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

ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZ YÖNTEMİYLE ÇELİKLERİN BORLANMASI VE PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ Met. Müh. Güldem KARTAL (706021008)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004 Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Mayıs 2004

Tez Danışmanı :	Doç.Dr. Servet TİMUR	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)	
	Yrd.Doc.Dr. Levent TRABZON (İTÜ)	

MAYIS 2004

ii

ÖNSÖZ

Hayatta bazı dönemler vardır ki, insanın yaşam rotası ve özellikle varmak istediği o küçük adacık değişir ve artık başka şeyler için heyecan duyar ya da hüzünlenir. İşte benim hayatım da, 2003 Mayıs da böyle bir değişime uğradı.

Geceleri gündüzlere bağlayan, gündüzleri gecelere bağlayan uykusuz zamanlarda her zaman varlığını ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam'a Doç Dr. Servet TİMUR'a bana "ayrıntısız bir bütünün yapraksız bir ağaca benzediğini ve gölgesinde bile serinlenemeyeceğini" öğrettiği için ne kadar teşekkür etsem azdır.

Metalurjiyi ilk olarak tanıtan ve sevdiren çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a göstermiş olduğu hoşgörü, sıcak ilgi ve babacanlığı için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını yaparken benimle gecelerimi ve gündüzlerimi paylaşan canım *dostum* ve sevgili *ablam* Met. Yük. Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU'na sonsuz teşekkürler.

Beni 103 ailesine kabul eden ve kollayan sevgili *ağabeylerim* Dr. Gökhan ORHAN, Dr. Sebahattin GÜRMEN, Met. Yük. Müh. Aybars GÜVEN'e ve lisanstan bu yana yanımda olan sevgili *dostum* Selim ERTÜRK'e minnet borçlarımı iletirim.

Deney sonuçlarının karakterizasyonunda bana yardımcı olan ve her aradığımda yardıma koşan sevgili arkadaşlarım Met. Müh. Fatih Mehmet GÜÇLÜ ve Met. Müh. Murat TELLİ'ye çok teşekkürler.

Sabaha karşı yurda gittiğimde beni karşılayan hepsi ayrı ayrı çok kıymetli insanlar olan benim canım yurt arkadaşlarıma bana sanki eve gelmişim hissini verdikleri için ne yapsam azdır.

Hayatta bana her zaman güvenen, destek olan ve doğruyu öğreten benim *canım* babam İzzettin KARTAL, biricik güler yüzlü annem Gülay KARTAL ve güzel insan ablam Met. Müh. Güliz KARTAL AKKANAT'a varlıkları için sonsuz teşekkürler.

<u>Önemli Not</u>: Bu tez çalışmasında tüm deneylerin şahsım tarafımdan yapıldığını, verilen referanslar dışında herhangi bir kaynaktan direkt veya indirekt alıntı yapılmadığını garanti ederim.

Nisan 2004

Met. Müh. Güldem KARTAL

iv

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Bor Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1. Borun Temel Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.1.2. Bor Mineralleri	9
2.1.3. Bor ve Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	11
2.2. Metallerin Borlanması	13
2.2.1. Borlamanın Avantaj ve Dezavantajları	16
2.3. Borlama Yöntemleri	19
2.3.1. Kutu Borlama	20
2.3.2. Pasta Borlama	22
2.3.3. Ergimiş Fazda Borlama	22
2.3.4. Gaz Borlama	27
2.3.5. Plazma Borlama	28
2.3.6. Akışkan Yatakta Borlama	30
2.4. Çeliklerin Borlanması	31
2.4.1. Alaşım Elementlerini Çeliklerin Borlanmasına Etkisi	34
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
4.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	49
4.2. Deneylerin Yapılışı	51
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	53
5.1. Süre Deneyleri	53
5.2. Akım Yoğunluğu Deneyleri	65
5.3. Sıcaklık Deneyleri	73
5.4. Farklı Elektrolit Bileşimleri	80
5.4.1. B ₂ O ₃ /Na ₂ O Oranının Borürlemeye Etkisi	80
5.4.2. Farklı Katkı Maddelerinin Borürlemeye Etkisi	86
5.4.3. NaCl' ün Borürlemeye Etkisi	93
5.5. Korozyona Dayanım Testleri	99
6. GENEL SONUÇLAR	103
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	111

vi

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	Borun kimyasal özellikleri
Tablo 2.2.	Borun bazı kimyasal maddelerle reaksiyonları7
Tablo 2.3.	Borun temel fiziksel özellikleri
Tablo 2.4.	Bazı önemli bor mineralleri 10
Tablo 2.5.	Dünya bor rezervleri 10
Tablo 2.6.	Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerini diğer işlemlerle ve sert
	malzemelerle karşılaştırılması 17
Tablo 2.7.	Çeşitli malzemelerin borlanması neticesinde oluşan farklı borür
	tabakasının ergime sıcaklıklarıyla beraber mikro sertlikleri18
Tablo 2.8.	Borürlemede kullanılan bileşikler ve kullanılan yöntemler 20
Tablo 2.9.	Katı bor kaynakları ve özellikleri
Tablo 2.10.	Bor kaynağı olarak kullanılan kimyasallar ve özellikleri
Tablo 2.11.	Genel ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları
Tablo 2.12.	Gaz fazda borürlemede kullanılan bor kimyasalları ve özellikleri 28
Tablo 2.13.	FeB ve Fe ₂ B fazlarının tipik karakteristik özellikleri 34
Tablo 3.1.	Farklı yöntemlerle üretilmiş borür tabakaların faz kompozisyonu 47
Tablo 4.1.	Kullanılan malzeme ve cihazların marka ve modelleri
Tablo 4.2.	Deneyler esnasında yapılan seri deney grupları
Tablo 5.1.	Elektroliz süresine bağlı olarak oluşan borür tabakasının farklı
	bölgelerde ölçülen kalınlık değerleri (10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ ,
	200 mA/cm ² , 900°C)
Tablo 5.2.	Borür tabakasında faz bölgelerine bağlı olarak sertlik değerlerinin
	değişimi (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 900°C, 1 saat) 64
Tablo 5.3.	Akım Yoğunluğu deneylerinde elde edilen tabaka kalınlıkları
Tablo 5.4.	Farklı akım yoğunluklarında elde edilen tabakaların sertlik değerlerinin
	$(\% 20 \text{ NaCl} + \% 80 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 900^\circ\text{C}, 1 \text{ saat}) \dots 72$
Tablo 5.5.	Sicaklik deneylerinde elde edilen tabaka kalınlıkları (% 10 NaCl + % 90
	$Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm ² , 1 saat)
Tablo 5.6.	Farkli $\eta = B_2 O_3 / Na_2 O$ oranlarından elde edilen tabaka kalınlıkları
	(900°C, 200 mA/cm ² , 1 saat)
Tablo 5.7.	Farkli Katki maddeleri ile yapılan borlama işlemi sonucunda elde edilen
	tabaka kalinliklari (200 mA/cm ² , 900°C, Isaat)
Tablo 5.8.	Farkli katki maddeleri ile elde edilen tabakalarin sertlikleri
Tablo 5.9.	Farkli NaCl katkisi ile elde edilen tabaka kalinliklari (200 mA/cm ² ,
	900°C, 1 saat)

viii

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. α-Rombohedrik bor [8]
Şekil 2.2. Dünyada önemli bor yatakları [7]
Şekil 2.3. Borun kullanım alanlarına göre dağılımı [11] 11
Şekil 2.4. Bor türevlerinin kullanım alanları [10]
Şekil 2.5. Kunst ve Schaaber tarafından oluşturulan ve borürleme sonunda
oluşabilecek tabaka tiplerinin şematik gösterimi [12] 14
Şekil 2.6. Borür tabakasında plato ve tepelerin şematik gösterimi ve tabaka kalınlığı
tanımlamada kullanılan örnek bir yöntem [12]15
Şekil 2.7. Borür tabaka kalınlığı tanımları [12]
Şekil 2.8. Borürlenmiş Ck 45 çeliğinin farklı asitlerdeki davranışı [12] 17
Şekil 2.9. Kutu borlama sistemini şematik olarak gösterimi [13]
Şekil 2.10. Ergimiş tuz teknolojisinin seçilmesindeki temel faktörler [23]25
Şekil 2.11. Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama düzeneği [12]
Şekil 2.12. Şematik olarak plazma borlama planı [13]
Şekil 2.13. Akışkan yatakta borlama prosesi [13]
Şekil 2.14. Genelleştirilmiş olarak çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri
ile elde edilen tabaka kalınlığı ve uygulama sıcaklığı [36]
Şekil 2.15. Demir-bor ikili denge diyagramı [40]
Şekil 2.16. FeB ve Fe ₂ B fazlarının atom yerleşimleri [12]
Şekil 2.17. Alaşım elementlerin miktarına bağlı olarak bor tabaka kalınlığı değişimi
[12]
Şekil 2.18. Borür tabakası altında oluşan karbon zenginleşmesi 15CrNi6 Çeliği,
Ekabor-2 ile 2 saat, 850°C işlem, yağda su verilmiş, 200°C ta tavlanmış (200X)
[12]
Şekil 2.19. Borür tabakasındaki FeB ve Fe2B fazlarının sertliğinin karbon miktarı ile
değişimi [15]
Şekil 2.20. (a) FeB ve (b) Fe ₂ B fazlarının çelik bileşimindeki Cr miktarına bağlı
olarak sertlik değişimi (O) Saf borür, (□) Çelik, (Δ) (Fe,Cr) ₂ B [15]38
Şekil 2.21. Nikel miktarına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim [15]
Şekil 3.1. Elektrolitik yöntemlerle borürlenmiş çeliklerin sertlik değişim profili ,
1000°C, 56A/dm ² , 480 saniye [48]
Şekil 3.2. Börür tabaka kalınlığının, d, zamanın kare köküne göre değişimi, (1)
900°C, (2) 850°C, (3) 800°C, (4) 750°C, (5) 700°C; • Na ₂ B ₄ O ₇ ; • KBF ₄ [49].42
Şekil 3.3. η oranın borür kalınlığına etkisi (920°C, 0,3A/cm ² , 0,5saat) [25]44
Şekil 4.1. Deney düzeneğinin genel görünümü (a), üstten (b) ve yandan (c) görünüşü
Şekil 5.1. 7114 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan borür
tabakasına ait x- ışınları analizi (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² ,
900°C, 1 saat)

