak kullanılan bileşikler ve özellikleri [17].

Bileşik Adı	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Teorik Bor (%)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Açıklama
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	381, 42	11, 35	Parçalanma 60,6	Su içeriğinden dolayı ergitmede kullanılması uygun değildir
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	201,26	21.50	741	Çözünürlük 20°C, 25,2g/l H ₂ O
Metaborik Asit	HBO ₂	43,83	24.69	Parçalanma	-
Sodyum bor florür	NaBF ₄	109,81	9.85	Parçalanma	-
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	69,64	31.07	450	Çözünürlük 20°C, 22g/l H ₂ O
Borkarbür	B ₄ C	55,29	78.28	2450	

Ergimiş fazda gerçekleştirilen borlama prosesinin olumsuz yönleri aşağıda sıralanmıştır [18-20,27];

- Malzeme yüzeyindeki tuz kalıntılarının, empüritelerin ve ortamdaki reaksiyona girmemiş borun proses sonrasında giderilmesi; zaman ve para kaybına neden olmaktadır.
- Borlama işleminin başarıyla yürütülebilmesi açısından banyo viskozitesinin arttırılmaması gerektiğinden proses süresince maliyetin artmasına neden olacak tuz katkıları ilavesi yapılmaktadır.
- Proses sırasında korozif dumandan koruma gerektirecek bazı durumlar mevcut olabilmektedir.

a) Tuz banyosunda akımsız borlama

Akımsız borlama; esas bileşen olarak boraks, redüktan olarak B₄C, SiC, Zr, amorf bor vb. kimyasalların kullanıldığı ortamda gerçekleşmektedir. Ayrıca proses; boraks, ferro silis, borik asit, ve sodyum sülfat esaslı ergimiş tuz banyolarında da yapılmaktadır. Genellikle 800-1000°C sıcaklık aralığında, 6-8 saatlik sürelerde gerçekleşen çalışma koşullarına sahip olmakla birlikte fazla deneyim gerektirmemesi ve maliyetin ucuz olması gibi pozitif yönleri de mevcuttur. Farklı metallerin akımsız borlama işleminde; çok çeşitli bor içeren tozlar, iyonik eriyikler ve sıcaklık aralıkları uygulanmaktadır. Akımsız borlama yönteminin negatif tarafları ise; işlem sonrasında numunenin temizlenme zorunluluğu, büyük ve kompleks geometriye sahip parçalara uygulanamaması ve meydana gelen termal şok olarak belirtilmektedir. Kullanılan bazı banyo bileşimleri aşağıda verilmiştir [15-20, 28].

- \blacktriangleright % 10 Na₂B₄O₇.10H₂0 + % 40 B₄C
- > % 73-79 Na₂B₄O₇.10H₂0 + % 15-20 NaCI + % 6-7 B
- \succ % 70 Na₂B₄O₇ + % 30 SiC
- ➤ % 65 (% 85 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 55 NaCI) + % 35 kalsit
- \blacktriangleright NaCl + BaCl₂ + B₄C
- ➢ % 75 KBF₄ + % 25 KF

% 55 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 40-50 Ferrobor + % 4-5 Ferroalüminyum

b) Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama

Günümüze değin değiştirilmeden kullanılmış olan ergimiş tuz elektrolizi ile borlama yöntemini ilk kez Orgin ve Schaaber tanımlamışlardır. Tanımlamalarına göre proses; ergimiş boraks içinde grafit çubuğun anot, borlanacak malzemenin de katot olarak davrandığı koşullarda gerçekleştirilmiştir ve ergimiş tuz elektrolizine ait ilk düzenek Şekil 2.6' da verilmiştir [17].



Şekil 2.6 : Ergimiş tuz elektrolizi ile borürleme düzeneği [17].

Ergimiş tuz elektrolizi ile borürleme işlemi; kullanılan banyo bileşimine göre 600-950 °C sıcaklık aralığında, 0,5 - 6 saat süresinde ve 0,15-0,70 A/cm² akım yoğunluğu değerleri altında yapılmaktadır [15,16,18-20]. Düşük alaşımlı çeliklerin borlanması sırasında uygulanan yüksek akım yoğunluğu değerleri sayesinde çok kısa sürede çok ince kaplamaların oluşması gözlemlenirken, yüksek alaşımlı çeliklerde daha kalın kaplamaların eldesi daha düşük akım yoğunluklarında daha uzun sürelerde gerçekleşmektedir [18]. Proses sırasında kullanılan elektrolit ana bileşeni boraks ve borik asit olmakla birlikte, korozif özelliğin azaltılması amacıyla B₂O₃+MF, B₂O₃+ MOH, B₂O₃+M₂CO₃ (M=Li, Na, K) bileşimleri yapılan araştırmalar doğrultusunda geliştirilmiştir [15]. Farklı araştırmalarda kullanılan ergimiş tuz elektrolizine ait banyo bileşenleri aşağıda verilmektedir [15-20,27].

- \blacktriangleright KBF₄ + LiF + NaF + KF karışımı; 600-900°C
- KF + NaF + LiF + BF₂ (sırasıyla % mol oranları; 20:30:50:0,7); 800-900°C;
 N₂ + H₂ koşullarında (% mol oranları; 90-10)
- ➤ (KF+LiF) + KBF₄ (% mol oranları; 9-1) karışımı; Ar atmosferi altında
- ➤ (30 LiF + 70 KF) + KBF₄ (% mol oranları; 90-10) karışımı; 700-850°C
- ➢ Na₂B₄O₇ + NaCl (% mol oranları; 80-20) karışımı; 800-900°C
- > %15 Na₂PO₄ + %85 Na₂B₄O₇
- \blacktriangleright %10 NaOH + %90 Na₂B₄O₇
- > %30 Na₂SO₄ + %70 Na₂B₄O₇
- \blacktriangleright %90 Na₂CO₃ + %10 Na₂B₄O₇
- \rightarrow %30 Na₂B₄O₇ + %40 B₂O₃ + %30 Na₂CO₃

Ergimiş tuz elektrolizinin; ergimiş boraksın sahip olduğu yüksek viskoziteye bağlı olarak 850°C' nin üzerinde çalışılma gerekliliğinin bulunması, banyo içinde homojen dağılımın sağlanmasındaki güçlükler, özellikle karışık geometriye sahip parçalarda farklı akım yoğunluğu dağılımıyla homojen olmayan bor tabakasının oluşumuna bağlı olarak işlem süresince parçanın döndürülme şartı, proses sonunda parça yüzeyine yapışan tuzların temizlenme zorunluluğu, uygulamadaki ve sistem kurulum maliyetinin pahalı olması gibi sebepler yöntemin dezavantajlarını teşkil etmektedir. Diğer bir yönden anot yüzeyine bakan tarafta daha kalın borür tabakasının elde edilmesi sağlanmasıyla farklı borür tabakaların oluşumuna sebep olduğundan banyo bileşimine NaCl ve B_2O_3 ilavesi yapılmaktadır. Bu ilaveye bağlı olarak homojen dağılımı sağlanabilmesinin yanı sıra borlanan numunenin yüzeyinin temizlenebilmesi kolaylaşmaktadır. Ancak ilave edilen bu katkılar elektrolit viskozitesinin azalmasına da neden olmaktadır [15-20,27].

Bilinen tüm olumsuz yönlerine rağmen, kutu veya tuz banyosunda akımsız borlama teknikleriyle karşılaştırıldığında; daha kısa sürede daha kalın borür tabakasının elde edilmesine imkan sağlanması ergimiş tuz elektrolizi yönteminin en önemli avantajını oluşturmaktadır. Ayrıca, geniş bir yelpazeye sahip çeşitlilikteki altlık malzemelere uygulanabilirliği, genellikle endüstriyel anlamda büyük anlam ifade eden korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı dayanıklı olmasının yanında farklı mekanik

özelliklere sahip sertlikte yüzeylerin elde edilmesi de ergimiş tuz elektrolizi ile sağlanmaktadır. Bu yöntemde, metalin malzeme yüzeyine difüzyonun gerçekleşmesinin sonucu olarak malzemenin kendisi gibi davrandığından, diğer geleneksel kaplama tekniklerindeki kaplamanın yüzeye tutunmasına bağlı olarak gerçekleşen problemler açığa çıkmamaktadır [15, 27, 28].

2.3 Metal Borürler

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak endüstrinin yanı sıra askeri ve uçak-uzak sanayindeki ihtiyaçların artışı göz önünde bulundurulduğunda, sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı yüksek sıcaklık seramikleri olarak adlandırılan borürler, karbürler ve nitrürlerden oluşan refrakter bileşiklerine yönelik yeni potansiyel uygulama alanlarının oluşması kaçınılmaz gözükmektedir. Diğer refrakter intermetalik bileşiklerle kıyaslandığında, refrakter borürler, özellikle geçiş metallerinin borürlerinin, çok sayıda yararlı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmaları gün geçtikçe yapılan çalışma sayısının fazlalaştırmaktadır. Kuvvetli kovalent bağ yapısı; yüksek sıcaklıktaki termal ve kimyasal kararlılığa, korozyon ve oksidasyon dayanımına, yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarını sağlarken; ayrıca bu tür malzemelerdeki mevcut bor bağlarının elektronik yapıda olması yüksek termal ve elektrik iletkenlik özelliklerini de beraberinde getirmektedir [19, 29, 30]. Bazı metal borürlerinin genel özellikleri Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Hipersonik uzay aracının geliştirilmesi, yakın zamandaki uzay teknolojisi alanında yapılan çalışmaların konusunu oluşturmakta olup yeni malzeme ihtiyacıyla birlikte yüksek sıcaklık seramiklerinden elementleri benzer elektrokimyasal ve kimyasal karakterde olan ZrB₂ ve HfB₂; yüksek ergime sıcaklıkları, kimyasal ve termal kararlığın yanısıra oksidasyon dayanımınlarının yüksek olması aşırı kimyasal ve termal özellikteki uzun süreli hipersonik servis koşullarına dayanıklı aday malzemeler olarak gösterilmelerini sağlamaktadır [16,29,31-33].

Ayrıca ZrB₂, düşük elektriksel direnciyle bariyer ve mikro elektronikte kontak tabakası olarak; çelik konvertörü gibi aşırı korozif ortamlarda da ZrB₂' den yapılmış termoelement kılıfları sürekli sıcaklık ölçümlerinde kullanılmaktadır. Ancak ZrB₂ yüzeyinde 1000°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşan ZrO₂ tabakasından dolayı,

aşınma dayanımının azalması, yüksek sıcaklık uygulamalarında kompozit formunda kullanımını zorunlu kılmaktadır [16].

Tungsten borürleri; yüksek termal şok dayanımları ve termal iletkenliği sayesinde hassas metalurji için gerekli pota ve ingot kalıpları içeren sıcaklık uygulamalarında gereklidirler [34].

Yüksek ergime sıcaklığı, mukavemet, termal ve elektrik iletkenliği ve kimyasal kararlılığından dolayı NbB₂; zor koşullarda yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren yapı uygulamalarında ve ayrıca süper iletken olarak kullanılmaktadır [35,36].

Taban Malzemesi	Metal Borür	Sertlik, HV	Ergime Sıcaklığı (°C)
Ea	FeB	1900-2100	1390
Fe	Fe ₂ B	1800-2000	
Zr	ZrB_2	2250	3040
Hf	HfB_2	2900	3250
т:	TiB	2500	~1900
11	TiB ₂	3370	2980
W	W_2B_5	2600	2300
	Ni ₄ B ₄	1600	
Ni	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
Nh	NbB ₂	2200	3050
IND	NbB ₄		
Re	ReB	2700-2900	2100
	ReB ₂	4894	
Та	Ta ₂ B		
1 a	TaB ₂	2500	3200
Cr	CrB ₂	1897	1100
V	VB_2	2397	2110
	CoB	1850	1262
Co	Co ₂ B	1500-1600	
	Co ₄ B	700-800	
	Mo ₂ B	1660	2000
Мо	MoB ₂	2330	~2100
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100

Çizelge 2.4 : Bazı metal borürlerin genel özellikleri [15, 16, 18-20,30].

Tantal borür yapıları; sahip oldukları yüksek korozyon dayanımı ve yüksek sertlik değerleriyle makine parçalarında ve yapılarında kullanılmakla birlikte, vücut sıvılarına olan inertlikleri sayesinde eklem implantlarında yük taşıma malzemesi görevi de görmektedirler [37]. Ayrıca Ta, Nb ve V diborürlerinin; hem koruma tüpü hem de termoelement çiftinin kolu olarak da kullanımları bulunmaktadır [38].

VB₂, nükleer reaktörlerde korozyon dayanımı, aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısının gerekli olduğu alanlarda önem taşımaktadır. Bulk vanadyum içine hidrojen izotop penetrasyonun azaltılması amacıyla VB₂ tabakası, reaktif metal üzerinde koruyucu kaplama görevi görmektedir [39].

Çeliklerin borürlerinin oluşturulmasıyla daha yüksek değerlerde sertlik, aşınma, yorulma, kopma ve akma mukavemeti, oksidasyon ve korozyon (oksitleyici olmayan sulandırılmış asitlere, alkali ve eriyik metallere karşı) özelliklerinde artış meydana gelmektedir. Özellikle tarım sektöründe kullanılan aletlerin değiştirilmesine oranla borür yapılarının oluşturulması daha ekonomik olmaktadır. Ergimiş çinkonun yumuşak çeliklere karşı korozifliği fazla olmasına rağmen, borlanmış yumuşak çeliklerin hem dayanımı artmaktadır hem de maliyeti diğer malzemelere oranla azaltmaktadır [15-20,38,40].

Aşındırılar ve kesici takımlarında çizilme mukavemeti olan kaplamalarda sıklıkla kullanılan süpersert malzemelere yönelik yapılan çalışmalarda; en sert malzeme olarak bilinen elmasın demir alaşımlarının ve çeliklerin kesiminde demir karbür oluşumu nedeniyle kullanılamaması ve pahalılığıyla ikame olarak elması çizebilmesini sağlayan yüksek sertliği ve ultra-sıkıştırılamayan özelliğiyle ReB₂ kullanılmaktadır [41-43].

Nikel alaşımlarının borlanması sonucunda; aşınma, korozyon ve asitlere (HCl, HF, H₂SO₄) karşı dayanımlarının artmasıyla birlikte yüksek sıcaklık sertliğine sahip olmaktadırlar. Geliştirilen özellikler doğrultusunda; vidalı doğrusal aktüatör, sürgülü supap kolunda ve yüksek sıcaklık sürtünmeli yüzeylerin kullanım ömürlerini artmaktadır. Ek olarak nikel borürler, krom borürlerle birlikte Ni-Cr bazlı alaşımların üretiminde kullanılmaktadırlar [1, 30, 44].

Yüksek ergime sıcaklığı, kimyasal kararlılık, sertlik, mukavemet özelliklerinin yanında özellikle mekanik ve korozif aşınmaya karşı mükemmel dayanıma sahip olan molibden borürler; endüstriyel uygulamalarda önem teşkil etmektedir [45].