Şekil 5.2. 7114 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan borür
tabakasında mevcut fazlar (400X) (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² ,
900°C, 1 saat)
Şekil 5.3. Elektroliz süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi (% 10
$NaCl + \% 90 Na_2B_4O_7, 200 mA/cm^2, 900^{\circ}C)$
Şekil 5.4. Toplam tabaka kalınlığının s ^{1/2} ile değişimi, (% 10 NaCl + % 90
Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 900°C)
Şekil 5.5. İlk 30 dakikada zamana bağlı olarak teorik tabaka kalınlığı ile gerçek
tabaka kalınlığı arasındaki değişim (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² ,
900°C)60
Sekil 5.6. Elektroliz süresine bağlı olarak oluşan borür tabakaları (100X) (% 10
$NaCl + \% 90 Na_2B_4O_7, 200 mA/cm^2, 900°C)$
Sekil 5.7. Borlama isleminde tabakada oluşan bölgesel dökülmeler/oyuklanmalar
(X 200) (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 900°C, 1 saat)
Sekil 5.8. Zaman bağlı olarak borür tabakası ve FeB tabakasının kalınlığındaki
değisim (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 900°C)
Sekil 5.9 Toplam borür tabakasının akım voğunluğuna bağlı olarak
Sekil 5 10 FeB tabakasının akım voğunluğuna bağlı olarak değisimi
Sekil 5.11. Farklı akım voğunluklarında elde edilen tabakaların vapıları (100X)
$(\% 20 \text{ NaCl} + \% 80 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ 1 saat } 900^{\circ}\text{C})$
Sekil 5 12 7114 celiğinin yüzevinde oluşan borür tabakaşına ait x- ışınları faz analizi
$(\% 20 \text{ NaCl} + \% 80 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 200 \text{ mA/cm}^2 900^{\circ}\text{C} 1 \text{ saat})$ 71
Sekil 5 13 Uygulanan farklı akım yoğunlarına göre hücre yoltailarındaki değisim (%
$20 \text{ NaCl} + \% 80 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{Or} \ 1 \text{ saat} \ 900^\circ\text{C}$
Sekil 5 14 Toplam borür tabakasının sıcaklığa bağlı olarak değisimi (% 10 NaCl
+ % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ . 1saat. 200 mA/cm ²) 74
Sekil 5 15 FeB tabakasının sıcaklığa bağlı olarak değisimi (% 10 NaCl + % 90
Na ₂ B ₄ O ₇ . 1 saat. 200 mA/cm ²) 75
Sekil 5 16 Farklı sıcaklıklarda vapılan borlama islemi neticesinde elde edilen
tabakaların fotoğrafları (100X) (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ 1saat 200
mA/cm^2) 77
Sekil 5 17 1000°C de olusturulan borür tabakasına ait kenar fotoğrafi (100X)
$(\% 10 \text{ NaCl} + \% 90 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.1 \text{ saat. } 200 \text{ mA/cm}^2)$
Sekil 5.18. Zamana bağlı olarak ölcülen sıcaklık değerleri (% 10 NaCl + % 90
$Na_2B_4O_7$. 1saat. 200 mA/cm ²)
Sekil 5.19. Sıcaklık denevlerinde borlanan düsük karbonlu celik malzemelerin ince
film x-isinlari analizleri (% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 1 saat) 79
Sekil 5.20. n oranlarına bağlı oluşan toplam borür tabakaşının kalınlıklarının ve FeB
fazinin değisimi (900°C, 200 mA/cm ² , 1 saat)
Sekil 5.21. Farklı n = B_2O_3/Na_2O olusan fazların 100X büvütmedeki mikrovapı 84
Sekil 5.22 Yüksek Na ₂ CO ₃ oranından kaynaklanan katoda meydana gelen incelme
$(n = 1.25, 900^{\circ}C, 1 \text{ saat } 200 \text{ mA/cm}^2)$
Sekil 5 23 n = 1 87 200 mA/cm ² 900°C kosullarında 1 saat sonunda olusan borür
tabakasına ait x- ısınları faz analizi
Sekil 5.24 Farklı katkı maddelerinin FeB ve toplam borür tabaka kalınlığına etkişi
$(200 \text{ mA/cm}^2 900^\circ\text{C} 1 \text{ saat})$ 87
Sekil 5 25 Katkıların etkisine bağlı morfoloiideki değisim (100X) (200 mA/cm ²)
900°C (1saat)
Sekil 5 26 % 10LiCl ve % 90Boraks 200 mA/cm ² 900°C 1 saat (400X) 91
$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$

Şekil 5.27. Farklı katkı maddeleri ile oluşturulan tabakalara ait ince film x-ışınları. 92
Şekil 5.28. Farklı katkı maddeleri deneylerin hücre voltajları
Şekil 5.29. NaCl ilavesine bağlı olarak borür tabakasının x-ışını analizi
Şekil 5.30. Karışmayan NaCl ve Boraks (a) Deneyler esnasında, (b) Bir kaba
döküldükten sonra96
Şekil 5.31. NaCl ve Boraks fazının homojen karışmaması sonucu homojen
büyüyemeyen borür tabakası (% 20 NaCl + % 80 Na ₂ B ₄ O ₇ , 900°C, 200 mA/cm ² , 1saat)
Sekil 5.32. NaCl ilavesine bağlı olarak borür tabakasının ve FeB tabakasının kalınlık
değişimi (200 mA/cm^2 , 900° C, 1 saat)
Şekil 5.33. NaCl etkisine bağlı borür tabakasının değişimi (100X) (200 mA/cm ² ,
900°C, 1 saat)
Şekil 5.34. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10 luk HCl'e karşı
Calcil 5.25 Ontimum legullanda alda adilan tabalanın 9/ 10 huk II SO 'a kanı
Sekii 5.55. Optimum koşunarda elde edilen tabakanın $\%$ 10 luk H ₂ SO ₄ e karşı
Şekil 5.36. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10 luk H_3PO_3 'e karşı
dayanımı100
Şekil 5.37. Optimum koşularda elde edilen tabakanın % 10 luk HClO4'e karşı
dayanımı
Şekil 5.38. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10luk HNO3'e karşı
dayanımı101

SEMBOL LÍSTESÍ

η

ΔH_R	Entalpi [J/mol]
d	: Tabaka kalınlığı [μ]
τ	: Zaman [sn]
k	: Orantı sabiti
Qd	. Borür tabakasının aktivasyon enerjisi [J/mol]
Q	: Reaksiyona giren madde miktarı [g]
Α	: Molekül ağırlığı [g/mol]
Ι	: Akım [A]
t	: Süre [sn]
n	: Elektron sayısı
F	: Faraday sabiti 96500 [A/sn]
V	: Borür tabaka hacmi [cm ³]
ρ	: Borür tabaka kalınlığı [µ]
η	: Mol B ₂ O ₃ /Mol Na ₂ O

ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZ YÖNTEMİYLE ÇELİKLERİN BORLANMASI VE PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Borlama malzeme yüzeyine yüksek sertlik (1600-2000 HV), aşınma, yorulma, oksidasyon, korozyon direnci (oksitleyici olmayan sulandırılmış asitlere, alkali ve eriyik metallere karşı) kazandırmak amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Yüzey borlama aluminyum ve silisyum içeren yatak çeliklerine, sertleştirilmiş, temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklere, döküm çeliklerine, Armco (ticari saflıkta) demire, gri ve küresel grafitli dökme demirlere, sinterlenmiş demir ve çeliklere endüstriyel olarak uygulanır.

Borlama işlemi genelde yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1000°C sıcaklık aralığında 1-10 saat süreyle katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli borür kaynağı işlevi gören ortamlarda uygulanabilmektedir.

Bu tez çalışmasında ülkemizde ilk kez ergimiş tuz banyolarından, elektrokimyasal redüksiyon yolu ile çeliklerin borlanması çalışılmıştır. Borür tabakasının karakterizasyonu ve elektrolitik borürleme koşullarının uygulanmasına yönelik proses parametrelerinin belirlenmesi çalışılmıştır.

Deneyler, Yüksek Frekanslı Fırında, grafit bir pota içerisinde, platin anot ve borürlenmesi düşünülen çelik malzeme katot olarak ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle borlama işlemi yapılmıştır. Çalışmada, ergimiş tuz elektroliziyle borlama işleminde süre, sıcaklık, akım yoğunluğu ve elektrolit bileşiminin etkisi incelenmiş ve tekrarlı deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

• Borür tabakası zamana bağlı olarak parabolik hız kanununa uygun ve difüzyon kontrollü olarak büyümektedir ve büyüme hız denklemi

 $d = 0,949 s^{1/2} + 32,433 d$ ür.

- Borürlemenin ilk 1 dakikasında yaklaşık 12 µ luk bir tabaka oluşurken, tabaka kalınlığı 5. dakikada 25,858 µ ve 10. dakikada ise 39,123 µ a ulaşmaktadır. Birim zamanda azalan difüzyon hızı ile tabakanın büyümesi yavaşlamakta (t > 30 dakika, d ≥ 100 µ) ve tabaka kalınlığı 130 µ ile maksimuma değerine ulaştığında ise büyümenin durduğu tespit edilmiştir.
- Optimum akım yoğunluğunun en kalın tabaka açısından 200 mA/cm² ve en homojen tabaka açısından 100 mA/cm² olduğu tespit edilmiştir.
- Akım yoğunluğuna (i) bağlı olarak borür tabakası $d = 9,363\ln(i) + 38,778$ denklemi uyarınca büyümektedir.

- Elektroliz sıcaklığı 800°C den 900°C ye çıkıldığında kalınlık 43,6 μ iken, 900°C den 1000°C ye çıkıldığında ise 58,81 μ olmaktadır. 800°C de oluşan toplam borür tabakası içinde yaklaşık olarak % 41,68 i FeB fazından oluşurken, 900°C de bu oranın % 44,8 e ve 1000°C de % 56,4 seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir
- Artan elektroliz sıcaklığına bağlı olarak borür tabakasında çatlak oluşumu azalmaktadır.
- 800°C de elektrolit viskozitesinin çok yüksek olduğu buna karşın 1000°C de viskozite şiddetle azalırken artan sıcaklıkla elektrolit yüzeyinden aşırı derecede NaCl buharlaşması meydana geldiği tespit edilmiştir.
- Boraksa ilave edilen Na₂CO₃ miktarının değiştirilmesi ile farklı ($\eta = B_2O_3/Na_2O$) η oranlarının (1,25-1,5-1,75-1,87-2,245) incelenmesi sonucunda, η oranının artmasına bağlı olarak borür tabakasının ve tabakanın bileşiminde bulunan FeB tabaka kalınlığının azaldığı tespit edilmiştir.
- η oranı 1,25 ten 2,245 e çıkarıldığında tabaka kalınlığı yaklaşık olarak % 40 azalmaktadır.
- Sisteme boraks yapısı dışında serbest Na₂O (Na₂CO₃ veya NaOH) ilave edilmesiyle birlikte çelik üzerinde oluşturulan borür tabaka kalınlığının artmakta ve yapı daha ince dişliler içermektedir.
- Saf susuz borik asitten (B₂O₃) oluşan elektrolitten akım geçirmek mümkün değildir. Başka bir deyişle elektrolitte iletkenlik, sodyum iyonu ve sodyum içeren anyonlar tarafından sağlanmaktadır.
- En kalın borür tabakası $\eta = 1,25$ oranında elde edilmesine karşın çalışma esnasındaki zorluklar (viskozite azalmasına bağlı olarak aşırı derecede potaya elektrolit difüzyonu) ve daha iğnesel ince dişler içeren borür tabakası oluşması nedeniyle bu değer optimal koşul olarak değerlendirilmemiştir
- η =1,87 koşulu elektrolit bileşimi için optimal olarak belirlenmiştir
- FeB ve Fe₂B ara yüzeyinde matrisse paralel çatlaklar meydana gelmektedir. Bunun sebebi soğuma esnasında farklı termal genleşme katsayısına sahip olan FeB fazının çekme ve Fe₂B fazının basma gerilimi yaratmasıdır.
- % 10 Na₂CO₃ ve NaOH ilavesi ile elde edilen etkinin aynı olması, bu bileşiklerin elektroliz koşullarında dekompoze olarak Na₂O' e dönüştüklerini ve dolayısı ile nihai etki açısından bir fark oluşmadığı saptanmıştır.
- Metal klorür (% 10 NaCl, % 10 CaCl₂, % 10 LiCl, % 10 BaCl₂) katkılarının tabaka kalınlıkları üzerinde önemli bir fark yaratmadığı ancak CaCl₂ katkılı elektrolit ile yapılan kaplamada en kalın FeB tabakası oluştuğu tespit edilmiştir.
- CaCl₂ ilavesiyle oluşan borür tabakasının tepeler ve platoları arasındaki fark oldukça az olmasına rağmen klasik dişli yapı sergilemektedir ve tepelerin enine genişlikleri çok olduğundan bu tabaka en yüksek sertlik değerine sahiptir.
- En düşük sertlik değeri LiCl katkılı elektrolitte elde edilmiştir. Tabaka morfolojik olarak diğer tabakalara göre sünger tipli çiçek görünümlü bir yapıya sahiptir.
- Elektrolitik olarak oluşturulan borür tabakasının x-ışınları difraksiyonu ile yapılan ince film analizinde fazların yüzeyden taban malzemesi olan düşük

karbonlu çelik malzemeye doğru azalan bor miktarına bağlı olarak; FeB, Fe₂B, Fe₃B fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

- NaCl, CaCl₂, LiCl, BaCl₂ ve Na₂CO₃, NaOH, katkı maddeleri kullanılarak hücre potansiyelindeki değişim incelendiğinde, kesin bir eğilim olmamakla beraber, genellikle 30 dakikadan sonra hücre voltajlarında hafif bir yükselme eğilimi gözlenmektedir.
- NaOH katkı deneyinde banyonun iletkenliğinde ortaya çıkan düşüş nedeniyle hücre voltajı yükselmektedir.
- En efektif katkı maddesi, düşük hücre voltajı, kalın borür tabakası, yüksek sertlik ve bant formuna yakın tabaka yapısı oluşmasını sağlayan Na₂CO₃ dır.
- Literatürde genelde yüksek viskozitede olan boraks esaslı elektrolitin, akışkanlığını artırmak için NaCl ilave edildiği ve elektrolit viskozitesinin düşürüldüğü belirtilmektedir. Deneyler esnasında ilave edilen NaCl ile boraksın birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı faz şeklinde kaldığı (üst tarafta NaCl ve altta ise boraks) ve buna bağlı olarak NaCl kısmına gelen bölgede homojen borür tabakası elde edilemediği gözlenmiştir.
- Elektrolite ağırlıkça % 10 NaCI ilave edildiğinde, borür tabakasının kalınlığında önemli bir değişme olmazken $(0,75\mu)$, FeB tabakasının kalınlığında 6,62 μ luk bir artış gözlenmiştir.
- NaCl ilavesinin tabaka yapısına önemli bir etkisinin olmadığı ve ancak elektrolit yüzeyinde hava ile teması kesmek amaçlı örtücü faz olarak kullanmanın anlamlı olabileceği görülmüştür.
- Optimum koşul olarak belirlenen % 10 Na₂CO₃ ve % 90 Na₂B₄O₇ dan oluşan banyoda, 900°C sıcaklıkta ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda 7114 serisi düsük alaşımlı çelik malzemeye 1 saatlik borlama işlemi yapılmak suretiyle oluşturulan borür tabakasına hacimce % 10 luk HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HCLO₄, HNO₃, çözeltilerde korozyona dayanım testleri yapılmıştır. Korozyon testleri sonucunda elektrokimyasal olarak yapılan borürleme işleminde borlanan düşük $(6,61 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2/\text{gün}),$ karbonlu celik malzemenin HCl H₂SO₄ $(1,133 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2/\text{gün}),$ H₃PO₄ $(3,366 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2/\text{gün})$ HClO₄ ve (1,594x10⁻³g/cm²/gün) asitlerine yüksek dayanım göstermesine karşın oksitleyici olan HNO₃'e (0,3g/cm²/gün) karşı dayanım göstermediği belirlenmistir.

xvi

ELECTROCHEMICAL BORONIZING OF STEELS IN MOLTEN SALT AND OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS

SUMMARY

Boriding or boronizing is a surface hardening process in which boron atoms diffused into the surface of a work piece to form borides with the base material. Compared to other conventional thermo-chemical surface modification methods like carburizing and nitriding, boriding results in a much higher hardness, wear, oxidation and corrosion resistance. Boriding of steels by a variety of techniques including, pack, molten salt electroless, electrolytic and etc. The treatment can be applied to a wide variety of ferrous, non-ferrous and cermet materials.

Industrial surface boriding can be carried out on most ferrous materials such as structural steels and cast steels (Armco iron, grey and ductile iron, cast-hardened, tempered, tool and stainless steel).

The process involves heating of well-cleaned material in the range of 700-1000°C, preferably for 1 to 12 h in contact with a boronaceous solid powder or boronizing compound, paste, liquid or gaseous medium. During boriding, the diffusion and subsequent absorption of boron atoms into the metallic lattice of the component surface form interstitial boron compounds. The resulting layer may consist of either a single-phase boride or a polyphase boride layer.

The purpose of this study is to investigate the electrochemical boronizing of steels from molten salt, at first in Turkey. The investigation is directed towards to determine the characterization of boride layer and the application of electrolytic boriding conditions.

The boriding experiments by molten salt electrolysis were carried out into a high frequency furnace containing a graphite crucible with a platinum anode and a steel cathode material. In this study, the effects of experimental parameters (temperature of the electrolyte, processing time, current density, and the composition of electrolyte etc.) on the boriding of steels by molten salt electrolysis were investigated. Following results were obtained by the experimental work, carried out to find out the optimum conditions:

• The dependence of the rate of the boride layer formation on electrolysis time was found to have a parabolic character. The growing of boride layer is appropriate to the following equation:

$$d = 0,949 \, \mathrm{s}^{1/2} + 32,433$$

- The thickness of the formed layer was approximately 12 μ in one minute of boriding, in five minutes the thickness became 25,858 μ and 39,123 μ was achieved in ten minutes. It has been obtained that the growing of the layer was slowed down by the decreasing of diffusion rate at unit time (t > 30 minute, d \geq 100 μ). When it has reached its maximum value (130 μ), the growing of the layer stopped.
- The optimum current density determined for the thickest layer was 200 mA/cm² whereas for the most homogenous layer was 100 mA/cm².
- Considering the current density, the formation of the boriding layer was growing according to the following equation:

 $d = 9,363\ln(i) + 38,778$

- The temperature of electrolysis was increased from 800 °C to 900 °C, the thickness of the boride layer was 43.6 μ . On the other hand, while the temperature was increased from 900°C to 1000°C, the thickness was 58,81 μ . The total boride layer formed contains approximately 41,68 % FeB at 800°C; 44,8 % FeB at 900°C and 56,4 % FeB at 1000°C.
- The crack formation on the boride layer was decreasing by the increasing of electrolysis temperature.
- The viscosity of the electrolyte was decreasing by the increasing of the temperature. Due to the fact that, evaporation of NaCl from the electrolyte surface was risen up at high temperatures (1000°C).
- The η ratios (**B₂O₃/Na₂O** = 1,25-1,5-1,75-1,87-2,245) were adjusted according to the amount of Na₂CO₃ added. FeB and the boride layer thicknesses were decreased by increasing η ratios.
- While the η ratio was raised up from 1,25 to 2,245, the boride layer was decreased about % 40.
- By adding of Na₂O (Na₂CO₃ or NaOH) to the system, the formation of the layer thickness increased and also thinner teeth occurred.
- The electrolyte which was formed of pure anhydrous boric aside did not conduct electricity. In other words, the conductivity of the electrolyte was provided by sodium ions and sodium containing anions.
- The thickest boride layer was obtained at $\eta = 1,25$. However, this ratio couldn't be evaluated as an optimum condition because of some experimental difficulties (solidification of the surface of the electrolyte and excess diffusion of electrolyte to crucible due to low viscosity and, etc.) and the formation of thinner teeth boride layer.
- The optimal η ratio was chosen as 1,87.
- Cracks occurred at the interface of FeB-Fe₂B were parallel to surface. Due to the difference in the thermal expansion coefficients, cooling after boriding leads to tensile stresses in FeB and compressive stresses in Fe₂B.