2.4 Titanyum Diborür

2.4.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metalurji ve imalat sektörlerinde son zamanda meydana gelen yenilikler doğrultusunda diğer mühendislik alaşımları ve malzemeleri içinde, birçok uygulamada titanyum metali gün geçtikçe fiyat açısından daha rekabetçi ve kabul edilir duruma gelmektedir. Ancak titanyum ve alaşımlarının özellikle tribolojik uygulamalarda sürtünme ve aşınmaya karşı zayıf dayanıma sahip olması nedeniyle sıkıntıları mevcuttur. Bahsedilen yüzey problemlerinin giderilmesi açısından birçok yüzey geliştirme teknikleri uygulanmakla birlikte olağanüstü mukavemet, sertlik ve aşınmaya karşı dirençli borür yapısının; metal borürler içinde nispeten daha yüksek değerlerde ergime noktası, sertlik, mukavemet ve aşınma direnci özellikleriyle karakterize edilen titanyum diborürlerin sentezlenmesi tercih edilmektedir [12,46]. Titanyum diborürün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden bazıları Çizelge 2.5' de özetlemiştir [29,46-48].

Fiziksel ve kimyasal davranışın kaynağını oluşturan kimyasal bağlar; özellikle metal borürler için büyük önem taşımaktadır. Metal borürler; küçük bant aralıkları hatta metal benzeri iletim özelliklerinin birleşiminden meydana gelen büyük miktarda kovalent bağları sayesinde istisna özelliklere sahiptirler [48].

Borürlerin kristal yapıları, bor atomlarının dizilimine göre sınıflandırılmaktadır. Bor atomu yalnız durabileceği gibi; birbirine bağlı zincirler, çift zincirler, tabakalar ve iskeletleri içeren B-B bağlarını oluşturabilmektedir. Genel olarak bor atomunun yapı içinde dağılımı dört grupta toplanabilmektedir [16,48]:

- İzole bor atomları içeren borürler (M₃B₂, M₅B₃),
- Borür zinciri içeren borürler (MB, M₃B₄),
- İki boyutlu bor ağları içeren borürler (MB₂, M₂B₅),
- Üç boyutlu bor kafesinden oluşan borürler (MB₄, MB₆, MB₁₂, MB₇₀),

Geçiş metal borürleri; iki boyutlu bor ağı içeren grupta yer almaktadırlar. AlB₂ yapısı; hekzagonal simetriye sahip değişen metal ve bor tabakalarının birbirini izlediği dizilimiyle rahatlıkla tanımlanabilmektedir. Geçiş metalleri içinde tez kapsamında kullanılmış olan TiB₂, teknik olarak en önemli bileşiklerdendir. Titanyum atomlarından oluşan trigonal prizmanın bor atomlarıyla doldurulmasıyla

meydana gelen AlB_2 tipi kristal yapıya sahiptir ve B-B mesafesi 0,175 nm olan iki boyutlu petek bağ yapısı; trigonal düzlemsel dizilimde her bor atomunun 3 tane komşu bor atomunun olmasıyla gerçekleşmektedir. AlB_2 'nin sahip olduğu grafit benzeri ağ yapısı ve TiB₂'a ait kristal yapı Şekil 2.7' de gösterilmektedir [48,49].



Şekil 2.7 : Metal diborürlerin ve TiB₂'nin AlB₂ tipi kristal yapısı [48,49].

Kristal Yapı	Hekzagonal		
Latis Parametresi (Å)	a: 3,030; c: 3,23		
Molekül Ağırlığı (g/mol)	69,522		
Ergime Sıcaklığı	2980		
Yoğunluk (g/cm ³)	4,52		
	-323,84 (25 °C)		
Oluşum Entalpişi (kJ/mol)	-326,59 (727 °C)		
Cibbs Sorbest Energies (k I/mal)	-319,69 (25 °C)		
Gibbs Serbest Ellerjisi (kJ/mol)	-308,34 (727 °C)		
Isu Kanasitasi Cn (I/mal K)	44,28 (25 °C)		
isi Kapasitesi, Cp (J/moi. K)	76,89 (727 °C)		
Elektriksel Direnç (10 ⁻⁶ Ω. cm)	9 (25 °C)		
	6,4 (20°C)		
Termal Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	7,0 (500°C)		
	7,7 (1000°C)		
	96 (20°C)		
Termal İletkenlik (W/m . K)	81(500°C)		
	78,1(1000°C)		
Sertlik (GPa)	25		
Vickers Sertliği (HV)	3370		
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	6,2 (20°C)		
Bükülme Dayanımı (MPa)	300-370		
Renk	Gri		

Çizelge 2.5 : Titanyum diborürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [29, 46-48].

2.4.2 Kullanım alanları

Fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin eşsiz birleşimine sahip olan TiB₂; birçok yüksek sıcaklık teknik uygulamalar için daha cazip hale gelmektedir [50].

Hall-heroult aluminyum elektrolizinde, hücre ömürlerinin uzatılması, katot atıklarıyla alakalı problemlerin elimine edilmesine yönelik karbon katotlar koruyucu

kaplamalarla kaplanmaktadır ve yüzyıllar önce en perspektif katot koruyucu kaplama olarak TiB₂ gösterilmiş olup, yapılan kaplamayla TiB₂'in sahip olduğu korozyon direncinden ve sağladığı enerji sarfiyatından tamamıyla yararlanılmak istenmektedir. Ergimiş aluminyuma karşı inertliği, yüksek termal ve elektrik iletkenliği sayesinde aluminyum elektrolizinde geleceğin mükemmel inert elektrot adayı olarak görülmesi, gitgide gelişmekte olan önemli kullanım alanını oluşturmaktadır [30,51].

Yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde yarı iletken uygulamalarında ara bağlayıcı olarak kullanılmasının yanı sıra yüksek sertlik, ergime sıcaklığı, kimyasal kararlılık ve aşınma direnci sayesinde türbin bıçakları, yüksek sıcaklık kimyasal prosesler için reaksiyon kapları, darbeye dayanıklı zırh, pota ve koruyucu kılıf olarak özel uygulama alanlarında da kullanım potansiyeli mevcuttur [30, 46, 50, 52].

Yüksek sertlik, young modülü ve yüksek sıcaklıklarda göze çarpan nitelikteki mukavemeti ve kimyasal kararlılığıyla aşınmaya dayanıklı kısımlar ve kesici takım uçlarının üretiminde, kumlama ve sert partiküllerin püskürtüldüğü nozüllerde, alaşımlandırma ve tane boyutlarının modifikasyonlarında da kullanılmaktadır. Ayrıca diğer metal diborürlerle (ZrB₂, W₂B₅, CaB₆) birlikte aşınma dayanımının arttırılmasına yönelik seramik kompozitlerde katkı maddesi olarak da uygulaması mevcuttur [30, 48].

Mikroelektronik endüstrisinde difüzyon bariyeri olarak kullanılmasına dair geniş kapsamlı araştırmalar mevcuttur. TiB₂; aşınma, erozyon, korozyon, oksidasyona karşı ince koruyucu film tabakaları için mükemmel seçenektir [53].

Biyomalzeme seçiminde göz önünde bulundurulması gerekenler; mekanik özellikler, kimyasal özellikler, biyolojik doku ve kemiklere olan biyouyumluluk olarak sıralanabilmektedir. Sahip olduğu düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hızı gibi mükemmel tribolojik ve ek olarak biyouyumluluk özellikleriyle TiB₂ cerrahi aletlerde de kullanılmaktadır [13, 52, 54].

2.5 Borür Tabakası Oluşum Mekanizması

Elektrokimyasal yöntemle metal borür oluşturulmasına yönelik literatürde farklı mekanizmalar mevcuttur. Tez kapsamında da kullanılan boraks esaslı ergimiş tuz banyolarında indirgenmenin öncelikle elektrolit bileşiminde bulunan sodyumunla başlayıp, sonrasında erimiş fazda elektrot yüzeyinde sementasyonla borun elektrot

yüzeyinde redüklenmesiyle gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bor atomunun katot üzerinde oluşumu aşağıda belirtilen olası reaksiyon serileri doğrultusunda açıklanmaktadır [12, 30, 55].

$$2 Na_2 B_4 O_7 = 2 Na_2 B_2 O_4 + 2 B_2 O_3$$
 (Ayrışma Reaksiyonu) 2.1

$$Na_2B_2O_4 = 2 Na^+ + B_2O_4^{2-}$$
 (İyonlaşma Reaksiyonu) 2.2

$$B_2 O_4^{2-} = B_2 O_3 + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$$
 (Anot Reaksiyonu) 2.3

$$2 Na^{+} + 2e^{-} = 2 Na^{0}$$
 (Katot Reaksiyonu) 2.4

Elektroliti oluşturan bileşikler öncelikle termal olarak dekompoze olurken, aynı zamanda erimiş fazda ayrışmaya uğramaktadırlar (Denklem 2.1 ve 2.2). Ayrışan anyon ve katyonlar elektrokimyasal reaksiyonları meydana getirmektedirler. Anotta $B_2O_4^{2-}$ oksidasyonu gerçekleşirken, katotta Na redüklenmektedir (Denklem 2.3 ve 2.4). Muhtemelen redüklenen Na⁺, bor oksitle reaksiyona girerek katot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmenin gerçekleşmesi için en önemli labil bileşik olan sodyum peroksit bileşiği ve bor oluşmaktadır (Denklem 2.5) [12, 30, 55].

$$6Na + 2B_2O_3 = 3Na_2O_2 + 4B 2.5$$

Denklem 2.5 doğrultusundaki reaksiyon sonucu oluşan atomik bor, katot/elektrolit ara yüzeyine adsorbe olmasıyla, katot yüzeyinde bor tabakası birikmektedir. Biriken bor, belirli miktarda altlık malzemesi yüzeyinden iç kısımlara doğru difüze olarak dıştan içe farklı konsantrasyonlarda bor içeren yapılar meydana gelmektedir [12,30].

Elektrokimyasal redüksiyon sırasında katot yüzeyinde oluşan indirgenme aşaması, sisteme ilave edilen ve indirgeyici görevi bulunan bileşenlerle (metalik bor, ferrosilisyum, borkarbür, magnezyum) sağlanmaktadır. Tez kapsamında kullanılmış olan titanyum açısından değerlendirilecek olunursa; bor tabakasının elektrokimyasal ya da kimyasal redüksiyon yolla oluşturulmasına bağlı olmazsızın, titanyum da diğer tüm metaller gibi en az bir tane borür bileşiği oluşturabilir. Meydana gelen yapı farklı kristal yapılarında atomların yerleşimiyle alakalıdır. Borlama yöntemiyle elde edilen borürler, metalin alabileceği değerliklerden bağımsız olmakla birlikte Ti-B faz diyagramına (Şekil 2.8) bakıldığında, borlama sırasında değişik bileşiklerin oluşumu; borun aşırı doygunluğa ulaşımı TiB \rightarrow Ti₃B₄ \rightarrow TiB₂ sırasını takip ederek artış göstermektedir. Ancak teorik olarak Ti₃B₄ fazı oluşturulabilmesine rağmen, pratik uygulamada bu faza rastlanmamaktadır [1,12, 23, 30].



Şekil 2.8 : Ti-B ikili faz denge diyagramı [56].

Titanyum katot yüzeyine difüze olan bor miktarına bağlı olarak; borca zengin kısımda bor ve titanyumun reaksiyona girmesiyle ilk olarak TiB₂ oluşmasına rağmen (Denklem 2.6), reaksiyon bölgesindeki bor konsantrasyonunun %18-18,5 değerlerinin altına düşmesiyle sonunda TiB fazına dönüşmektedir (Denklem 2.7). TiB₂ kafesine yerleşmiş bor atomları Ti altlık malzemesi içine ara yüzeyde penetre olmaya devam edebilmekte olup, TiB₂ tabakasının Ti altlık malzemesine bağlantısını sağlayıp katmanlı yapı oluşumunu sağlayan TiB nano iğnesel yapıları meydana getirmektedir (Denklem 2.8) [1, 12, 23].

$$Ti + B = TiB \tag{2.6}$$

$$Ti + 2B = TiB_2 \tag{2.7}$$

(2.8)

$$Ti + TiB_2 = 2TiB$$

Elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilen borlama işleminde, reaksiyon mekanizması hem elektrokimyasal reaksiyonlar hem de önemli aşamalarını teşkil eden termokimyasal reaksiyonlara da bağlı olduğunu literatürdeki çalışmalar ışığında söylemek mümkündür. Kimyasal redüksiyon koşullarında titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşturulmuş katmanlı yapının modellenmesinin şematik gösterimi Şekil 2.9' da verilmiştir [1, 30].



Şekil 2.9 : Elektrokimyasal yöntemle oluşturulan nano yapılı TiB₂ + TiB çift katmanlı yapıya ait mikro-yapının ve literatürdeki modelin karşılaştırılması
 (% 85 Na₂B₄O₇ + % 15 Na₂CO₃, 950°C, 300 mA/cm², 4 saat) [1, 30].

3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Günümüze kadar kaplama endüstrisi birçok farklı malzemenin verimli şekilde işlenebilmesi için önemli ölçüde imkanları sunmaya devam etmektedir. Yeni işleme tekniklerinde, kaplama yapılmış kesici uçların kullanılması sıkça ve yaygın olarak uygulanmaktadır. Kesici uçlar üzerine yapılmış uygun kaplamalar, malzemenin işlenebilirliğini arttırmanın yanı sıra servis ömrünü de uzatmaktadır. Kaplamaların sağlayabileceği yararlar, aşınma direnci ve sürtünme karşıtı özelliklerinin iyileştirilmesiyle belirgin şekilde görülmektedir. Ayrıca, uygulama sıcaklıklarında kaplama malzemesinin, özellikle yapışan iş parçalarına karşı kimyasal inertliğe sahip olması gerekmektedir. Aksi takdirde, kesme yüzeyindeki yığıntı talaş oluşumu; kesme kuvvetinde düzensiz değişimlerin, kesme yüzeyindeki bozulmaların ve servis ömründeki büyük azalmanın oluşmasına meydan vermesi kaçınılmaz hale gelmektedir. Yığıntı talaş oluşum mekanizması, kesme malzemesi üzerindeki iş parçasının ıslanmasıyla çok derinden ilişkilendirilebilmektedir. Katı yüzeyin ergimiş metal tarafından ıslanabilirliği, karşılıklı kimyasal afinitelerinden fazlasıyla etkilenmektedir. Saf alüminyum; yüksek dayanım/ağırlık oranı, mükemmel iletkenlik, yüksek ısı ve ışık yansıtması, anti-koroziflik ve zehirli olmaması gibi öne çıkan özelliklerinden dolayı, otomotiv sektörüyle başlayan, uçak parçaları ve ince folyo paketlemesi için gerekli vakum elemanlarına kadar genişleyen kullanım alanına sahiptir. Ancak özellikle kuru talaşlı imalatın yaygın olarak ortaya çıkmaya başladığı su günlerde, görünüste yumusak olan alüminyum metalinin islenmesi de gerçek bir sorun olarak gözükmektedir. Saf alüminyum ve alaşımlarının değişik kesici takım malzemelerine karşı olan yüksek kimyasal afinitesinden ve düşük ergime noktasından dolayı işlenmeleri sırasında yığıntı talaş oluşumlarının fazlalaşması çok ciddi zorlukları da beraberinde getirmektedir.