- 10 % Na₂CO₃ and 10 % NaOH additions have similar effects on the final thickness of layer, because these additives have the same decomposition product that is Na₂O.
- Metal chloride additives (10 % NaCl, 10 % CaCl₂, 10 % LiCl, 10 % BaCl) did not have a considerable difference on the thickness of layer, although it was identified that CaCl₂ additive resulted in the thickest FeB layers.
- With the addition of BaCl₂, the difference between the peaks and the valleys of the boride layer was less than Na₂CO₃ and CaCl₂ addition, although exhibiting classical tooth structure. In CaCl₂ addition the peaks have large width so the layer showed the highest hardness value.
- The lowest hardness value was obtained by LiCl additive. The layer morphology showed a sponge type flower shape which was different from other structures.
- The thin layer XRD analysis of the boride layer, according to the decreasing amount of boron from surface to matrix, showed that FeB, Fe₂B and Fe₃B phases were identified.
- The investigation of the change in cell potentials by the use of NaCl, CaCl₂, LiCl, BaCl₂, and Na₂CO₃, NaOH additives, there wasn't a strict tendency but usually after 30 minutes the potential slowly increased.
- The cell potential increased by a decline in the conductivity of the electrolyte in the experiments with NaOH additive.
- The most effective additive Na₂CO₃ provided lower cell potential, the thickest boride layer, higher hardness and band form layer.
- In literature, in order to decrease the viscosity of borax based electrolyte, NaCl was added. But it was seen that borax and NaCl couldn't mix with each other, where NaCl took part at the top and the borax took part at the bottom.
- With the addition of 10 % NaCl to the electrolyte, there was no remarkable change in the thickness of boride layer (0,75 μ) whereas the thickness of FeB layer increased a little bit (6,62 μ).
- There wasn't a considerable change on the boride layer by the addition of NaCl and besides, it could be used in order to cut off the conduction between the air and the electrolyte.
- The determined optimum conditions for the boriding of 7114 low carbon steel and for similar ones are; 10 % Na₂CO₃ + 90 % Na₂B₄O₇, 900°C, 1 hour at 200 mA/cm². The corrosion tests for the given material were carried out in different media such as; HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄ and HNO₃ (10 % vol.). Electrochemically borided low carbon steel showed a corrosion rate of 6,61 x 10⁻⁴ g/cm²/day in HCl and 1,133 x 10⁻³ g/cm²/day in H₂SO₄ and 3,366 x 10⁻³g/cm²/day H₃PO₄ and 1,594 x 10⁻³ g/cm²/day in HClO₄. However, it was irresistant to HNO₃ with a considerable corrosion rate of 0,3 g/ cm²/day.

1. GİRİŞ

Günümüzde 400 den fazla ürünün vazgeçilmez bileşeni olan borun ileri teknoloji malzemelerine duyulan ihtiyaca paralel olarak kullanımı giderek artmaktadır. Özellikle bor bileşiklerinin kitlesel uç ürünlerinin kullanılması ile yaratılan katma değerin yüksekliği, dünya kaynaklarının önemli miktarına sahip olduğumuz bu elementin ileri teknolojik uygulamalarına geçilmesi ve bu amaca yönelik araştırma faaliyetlerinin sürdürülmesi zorunluluk arz etmektedir.

Özellikle cam sanayinde kalıp malzemeleri, yataklar, rulmanlar başta olmak üzere aşınma ve korozyona karşı çeliklerin borlanması giderek yaygınlaşmaktadır. Borlama, metallerin yüzeylerini sertleştirmede kullanılan ve bor atomunun metalik malzemeye difüzyonu sonucu yüzeyde tek fazlı Me₂B veya çift fazlı Me₂B+MeB yapısının oluşumuna dayanan bir yüzey işlemidir ve sadece demir ve demirdışı malzemelere değil ayrıca sermet ve seramik malzemelere de uygulanabilmektedir.

Çeliklerin borlanması 1895 yılında Moissan tarafından uygulanmasından beri günümüzde halen teknik anlamda gelişmeler devam ettirilmektedir. Borlama ile demir grubu malzemelerin kopma ve akma mukavemetlerini % 10-20, yorulma dayanımını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 arttırmak mümkündür. Endüstriyel olarak borlama prosesi, alüminyum ve silisyum içeren yatak çelikleri dışında yüzeyi sertleştirilmiş, temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklere, döküm çeliklerine, Armco (ticari saflıkta) demire, gri ve küresel grafitli dökme demirlere, sinterlenmiş demir ve çeliklere uygulanabilmektedir.

Borür bileşikleri üretimi ve çeşitli malzemelerin borlanması alanında ülkemizin çağdaş teknoloji seviyesini yakalama hatta kendi kaynaklarından faydalanarak maliyet avantajlı liderlik etme şansına sahiptir. Bu tez çalışmasında ülkemizde ilk kez ergimiş tuz banyolarından, elektrokimyasal redüksiyon yolu ile çeliklerin borlanması, oluşturulan borür tabakasının karakterizasyonu ve borürleme koşullarının uygulanmasına yönelik ekonomik, ileri teknoloji kullanan ve çevre dostu proses parametrelerinin geliştirilmesine çalışılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Bor Hakkında Genel Bilgi

Yer kabuğunda 51. yaygın element olan borun kimyasal sembolü "**B**" olup, periyodik cetvelin 15. sırasında 3. grubun en üstünde yer alır ve IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir [1-7].

İngiliz kimyacı Davy ve Fransız kimyacı Gay-Lussac ve Thenard 1808'de tarafından yaklaşık aynı zamanda Bortrioksitin (B₂O₃) potasyum ile redüksiyonu ile tesadüf eseri olarak üretilmiştir [1-3]. İlk araştırmalarda maksimum % 50 saflıktaki bor elde edilmiş ve ancak 100 yıl sonra % 80 safiyette çıkılabilmiştir. Sir Humprey Davy ise borikasitin elektrolizi ile elementer boru üretmiş ve keşfettiği bu yeni elemente önceleri "Boracium" adını vermiş ancak sonraları mineral olarak bulunduğu boraksın maden yatağı olarak karbona benzemesinden hareketle **Bor**(ax+Carb)**on** kelimelerini birleştirerek İngilizce "**Boron**" olarak kısaltmıştır. J. J. Berzelius ise 1814 yılında bor elementi için sembol olarak "**B**" kullanılmasını önermiştir [8]. 1909'da Amerikalı kimyacı Weintraub % 99 dan daha saf boru, bortriklorürün (BCl₃) ark fırınında hidrojen ile redüksiyon yöntemi ile elde etmiştir [1,2].

Atom numarası 5 olan bor, bitki ve hayvan organizmalarında temel bileşendir ve B^{10} (% 18,8-20,31) ve B^{11} (% 79,69-80,90) olmak üzere kararlı 2 izotopu vardır ve ortalama atom ağırlığı 10,82 g/mol dur. Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [1-4].

Bor, genelde doğada alkali veya toprak alkalilerle oluşturduğu boratlar, silisyumla oluşturduğu borosilikatlar ya da borik asit şeklinde bulunur. V. M. Goldschmidt ve

C. Peter killi tortul kayalarda % 0,1 B_2O_3 , granitte % 0,001 B_2O_3 ve göktaşında ortalama % 0,0005 B_2O_3 bulunduğunu saptamışlardır. Miktarı hakkında herhangi bir tahminde bulunulamasa da güneş ışınlarının spektrumunda da bor çizgileri gözlenmiştir [3].

2000 yıl önce eski Pers ve Arap yazıtlarında rastlanılan boraks (baurach) kelimesi Arapça kökenlidir. Borat, Babiller zamanından önce altın kaynaklamada flaks olarak, M.Ö. 300'den önce Çinliler tarafından minelemede kullanılmıştır [2,10]. Mısırlıların mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında bor bileşikleri kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Gölleri'nden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak ve ilaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır [4]. 13. yüzyılın sonlarında Marco Polo boraksı Moğolistan'dan Avrupa'ya getirmiştir.

Türkiye'deki Bor kaynakları 13. yüzyıldan bu yana bilinmektedir [2]. Türkiye'de bor madenciliği 1865'de Compaigne Industrielle des Mazures tarafından Susurluk ilçesinin 9 km güneyinde, Aziziye köyündeki yatakta başlamıştır. 1956'da Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarını Etibank'ın işletmeye başlaması ve 1971-1978'de bor madenciliğinin devletleştirilmesine kadar çeşitli yerli ve yabancı şirketler tarafından işletilmiş ve hiçbir katma değer elde edilmeden ham maden olarak ihraç edilmiştir. Türkiye'de bor madenlerinin devletleştirilmesinden sonra, Etibank madenlerde konsantratörlerin yanında, Bandırma ve Kırka'da bor cevherlerinden temel bor bileşiklerini üreten tesisler kurmuştur [7].

Bor bileşiklerinden bor üretimi çeşitli bor bileşiklerinin (boratlar, boroksitler ve borhalojenürler, floroboratlar ve borhidratlar) H, Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, Zn ve Hg gibi bazik metallerle redüklenebilmesinden dolayı, bu elementler ile gerçekleştirilen kimyasal redüksiyonla, ergimiş tuz elektrolizi yoluyla veya termal dekomposizyonla yapılabilmektedir. Endüstriyel olarak en yaygın bor üretimi, bortrioksidin (B₂O₃) magnezyum ile magneziotermik redüksiyonudur ve elde edilen amorf bora Moissan's Bor adı verilir [1]

$$B_2O_3 + 3 Mg \Rightarrow 2 B + 3 MgO \qquad \qquad \Delta H_R = -533 kJ \qquad (2.1)$$

Hidrojen ile yapılan yüksek sıcaklıktaki redüksiyon işleminden yüksek saflıkta (>% 99) bor üretilebilmektedir [1,8].

 $2 BBr_3 + 3 H_2 \Rightarrow 2 B + 6 HBr \qquad \qquad \Delta H_R = + 262 kJ \qquad (2.2)$

Bu yöntemde borun modifikasyonları üretim sıcaklığına bağlıdır. Tungsten veya Tantal çubuklar üzerinde Bor (III) Halojenür (BBr₃, BCl₃) gazlarının hidrojen ile redüksiyonu sonucunda <1000°C de amorf bor, 1000-1200°C aralığında α ve β rombohedrik bor ve >1200°C sıcaklıklarında ise tetragonal bor üretmek mümkündür [8,9].