WC-Co kesici takımlarının TiC, TiN, Al₂O₃ gibi sert malzemelerle kaplanması, yağsız ortamda dahi çeliklerin yüksek hızda işlenmesinde üstünlüğü kanıtlanmıştır. Ancak bu sert kaplamaları birçoğu çeliklerin işlenmesinde avantajlı olmasına rağmen, alüminyum ve alaşımlarının işlemesinde hiçbir yarar sağlamamaktadır. Alüminyumun işlenmesinde kullanılan kesici takım malzemeler üzerine kaplanacak uygun maliyetli malzeme arayışının, literatürdeki veriler ışığında, yoğun bir şekilde devam ettiği bilinmektedir. Maliyet açısından değerlendirildiğinde, alüminyum üzerine kaplanacak malzemenin sürtünme katsayısı ve iş parçasına yapışma özelliği büyük önem taşır hale gelmektedir [57,58].

Alüminyum ve alaşımlarının işlenmesi ve ekstrüzyonu sırasında, oksitlerin ve metalik malzemelerdeki sert parçacıkların varlığından dolayı kesici takımlarının aşınmaya uğraması en büyük problemlerden birini teşkil etmektedir. Ayrıca, alüminyumun kesici takımlarına yapışma eğiliminin yüksek olmasına bağlantılı olarak kesme yüzeyinde talaş yapışması da önemli bir sorun olarak belirtilmektedir. Günümüzdeki şekillendirme ve yüzey işlem uygulamalarında genellikle polikristalin elmas (PCD) takımları kullanılmaktadır. Ancak, PCD takımlarıyla islenen aluminyum parçalarda çok pürüzlü yüzeyler meydana gelmektedir. TiB2 malzemesinin, sert ve alüminyum metaline maruz bırakıldığında yüksek kimyasal dayanımının olduğu bilinmekte olup, bu özelliklerinden dolayı da alüminyumun işlenmesi sırasında kullanılacak kesici takımlarının üzerine kaplama malzemesi olmak için önemli bir adaydır [46]. M. Berger ve S. Hogmark [59] yapmış oldukları çalışmada, WC-Co kesici uçların üzerine TiB₂ kaplamaları magnetron sıçratma yöntemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Alüminyum metalinin kesici yüzeylere yapışmasının azaltılmasının deneysel olarak değerlendirilmesi için kaplanmış parçaların genel olarak uçak ve hidrolik bağlantı parçalarında kullanılan alüminyuma (Al7075) karşı kayıcı temasta olmasını sağlamışlardır ve referans olarak kaplanmamış ve TiN kaplanmış WC-Co kesici uçları kullanmışlardır. Araştırmalarının sonucuna göre; TiN kaplamalarda gözlenen aşınma, yapışma, mekanik kopma ya da kimyasal çözünme gibi problemler TiB₂ kaplamalar için mevcut olmamaktadır. Ayrıca daha düşük sürtünme katsayısına sahip TiN ve kaplanmamış kesici uçlarla karşılaştırıldığında, TiB₂ kaplamaların kesme yüzeyindeki alüminyum yığıntılı talaş oluşum probleminin azaltılmasında başarılı olduğu tespit edilmiştir.

Aşınmanın ticari açıdan çok önemli olması da, sert malzemelerin aşındırıcılı talaş kaldırma işlemi sırasındaki malzeme giderme hızının arttırılmasını içeren mekanizmaların geliştirilmesini amaçlayan geniş kapsamlı araştırmaların gün geçtikçe artmasını sağlamaktadır. İleri teknoloji kesici takımlarının, kesme işlemi

32

sırasında karşılaşılan yüksek sıcaklıklarda bölgesel plastik deformasyona ve aşınmaya karşı dirençli olması için sert ve mekanik parçalanmaları önlemesi açısından da tok olması gerekmektedir. Yüksek sertlik ve tokluk değerlerinden dolayı da WC-Co, çoğunlukla kesici takımlarının malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ahmed ve çalışma grubu [60], aşınmaya dayanıklı ve kesici takım uygulamalarında kullanılmak üzere TiB₂ katkısıyla değiştirilmiş Al alaşımının sentezlenmesini mekanik yöntemlerle yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada, borür malzemelerinin kesici takım uygulamalarındaki verimliliğini incelemişlerdir. Araştırmalarının sonucunda, artan TiB₂ miktarına bağlı olarak malzemenin sertlik kırılma tokluğu ve yoğunluk değerlerinin artmasının yanı sıra çizilmeye karşı daha dayanıklı hale geldiğini belirtmişlerdir. Sertlik değerinin WC-Co malzemesinin sertliğinin iki katına sahip olduğu ve elmastan sonra en sert bulk malzeme olan β -BN'a yakın olduğu sonucuna varmışlardır. Kırılma tokluğu değerlerinin de iki malzemeden de daha düsük değerlerde olduğunu da belirtmişlerdir. Kesici takımlar için malzeme geliştirilirken oyuklu aşınma, yanak aşınması ve kesici malzemesinin iş parçasıyla arasındaki reaksiyonu dikkat edilmesi gereken noktalardandır. WC-Co ve β-BN ile karşılaştırıldığında, TiB₂ ile katkılandırılmış alüminyum alaşımının kullanılması halinde iş parçasının yüzey aşınmasının ve oyuklu aşınmasının daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca farklı yük ve hızlarda yapılan deneyler sonucunda, aynı koşullardaki durumlarda WC-Co esaslı kesici takımlara nazaran AlMgB14ağırlıkça%70TiB₂ kompozitinin hacimce malzeme kaybının 10 kat daha az olduğunu da belirtmislerdir.

Genel olarak geçiş metal borürlerin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesine yönelik çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Yapılmış araştırmalar, elektrolit bileşenleri olarak ayrı ayrı metal ve bor kaynağı olan bileşikleri barındıran ve bu bileşiklerin redüklenerek katotta biriktirilip metal borür kaplamanın yüzeyde oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Bu konuda ilk çalışmayı L. Andrieux 1929 yılında gerçekleştirmiş ve zirkonyum, titanyum vanadyum, niobyum, krom borür tozlarının belirtilmiş olan prensipte elde etmenin olasılığını incelemiştir [61].

S. Aich ve K. S. Ravi Chandran [23], yapmış oldukları çalışmada ticari saflıktaki titanyum levha üzerine borlama işlemini kutu borlama tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Deneysel aşamalarını, amorf bor, susuz sodyum karbonat ve aktive edilmiş karbondan oluşan toz karışımı kullanarak 800–1000°C sıcaklık

aralığında ve 1–24 saat sürelerinde gerçekleştirmişlerdir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, 850° C sıcaklığında, 24 saat süresince ve %15 Na₂CO₃ miktarında kullanıldığı çalışma parametrelerinde 218 μ m olan TiB₂ ve TiB wiskers yapısına sahip kaplama kalınlığının elde edildiği sonucuna varmışlardır. A. P. Sanders [21] ve N. M. Tikekar [22], benzer şekilde kutu borlama tekniğini kullanarak TiB₂ sentezlemesini gerçekleştirmişler. Ancak bu araştırmacılarda proses sürelerinin uzun olması ve yüzeydeki bor birikiminin homojen olmaması gibi sorunlarla karşılaşmışlardır.

U. Fastner ve T. Steck [62], elektrokimyasal yöntemle TiB₂ kaplama işlemini; çevresel yönden zararlı olan florürlü bileşikleri içeren KCl-NaCl-NaF-KBF₄-K₂TiF₆-Ti elektrolit bileşimini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Araştırmaları sonucunda tetrafloroboratın termal parçalanması sonucunda elektrolit veriminin düştüğünü belirtmektedirler.

Florürlü elektrolit bileşimi kullanarak elektrokimyasal olarak TiB₂ oluşumunu gerçekleştiren çalışmacılardan olan S. V. Devyatkin ve G. Kaptay [63], kriyolit eriyiği-Al₂O₃-CaTiO₃-B₂O₃*Al₂O₃ bileşiklerinden oluşan elektrolit kullanarak sistemin elektrokimyasal davranışının araştırılmasında ve camsı karbon katot üzerinde kararlı titanyum diborür katodik kaplamasının sentezlenmesinin ispatlanmasında çevrimsel voltametri yöntemini kullanmışlardır. Saf TiB₂ fazının; 1000°C' de 50 mA/cm^{2'} den düşük akım yoğunluğu değerlerinde, camsı karbon üzerinde sentezinin mümkün olduğu sonucuna varmışlardır.

J. Li ve B. Li [64], elektrokimyasal kaplama işlemini; grafit pota içinde ötektik Flinak karışımını (LiF-NaF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ karışımı) kullanarak, molibden altlık malzemesi üzerine 700°C' de, 30 dakikalık elektroliz süresince, yüksek saflıktaki argon atmosferi altında gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan elektrolit bileşimden dolayı koruyucu atmosfer altında çalışma bu araştırmanın en önemli dezavantajıdır ve endüstriyel uygulama açısından yetersiz kalmıştır. V. V. Malyshev ve A. I. Hab [65] ise, elektrolit bileşiminin stokiyometrik olarak ayarlanma zorunluluğu problemiyle karşılaşmış olup, NaCl, KCl, NaF, K₂ZrF₆-KBF₄ banyo bileşiminde yapmış oldukları çalışmada ancak molar oran [Zr⁴⁺ +B³⁺]/[F⁻] >1,4 değerinde sağlandığı takdirde geniş aralıklardaki akım yoğunluğu değerlerinde geniş çelik üzerinde ZrB₂ homojen fazı elde edilebileceğini saptamışlardır. G. Ett [65], LiF-NaF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ bileşiklerinden oluşan florürlü banyo bileşimi kullanarak 600°C' de elektrokimyasal olarak TiB₂ sentezlenmesini gerçekleştirirken, G. W. Mellors ve S. Senderoff [67] ise yaptıkları çalışmada, benzer elektrolit bileşenlerini içeren (LiF-KF-K₂ZrF₆- KBF₄) sistemde ZrB₂ kaplamasını üretmişlerdir. M. Makyta ve V. Danék [68] tarafından yapılan araştırmada da benzer şekilde florürlü banyo kullandıklarından dolayı KBF₄'ün BF₃ olarak buharlaşma probleminden dolayı 600°C' in altında çalışamama problemleri mevcuttur. Ayrıca, KF bünyesinde mevcut olan H⁺, OH⁻, H₂O ve O₂⁻ gibi empüritelerden kurtulması amacıyla elektrolitin suyunun vakum altında 2 saat süresince alınmasının zorunlu halde olması karşılaşılan diğer bir sorundur.

Benzer banyo bileşimleri kullanılarak refrakter borürlerden olan ZrB_2 'in sentezlenmesine yönelik çalışmalara bakılacak olursa, V. P. Lugovoi [69] tarafından yapılan araştırmada, elektrokimyasal yöntemle ZrB_2 kaplama işlemini, NaCI-KCI-KBF₄-K₂ZrF₆-NaF' den oluşan florürlü ve klorürlü bileşenlere sahip elektrolit banyosunda, 973–1073 K sıcaklık aralığında, 0.05-0.5 A/cm² akım yoğunluğu değerlerinde katot olarak camsı karbonun kullanıldığı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Çevresel yönden zararlı gaz açığa çıkma sorununun yanı sıra düşük çözünürlüğe sahip KZrF₆ veya ZrF gibi zirkonyum bileşiklerinin oluşmasına ve katot pasivasyonunun meydana gelmesi problemleri ile karşılaşılmış ve dolayısıyla belirtilen şartlarda yoğun bir kaplamanın sentezlenmesinin mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır.

A. P. Épik [70], termokimyasal olarak gerçekleşen difüzyon prensibini kullanarak farklı metallerin (W, Cb, Ti, Mo, Ta, Zr) bor açısından doyma noktalarını araştırmıştır. Borlama işlemini, $B_4C-Na_2B_4O_7$ toz karışımında, 1100 –1500°C aralığında, 1-8 saat sürelerinde gerçekleştirmiştir. 1100 °C'de yapmış olduğu borlama prosesinde, 6 saatte 6 µm, 8 saatte 9 µm kaplama kalınlığına ulaşmıştır. 1200 °C' de yapılan borlama işlemi sonrasında ise 1 saatte 5 µm, 2 saatte 6 µm ve 4 saatte 8 µm kaplama kalınlıklarını elde etmiştir. Elde ettikleri sonuçlardan da görüldüğü üzere, uzun sürelerde gerçekleştirdikleri prosesler kullanılan yöntemin avantajlı olmasını engellemektedir.

G. Kaptay ve S. A. Kuznetsov [28], ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle refrakter borürlerin sentezlenmesi konusuyla alakalı farklı kaynaklardan seçerek toparladığı refrakter borürlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesine ait deneysel tüm temel bilgi ve parametrelerini içeren tablo oluşturmuşlardır (Çizelge 3.1). Ayrıca katotta redüklenen ikili faz içeren refrakter borürlerin sentezlenmesi ve farklı metallerin akımlı ya da akımsız olarak borlanmasına dair ayrıntı açıklamalar da yapmışlardır.

Farklı borlama tekniklerinden olan akışkan yatak prosesiyle K. G. Anthymidis ve D. N. Tsipas [26], 1000°C'de Ti-Al-V alaşımlarının borlanmasını gerçekleştirmişlerdir. Akışkanlaştırıcı ortam B_4C ve katı halojen içeren bileşikten oluşmakta olup, akışkanlaştırma gazı olarak argon kullanmışlardır. 6 saatlik (3 saatlik ısıl işlemi içeren) proses sonucunda 10 µm ortalama kaplama kalınlığını elde etmişlerdir. Prosesleri süresince bor ajanlarının devamlı olarak inert gazla beraber suyla retortlarda yıkanması kullandıkları yöntemin dezavantajlı hale gelmesine yol açmaktadır.

Genel olarak yüksek sıcaklıkta (1100 – 1200°C) yürütülen borlama işlemini, H. Çelikkan ve M. K. Öztürk [71], daha düşük sıcaklıklara çekerek oda sıcaklığında titanyum alaşımlarının borlanmasını gerçekleştirmeyi amaçlamışlardır. Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyi, BBr₃-DMF-NaFB₄ elektrolit bileşimi kullanılarak oda sıcaklığında elektrokimyasal olarak borlama sonrasında yüzeyde biriktirilen amorf bor tabakalarının, argon atmosferi altında farklı sıcaklıklarda (500 – 700 – 900°C) 2 saatlik tavlama işlemiyle birlikte altlık malzeme yapısına difüzyonu sonucu yüzeyde TiB ve TiB₂ fazlarının oluşumunu gerçekleştirmektedir. Uyguladıkları iki kademeli elektrokimyasal prosesin, refrakter borür yapılarının sentezlenmesi açısından ekonomik olduğunu öne sürmelerine rağmen, gerçekleştirdikleri proses elementer borun yüzeyde biriktirildikten sonra termokimyasal olarak difüze olmasını sağlamaktır.

G. Kartal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [72], çeliğin borlanmasında akım yoğunluğu ve sıcaklık parametrelerinin sentezlenen borür tabakasının sertliği, kalınlığı ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, farklı akım yoğunluklarında (50-700 mA/cm²) ve sıcaklıklarda (800-1000°C); sabit elektrolit bileşimi ve elektroliz süresinde gerçekleştirilmiştir. FeB, Fe₂B ve Fe₃B fazları elde edilmiş olunup, yüzeyden elde edilen sertlik değerinin yaklaşık 1800 HV değerinde olup matrise doğru gidildikçe değerin azaldığı belirtilmiştir. Belirledikleri akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığının optimum değerleri sırasıyla; 200 mA/cm² ve 900°C' dir.

Elektrolit Bileşimi	Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Sıcaklık (°K)	Katodik Ürünler	Kaplama Yapısı
LiF-KF-TiF ₃ -BF ₃ <u>Anot:</u> Ti ve B	0,099	810-1033	TiB ₂	Kaplama, toz
LiF-KF-K2TiF6(TiF3)- KBF4	0,09	973	TiB ₂	Kaplama
LiF-KF-NaF-K2TiF6- KBF4	0,45-0,6	873	TiB ₂	Kaplama
Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂ - B ₂ O ₃	< 0,05	1273	TiB ₂	Kaplama
Na ₃ AlF ₆ -B ₂ O ₃ .2Al ₂ O ₃ - CaTiO ₃	< 0,02	1273	TiB ₂	Kaplama
NaCl-KCl-TiCl ₃ -KBF ₄	>0,3	973	TiB ₂	Toz
KCl-KF- K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	0,2-0,8	1073	TiB ₂	Kaplama ya da dendrit
$B_{2}O_{3}(Na_{2}B_{4}O, K_{2}B_{4}O_{7})-TiO_{2}(M_{2}TiO_{3}, TiCl_{3}, M_{2}TiF_{6}$ (M:Na,K,Li)	0,01-5,0	1073-1373	TiB ₂	Kaplama ya da toz
NaCl-KCl-NaF-K ₂ TiF ₆ - KBF ₄	0,1-0,5	1023	TiB ₂	Kaplama ya da toz
KF-KCl-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	0,25-1,5	1073	TiB ₂	Kaplama
$Na_2B_4O_7$ -Ti O_2	0,01-2	1173	TiB ₂	Kaplama ya da toz
LiF-KF- K ₂ ZrF ₆ -KBF ₄	0,03-0,15	1073	ZrB_2	Kaplama
LiF-NaF-KF- K ₂ ZrF ₆ (ZrF ₄)-B ₂ O ₃	<0,1	1023	ZrB_2	Kaplama
ZrO2-Na2CO3- Na2B2O4-NaOH- Na3AlF6	0,6	1273	ZrB ₂	Kaplama
NaCl-KCl-NaF-K ₂ HfF ₆ - KBF ₄	< 0,05	973	HfB_2	Kaplama
NaCl-KCl-NaF- K ₂ NbF ₇ -KBF ₄ <u>Anot</u> : Nb	0,009-0,6	973-1123	NbB ₂	Kaplama ya da toz
NaCl-KCl-(NaF)- K ₂ TaF ₇ -KBF ₄	0,05-0,2	973-1023	TaB ₂	Kaplama

Çizelge 3.1 : Literatürde mevcut olan TiB₂ ve diğer borürlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesinde kullanılan banyo bileşimleri [28,51,66-68,73-75].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Borlama çalışmaları; ticari saflıktaki titanyum (Grade 2) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle kesici uçlar üzerine titanyum kaplanmış altlık malzemeleri üzerinde sıcaklık, süre ve akım yoğunluğu parametrelerinin kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, deneysel parametrelerin ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle oluşturulan borür tabakasının kalınlık, morfoloji ve sertlik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Araştırmalar sırasında, yalnızca incelenecek parametre değiştirilirken diğer parametreler kullanılan deney sistemine göre belirlenmiş optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.

4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Elektrokimyasal borlama prosesi sırasında kullanılmış olan malzemelerin ve tüm cihazların teknik özellikleri Çizelge 4.1' de, deney sistemine ait fotoğraflar Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Malzeme/Cihaz	Marka/Model
Boraks (Na ₂ B ₄ O ₇)	ETİBANK (Teknik Kalite)
Na_2CO_3	Merck (Analitik Kalite)
Grafit Pota	F1 Tipi
Yüksek Frekanslı Fırın	Reterm
Doğru Akım Kaynağı	İnstek PSS-2005 \pm 0,001 A
Lazer Termometre	Raytek ($\pm 1^{\circ}$ C)
Terazi	Sartorius \pm 0,001 g
Etüv	Test
Hassas Kesme Cihazı	Struers Minitom
X-Işınları Cihazı	Philips
Bakalite Alma Cihazı	Struers Labo Press-1
Parlatma Cihazı	Presi Mecapol P230
Optik Mikroskop	Nikon Eclipse L150
Taramalı Elektron Mikroskobu	Jeol FEG-SEM
Mikro-Sertlik Cihazı	CSM 3.74 Mikro-Sertlik Cihazı



Şekil 4.1 : Deney sisteminin genel görünümü.



Şekil 4.2 : Deney sisteminin yandan (a) ve üstten (b) görünümü.

4.2 Altlık Malzemelere Uygulanan Ön Yüzey İşlemleri

Ticari saflıktaki titanyum (ağ.% maks. 0,10 C, maks. 0,30 Fe, maks. 0,015 H, maks. 0,03 N, maks. 0,025 O, 99,2 Ti) levhalar, (1×10×0,01cm) boyutlarında kesildikten sonra yüzey pürüzlülüğünün giderilmesi amacıyla 1200 nolu zımparaya kadar zımparalanıp, aseton içinde 30°C'de 20 dakika süreyle ultrasonik olarak temizlenmiştir. Zımparalanan titanyum altlık malzemelerin yüzeyinin temizlenmesi, yağın giderilmesi ve yüzeyde mevcut olan makro boyuttaki kesim çapakları, çizikler ve aynı zamanda yüzey oksitlerinin giderilmesi amacıyla HF:HNO₃:H₂O (1:1:10)

çözeltisinde 2 dakika süresince kimyasal dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Dağlama işlemini takiben altlık malzemeler, saf suyla yıkandıktan sonra borlama prosesi gerçekleştirilene kadar İPA'da bekletilmiştir.

1,27×0,46 boyutlarındaki parlatılmış WC-Co esaslı kesici uçlar ise, katodik ark PVD yöntemiyle Ti kaplama öncesinde, 30°C'de 20 dakika süreyle ultrasonik olarak temizlenmiştir.

4.3 PVD Yöntemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Kaplama İşlemi

PVD yönteminin en basit haliyle tanımı yapılacak olunursa; katı haldeki bir malzemenin buharlaştırılmasıyla ya da sıçratılıp başka bir kütle üzerinde biriktirilmesidir. PVD'nin ilk uygulaması olarak 1857 yılında Faraday'ın bir metal teli vakum altında buharlaştırmasıyla gerçekleştirdiği kaplama olarak kabul edilebilmektedir [76].

Sıçratma yöntemi ilk olarak 1877 yılının başında aynaların kaplanması amacıyla kullanılmış olup, II. Dünya savaşından sonra kesici takımlar için PVD yönteminin kullanımı başlamıştır. Endüstriyel boyutta PVD yönteminin yaygın hale gelmeye başlaması ise 1970'li yıllarda gerçekleşmiştir [16,76].

PVD yöntemi buharın oluşturulma şekline bağlı olarak buharlaştırma ve sıçratma olarak iki ana grupta incelenmektedir ve PVD yönteminin sınıflandırılması Şekil 4.3' de verilmektedir [16,76].



Şekil 4.3 : PVD yönteminin sınıflandırılması [16,76].

PVD yöntemi kullanılarak birkaç nanometre kalınlığından bin nanometre kalınlıklara kadar kaplama yapılabileceği gibi element, alaşım ve bileşik filmlerinin de kaplanabilmesi mümkün olabilmektedir [16, 77, 78].

PVD buharlaştırma yöntemlerinden olan ve tez kapsamında kesici uçların titanyum kaplanmasında kullanılan katodik ark buharlaştırma yöntemi; metal, alaşım, nitrür, karbür, oksit ve karışık fazların kaplanmasının yanı sıra aşınma dayanımı yüksek kaplamaların ve dekoratif amaçlı kaplamaların yapılmasında da kullanılmaktadır [16]. Yüksek akım ve düşük voltaj özelliğine sahip potansiyel (20-30V,100-200A) uygulanmasıyla katot yüzeyinin buharlaşması sağlanmakta ve ark izinin sıcaklığı ~2500 °C' dir [76]. Katottan buharlaşan atomların iyonize olmaları, katot önündeki yüksek elektron akışı sayesinde olmaktadır. İyonlar, ortalama 40eV enerjiye sahip olup, iyonların hızlandırılması (+ yüklü) kaplanacak yüzeye negatif bias uygulanmasıyla sağlanmaktadır [16,78]. Katodik ark PVD yöntemiyle yüksek iyonizasyonun sağlanması ve kompleks geometriye sahip parçalarda homojen kaplamaların elde edilebilmesi avantajlarını oluşturmakla beraber, droplet hatalarının oluşumu ve kaplanan film özelliklerinin uygulanan enerji, malzeme, sıcaklık ve partikül akışına bağlılığı dezavantajlarını teşkil etmektedir [16].

4.4 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar sırasında izlenen sistematik düzen Şekil 4.4' deki akış diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Deneysel çalışmalar sırasında izlenen işlem kademeleri.

4.4.1 PVD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplama parametreleri

Deneysel çalışmalar sırasında borlanması hedeflenen, parlatılmış 0,46 cm kalınlığında, 1,27 cm kenar uzunluğundaki kare şekilli WC-Co esaslı kesici uçların Ti kaplanması katodik ark PVD yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama parametreleri olarak; -150 V bias voltajı, 50 A katot akımı, 350°C altlık malzeme sıcaklığı ve $8,7x10^{-4}$ Pa basınç değerleri kullanılarak 30 dakika sürede 3-5 µm kaplama kalınlığına sahip Ti kaplaması elde edilmiştir.

4.4.2 Borlama prosesi ve parametreleri

Ön yüzey işlemlerinden sonra titanyum levha, titanyum alaşımları ve titanyum kaplanmış kesici uçların, yüksek frekanslı fırında basit ve ekonomik açıdan avantajlı % 15 Na₂CO₃ ve % 85 Na₂B₄O₇ oranlarındaki sabit bileşime sahip boraks esaslı tuz banyoları kullanılarak yüksek kalitedeki grafit potanın anot, borlanacak malzemenin de katot olarak kullanıldığı, çevre dostu sistem koşullarında ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak borlaması gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sırasında, yüksek yoğunluğa sahip seramik muhafaza içinde bulunan grafit potalar kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında, galvanostatik olarak çalışılmıştır. Sistem sıcaklığının proses süresince kontrol edilmesi ve ölçülmesi, elektrolit içinden alumina koruyucu içine yerleştirilmiş PtRh30-PtRh6 termokupl kullanılarak ve dış akımlardan etkilenme riskinden dolayı yüzeyden lazer termometre ile yapılmıştır. Elektrolitin farklı yansıma özelliklerinden ve yüzeyde meydana gelen ısı kaybı gibi faktörlerden dolayı, sıcaklık ölçümleri yeterli hassasiyette kontrol edilememiştir. Bu nedenle sıcaklık değişimi $\pm 20^{\circ}$ C olacak şekilde yapılabilmiştir. Bu nedenle sıcaklık değişimine bağlı olan deneyler 50°C' lik aralıklarda gerçekleştirilmiştir.

Borlama prosesi sırasında kullanılan deney sistemine ait optimum elektroliz koşullarının belirlenmesinde farklı parametre değişim aralıkları kullanılmış olup deney koşullarına ait aralık değişim değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Parametreler	Sabit Deney Koşulları	Değişken
Süre	% 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇ , 300 mA/cm ² , 950°C	1-5-15-30-60- 120-240 dk.
Sıcaklık	% 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇ , 30 dk, 300 mA/cm ²	900-1000- 1100-1200 °C
Akım Yoğunluğu	% 15 Na ₂ CO ₃ + % 85 Na ₂ B ₄ O ₇ , 30 dk, 1000°C	50-100-200-700 mA/cm ²

Çizelge 4.2: Borlama prosesi sırasında incelenen parametre değişim aralıkları.

4.5 Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1 Metalografik numune hazırlama aşamaları

Katot parçası, borlama prosesi tamamlandıktan sonra elektrolit içinden çıkarılıp, akım kesilmiştir ve 15 dakika süresince oda sıcaklığında havada soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan katot parçası üzerinde mevcut olan donmuş elektrolit kalıntıları, 2 saat süresince kaynar suda yıkanarak giderilmiştir. Elektrolit kalıntıları giderilen borlanmış numunenin, elektrolite daldırılmış olan kısmı elmas kesme diski kullanılarak hassas olarak kesilmiş olup, kesitten yapılacak mikroyapı incelemesi için bakalite alınmıştır. Zımparalama ve parlatma aşamalarında borlanan, ticari saflıktaki titanyum, titanyum alaşımları ve kesici uçlar için ayrı işlemler uygulanmıştır. Bakalite alınan borlanmış titanyum ve titanyum alaşımları, 80 nolu zımparadan başlanarak 4000 nolu zımparaya kadar zımparalanmış ve parlatma aşamasında 1 µ'luk elmas solüsyon kullanılmıştır. Borlanmış kesici uçların parlatma aşaması ise MD Piano, MD Allegro ve MD Dac diskleri ile sırasıyla 5, 10, 15 dakikalık sürelerde su, 9 µ'luk elmas solüsyon ve son olarak da 3µ'luk elmas solüsyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metalografik incelemeler sırasında, mikroyapının ayırt edilebilirliğinin arttırılması amacıyla gerektiği zaman ticari saflıktaki titanyum levhalar ve titanyum alaşımları üzerine yapılmış olan TiB₂ kaplamalar için Kroll çözeltisi [79]; titanyum kaplanmış WC-Co esaslı kesici uçların üzerindeki TiB₂ kaplamalar için ise Murakami [80] çözeltisi dağlayıcı olarak kullanılmıştır.

4.5.2 Fiziksel karakterizasyon

Ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle elde edilen borür tabakalarının, yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlıkları taramalı elekton mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir. Yüzeyde oluşturulan kaplamanın faz bileşimi ise ince film X-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen TiB₂ kaplamaların X-ışınları çalışmalarında, giriş açısı olarak 2° seçilmiş olup, tarama hızı 5 saniye olarak belirlenmiştir.