Metalotermik veya hidrojenle redüksiyonunun yanı sıra ergimiş bortrioksit (B₂O₃) ve KCl, KF, KBF₄-KCl, KBF₄-KF-KCl veya KBF₄-KCl-NaCl bileşiminden oluşan elektrolitler kullanılarak borkarbür, volfram, veya molibden anotlu ergimiş tuz elektroliz sistemlerinde elementel bor elde edilebilmektedir. Bu yöntem prensip olarak, 1950'lerden sonra geliştirilmiş olup üretilen bor % 87-99,8 safiyettedir ve ürün safiyeti elektrolit bileşimine bağlıdır. Örneğin alkali veya toprak alkali boratlardan oluşan elektrolit ile yapılan elektroliz ile daha düşük saflıkta ürünler üretilirken, florürlü tuzlardan çok saf bor eldesi mümkün olmaktadır [1].

Elektroliz dışında yüksek safiyette bor üretmek için kullanılan diğer yöntemlerden en önemlileri zon rafinasyonu ve termal tekniklerdir. Bu yöntemlerle saf bor üretimi, bor bünyesinde bulunan empüritelerin yüksek sıcaklıkta rekristalizasyon veya buharlaştırma yolu ile giderilmesi esasına dayanır. Özellikle karbon, oksijen, hidrojen ve azotun giderilmesi zordur ve çok saf bor bileşiminde empüriteler miktarı genelde % 0,5 den daha azdır [1].

En saf bor, 650-800°C de Tungsten veya Tantal yüzeyde diboranın (B_2H_6) termal dekompozisyonu ile üretilir [8].

 $B_2H_6 \Rightarrow 2 B + 3 H_2 \qquad \qquad \Delta H_R = -36kJ \qquad (2.3)$

2.1.1. Borun Temel Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor atomunun elektronik dizilişi $2s^2 2p^1$ şeklindedir. Bor atomu elektron kaybettiğinde Bⁿ⁺ iyonu (katyon) şeklinde çözeltiye geçmez aksine ametaller gibi oksikompleks anyonlar (BO₂⁻, BO₃³⁻, B₂O₇²⁻ vb.) oluşturur. Bu tipik ametal özelliğine rağmen, bor metallerle alaşımlar yapar yani tipik metal özelliği de gösterir. Bundan dolayı, kimya ve metalurji biliminde bor "*metalimsi*" olarak adlandırılır [4]. Elementel borun kimyasal özellikleri Tablo 2.1 de özetlenmiştir [2,8].

İyonizasyon enerjisi (kJ/mol)	
$B \rightarrow B^+$	798 (8,27 eV)
$B^+ \rightarrow B^{2+}$	2426 (25,15 eV)
$B^{2+} \rightarrow B^{3+}$	3658 (37,92 eV)
Standart elektrot potansiyeli (V)	
$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow B + 3H_2O$	- 0,73
$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow B(k) + 3H_2O$	- 0.869
$H_2BO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow B(k) + 3H_2O$	- 0.687
$HBO_3^{2-} + 5H^+ + 3e^- \longrightarrow B(k) + 3H_2O$	- 0.437
$BO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- \rightarrow B(k) + 3H_2O$	- 0.165
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow B(k) + 3H_2O$	- 0.87
$BF_4^- + 3e^- \longrightarrow B(k) + 4F^-$	- 1.04
$H_2B_4O_7 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 4B(k) + 7H_2O$	- 0.836
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 4B(k) + 7H_2O$	- 0.792
Elektron afinitesi (kJ/mol)	32 (0,332 eV)
Elektronegativitesi	2,04 (Pauling)
	2,01 (Mulliken)
İyon çapı (nm)	0, 25
Atom çapı (nm)	0, 8-0,95 (bağ tipine göre değişir)
Oluşum standart entalpileri (kJ/mol)	
BF ₃	-1136
BCl ₃	-402
BBr ₃	-236
B_2O_3	-1269
BN	-256

Tablo 2.1. Borun kimyasal özellikleri [2,8]

Elementel borun kimyasal özelliği, morfolojisine ve tanecik boyutuna bağlıdır. Genelde kristalin bor, kimyasal reaksiyonlarda aktif özellik göstermezken, amorf borun reaksiyon afinitesi çok yüksektir ve bazı durumlarda kimyasal maddelerle şiddetli reaksiyon verir. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [1,4]. Borun bazı kimyasallarla gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonlardaki davranışları genelleştirilerek Tablo 2.2 de verilmiştir [1].

Temel fiziksel özellikleri Tablo 2.3 de verilmiş olan bor, elmastan sonra ikinci en sert elementtir. α -Rombohedrik bor kırmızımsı kahverengi, β -Rombohedrik bor

parlak grimsi siyah, α -Tetragonal bor siyah ve β -Tetragonal bor kırmızı renktedir ve amorf bor ise kahvemsi gridir. Tüm kristal modifikasyonlar α -Rombohedrik bor yapısındadır (Bknz. Şekil 2.1). Borun elektriksel direnci yarı iletkenlerle benzerlik gösterir ve iletkenlik özelliği sıcaklığa çok bağlıdır. Çok kristalli β -Rombohedrik borun elektriksel direnci; -160°C de 10¹¹ Ω cm, 20°C de 10⁶ Ω cm ve 700°C de ise 0,1 Ω cm dir [2,8].

Kimyasal	Kristal	Toz, Amorf
Hidrojen		840°C de reaksiyona
		girer
Oksijen	750°C de kararlı	700°C de piroforik
Klor	550°C de reaksiyona başlar	400°C de tamamen
		reaksiyona girer
Su	100°C de inert	100°C de yavaşça
		reaksiyona başlar
Nitrik asit, saf (seyreltik.)	İnert	Yavaş reaksiyon
Nitrik asit (sıcak,	Yavaş yavaş reaksiyona başlar	Güçlü reaksiyon verir.
konsantre)		
Sodyum klorür, eriyik	500°C de inert	
Sodyum karbonat, eriyik	850°C de tamamen reaksiyona	850°C de tamamen
	girer	reaksiyona girer

Tablo 2.2. Borun bazı kimyasal maddelerle reaks	yonları	[1].
---	---------	------



Şekil 2.1. α-Rombohedrik bor [8]

Özellik	
Atom Numarası	5
Atom Ağırlığı	$10,811 \pm 0,003$
Ergime Noktası [°C]	2190 ± 20
Kaynama Noktası [°C]	3660
Termal genleşme katsayısı [1/°C] 25-1050°C	$5x10^6 - 7x10^6$
Sertlik	
Knoop, [HK]	2110-2580
Mohs	11
Vikers, [HV]	5000
Yoğunluk	
Sıvı (ergime noktasının hemen üstü)	2,08
α-Rombohedrik Kristal	2,46
Tel bor	
Çekme Gerilmesi, [MPa]	3450-4830
Young's Modülü, [MPa]	3040-3330
Faz Dönüşümü	
Hazırlama Sıcaklığı, [°C]	
Amorf	800
α-Rombohedrik	800-1100
α-Tetragonal	1100-1300
β-Rombohedrik	1300
Yoğunluk, [g/cm ³]	
Amorf	2,3
α-Rombohedrik	2,46
α-Tetragonal	2,31
β-Rombohedrik	2,35
Elektriksel Direnci (300°K) [Ω cm]	
Amorf	$7,5x10^{2}$
β-Rombohedrik, Tek Kristal	$7x10^{3}$
β-Rombohedrik, Çok Kristal	10°-10′
Isı kapasitesi C _p [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	
Amorf 300°K	12,054
β-Rombohedrik 300°K	11,166
Katı, Ergime Noktasında	33,955
Sıvı, Ergime Notasında	39,063
Entropi S (298K) [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	
Amort	6,548
β-Rombohedrik	5,875
Füzyon Entropisi ΔH _f [kJ/mol]	572,7

Tablo 2.3. Borun temel fiziksel özellikleri [1,2,4]

2.1.2. Bor Mineralleri

Yerkürede bulunma sıklığı olarak 37. sırada yer alan bor, doğada elementer (nabit) olarak bulunmaz. En önemli mineralleri borik asit ve kristal sulu sodyum, kalsiyum veya magnezyumun oksitlerine bağlı tuzlar olarak bulunur. Bazı cevherleşmeler çok büyük boyuttadır. Bunlar özellikle Türkiye, ABD (Kaliforniya, Nevada), Arjantin, Şili ve İtalya' da yer alırlar, Şekil 2.2 de dünya haritası üzerinde önemli bor yatakları gösterilmiştir ve bazı önemli bor mineralleri Tablo 2.4 de verilmiştir [2,4,7].



Şekil 2.2. Dünyada önemli bor yatakları [7]

Günümüzde sadece, tinkal, kolemanit, probertit, üleksit ticari öneme sahip olmasına rağmen, bu grup içinde de boraks ve kolemanit en önemlileridir [1,4,7].

En önemli bor üreticileri Amerika, Türkiye, Sovyetler Birliği, Arjantin ve Çindir. Dünya bor rezervleri *Eti Holding ve **U.S.G.S Mineral Commodity Summaries tarafından 2002 yılında açıklanmış değerlere göre Tablo 2.5 de özetlenmiştir [11].

Mineral	Formül	% B2O3	Bulunduğu Bölge
Tinkal, boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36, 5	Amerika, Türkiye, Arjantin
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O	47, 8	Amerika, Türkiye, Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	50, 9	Amerika, Arjantin
Üleksit	NaCaB5O9. 8H2O	43, 0	Türkiye, Tibet, Peru, Şili, Amerika, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50, 8	Türkiye, Amerika, Meksika
Pandermit, Priceit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49, 8	Türkiye
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6H ₂ O	50, 5	Rusya, Türkiye, Kafkasya
Inyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13H ₂ O	37, 6	Kazakistan, Arjantin
Aşharit	Mg ₂ B ₂ O ₅ . H ₂ O	41, 4	Sovyetler Birliği, Çin
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ . O ₉ . H ₂ O	21, 8	Kazakistan
Meyerhofferite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 7H ₂ O	46, 7	Türkiye
Inderite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ . 15H ₂ O	37, 3	Arjantin
Hovlit	$\begin{array}{c} Ca_4B_{10}Si_2O_{21}.\\ 5H_2O \end{array}$	44, 4	Meksiko, Türkiye
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49, 5	Amerika
Sassolin	H ₃ BO ₃	56, 3	İtalya
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ CI	62, 2	Türkiye

Tablo 2.4. Bazı önemli bor mineralleri [2,4,7]

 Tablo 2.5. Dünya bor rezervleri [11]