4.5.3 Mikrosertlik analizleri

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen Ti B_2 tabakalarının sertlik ölçümleri CSM 3.74 mikrosertlik cihazında 100 mN yük uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1 Elektroliz Süresinin Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine Etkisi

Elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilen borlama işleminde, elektroliz süresince uygulanan akımın etkisiyle elektrolit bileşiminde bulunan bor bileşiklerinin redüklenmesiyle yüzeyde elde edilen bor, titanyum altlık malzemesi yüzeyinden iç kısımlara doğru difüze olmaktadır [30]. Bölüm 2.5' de ayrıntılı şekilde açıklandığı üzere, difüze olan bor miktarına bağlı olarak; en üst yüzeyde borca zengin titanyum diborür (TiB₂) tabakası ve hemen altında iğnesel (whiskers) yapılı TiB fazları titanyum (Ti) taban malzemesi üzerinde oluşmaktadır (Şekil 5.1).





Sentezlenen borür tabaka kalınlıklarında; yüzeyden iç kısımlara doğru değişen bor konsantrasyon değişim doğrusu açısına ve Faraday yasası gereğince artan zamanla indirgenen bor miktarının artmasından dolayı borlama süresine bağlı olarak değişim beklenmektedir. Tüm difüzyon kontrollü reaksiyonlarda olduğu gibi, artan reaksiyon süresiyle birlikte tabaka kalınlığının birim zamandaki büyüme hızının gelişiminin doğrusal olmayacağı aksine tabaka kalınlığının değişim hızının belirli bir denklemle ifade edileceği öngörülmektedir [30]. Açıklanmış olan önemli veriler doğrultusunda deneysel çalışmalar öncelikle elektroliz süresine bağlı olarak borür tabakasının sentezlenmesi ve değişiminin incelenmesi diğer parametreler sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Süre deneyleri sırasında ticari saflıktaki titanyum altlık malzemesi kullanılmış olup; % 85 Na₂B₄O₇ ve % 15 Na₂CO₃ elektrolit bileşiminde, 950°C elektrolit sıcaklığında ve 300 mA/cm² akım yoğunluğu parametrelerinde çalışılmıştır.

Elektroliz süresine bağlı olarak sentezlenen borür tabakasının kompozisyon, kaplama kalınlığı ve faz bileşiminin değişimleri incelenmiş olup; belirtilen koşullarda 1-5-15-30-60-120-240 dakikalarda gerçekleştirilen borlama prosesi boyunca süreye bağlı olarak titanyum yüzeyinde oluşturulan borür tabakasına ait x-ışınları faz analizleri Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2 : Farklı sürelerde borlanan saf titanyum malzemelerin ince film x-ışınları analizleri [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃ + % 85 Na₂B₄O₇].

X-ışınları analizi sonuçlarına bakıldığında, 1 dakikalık borlama süresinden sonra bile yüzeyde TiB₂ ve TiB fazlarının oluştuğu görülmektedir. Artan elektroliz süresine bağlı olarak TiB₂ fazı daha belirgin hale gelmesine rağmen daha kalın ve yoğun TiB₂ tabakasının oluşmasına bağlı olarak TiB pik şiddetlerinde de azalma söz konusudur. Sekil 5.3'den görüleceği üzere, elektoliz süresinin artmasıyla bağlantılı olarak yüzeyde biriken amorf bor tabakası da artmaktadır. Ergimiş tuz elektrolizi yönteminin elementel bor üretim tekniklerinden biri olmasından dolayı, biriken amorf bor tabakasının artması beklenen bir sonuçtur [12]. Ayrıca G. Kaptay ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da açıklandığı üzere; ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle gerçekleştirilen borlama işleminde, çok katmanlı borür tabakalarının oluşumundan sonra uzun elektroliz sürelerinde yeterli bor miktarının olması durumunda olabilecek en yüksek bor içeriğine sahip tek fazlı yapının en üstte oluştuğunu belirtmişlerdir [28]. 4 saatlik elektroliz süresinde yüzeyde biriken amorf bor tabakasına ait görüntü Şekil 5.4'de görülmekte ve elementel bor tabakasına ait xışınları analizi Şekil 5.5'de verilmektedir. Elde edilen XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, yapıda kristalin bor ile beraber amorf bor tabakası oluşmakta olup, TiB_2 piklerinde de kaymaların mevcut olduğu görülmektedir. Bu tez kapsamında amorf ve kristalin bor miktarının tespitine yönelik çalışma yapılmamıştır. Deneysel çalışmalar sonrasında TiB₂ piklerinin gözlemlenmesi için katot yüzeyinden bor tabakası mekanik olarak temizlenmektedir.



Şekil 5.3 : Elektroliz süresine bağlı olarak titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşan elementel bor tabakası değişimleri [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃ + % 85 Na₂B₄O₇].







Şekil 5.5 : 2 saatlik elektroliz süresine bağlı olarak titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşan kristalin bor tabakasına ait x-ışınları analizi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃ + % 85 Na₂B₄O₇].

Farklı sürelerde gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama sonucunda titanyum üzerinde oluşturulmuş $TiB_2 + TiB$ çift tabakalara ait SEM görüntüleri Şekil 5.6' da verilmiştir. Süreye bağımlı olarak borür kaplama kalınlığının da artmakta olduğu görülmektedir. 1 dakikalık borlama süresinde dahi çok ince TiB_2 ve TiB tabakalarının oluşumu mevcuttur.


(g) 240 dakika

Şekil 5.6 : Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ + TiB çift tabakaların SEM görüntüleri [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃+ % 85 Na₂B₄O₇]. Elektrokimyasal olarak oluşturulan TiB_x tabakası Şekil 5.7'ye bakılarak incelendiğinde; en dışta kompakt, sürekli ve çatlaksız TiB₂ tabakasının oluştuğunu görmekle birlikte dıştan iç bölgelere doğru TiB₂ tabakasının hemen altında Ti altlık malzemesinde derinlere doğru yayılım gösteren iğnesel yapılı TiB fazı mevcuttur. TiB₂ ve TiB intermetalik bileşiklerine ait olması gereken ağırlık oranları sırasıyla; %30-33 B ve % 17,5-18,5 B olup, EDS analiziyle ağırlık oranları sırasıyla (% 32,38 B - % 67,62 Ti) ve (% 17,24 B - % 82,76 Ti) olarak belirlenmiştir (Şekil 5.8). Elde edilen TiB_x tabakası(Şekil 5.7).; A. Sanders [21], N. M. Tikekar [22], S. Aich [23] ve arkadaşları tarafından kutu borlama tekniğiyle sentezlenmiş TiB₂+TiB çift katmanlı tabaka ve TiB fazının iğnesel yapısıyla uyumluluk göstermektedir.



Şekil 5.7 : Titanyum altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan borür yapısındaki mevcut fazlar

 $[950^{\circ}C, 300 \text{ mA/cm}^2, 2 \text{ saat}, \% 15 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% 85 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7].$

Artan elektroliz süresiyle beraber TiB₂ tabaka kalınlığının artmasının yanında TiB iğnesel yapıları da dentritik dallar halinde Ti matrisinde daha derin ve geniş şekilde büyüme göstermektedir (Şekil 5.6). Matrise difüze olan bor miktarı, elektroliz süresiyle orantılı şekilde artış göstermesine ve kutu borlama tekniğine kıyasla daha kısa sürede daha kalın TiB₂ tabakaları elde edilmesine rağmen, TiB iğnesel yapıların yayılım gösterdiği derinliklerin N. M. Tikekar [22] ve S. Aich [23] tarafından yapılan çalışma sonuçlarına nazaran daha kısa olduğu görülmektedir.



a) TiB₂



b) TiB

Şekil 5.8: Titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşturulan borür yapısındaki (a) TiB₂ ve (b) TiB fazlarının EDS analizi [950°C, 300 mA/cm², 2 saat, % 15 Na₂CO₃+ % 85 Na₂B₄O₇].

Borlama prosesi süresince bor yayınımının gerçekleştiği derinliğin belirlenmesi, artan süreye bağlı olarak titanyum yüzeyinden içeriye difüze olan bor ve titanyum miktarlarındaki artış ve yüzeydeki TiB_x tabakasının yeterli kalınlığa ulaşması durumunda tabaka kalınlığındaki değişimin yavaşladığı Şekil 5.9' daki çizgi boyunca elementel analiz sonuçlarına bakılarak rahatlıkla söylenebilmektedir.

Elektrokimyasal olarak titanyum üzerinde oluşturulmuş TiB_2 ve TiB_2+TiB çift katmanlı tabakalarının kalınlık değerleri Çizelge 5.1' de verilmiş olup; dişli yapının kalınlık ölçümünde zorluk yaşandığından dolayı tüm kaplama kalınlıkları, farklı bölgelerden ve ortalamaları alınarak saptanmıştır. Sürekli ve monolitik tabaka olarak büyüme gösteren homojen TiB_2 tabaka kalınlığı kolayca SEM mikroyapı görüntülerinden ölçülebilirken, TiB tabaka kalınlığı iğnesel yapının en uç kısmıyla numune kenarı arasındaki uzunluktan hesaplanmaktadır.

Süre (dakika)	SEM Görüntüsü	Bor	Titanyum	Tüm Elementler		
1 dk.	4µm			40 30 30 30 40 40 40 40 40 40 40 40 40 4		
5 dk.	Eym			Breast Ket 2		
15 dk.	Oym	40 30 20 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0				
30 dk.	10µm					



Şekil 5.9 : Farklı sürelerde borlanan saf titanyum malzemelerin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

İncelenen Parametre	1 dakika		5 dakika 15 dakika		30 dakika		60 dakika		120 dakika		240 dakika			
	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB2 Tabaka Kalınlığı (µm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)
	0,650		1,396		1,638		3,075		4,219	13,688 6,188 9,646 6,263 11,732 6,244	6,188		7,125	
	0,600	1,935	1,238	2,406	1,775	3,450	3,431	6,094	4,144		15,461	7,031	23,210	
	0,688	2,150	1,200	2,206	1,800	3,750	3,600	5,146	4,612		6,244	13,677	7,063	16,405
Ölçülen Kolunlık	0,675	1,634	1,181	2,066	2,038	3,225	2,456	4,697	4,087	10.428	5,925	13,083	6,133	15,331
Değerleri	0,688	1,505	1,294	1,933	2,688	2,850	3,413	5,296	4,069	10,428	5,719	12,785	7,421	25,779
	0,731	1,591	1,406	2,333	1,650	3,600	2,681	7,662	4,533	13 557	6,371	14,123	7,128	12,086
	0,559	2,021	1,066	2,666	1,950	2,775	2,550	5,561	4,144	15,557	6,179	14,569	7,421	14,452
	0,645		1,266		2,250		2,381		4,403		6,048		7,616	
Ortalama	0,656	1,806	1,256	2,268	1,974	3,275	2,948	5,743	4,276	12,286	6,117	13,950	7,117	17,877

Çizelge 5.1 : Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ + TiB çift tabakaların kalınlık değişimi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Borlama süresine bağlı olarak TiB₂ tabaka kalınlığındaki artış göz önünde bulundurularak Şekil 5.10'daki TiB₂ tabaka kalınlığı-zaman grafiği çizilmiştir. 1 dakikalık kısa elektroliz süresinde dahi 0,656 μ m'lik kalınlık elde edilebilirken, 4 saatlik işlem sonrası kalınlık değeri 7,117 μ m'a kadar yükselmektedir. Şekil 5.10'daki grafikte görüldüğü gibi zamana bağlı olarak 2 saatlik elektroliz süresine dek tabaka kalınlığı belirli bir hızda artış gösterdikten sonra eğimin azalmasından da anlaşılacağı üzere büyüme yavaşlamaktadır.

Borür büyüme mekanizmasının difüzyon kontrollü olup olmadığının belirlenmesine dair borür tabaka kalınlığı karesi-zaman bağlantısı incelenmiş ve Şekil 5.11'deki grafik çizilmiştir. Grafiğe bakıldığında borür büyüme mekanizmasının parabolik hız kanununa uyduğu ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği sonucuna varılmış olup tabaka kalınlığının zamanın fonksiyonu olarak elde edilen değişim denklem 5.1'de verilmiştir.

5.1

 $d^2 = 0,2169t + 2,2536$

8 7 Borür Tabaka Kalınlığı (µm) 6 5 d= 7x10⁻⁷t³ - 4x10⁻⁴t² + 0,0823t + 0,746 $R^2 = 0,9981$ 4 3 2 1 0 0 30 60 90 120 180 150 210 240 270 Zaman (dk.)

Şekil 5.10 : Borlama süresine bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ tabakasının kalınlık değişimi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

S. H. Han ve J. S. Chun [55], difüzyon kontrollü bir sistemde borür tabakasının büyüme hız denklemi anlamına gelen kalınlık ve proses süresi arasındaki ilişkiyi de

denklem 5.2 eşitliğiyle tanımlamakta olup; N. M. Tikekar [22], L. G. Yu [45], S. Aich ve K. S. R. Chandran [23] tarafından yapılan incelemeler sonucunda da, borür tabaka kalınlığının oluşumu benzer denklemle açıklanmış, benzer şekilde G. Ett ve E. J. Pressine [66] çalışmaları doğrultusunda tabaka kalınlığı büyümesinin parabolik difüzyon kinetiğine uygun olduğunu belirtmişlerdir.

$$d = k\sqrt{t}$$
 5.2



Şekil 5.11 : Borür tabaka kalınlığı karesinin zamana bağlı olarak değişimi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Denklem 5.3'deki Faraday yasasına göre; sabit akım altındaki koşullarda artan süreye bağlı olarak redüklenen madde miktarı da artmaktadır. Prosesin difüzyon kontrollü olduğunun ispatlanması amacıyla 1 cm², lik yüzey alanında 30 dakikalık elektrokimyasal borlama sonucunda 2,948 µm TiB₂ tabaka kalınlığına ulaşılması için geçen süre Faraday yasasına göre hesaplanacak olursa;

$$Q = \frac{A \times I \times t}{n \times F}$$
5.3
Q : Reaksiyona giren madde miktarı (g)
I : Akım (A)
n : Elektron sayısı
5.3
A : Molekül ağırlığı (g/mol)
t : Süre (sn)
F : Faraday sabiti (96500 A/sn)

V=TiB₂ tabaka hacmi (cm³) = 1 x 1x 0,0002948= 2,948x10⁻⁴ cm³

$$\rho = \frac{Q}{V}$$
5.4

$$\rho = \text{Yoğunluk (g/cm^3)}$$

$$Q = \text{Kütle(gram)}$$

$$V = \text{Hacim (cm^3)}$$

$$Q = \rho \text{ xV} = 4,52 \text{ x } 2,948 \text{ x} 10^{-4} = 13,325 \text{ x} 10^{-4} \text{ g}$$
Oluşan TiB₂ miktarı 13,325 x 10⁻⁴ g olup bu miktarın 4,144 x 10⁻⁴ gram'lık kısmı teorik
bor miktarıdır. Bu bor miktarının 300 mA/cm², akım yoğunluğunda, 7,676 cm², lik

yüzey alanında elektrokimyasal olarak redüklenebilmesi için gerekli sure;

t= 4,818 saniye

10,811*g*×2,303

Faraday yasasına göre 30 dakikada 2,948 μ m TiB₂ tabakasının teorik büyüme hızı 0,612 μ m/s iken deneysel sonuçta 1,638 x10⁻³ μ m olduğu saptanmıştır.