Ülke	*Toplam Rezerv	*Oran	** Toplam Rezerv
	(x10 ³ ton B ₂ O ₃)	(%)	(x10 ³ ton B ₂ O ₃)
Türkiye	803.000	63	150.000
ABD	209.000	16, 4	80.000
Rusya	136.000	10, 7	100.000
Çin	36.000	2, 8	36.000
Şili	41.000	3, 2	41.000
Bolivya	19.000	1, 5	19.000
Peru	22.000	1, 7	22.000
Arjantin	9.000	0, 7	9.000
TOPLAM	1. 275. 000	100, 0	470.000

2.1.3. Bor ve Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Endüstriyel alanda çok geniş bir kullanım alanı olan bor, günümüzde 400 den fazla ürünün vazgeçilmez bileşenidir ve bu sayı giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [4,10]. Kullanım alanlarına göre tüketiminin genel dağılımı Şekil 2.3 de ve endüstriyel bor türevlerinin kullanım alanına göre dağılımı ise Şekil 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2.3. Borun kullanım alanlarına göre dağılımı [11]

					· Clabbelle Londonna & dard	4 11-11 AUL-14		
		* Bor Alaşımları		Amonyun	Kačiti kaplarna	* Tetrabor Suisit	Ref	akter Malzome
		* Yangın Söndür	ücüler	Pentabora	* Yangina karşı dayanıklı yapım işlori			
		* Sodvum Perbo	rat			 Alüminyum Borin 		akterior
		 Yuksek Firm E 	ritgeni	Amonyun	Notralleștirmo liaci	* Titanyum Borin	SIN	CI KRIOTHEL
		* Tekstil Cam El	yafi	letrabora	Tangina karşı dayanıklı yapım işleri	· Bor Fosfit	-Yak	sek sıcaklık Transistörleri
				POK WEI				
		* Toketil cam alv	arr, Cam hamuru ve vernikler		- Zim piekaian - Aşındınolar ve zimpara	 Geoikmeli sigortalar 		
KOI EMANIT	+ PODIV AGT	* Boro eilikath le	out) comfar	Bor Karbu	r Veski kalemleri	* Vakum Minlari Imali		
	BURIN ASI	* Solfarticheit d	eny camar enceloriei modde		 Nükleer reaktörler igin kontrol kalernleri 	* Zimpara ve asındırıcılar		
104206011.0H20)	(H ₃ B0 ₃)	* Mitran Aldurite	angeleyici maque		* Animelieum Instation on durithme.	 Alüminyum üretiminde 		
(Kalsiyum Borat	* BOR OKSIT	* Takefil		Bor Nitru	Refraktarior olyaflar	 Güneş pilerinde koruyucu malzeme 		
Cevherleri)	(B ₂ 0 ₃) (B ₂ 0 ₃)	* Hidrokarbonlar	in hava oksidasvonunda katalizor		 Yüksek sıcaklık yağlama maddesi 	 Yarı iletkonler 		
] 	Kavnak ve lehit	n eritaeni		 Termolyonik aletter 	 Celik sertleştirme 	* Pentaboran	- Etil Pentaboran
		* Fotografcilik, k	ozmetik sanayii	Bor Fosta	* Cok az kayipli dielektriklar		Bor Hidritieri	
		* Refrakter brike	malzeme	Bor	Diboran	 Kurutucular için polimerizasyon maddesi 	 Yüksek enj. yakıtı 	Karbon Holiesterleri
		* Nükleer uvoula	malar	Tribromű	 Yarı fletken brominasyon malzemesi 	* Srvi süfürtrioksit için dengeleyici madde	* Etilen için	malzemesi
	-		* Vancen Cândit-Doitloc	Bor	Notron Anakzi	• Eritaen	Polimerizasyon	 Kauguk ve lastik pişirici
	> (DISODYLIM		Trifluor	 Katalizör 		 Butediyen ve strafor 	 Eritgen malzeme
	•	OKTABOBAT	A Gibbo	BOR		Diboran	kopolimerizasyonu	
	-		* Tarim ilactari	TRIKLORÜ	 Galvaniz plastik işleri 	* Organik Bor Bileşikleri	Petrol ilave maddesi	
1			* Camasir tozu ve deterianları ilave	Kurşun	Boya ve vernik kurutucu	• Tilde Bossed	Jet ilaci	
		SODYUM	maddesi	Borat			 Katalizör 	_
		PERBORAT	* Tekstil ve Tekstil Boyaları	Cinko	Seramik	A T Received By more and		
-			* Dezenfekte Maddesi	Borat	Tip Yangin séndürűnű	Cityum Borhidrit Potasvium Borhidrit	- Keton , aldehit ve asi	Horter Indirgeol
	. 2004/6		* Ağız Yıkama Suyu		• Mantar zehirleri	Suppling inferral		
TINKAL	BURANS		* Diş Macunları	Lityum		 ECZBOIIK Koton va Atdabit Indirectored 		
(Na2B4O7.10H2O)	DEKAHIDRAT	SODYUM	* Gübre	Tetrabora	Soramikler	Tekno Boyalari		-
(Sodyum Borat	(Na2B407.10H20)	PENTABORAT	* Yangın Söndürücüler		 Fotoğrafçılık 	 Lastik ve reçine köpükleri 		
Cevherleri)	* BORAKS		* Vanistincilar	Potasyun	 Inorganik bor bileşikleri 	 Kağıt hamuru parlahotsi 		
	PENTAHIDRAT		* Camaerr tozu ve deterianjar	Borat	 Kazain tutkal odzūcūsū 	 Artik gozeitilerden metal elde edilmesi Polimerizasvon katalizöni 		
	(Na2B407.5H20)	MUY dos	* Tarm ilaclari		 Metalurjik kaynak vo johimoliik Diazotip banyo çözeltileri 			
		METABORAT	* Fotografeilik	TDIMETI				
			* Tekstil sanavii			 Sodyum Slyanürhidrit 	Keton, aldehit amin v	e oksinlerin indirgenmesi
		* Camasir tozu.s	abun.temizlik maddeleri	Bakir	 Ağaç için yangına dayanıklı malzeme Sürme handığı bilmitlari 			
		* Patlavici madd	eler	Metaborat	Petrol bovalari			
		* Flotasvon ilaci			Seramik boyatari			
		 Elektrotlar.elek 	trolitler ve elektrik izolasvonu			 Madeni dokum kaliplarında kum ilave maddesi Mannarum Dakhmuti 		
		* Mum emilsiyor	i maddesi		* Amonyum Flourborat			
		* Deri sanayii			* Radmiyum Fluorborat	 Elektroliz Kaplama Maddesi 		
		* Cimento			* Kursun Fluorborat		1	
		* Tanm Ilaçları ,	gübre		* Nikel Fluorborat	 Taşlama taşlarında briket ve sağlamlık maizemesi 		
		* ilac ve kozmeti	uculer klar		 Potasyum Flourborat 	Aluminyum elektroittik parlatılması		
ULEKSIT		* Antfirizlerde ko	rozvon önlevici		- Ordinam Flinschaut	 Elektrokimva-Macnezvum alasımlarının sıcak 		
(NaCaB ₆ O ₉ .8H ₂ O)	*SUSUZ BORAKS	* Böcek ve mant	ar zehirleri		source -	→ işlenmsi		
(Sodyum-Kalsiyum	(Na2B4O7)	* Borosilikath (S	ert) Camlar	Baryum	 Kalay Fluorborat 	 Metalurji * Demirsiz eritgen 	_	
Borat Cevherleri)	(Ham Rafine)	* izolasvon Cam	Vinteri	Metaborat v	e * Çinko Fluorborat	Elektroliz kaplama bovalari		
		* Porselen Boya	ar	Ağır Meta		· Citrol Download	Yad ve hidrolik sivi	
		* Cam hamuru, c	ila ve vernikler	- Boratlar	Yanmayan ve erimeyen boyalar	* Alkol Boratiari	Petrole vuruntu önler	ne maddesi
		 Metalurjik eritg 	en		• Ultraviole soĝutucu			
		* Kaynak lehim v	e lehimcitik	Değişik		Trimetroksiboraksin	* Konokler	6nd0r0c0 madde
		" Sodyum perbo	rat	Organik		 Jet yakıtı antifrizi 		
		Cubre		Boratlar		 Nötron bulmada nükleer koruyucu 		
	-	* Borosilikatlı (S	ert) Camlar Vinitari		Г		_	
		TANKS TWANTED						

Şekil 2.4. Bor türevlerinin kullanım alanları [10]

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. Borlama, sadece demir ve demirdışı malzemelere değil ayrıca sermet ve seramik malzemelere de uygulanabilmektedir. Borlama, malzeme yüzeyinde yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci ve yüksek oksidasyon dayanımı sağlamaktadır [12-21].

Genellikle tüm metaller borür oluştururken, sadece çok az metal, borür oluşturmaz. Bunlar, altın, bizmut, kadmiyum, bakır, kurşun, antimon, tellür ve çinkodur. Bu metallerden sadece bakır ve altının ergime sıcaklığı 700°C nin üzerindedir [9,22].

Borlama işlemi genelde yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1000°C sıcaklık aralığında 1-10 saat süreyle katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli borür kaynağı işlevi gören ortamlarda uygulanabilmektedir. Yeni teknolojik ilerlemelerle birlikte gaz ortamda termokimyasal borlama yöntemleri dışında; plazma borlama ve akışkan yatakta gibi yeni tekniklerde geliştirilmiştir. Diğer taraftan termokimyasal olmayan fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de borlama uygulamalarında kullanılmaktadır [13-15,19].

Borürleme işleminde difüzyon miktarına, difüzyon şekline ve uygulama koşullarına bağlı olarak oluşması olası tabakalar ve bu tabakaların bileşimleri Kunst ve Schaaber tarafından sınıflandırmıştır. Borürleme işlemi sonucu oluşan tabakanın tanımlanmasında kullanılan ve genel kabul gören bu sınıflandırma Şekil 2.5 de verilmiştir.Şekil 2.5 de şematik olarak verilen metalborür yapıları incelendiğinde, borür tabakalarının dişli bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu dişli yapı nedeniyle oluşan borür tabakasının kalınlığını tam olarak tanımlamak mümkün değildir. Bu nedenle borür tabakasında elde edilen yapı **platolar** ve **tepelerle** tanımlanır [12].