Teorik olarak oluşması gereken tabakayla deneysel olarak elde edilen tabaka kalınlıkları arasındaki fark, artan elektroliz süresine bağlı olarak meydana gelen borür tabakasının bor difüzyonunu engellenmesiyle artış göstermektedir.

N. M. Tikekar [1] tarafından ve Bölüm 2.5' de de değinilmiş olan katmanlı yapının büyümesine dair geliştiren modellemede büyüme denklemleri geliştirilmiş olup, denklemle hesaplanan teorik değerlerle deneysel verilerin uyuşmadığını belirtmiştir. Bu durumun toplam tabaka büyümesinin TiB₂, TiB₂-TiB, TiB-Ti olarak 3 ayrı arayüzeyde meydana geldiğini ve TiB₂-TiB dönüşümdeki mevcut bor kaybının sayısal olarak hesaplanan değerlerde ihmal edilmesinden kaynaklandığını açıklamaktadır.

Şekil 5.12'deki elektroliz süresince değişen hücre voltaj değerlerine bakılarak işlem süresince elektrolit ve elektrokimyasal proseslerin kararlığına karar verilmektedir. Hücre voltajı değerleri; proses süresince neredeyse sabit değişim göstermekle birlikte, arada mevcut olan sapmalar elektrolit sıcaklık ölçümlerinin dışarıdan lazer termometreyle yapıldığı ve katodun istemsiz olarak hareket ettirildiği anlara denk gelmekte olup, deneysel hata olarak kabul edilmektedir.



Şekil 5.12 : Süreye bağlı borlama deneyleri süresince hücre voltajının zamana bağlı değişimi [950°C, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

5.2 Elektrolit Sıcaklığının Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine Etkisi

Elektroliz süresinin değişken parametre olarak kullanıldığı deney serilerinde optimum süre olarak 2 saat görünmesine rağmen sıcaklık deneyleri kapsamında uzun süreli borlama prosesleri titanyum diborür tabakalarında çatlamalara ve bozulmaların yanı sıra kırılganlık özelliğinin de artması nedeniyle sıcaklık ve akım yoğunluğu parametre deneyleri 30 dakikalık elektroliz sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık parametresi; borlama yönteminin difüzyon kontrollü bir proses olması nedeniyle borun malzeme yüzeyinden yayınımı açısından oldukça önem teşkil etmektedir. Elektrokimyasal borlama yöntemine sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla % 15 Na₂CO₃+% 85 Na₂B₄O₇ elektrolit bileşimi kullanılarak, 300 mA/cm² akım yoğunluğunun uygulanmasıyla 30 dakika süreyle 900-1000-1100-1200°C sıcaklıklarında saf titanyum altlık malzemesiyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ölçümlerinin ± 20 °C olarak yapılabilmesinden dolayı 100°C' lik farkla sıcaklık tarama aralıkları belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak titanyum altlık malzemesi yüzeyinde oluşturulan borür tabakasına ait x-ışınları faz analizi Şekil 5.13' de verilmiştir.



Şekil 5.13 : Farklı sıcaklıklarda borlanan saf titanyum malzemelerin ince film x-ışınları analizleri [30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

X-ışınları analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere, sıcaklığın yükselmesine paralel olarak TiB pik şiddetinin azalma göstermesine karşın TiB₂ fazına ait pik şiddeti artmaktadır. Süre parametresinde olduğu gibi sıcaklık artışıyla orantılı olarak TiB₂ tabaka kalınlığının da artmasıyla birlikte pik şiddeti de daha belirgin hale gelmeye başlamıştır. Sıcaklık parametresine bağlı olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama prosesi sonucunda titanyum altlık malzemesi üzerinde oluşturulmuş TiB₂ + TiB çift tabakalara ait SEM görüntüleri Şekil 5.14'de verilmiştir.

Şekil 5.14'de verilen mikro yapılar incelendiğinde, artan sıcaklık ile TiB_2 tabakasının oluşturduğu bant yapı tipik hale gelmekte ve yapının üst zonlarında homojenlik sağlanmaktadır. Bu noktada göz ardı edilmemesi gereken nokta, artan sıcaklığa bağlı olarak TiB iğnesellerinin sürekliliğinin, TiB_2 tabakasına kesintisiz ve kopma olmaksızın bağlılığının devam etmesine rağmen TiB zonunun yapı içine difüzyonun artma eğilimi göstermemesidir. Düşük sıcaklıklarda oluşan nano yapılı iğnesel

tanecikli oluşumlar artan sıcaklık ile varlıklarını sürdürmekle beraber titanyum içinde dağılımları ve büyüme hızları beklentilerin aksine sınırlı kalmaktadır. Ancak, N. M. Tikekar [1] tarafından yapılmış çalışmada sıcaklığın artışıyla orantılı olarak TiB iğnesel yapılarının kalınlaşmasının yanında daha uzun ve derinlere doğru penetrasyonunun arttığı sonucuna varmıştır.



(c) 1100°C

(**d**) 1200°C



Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama prosesi sonrasında titanyum yüzeyinde oluşturulan borür tabakasına ait Şekil 5.15'de verilen çizgi boyunca elementel analiz sonuçları dikkate alındığında, sıcaklığın artmasına bağlı olarak yüzeyden iç kısımlara doğru yayınımın da artış gösterdiği saptanmıştır. Metalografik numune hazırlama adımında borür arayüzeylerinin sertlik değerlerinin farklı olmasının sonucu olarak farklı aşınma davranışları göstermeleri nedeniyle katot yüzeyinden bor difüzyonunun sürekli olması beklenen bazı bölgelerde kesintiye uğramış gibi gözükmektedir.

Sıcaklık (°C)	SEM Görüntüleri	Bor	Titanyum	Tüm elementler
900°C	10µm	A DECENTION OF THE ACTION OF T		
1000°C	Dum	Received a second secon		
1100°C	Toppe			
1200°C				

Şekil 5.15 : Farklı sıcaklıklarda borlanan saf titanyum malzemelerin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi [30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Artan sıcaklık değerleri; borür tabaka kalınlığı ve difüzyon hızını arttırması gibi avantajları barındırmasına rağmen, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen borlama proseslerinde korozif etkinin varolması kırılganlık özelliğini de beraberinde getirmektedir. Şekil 5.16'daki görüntüden görüldüğü üzere, 1200'de gerçekleştirilen borlama prosesi sonrasında elektrolitinden arındırılan numunede kırılma meydana gelmiştir ve ek olarak yüksek sıcaklıklarda deneyler koruyucu atmosfer altında yapılmamasından dolayı da kullanılan potanın oksidasyona uğraması da mümkün olmaktadır. Ancak böyle dezavantajlarına rağmen karakterizasyon aşamalarının verimliliğinin arttırılmasının sağlanması açısından önemi bulunan numune yüzeyinin olabildiğince elektrolitinden temizlenmiş olması gerekliliğinin bulunmasıyla, katot yüzeyinden de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık borlama prosesleri sonrasında donmuş elektrolit temizlenme kolaylığını da sağlamaktadır.



Şekil 5.16 : Yüksek sıcaklık borlama prosesi sonrasında meydana gelen kırılganlık görüntüsü [1200°C, 30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Sıcaklık artışı, bor difüzyon derinliğini arttırmakta olup; TiB₂ ve TiB₂+TiB çift katmanlı tabakalarının sıcaklığa bağlı olarak kalınlık değerleri değişimi Çizelge 5.2' de verilmektedir. TiB₂ tabaka kalınlığı-zaman grafiği; TiB₂ tabaka kalınlık değişiminin sıcaklığa bağlı artış göstermesinden yola çıkarak çizilmiştir (Şekil 5.17). Grafikten de görüldüğü üzere 900°C' de 2,305 μ m TiB₂ kalınlığı elde edilirken; bu değer 1000°C' de 4,011 μ m, 1100°C' de 5,030 μ m 'a kadar ulaşırken, 1200°C 'de kalınlık değeri 7,146 μ m' a kadar yükselmiştir.

İncelenen 900°C 1000°C 1100°C 1200°C 950°C Parametre TiB₂ TiB₂ Toplam TiB₂ Toplam TiB₂ Toplam TiB₂ Toplam Toplam Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Tabaka Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı Kalınlığı (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) (µm) 2,456 3,075 3,952 4,923 8,063 6,094 2,231 8,058 3,431 4,309 8,036 4,795 8,062 5,866 20,006 2,212 5,788 3,600 5.146 3,718 4,592 4,929 7,410 7,205 17,232 Ölcülen 2,344 5,334 2,456 4,697 14,290 4,116 5,125 5,598 8,321 6,696 Kalınlık 2,044 4,256 3,413 5,296 4,775 4,674 5.196 8,391 7,902 12,440 Değerleri 2,099 4,086 2,681 3,622 5,412 7.817 11,978 7,662 6,068 6,502 2,497 4,880 2,550 3,787 7,872 11,768 5,561 4,615 5,005 7.061 2,553 2,381 3,812 4,769 6,556 2,305 2,948 5,743 4,011 6.061 7,282 14,619 Ortalama 5,400 5,030 7,146

Çizelge 5.2 : Borlama sıcaklığına bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ + TiB çift tabakaların kalınlık değişimi [30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.17 : Borlama sıcaklığına bağlı olarak saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ tabakasının kalınlık değişimi [30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Difüzyon kontrollü proseslerin en etkin parametrelerinden biri olan sıcaklık faktörü, denklem 5.6' da verilmiş olan Arrhenius eşitliğine de bakıldığında taneciklerin difüzyonunun sıcaklığa bağımlı olduğu görülmektedir.

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

$$D = \text{Difüzyon katsayısı (cm²/s)}$$

$$D_0 = \text{Sabit (cm²/s)}$$

$$R = \text{Gaz sabiti (J/mol.K)}$$

T = Sıcaklık (Kelvin)

Sıcaklık arttıkça bor atomunun titanyum içine difüzyon hızı sıcaklığın fonksiyonu olarak artış göstermektedir. Şekil 5.17'de mevcut TiB₂ tabaka kalınlığının sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafikten de görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla daha difüzyon derinliğinin artmasıyla daha kalın borür tabakasının elde edilmesinin yanında titanyum diborür tabaka kalınlığında doğrusal bir artış gözlemlenmektedir. U. Şen [14] tarafından yapılmış difüzyon esaslı proseslerden olan nitrürleme çalışmasında da oluşan tabaka kalınlığının sıcaklığa bağımlı olarak artış gösterdiği sonucuna varmıştır. Farklı metallerin borlanmasına yönelik olarak L. G. Yu [45] ve K. Genel [81] tarafından gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda da borlama prosesinin

hem difüzyon esaslı olduğu ve hem de sıcaklığın artışıyla doğrusal bir artış gösterdiğini saptamışlardır.

Elektrokimyasal borlama süresince değişen hücre voltaj değerlerine bakıldığında (Şekil 5.18); 900°C üzerindeki sıcaklıklarda hücre voltajı değerleri sabit bir değişim izlemesine rağmen; 900°C' de meydana gelen proses sırasındaki hücre voltaj değişimleri yükselen ve alçalan değerlere sahip bir seyir izlemektedir. Bu aşırı değişimin nedeni; sıcaklık ölçümlerinin ±20°C sapma değeriyle ölçülebilmesi ve yaklaşık 850°C civarında kullanılan elektrolit bileşimine sahip ergimiş banyonun viskozitesinin çok yükselmesiyle bağlantılı olarak Şekil 5.19'dan de görüldüğü üzere 850°C' lik elektrolit sıcaklığına sahip proses sırasında, potayla temas eden kenar kısımlarından başlayarak iç kısımlara doğru bir katılaşma söz konusu olmuştur. Proses sırasında elektrolitin üst taraftan kabuk oluşturması hem sıcaklık sabitlenmesini ve ölçümünü zorlaştırmış hem de hücre voltajlarında sapmalara neden olmuştur.



Şekil 5.18 : Sıcaklığa bağlı borlama deneyleri süresince hücre voltajının zamana bağlı değişimi [30 dakika, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.19 : 850°C elektrolit sıcaklığındaki donmuş elektrolit içeren ergimiş banyo [850°C, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde koruyucu atmosfer altında çalışılmaması nedeniyle potanın oksidasyona bağlı aşınmasının fazla olmasına ve yüksek sıcaklıkta borlanan numunelerin kırılganlığının da artması gibi olumsuz yönleriyle; düşük sıcaklıkta yapılan deneylerde ise yüksek viskoziteye bağlı olarak hem sıcaklık kontrolünün yapılamaması hem de hücre voltajındaki sapmalar nedeniyle elektrokimyasal borlama için optimum sıcaklık 1000°C seçilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

5.3 Akım Yoğunluğunun Borür Tabaka Kalınlık ve Morfoloji Değişimine Etkisi

Faraday yasası (Denklem 5.3) gereğince sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak redüklenen madde miktarının artması sonucu yüzeyde oluşan bor tabakasından, matriks içine doğru difüzyon gerçekleşir. Artan akım yoğunluğu ile yapı içine difüze olan bor miktarından daha fazla bor, yüzeyde redüklendiği için madde transferi kendi koşulları içinde akım yoğunluğunun etkisiyle ulaşabileceği maksimum hıza ulaşır ve bu koşullar altında tabaka büyümesinin gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu noktadan hareketle akım yoğunluğu; elektrokimyasal proseslerde katot yüzeyinde metal redüklenmesini etkileyen en önemli parametrelerden biri haline gelmektedir.

Akım yoğunluğu deneyleri sırasında; saf titanyum katot malzemesi kullanılarak, süre ve sıcaklık deneylerinden belirlenen optimum koşullar olan 30 dakika ve 1000°C

sıcaklıklarda, % 15 Na₂CO₃ + % 85 Na₂B₄O₇ elektrolit bileşimine sahip banyoda 50-100-200-300-700 mA/cm² akım yoğunluklarının borürlemeye etkisi incelenmiştir. Belirtilen deneysel koşullardaki borlama prosesi sonunda titanyum yüzeyinde elde edilen borür yapısına ait x-ışınları analizi Şekil 5.20' de verilmiştir.



Şekil 5.20 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin ince film x-ışınları analizleri [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

X-ışınları analiz sonuçlarına bakıldığında; Şekil 5.21'deki 3 boyutlu x-ışınları grafiğine bakılarak daha iyi görülebileceği üzere artan akım yoğunluğu değerleriyle TiB_2 pik şiddetlerinde de artış beklenirken, diğer çalışmaların aksine pik şiddetlerinde çok fazla değişim olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.21 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin 3 boyutlu ince film x-ışınları analizleri [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Şekil 5.22'de verilmiş olan farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum yüzeyinde oluşturulmuş TiB₂ + TiB borür tabakalarına ait SEM görüntülerine bakılacak olunursa, akım yoğunluğunun artmasına rağmen tabaka kalınlıklarında pek bir değişim olmadığı gözlemlenmektedir. Ancak, L. Jun ve J. Lushan [82], TiB₂ kaplamaların elektrokimyasal proseste artan akım yoğunluğu değerleriyle bağlantılı olarak altlık malzeme üzerinde biriktirilmiş TiB₂ tabaka kalınlığının da arttığı sonucuna varmışlardır. J. Li ve B. Li [64] yapılan çalışmayla birlikte G. Ett ve E. J. Pessine [66] tarafından yapılan araştırmada da benzer bulgulara ulaşılmıştır.

Saf titanyum malzemelerinin borlandıktan sonraki Şekil 5.23'deki yüzeyleri incelendiğinde; Faraday yasası gereğince artan akım yoğunluğu değerlerinin etkisiyle redüklenen madde miktarının arttığı, katot yüzeyinde toplanan elementel bor tabakasının artışından da açıkça görülmektedir. Şekil 5.24'de bulunan numunelerin yüzeyinden amorf bor tabakasının temizlenmiş yüzeyleri incelendiğinde, daha düşük akım yoğunluklarında elektrolit kalıntılarının giderilmesi kolaylaşmakta ve daha temiz yüzeyler elde edilmektedir.



Şekil 5.22 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ + TiB çift tabakaların SEM görüntüleri [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.23 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin yüzeyinde biriken amorf bor tabakası değişimleri [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.24 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin yüzeyinde biriken amorf bor tabakasının temizlenmiş görüntüsü [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Şekil 5.25'de verilmiş farklı akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirilen borlama prosesi sonrasında titanyum yüzeyinde oluşturulan borür tabakasına ait çizgi boyunca elementel analiz sonuçları dikkate alındığında; akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak yüzeyden iç kısımlara doğru yayınımın çok fazla değişim göstermediği saptanmakla birlikte sertlik değerlerinin aynı olmaması ve buna bağlı olarak aşınma davranışlarının farklı olmasıyla birlikte difüzyonun kesintiye uğramış gibi gözükmesi söz konusudur.

Elektrokimyasal olarak farklı akım yoğunluklarında titanyum yüzeyinde sentezlenmiş TiB₂+TiB çift katmanlı borür yapılarının kalınlık değişimleri Çizelge 5.3' de verilmektedir. Kalınlık değişim verilerinden yararlanılarak akım yoğunluğuna bağlı tabaka kalınlığı değişimini içeren grafik çizdirilmiştir (Şekil 5.26).

Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	SEM Görüntüleri	Bor	Titanyum	Tüm elementler	
50 mA/cm ²	10µm			150 100 100 100 100 100 100 100	
100 mA/cm ²	10µn				
200 mA/cm ²	10µm				
700 mA/cm ²	10µm				

Şekil 5.25 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum malzemelerin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

İncelenen Parametre	50 mA/cm²		100 mA/cm ²		200 mA/cm²		300 mA/cm ²		700 mA/cm²	
	TiB2 Tabaka Kalınlığı (μm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB₂ Tabaka Kalınlığı (μm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB₂ Tabaka Kalınlığı (μm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB₂ Tabaka Kalınlığı (μm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)	TiB ₂ Tabaka Kalınlığı (μm)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µm)
Ölçülen Kalınlık Değerleri	4.339 3.161 4.045 4.018 4.419 4.178 4.018 4.499	8.678 7.633 7.071 5.625 5.866 6.107	4.179 4.045 4.420 4.366 3.856 3.777 4.500 4.420	6,386 8,090 8,516 7,877 7,664 6,813	4.500 4.473 4.527 4.580 3.777 4.018 4.098 3.857	8,241 8,307 6,816 6,603 9,372 7,881	3,952 4,309 3,718 4,116 4,775 3,622 3,787 3,812	8,036 4,592 5,125 4,674 6,068 7,872	4.446 4.098 3.734 4.554 3.871 4.420 4.580 3.962	9,759 7,156 6,939 7,809 7,590 5,855
Ortalama	4.085	6.830	4.192	7,558	4.229	7,870	4,011	6,061	4.258	7,518

Çizelge 5.3 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ + TiB çift tabakaların kalınlık değişimi [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.26 Farklı akım yoğunluğu değerlerinde borlanan saf titanyum levha üzerinde oluşturulmuş olan TiB₂ tabakasının kalınlık değişimi [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Akım yoğunluğundaki artış ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyon sayısını arttırmış ve bu durumun sonucu olarak da yüzeyde bor miktarının artmasını sağlamıştır. Ancak redüklenen bor atomunun titanyum altlık malzemesindeki ara yerlere girmesi birim zamanda yeterli bor bulunması koşulunda sabitlenmekte ve önceki bölümde incelenmiş olan sıcaklığının etkisiyle difüzyon gerçekleşmektedir. Bu yaklaşımdan hareketle akım yoğunluğunun etkisiyle yüzeyde oluşan elementel borun difüzyon kontrol hızı sabitlendiğinden dolayı kaplama kalınlığında değişim olmadığı ve akım yoğunluğunun yayınımın üzerinde etkisi olmayıp her akım yoğunluğu değerinde çalışılabileceği yönünde sonuca varılmıştır.

Akım yoğunluğu parametresinin değişken olarak kullanıldığı deney serileri sonucuna göre; akım yoğunluğu değerlerinin artmasıyla bağlantılı olarak hücre voltaj değerlerinin de yükselmekte olduğunu Şekil 5.27'deki hücre voltajı değişim grafiğine bakılarak rahatlıkla söylemek mümkündür. Enerji minimizasyonunun sağlanması amacıyla ve Şekil 5.26'daki kalınlık değişimine bakılarak 200 mA/cm²'lik akım yoğunluğu optimum koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.27 : Akım yoğunluğuna bağlı borlama deneyleri süresince hücre voltajının zamana bağlı değişimi [1000°C, 30 dakika, % 15 Na₂CO₃, % 85 Na₂B₄O₇].

Mikrosertlik analiz sonuçları

Tüm parametrelerin incelenmesinden sonra; elde edilen sonuçlar doğrultusunda tüm koşullarda yapılan deneylerde homojen TiB_2 ve belirgin şekilde TiB tabakaların mevcut olduğunu söylemek mümkündür. Bu yüzden mikrosertlik analiz sonuçları TiB_2 tabaka kalınlığının yüksek olduğu numunede gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal borlama sonucunda, titanyum üzerinde oluşturulan $TiB_2 + TiB$ çift katmanlı tabaka sayesinde malzemenin aşınma ve yüzey özelliklerinin arttırılmasıyla birlikte birçok uygulamada büyük avantajlar sağlamaktadır. Çift katmanlı borür tabakası üzerinde, tabaka kalınlığına bağlı olarak 100 mN yük uygulanmasıyla farklı bölgelerden ölçülen sertlik değerleri Şekil 5.28'de verilmiştir. Analiz sonucuna göre; sürekli ve homojen TiB₂ tabakasının en üst tarafından alınan 4476 HV sertlik değeri, P. K. P. Rupa [53] ve S. K. Mishra [83] tarafından saptanmış değerlerle benzerlik göstermektedir. TiB₂ tabakasının altında bulunan dendritik yapıdaki TiB iğnesellerinin sertlik değerleri, yapının homojen olmaması nedeniyle 2851-1311 HV değerleri arasında çeşitlilik göstermektedir.



Şekil 5.28 : Borlanmış titanyum altlık malzemesinin kesit alanından alınan mikrosertlik değerlerinin değişimi [950°C, 4 saat, 300 mA/cm², % 15 Na₂CO₃ + % 85 Na₂B₄O₇].

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen çift katmanlı borür yapısı, difüzyon yolu ile oluştuğundan dolayı, geleneksel ve standart kaplama teknikleriyle elde edilen kaplamalarla kıyaslandığında kaplamalardaki mevcut kopma, yetersiz yapışma gibi problemler söz konusu olmamaktadır. Yumuşak titanyum atlık malzemesine sahip TiB iğneselleriyle iç içe geçmiş çok sert TiB₂ tabakasının; sert yüzeyin uygun aşınma direnci, yumuşak altlık malzemesinin ise tokluk ve sünekliği sağlamasıyla özellikle mekanik uygulamalarda eşsiz özelliklerin kombinasyonun birleşimi bakımından tercih edilmektedir. Dikkat edilmesi gereken noktalardan biri de, matris bölgesinde olunmasına rağmen, sertlik değerlerinin hala saf titanyumun sertliğinden daha fazla olmasıdır. Daha yüksek sertlik değerlerinin var olmasının muhtemel nedeninin TiB iğnesellerinin nano yapıda olmasından ve matriste derinlere doğru daha ince iğneseller şeklinde mevcut olmasından kaynaklandığı S. Aich ve S. R. Chandran [23] tarafından açıklanmaktadır.

6. PVD YÖNTEMİYLE TİTANYUM KAPLANMIŞ SERT METALİK YÜZEYLER

Tez kapsamında saf titanyum numunelerin yanı sıra Bölüm 4.4.1'de ayrıntılarıyla açıklanmış PVD kaplama parametreleri kullanılarak titanyum kaplanmış WC-Co esaslı kesici uçların (Şekil 6.1) borlanmasıyla TiB₂ borür tabakasının sentezlenmesi de hedeflenmiştir.



Şekil 6.1 : Katodik ark PVD yöntemiyle titanyum kaplanmış WC-Co esaslı kesici uçların SEM görüntüsü.

Kesici uçların borlanması; saf titanyum deneylerinin optimum koşulları olan % 15 Na₂CO₃+ % 85 Na₂B₄O₇ elektrolit bileşimi kullanılarak, 1000°C elektrolit sıcaklığında, 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 30 dakikalık elektroliz süresinde gerçekleştirilmiştir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen elektrokimyasal borlama sonucunda WC-Co esaslı kesici uçların yüzeyinde oluşturulan borür tabakasına ait xışınları faz analizi Şekil 6.2'de verilmektedir. X-ışınları analiz sonucuna göre TiB₂ ve TiB fazlarının oluştuğuna dair borür fazlarına ait pikler görülmektedir. Şekil 6.3' de kesici uçların elektrokimyasal borlanması sonrasında elde edilen SEM görüntüsü verilmektedir.









Şekil 6.3 : Borlanan titanyum kaplanmış WC-Co esaslı kesici uçların kesit alanından alınan SEM görüntüsü [1000°C, 30 dakika, 200 mA/cm², % 15 Na₂CO₃+ % 85 Na₂B₄O₇].

SEM görüntüsüne bakıldığında kompakt bir borür tabakasının elde edilemediği, görülmekte olup Şekil 6.4' deki Co-Ti faz diyagramına bakıldığında; kompakt bir yapının elde edilememesinin muhtemel nedeni olarak Co-Ti arasında intermetalik bileşiklerin meydana gelmesi, buna bağlı olarak oluşan borür tabakasında dökülmelerin oluşması olarak açıklanabilmektedir. XRD analizinden elde edilen



pikler ise, taneler arasında kalmış TiB_2 fazlarından kaynaklanması olası gözükmektedir.

Şekil 6.4 : Co-Ti ikili faz denge diyagramı [84].

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez kapsamında ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen borlama prosesinde; süre, sıcaklık ve akım yoğunluğu parametrelerinin titanyum altlık malzemesi yüzeyinde oluşturulmuş olan borür tabakasının kalınlık ve kompozisyonu üzerine etkileri incelenmiştir ve deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilen borlama işleminde, difüze olan bor miktarına bağlı olarak; en üst yüzeyde borca zengin titanyum diborür (TiB₂) tabakası ve hemen altında iğnesel (whiskers) yapılı TiB fazları titanyum (Ti) taban malzemesi üzerinde oluşmaktadır.

- Elektrokimyasal olarak oluşturulan TiB₂+TiB çift katmanlı tabaka incelendiğinde; en dışta kompakt, sürekli ve çatlaksız TiB₂ tabakasının oluştuğunu görmekle birlikte dıştan iç bölgelere doğru TiB₂ tabakasının hemen altında Ti altlık malzemesinde derinlere doğru yayılım gösteren iğnesel yapılı TiB fazı mevcuttur.
- Elektroliz süresiyle beraber en üst yüzeyde oluşan TiB₂ tabaka kalınlığının artarak kompaktlaşmasının yanında TiB iğnesel yapıları da dentritik dallar halinde Ti matrisinde daha derin ve geniş şekilde büyüme göstermektedir.
- Borür tabakası zamana bağlı olarak parabolik hız kanununa uyduğu ve difüzyon kontrollü olarak büyümektedir ve büyüme hız denklemi aşağıda verilmektedir (Denklem 7.1).

$$d^2 = 0,2169t + 2,2536 \tag{7.1}$$

- 4. Sıcaklığa bağlı olarak TiB₂ tabaka kalınlığı doğrusal bir artış göstermektedir.
- 5. Artan sıcaklık ile TiB₂ tabakasının oluşturduğu bant yapı tipik hale gelmekte ve yapının üst zonlarında homojenlik sağlanmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak TiB iğneselleri sürekliliğini, TiB₂ tabakasına kesintisiz ve kopma olmaksızın bağlılığın devam etmesine rağmen TiB zonunun yapı içine difüzyonu artma eğilimi göstermemektedir.

- 6. Düşük sıcaklıklarda oluşan nano yapılı iğnesel tanecikli oluşumlar artan sıcaklık ile varlıklarını sürdürmekle beraber titanyum içinde dağılımları ve büyüme hızları beklentilerin aksine sınırlı kalmaktadır.
- 7. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen borlama proseslerinde korozif etkinin var olması kırılganlık özelliğini de beraberinde getirmektedir.
- 8. Akım yoğunluğu değerlerinin artmasına rağmen tabaka kalınlıklarında pek bir değişim olmamaktadır.
- 9. Akım yoğunluğundaki artış ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyon sayısını arttırmış ve bu durumun sonucu olarak da yüzeyde bor miktarının artmasını sağlamıştır. Akım yoğunluğunun etkisiyle yüzeyde oluşan elementel borun difüzyon kontrol hızı sabitlendiğinden dolayı kaplama kalınlığında değişim olmadığı ve akım yoğunluğunun yayınımın üzerinde etkisi olmayıp her akım yoğunluğu değerinde çalışılabileceği yönünde sonuca varılmıştır.
- Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; 200 mA/cm² akım yoğunluğu, 1000°C elektrolit sıcaklığında ve 30 dakikalık elektroliz süresinde gerçekleştirilen borlama proses parametreleri optimum koşullar olarak belirlenmiştir.
- Elektrokimyasal borlama sonucunda, titanyum üzerinde oluşturulan TiB₂ + TiB çift katmanlı tabaka sayesinde malzemenin aşınma ve yüzey özelliklerinin arttırılmasıyla birlikte birçok uygulamada büyük avantajlar sağlamaktadır.
- 12. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen çift katmanlı borür yapısı, difüzyon yolu ile oluştuğundan dolayı, geleneksel ve standart kaplama teknikleriyle elde edilen kaplamalarla kıyaslandığında kaplamalardaki mevcut kopma, yetersiz yapışma gibi problemler söz konusu olmamaktadır.
- 13. Çift katmanlı borür tabakasından yapılan mikrosertlik analiz sonucuna göre; sürekli ve homojen TiB₂ tabakasının en üst tarafından alınan 4476 HV olmakla birlikte, TiB₂ tabakasının altında bulunan dendritik yapıdaki TiB iğnesellerinin sertlik değerleri, yapının homojen olmaması nedeniyle 2851-1311 HV değerleri arasında çeşitlilik göstermektedir.
- 14. Matris bölgesinde olunmasına rağmen, sertlik değerlerinin hala saf titanyumun sertliğinden daha fazla olmasının muhtemel nedeninin TiB iğnesellerinin nano yapıda olmasından ve matriste derinlere doğru daha ince iğneseller şeklinde mevcut olması olarak açıklanabilmektedir.