Borür tabakasında oluşan farklı kompozisyonlara bağlı olarak gelişen 2 farklı tabakaya ait dişli yapının platoları b1 ve b2 ve tepeler ise a1 ve a2 ile simgelendiğinde termokimyasal bir sistemde borürleme zamanına bağlı olarak tepe ve platoların oluşan toplam borür tabakası ile ilişkisini gösteren diyagram Şekil 2.6

da verilmiştir. Uygulamada, işlem sonunda oluşturulan borür tabakasının kalınlığı, düz bir düzlemle karşılaştırılarak ve bor dişlerinin bu düzleme göre ortalamaları alınarak hesaplanır. Şekil 2.7 de borür tabaka kalınlığı tanımı verilmiştir [12].



Şekil 2.5. Kunst ve Schaaber tarafından oluşturulan ve borürleme sonunda oluşabilecek tabaka tiplerinin şematik gösterimi [12]

- Tabaka A : Tek fazlı tabaka, FeB
- Tabaka B : İki fazlı tabaka, Fe₂B ve FeB (kapalı tabaka)
- Tabaka C : İki fazlı tabaka ancak FeB tabakası B den daha ince
- Tabaka D : İki fazı tabaka, sadece bölgesel FeB-dişleri
- Tabaka E : Tek fazlı Fe₂B tabakası aşırı dişli yapı
- Tabaka F : Tek fazlı Fe₂B tabakası az dişli yapı
- Tabaka G : Bölgesel Fe₂B-dişleri içeren faz
- Tabaka H : Çok az Fe₂B –dişleri içeren faz
- Tabaka I : Difüzyon zonu
- Tabaka K : Dejenere Tabaka
- Tabaka L : İki Fazlı FeB ve Fe₂B oluşumu, düzgün ve dişli olmayan oluşum
- Tabaka M : Tek fazlı Fe₂B tabakası düzgün ve dişli yapıda olmayan



Şekil 2.6. Borür tabakasında plato ve tepelerin şematik gösterimi ve tabaka kalınlığı tanımlamada kullanılan örnek bir yöntem [12]



Şekil 2.7. Borür tabaka kalınlığı tanımları [12]
2.2.1. Borlamanın Avantaj ve Dezavantajları

Borlama çeşitli metalik malzemeler ve alaşımlara uygulanabilen bir işlemdir. Bor tabakasının sahip olduğu yüksek yüzey sertliği ve düşük yüzey sürtünme katsayısı; yapışma, aşınma koşullarında oksidasyon (tribooksidasyon), aşınma ve yüzey yorulması gibi aşınma mekanizmalarına karşı dayanıklı olmasını sağlar. Borlamanın malzeme yüzeyine vermiş olduğu avantajlar genelleştirilirse;

- Borlama işlemi neticesinde yüksek sertlikte tabaka elde edilir, Tablo 2.6 da borlanmış çeliklerde elde edilen sertlik değerleri ile çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri ve bazı endüstriyel kullanım bulan sert malzemelerin sertlikleri arasındaki karşılaştırma verilmiştir.
- Borür tabakasının sertliği yüksek sıcaklıklarda da kararlıdır (Bknz. Tablo 2.7).
- Diğer yüzey sertleştirme işlemlerinin aksine pek çok çelik, borlama için uygundur.
- Borürleme, oksitleyici olmayan sulandırılmış asitlerde ve alkali ortamlarda demir esaslı malzemelerin korozyon-erozyon direncini arttırır. Borlama işlemi sayesinde, düşük alaşımlı çeliklerin (Bknz. Şekil 2.8) H₂SO₄, H₃PO₄ ve HCl gibi asitlere karşı dayanımını artırmak mümkündür.
- Borlanmış yüzeyler yüksek sıcaklıklarda (850°C) orta seviyede oksidasyona karşı dayanıklıdır.
- Borür tabakasının ergimiş metal eriyiklerine dayama direnci son derece yüksektir.
- Borlanmış yapının yorulma ömrü ve servis süresi oksitleyici ve korozif ortamlarda yüksektir.
- Borlama prosesi, sürtünme katsayısını düşürmekte ve yağlayıcı kullanımını minimize etmektedir [12-16,20].

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

Tablo 2.6. Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerini diğer işlemlerle ve sertmalzemelerle karşılaştırılması [13]



Şekil 2.8. Borürlenmiş Ck 45 çeliğinin farklı asitlerdeki davranışı [12]

Taban Malzemesi	Borür Tabakasındaki Sürekli Faz	Borür Tabakasının Sertliği, HV	Ergime Sıcaklığı, °C
Ea	FeB	1900-2100	1390
ге	Fe ₂ B	1800-2000	
	СоВ	1850	
Со	Co ₂ B	1500-1600	
	Co ₄ B	700-800	
	СоВ	2200 (100g.)	
Co-27, 5Cr	Co ₂ B	~1550 (100g)	
	Co ₄ B	700-800	
	Ni ₄ B ₄	1600	
Ni	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
İnco 100		1700 (200g)	
	Mo ₂ B	1660	2000
Мо	MoB ₂	2330	~2100
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100
W	W ₂ B ₅	2600	2300
т	TiB	2500	~1900
11	TiB ₂	3370	2980
T: 6A1 AV	TiB		
11-0A1-4 V	TiB ₂	3000 (100g)	
Nh	NbB ₂	2200	3050
IND	NbB ₄		
Та	Ta ₂ B		3200-3500
1a	TaB ₂	2500	3200
Hf	HfB ₂	2900	3250
Zr	ZrB ₂	2250	3040
Re	ReB	2700-2900	2100

Tablo 2.7. Çeşitli malzemelerin borlanması neticesinde oluşan farklı borürtabakasının ergime sıcaklıklarıyla beraber mikro sertlikleri [13-15]

Borlama Prosesinin Dezavantajları

Borlama işleminin sahip olduğu avantajlar yanında bazı sınırlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar;

- Bu proses çok hassas bir işlem ve işçilik gerektirmektedir. Bu nedenle borlama, gaz karbürleme ve plazma nitrürleme gibi termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine oranla daha pahalıdır.
- Borlama sonucunda, taban malzemesinin komposizyonuna bağlı olarak borlanmış tabaka kalınlığının % 5-25 si oranında boyutsal artış gerçekleşir. Örneğin 25µ tabaka 1,25 ile 6,25µ luk büyümeye sebep olur.
- Yüzeyin geleneksel yollarla işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır.
- Yüksek temas yüklerinde (>2000 N) nitrürlenmiş ve karbürlenmiş çeliklerin döner sistemlerde yorulma özellikleri, borürlemiş çeliklere oranla oldukça yüksektir. Bu nedenle dişli imalatında bir sınırlama söz konusudur.
- Takımlar malzemeleri borlandıktan sonra sertleştirme ve temperlemeye tabi tutulacaksa bu işlemler borür tabakasının özelliğinin korunması açısından inert ortamda veya vakum altında yapılmalıdır [12-15].

2.3. Borlama Yöntemleri

Teknolojik olarak borürlemede pek çok yöntem geliştirilmiş olmasına rağmen bunları iki ana başlık altında toplamak mümkündür [13-15].

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

Termokimyasal bor kaplama, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bor atomunun bor içeren bileşikten, bir redüktan yardımıyla oluşturulan elementer borun, metale difüzyonuna dayanır ve endüstriyel olarak en çok tercih edilen yöntemlerdir ve dört ana gruba ayrılırlar [12-15]. Termokimyasal olarak borürlemede bor kaynağı olarak katı, sıvı, gaz bileşikler kullanılabilir. Tablo 2.8 de termokimyasal yöntemlerde kullanılan bileşikler ve önemli termokimyasal yöntemler verilmiştir [12-16].

Bor Kaynağının Fiziksel Hali	Bileşim	Yöntem
	BF ₄ , BCl ₃ , BBr ₃ saf veya +H ₂	Uygulama sıcaklığında gaz
GAZ	$B_2H_6+H_2$	indüktif veya boru firin
	(CH ₃) ₃ B/(C ₂ H ₅) ₃ B	üzerinden geçirilir
	Na ₂ B ₄ O ₇ (+NaCl/+B ₂ O ₃)	Ergimiş tuz Elektrolizi (parça
	HBO ₂ + NaF	olarak grafit veya platin kullanılır)
SIVI	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)	Ergimis banyoya paraa daldırılır
	$Na_2B_4O_7 + B_4C$	Ergninş banyoya parça daldırını
	Sulu Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltisi	Sulu çözeltide indüktif ısıtma
	$B_4C + Na_2AlF_6 + Etilsilikat$	
	Ferrobor + Na ₂ AlF ₆ + Cam suyu	
KATI	Amorf Bor (+ Aktivatör)	Fırında ısıtma ve toz veya pasta ile kaplama
	Ferrobor (+Aktivatör)	
	B ₄ C (+Aktivatör)	

Tablo 2.8. Borürlemede kullanılan bileşikler ve kullanılan yöntemler [12]

2.3.1. Kutu Borlama

Borlama işleminde kullanılacak düzeneğin basit bir işçilikle yapılabiliyor olması ve operasyonun basitliği, emniyetli olması, toz karışım kompozisyonunun değişiminin işlem süresince çok az olması ve bu yöntemde fazla ekipmana ihtiyaç duyulmaması nedeniyle ekonomik olup yaygın olarak kullanılan bir metottur. Proses süreci; genel olarak kutulama, ısıtma ve temizleme adımlarından oluşur. Kutulama yöntemi ile

borlamada bor kaynağı olarak kullanılabilecek katı bor bileşikleri ve bu bileşiklerin özellikleri Tablo 2.9 da verilmiştir [12-16].

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

Tablo 2.9. Katı bor kaynakları ve özellikleri [12]

Amorf bor ve ferrobor çok iyi bor sağlayıcısı olup kalın borür tabakası oluştururlar ve bor karbüre göre ucuz ve kolay bulunabilir malzemelerdir. SiC ve Al₂O₃ gibi katkı maddeleri ise ana reaksiyonda yer almayıp, akışkanlık sağlama dolgu malzemesi olarak veya ilave redüktan olarak kullanılırlar. NaBF₄, KBF₄, (NH₄)₃BF₄, NH₄CI, Na₂CO₃, BaF₂ ve Na₂B₄O₇ ise borlamada aktivatör görevini üstlenirler. Bunlara ek olarak Ekabor tozları gibi isimlerle satılan ve tam kompozisyonu firmalarca açıklanmayan karışımlar da borlama amacıyla kullanılırlar. Ekabor ve benzeri ticari patentli ve bileşimi verilmeyen karışımlar genel olarak yukarıda ele alınan kimyasal bileşiklerin karışımıdırlar. Borlama prosesinde kullanılan bazı ticari toz karışımlarının bileşimleri şunlardır [13-15].