15. PVD yöntemiyle titanyum kaplanmış WC-Co esaslı kesici uçların borlanması sonucunda kompakt bir borür yapısının elde edilememesinin muhtemel nedeni olarak Co-Ti arasında intermetalik bileşiklerin meydana gelmesi, buna bağlı olarak oluşan borür tabakasında dökülmelerin oluşması olarak açıklanabilmektedir. XRD analizinden elde edilen pikler ise, taneler arasında kalmış TiB₂ fazlarından kaynaklanması olası gözükmektedir.

Öneriler;

- 850°C civarında kullanılan elektrolit bileşimine sahip ergimiş banyonun viskozitesinin çok yükselmesinden dolayı düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı ancak banyo bileşimi değiştirilerek gerçekleştirilebilir.
- Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen borlama proseslerinde korozif etki kırılganlığa neden olmasından ve ek olarak sıcaklık sabitlenmesinde sıkıntı yaşanmasından dolayı koruyucu atmosfer altında çalışılarak yüksek sıcaklık deneyleri gerçekleştirilebilir.
KAYNAKLAR

- Tikekar, N. M., 2007. Novel double layer titanium boride (TiB₂ + TiB) coating on CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy: Kinetics of boron diffusion and coating morphologies, *Ph. D. Thesis*, Department of Metallurgy Engineering University of Utah, USA.
- [2] Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N., Chandran, K. S. R., 2008, Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, fricton, and micromechnanisms, *Wear*, 265, 375-386.
- [3] Othmer, K., 2006, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience Publication, Vol. 16, 5th Edition, Newyork, 196-211.
- [4] Boyer, R., Welsch, G., Collings, E. W., 1994, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Ohio, 1169-1176.
- [5] Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., Long, A., 2005, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2192-2207.
- [6] Sha, W., Malinov, S., 2009, Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 413-496.
- [7] Liu, L., Ernst, F., Michal, G. M., Heuer, A. H., 2005, Surface hardening of Ti alloys by gas-phase nitridation: Kinetic control of the nitrogen surface activity, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36A, 2429-2434.
- [8] Wilson, A. D., Leyland, A., Matthews, A., 1999, A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, **114**, 70-80.
- [9] Fu, Y., Batchelor, A. W., 1998, Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance, *Wear*, 214, 83-90.
- [10] Fei, C., Hai, Z., Chen, C., Yangjian, X., 2009, Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation, *Progress in Organic Coatings*, **64**, 264-267.
- [11] Itoh, Y., Itoh, A., Azuma, H., Hioki, T., 1999, Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, **111**, 172-176.
- [12] Kartal, G., Timur, S., Urgen, M., Erdemir, A., 2010, Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, 204, 3935-3939.

- [13] Kaestner, P., Olfe, J., Rie, K. T., 2001, Plasma assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4, *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 248-252.
- [14] Sen, U., 2004, Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermoreactive deposition, *Vacuum*, 75, 339-345.
- [15] Kartal, G., 2004. Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] Özkan, S., 2009. Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle ZrB₂ sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Matuschka, A. G., 1980. Boronizing, München, Wien: Hanser, ISBN 3-446-13176-0.
- [18] Sinha, A. K., 1991. Boriding, ASM Handbook, 4th Edition., USA, 978–994.
- [19] Şen, U., 1997. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] Yapar, U., 2003. Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Sanders, A. P., Tikekar, N., Lee, C., Chandran, K. S. R., 2010, Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **131**, 031001-1-8.
- [22] Tikekar, N. M., Chandran, K. S. R., Sanders, A., 2007, Nature of growth of dual titanium boride layers with nanostructured titanium whiskers on the surface of titanium, *Scripta Materialia*, 57, 273-276.
- [23] Aich, S., Ravi Chandran, K. S., 2002, TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties, *Metallurgical and Materials Transactions*, 33A, 3489-3498.
- [24] Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R., Mayr, P., 2000, A novel approach to gas boronizing, *Surface and Coatings Technology*, 130, 87-94.
- [25] Filep, E., Farkas, S., 2005, Kinetics of plasma-assisted boriding, Surface and Coatings Technology, 199, 1-6.
- [26] Anthymidis, K. G., Tsipas, D. N., Stergioudis, E., 2001, Boriding of titanium alloys in a fluidized bed reactor, *Journal of Materials Science Letters*, 20, 2067-2069.
- [27] Sethi, R. S., 1979, Electrocoating from molten salts, *Journal of Applied Electrochemistry*, 9, 411-426.
- [28] Kaptay, G., Kuznetsov, S. A., 1999, Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts, *Plasmas & Ions*, 2, 45-56.

- [29] Gasch, M. J., Ellerby, D. T., Johnson, S. M., 2005. Ultra high temperature ceramic composites, ELORET-NASA Ames Research Center, 197-224.
- [30] Timur, S., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., 2009. Çeşitli metal borürlerin (FeB₂, AlB₂, TiB₂, MgB₂) yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal sentezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- [31] Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G., Zaykoski, J. A., 2007. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 1347-1364.
- [32] Parthasarathy, T. A., Rapp, R. A., Opeka, M., Kerans, R. J., 2007, A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂, *Acta Materialia*, 55, 5999-6010.
- [33] Monticelli, C., Bellosi, A., Zucchi, F., Colle, M. D., 2007, Corrosion behaviour of hafnium diboride in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, **52**, 6943-6955.
- [34] Usta, M., Ozbek, I., Ipek, M., Bindal, C., Ucisik, A. H., 2005, The characterization of borided pure tungsten, *Surface and Coatings Technology*, 194, 330-334.
- [35] Yeh, C. L., Chen, W. H., 2010, Preparation of borides in Nb-B and Cr-B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb₂O₅ and Cr₂O₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 366-371.
- [36] Iizumu, K., Sekiya, C., Okada, S., Kudou, K., Shishido, T., 2006, Mechanochemically assisted preparation of NbB₂ powder, *Journal* of the European Ceramic Society, **26**, 635-638.
- [37] Ribeiro, R., Ingole, S., Usta, M., Bindal, C., Ucisik, A. H., Liang, H., 2007, Tribological investigation of tantalum boride coating under dry and simulated body fluid conditions, *Wear*, 262, 1380-1386.
- [38] Duman, İ., Bor madenleri ve stratejik önemi sunusu, İ.T.Ü., İstanbul.
- [39] Tarakci, M., Gencer, Y., Calik, A., 2010, The pack-boronizing of pure vanadium under a controlled atmosphere, *Applied Surface Science*, 256, 7612-7618.
- [40] Selcuk, B., Ipek, R., Karamis, M. B., Kuzucu, V., 2000, An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing), *Journal of Materials Processing Technology*, 103, 310-317.
- [41] Guo, Y., Zhou, X., 2008, First-principles calculations of elastic constants of ultrahard materials ReB₂, *Journal of Sichuan University*(*Natural Science Edition*), 45, 1189-1193.
- [42] Zhu, X., Li, D., Cheng, X., 2008, Elasticity properties of the low-compressible material ReB₂, *Solid State Communications*, 147, 301-304.
- [43] Locci, A. M., Licheri, R., Orrù, R., Cao, G., 2009, Reactive spark plasma sintering of rhenium diboride, *Ceramics International*, **35**, 397-400.

- [44] Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D., Tsipas, D. N., 2002, Boriding of nickel in a fluidized bed reactor, *Materials Research Bulletin*, 37, 515-522.
- [45] Yu, L. G., Khor, K. A., Sundararajan, G., 2006, Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the spark plasma sintering (SPS) technology, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2849-2853.
- [46] Munro, R. G., 2000, Material properties of titanium diboride, Journal of Research of the National Institude of Standards and Technology, 105, 709-720.
- [47] Othmer, K., 2006, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience Publication, Vol. 25, 5th Edition, Newyork, 1-7.
- [48] Telle, R., Sigl, L. S., Takagi, K., 2000, Boride-based hard materials, Handbook of Ceramic Hard Materials, WILEY-VCH Germany, 802-888.
- [49] Jeitschko, W., Pöttgen, R., Hoffman, R. D., 2000. Structural chemistry of hard materials, Handbook of Ceramic Hard Materials, WILEY-VCH Germany, 8-12.
- [50] Rybakova, N., Souto, M., Martinz, H. P., Andriyko, Y., Artner, W., Godinho, J., Nauer, G. E., 2009, Stability of electroplated titanium diboride coatings in high-temperature corrosive media, *Corrosion Science*, 51, 1315-1321.
- [51] Devyatkin, S. V., Kaptay, 2000, Chemical and electrochemical behavior of titanium diboride in cryolite-alumina melt and in molten aluminium, *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 107-109.
- [52] Mishra, S. K., Rupa, P. K. P., Pathak, L. C., 2006, Nucleation and growth of DC magnetron sputtered titanium diboride thin films, *Surface and Coatings Technology*, 200, 4078-4081.
- [53] Rupa, P. K. P., Chakraborti, P. C., Mishra, S. K., 2009, Mechanical and deformation behaviour of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 517, 2912-2919.
- [54] Fu, Y., Yan, B., Loh, N. L., Sun, C. Q., Hing, P., 2000, Characterization and tribological evaluation of MW-PACVD diamond coatings deposited on pure titanium, *Materials Science and Engineering*, A282, 38-48.
- [55] Han, S. H., Chun, J. S., 1980. A study on the boronizing of steel by superimposed cyclic current, *Journal of Material Science*, 15, 1379-1386.
- [56] Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L., 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International The Materials Information Society, 2nd Edition, Volume 1, USA.
- [57] Chattopadhyay, A. K., Roy, P., Ghosh, A., Sarangi, S. K., 2009, Wettability and machinability study of pure aluminium towards uncoated and coated carbide cutting tool inserts, *Surface and Coatings Technology*, 203, 941-951.

- [58] Berger, M., Larsson, M., Hogmark, S., 2000, Evaluation of magnetronsputtered TiB₂ intented for tribological applications, Surface and Coatings Technology, **124**, 253-261.
- [59] Berger, M., Hogmark, S., 2002, Evaluation of TiB₂ coatings in sliding contact against aluminium, *Surface and Coatings Technology*, **149**, 14-20.
- [60] Ahmed, A., Bahadur, S., Russel, A. M., Cook, B. A., 2009, Belt abrasion resistance and cutting tool studies on new ultra-hard boride materials, *Tribology International*, 42, 706-713.
- [61] Devyatkin, S. V., 2001. Electrosynthesis of zirconium boride from cryolite-alumina melts containing zirconium and boron melts, *Russion Journal of Electrochemistry*, **37**, 1308-1311.
- [62] Fastner, U., Steck, T., Pascual, A., Fafilek, G., Nauer, G. E., 2008, Electrochemical deposition of TiB₂ in high temperature molten salts, *Journal of Alloys and Compounds*, **452**, 32-35.
- [63] Devyatkin, S. V., Kaptay, G., Poignet, J. C., Bouteillon, J., 1998, Electrochemical synthesis of titanium diboride coatings from cryolite melts, *Molten Salts Forum*, **5-6**, 331-334.
- [64] Li, J., Li, B., 2007, Preparation of the TiB₂ coatings by electroplating in molten salts, *Materials Letters*, 61, 1274-1278.
- [65] Malyshev, V. V., Hab, A. I., 2007. Physicochemical properties of tungstencarbide and zirconium-diboride galvanic coatings on steel, *Material Science*, 43, 70-76.
- [66] Ett, G., Pessine, E. J., 1999, Pulse current plating of TiB₂ in molten fluoride, *Electrochemica Acta*, 44, 2859-2870.
- [67] Mellors, G. W., Senderoff, S., 1970. Electrodeposition of zirconium diboride, *United States Patent*, No: 3713993 dated 01.30.1973.
- [68] Makyta, M., Danék, V., 1996, Electrodeposition of titanium diboride from fused salts, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 319-324.
- [69] Lugovoi, V. P., Deviatkin, S. V., Kaptay, G., Kuznetsov, S. A., 1996. High temperature electrochemical synthesis of zirconium diboride from chloror-fluoride melts, *Electrochemical Society Proceedings*, 96, 303-311.
- [70] Épik, A. P., 1963, The boronization of refractory transition metals, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 5, 21-27.
- [71] Çelikkan, H., Ozturk, M. K., Aydin, H., Aksu, M. L., 2007, Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods, *Thin Solid Films*, 515, 5348-5352.
- [72] Kartal, G., Timur, S., Arslan, C., 2005, Effect of process current density and temperature on electrochemical boriding of steel in molten salts, *Journal of Electronic Materials*, 34, 1538-1542.
- [73] Krendelsberger, R., Souto, M. F., Sytchev, J., Besenhard, J. O., Fafilek, G., Kronberger, H., Nauer, G. E., 2003, Texture effects in TiB₂ coatings electrodeposited from a NaCl-KCl-K₂TiF₆-NaF-NaBF₄ melt at 700°C, *Journal of Mining and Metallurgy*, **39** (1-2) B, 269-274.

- [74] Lantelme, F., Barhoun, A., Zahidi, E. M., Barner, J. H. V., 1999, Titanium, boron and titanium diboride deposition in alkali fluorochloride melts, *Plasmas & Ions*, 2, 133-143.
- [75] Gomes, J. M., Uchida, K., 1972. Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides using a molten, sodium salt electrolyte, *United States Patent*, No: 3775271 dated 11.27.1973.
- [76] Eryılmaz, L., 1996. ZrB-ZrBN çok katlı kaplamaların korozyon davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [77] Mattox, D. M., 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, NOYES PUBLICATION, New Mexico.
- [78] Harsha, K. S. S., 2006. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films, Elsevier Ltd, 367-452.
- [79] Geçkinli, A. E., 1989. Metalografi I. Kısım, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, 240-243.
- [80] <http://www.buehler.com/technical_information/Buehler%20Book/etching.pdf>, alındığı tarih 17.05.2010.
- [81] Genel, K., Ozbek, I., Bindal, C., 2003, Kinetics of boriding of AISI W1 steel, *Material Science and Engineering*, A347, 311-314.
- [82] Jun, L., Bing, L., Lushan, J., Zheng, D., Yifu, Y., 2006, Preparation of highly preferred orientation TiB₂ coatings, *Rare Metals*, 25, 111-117.
- [83] Mishra, S. K., Rupa, P. K. P., Pathak, L. C., 2007, Surface and nanoindentation studies on crystalline titanium diboride thin film deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 515, 6884-6889.
- [84] Cacciamani, G., Ferro, R., Ansara, I., Dupin, N., 2000, Thermodynamic modelling of the Co-Ti system, *Intermetallics*, 8, 213-222.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad	: Ayşe Aypar
Doğum Yeri ve Tarihi	: Şişli, 06.02.1985
Adres	: İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
	34469, Maslak, İstanbul
Lisans Üniversite	: İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
	2008.