- % 5 B₄C, % 90 SiC, % 5 KBF₄
- % 50 B₄C, % 45 SiC, % 5 KBF₄
- % 85 B₄C, % 15 Na₂CO₃
- % 95 B₄C, % 5 Na₂B₄O₇
- % 84 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇
- Amorf bor (% 95-97 B)
- % 95 Amorf bor, % 5 KBF₄
- % 79 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇, % 5 KBF₄

Kutu borlama işleminde bor kaybını önlemek için kutu kurşun ile kaplanır, buna ilaveten tüm malzemeler kutuya yerleştirildikten sonra potanın ağzı demir curufu veya beton ile kapatılır. Şekil 2.9 da kutu borlama sistemi şematik olarak verilmiştir [13].



Şekil 2.9. Kutu borlama sistemini şematik olarak gösterimi [13]

2.3.2. Pasta Borlama

Pasta borlama ticari olarak, kutu borlamanın zor ve pahalı olduğu veya fazla zaman kaybına yol açtığı durumlarda kullanılan bir prosestir. Bu metotta, % 45 B₄C (200-400 mesh) ve % 55 kriyolit (Na₃AlF₆) karışımı veya geleneksel toz borlama karışımı (B₄C-SiC-KBF₄) iyi bir bağlayıcı ajanı ile (bütil asetat, çözünmüş nitroselüloz, sulu metil selülozun çözeltisi veya hidrolize edilmiş etil silikat) beraber uygulanır. Hazırlanan karışım malzeme yüzeyine püskürtülerek veya spreylenerek 1-2 mm civarında tabaka oluşacak şekilde uygulanır ve tabaka öncelikle kurutulur. Borürleme işlemi, argon, NH₃ veya N₂ gibi koruyucu atmosfer altında demir esaslı malzemeler için geleneksel fırında 800-1000°C sıcaklıkta 5 saat süreyle uygulanır. İndüksiyon veya dirençli ısıtma ile 1000°C de 20 dakika süreyle yapılan pasta borlama ile 50µ kalınlığında borür tabakası elde edilebilir. Bu proses genellikle, büyük parçalara veya kısmi olarak borlama yapılmak istendiğinde etkin olarak uygulanmaktadır [13-15].

2.3.3. Ergimiş Fazda Borlama

Ergimiş fazda borlama prosesi,

- Tuz banyosunda akımsız borlama (electroless salt bath boriding)
- Ergimiș tuz elektrolizi ile borlama (electrolytic salt bath boriding)

olmak üzere iki ana gruba ayrılır [12,13,16]. Bu yöntemde kullanılabilecek bileşikler ve özellikler aşağıda Tablo 2.10 da verilmiştir [12].

22

Adı	Formül	Mol. Ağ. [g/mol]	Teo. Bor [%]	Erg. Sıc. [°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	$Na_2B_4O_7$	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_4C	55,29	78, 28	2450	

Tablo 2.10. Bor kaynağı olarak kullanılan kimyasallar ve özellikleri [12]

Ergimiş fazdan borlama yöntemin bir çok negatif yönü vardır, bunlar;

- Malzeme yüzeyinde tuz kalıntılarının kalması ve ortamda reaksiyona girmeyen borun bulunması zaman ve para kaybına neden olur.
- Borlama prosesinin başarı ile tamamlanması için işlem süresince banyo viskozitesinin artmaması gereklidir, bu nedenle banyoya maliyetin artmasına neden olan tuz katkıları ilave edilir.
- Bazı durumlarda proses esnasında oluşan korozif dumandan korunmak gerekmektedir [13-16].

2.3.3.1. Tuz Banyosunda Akımsız Borlama

Ortamın esas bileşeni olarak boraks, redüktan aktivatör olarak B₄C, SiC, Zr, amorf B vb. kimyasallar kullanılmaktadır. Akımsız borlama; boraks, ferrosilis, borik asit ve sodyum sülfat esaslı ergimiş tuz banyolarında da yapılmaktadır. İşlem maliyeti ucuzdur ve fazla deneyim gerektirmez. Bu prosesin negatif yanları ise, termal şok, borlama işleminden sonra parçanın temizlenme zorunluluğu ve büyük boyutlu/kompleks parçalara uygulanamamasıdır. Çalışma sıcaklığı genelde 800-1000°C ve işlem süresi 2-6 saattir. Aşağıda bazı banyo bileşimleri verilmiştir [12-16].

- % 10 $Na_2B_4O_7.10H_2O + \% 40 B_4C$
- % 73 79 $Na_2B_4O_7.10H_2O$ + % 15-20 NaCl + % 6-7 B
- % 70 $Na_2B_4O_7.10H_2O + \%$ 30 SiC

- % 70 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 30 B₄C
- % 70 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 30 SiC
- % 55 Na₂B₄O₇.10H₂O, % 40-50 Ferrobor + % 4-5 Ferro-alüminyum
- % 65 (% 85 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 55 NaCl) + % 35 Kalsit
- % 75 KBF_4 + % 25 KF
- % 55 Na₂B₄O₇.10H₂O + % 45 SiC karışımı ile 1:1 oranında NaCl ve BaCl₂ kullanılarak

2.3.3.2. Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Borlama

Bu tez çalışmasında kullanılan ergimiş tuz elektrolizi, 19. yüzyılda Sör Humphrey Davy'nin alkali metalleri kendi hidroksit eriyiklerinden sentezlemeyi başarması ve aynı zamanlarda Michael Faraday ergimiş kurşun halojenür kullanarak elektroliz hakkında kendi kuralının hesaplaması ile başlamıştır. Yine bu yüzyıllın sonlarına doğru günümüz büyük ölçekli fabrikalarının temellini teşkil eden elektrolitik alüminyum üretimini Héroult ve Hall (1886) ayrı ayrı tasarlamışlardır. Ergimiş tuz elektrolizi özellikle alüminyum olmak üzere alkali ve toprak alkali metallerin üretiminde ve rafinasyonunda kullanılmaktadır. Tablo 2.11 de genel olarak ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları verilmektedir [23-24]

Elektrolitik prosesler diğer yöntemlere göre pahalı sistemlerdir. Bununla birlikte ergimiş tuz elektrolizinin yüksek sıcaklıkta yapılması ve kurulum ekipmanlarının ısıya ve korozyona karşı dayanımının yüksek olması zorunluluğu ilave maliyet getirmektedir. Elektrolit bileşiminde kullanılan tuzların higroskopik olması, zehirli gazların çıkması veya üretilen metalin hava ile temasının kesilmesinin gerekliliği vb. faktörlerden dolayı tuz elektrolizi yatırım maliyeti, enerji ve yüksek kalitede işçilik gerektirmektedir [23,24].

Bilinen bu dezavantajlara rağmen ergimiş tuz elektroliz çoğu zaman teknolojik uygulama açısından kaçınılmaz bir çözümdür (Bknz. Şekil 2.10) [23,24].

Enerji	Metaller/Malzemeler	Kimyasallar
Güneş/termal: enerji toplama, depolama, transfer	Ekstraksiyon : refrakter metaller, aktinitler, lantanitler, geçiş ve hafif metaller	Yakıtlar: cracking, katalizör
Nükleer: homojen reaktörler, tekrar kullanım	İşlem: 1sıl işlem, tavlama, su verme, temizleme, sementasyon, elektrolitik şekillendirme	Plastikler: vulkanizasyon, dağlamak,
Piller: dolum seviyesi, çekiş gücü, rezerv (askeri)	Yüzey işlem: anot, kaplama	Piroliz, geri dönüşüm, hurda değerlendirme, zararlı malzemelerin bertarafi
Yakıt pilleri:	Bağlantı: kaynak, lehim ve sert lehimlemede cüruflaştırıcı,	Sentez: organikler, gazlar
	Kompozit: camlar, seramikler, cüruflar	Özel kullanımlarda: sıvı kristaller, tek kristal
	Geri Dönüşüm	büyütme, matriks

Tablo 2.11. Genel ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları [23]



Şekil 2.10. Ergimiş tuz teknolojisinin seçilmesindeki temel faktörler [23]

Ana hatlarıyla günümüze kadar değiştirilmeden kullanılmış olan ergimiş tuz elektrolizi yoluyla borürleme tekniğini ilk kez Orgin ve Schaaber tanımlamışlardır. İlk uygulamada, ergimiş boraks içinde grafit çubuk anot olarak ve borlanacak malzeme de katot olarak kullanılmıştır ve Şekil 2.11 deki ilk ergimiş tuz elektrolizi sistemine ait düzenek verilmiştir [12].



Şekil 2.11. Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama düzeneği [12]

Bu yöntemin sağlamış olduğu en önemli avantaj, akımsız tuz banyosu veya kutu borlama tekniklerine oranla daha kısa sürede daha kalın borür tabakası elde edilebilmesidir [19]. Yöntemin negatif yönü ise, ergimiş boraksın yüksek viskozitesinden dolayı 850°C nin üzerinde çalışılma gerekliği ve banyo içinde homojen sıcaklık dağılımı sağlamaktaki güçlüklerdir. Farklı akım yoğunluğu dağılımı özellikle kompleks parçalarda homojen olmayan borür tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Parçanın her tarafında homojen bir tabaka kalınlığı elde edebilmek için elektroliz esnasında parça döndürülmeli veya en azından hareket ettirilmelidir. Diğer bir dezavantaj da işlem sonunda parça üzerine yapışan elektrolitin giderilmesidir. Uygulamada karşılaşılan bu zorluklarla beraber sistemin kurulma maliyetinin diğer yöntemlere oranla pahalı olması ve uygulamasındaki zorluklar diğer dezavantajlardır. Özellikle parça üzerinde anot yüzeyine bakan tarafta daha kalın borür tabakası oluşumu mümkündür ve farklı borür tabakası kalınlığı oluştuğundan dolayı dezavantaj oluşturur. Banyoya NaCl ve B₂O₃ ilavesi ile bu problemler kısmen de olsa bertaraf edilebilmektedir. NaCl ve B2O3 ilavesi ile hücre içinde homojen akım dağılımı sağlanabilmekte ve numunenin borürleme sonrası temizlenme işlemi de kolaylaşmaktadır. Bu katkılar aynı zamanda elektrolitin viskozitenin azalmasını da sağlamaktadır [12-16].

Elektrolit ana bileşeni boraks ve borik asit olmakla beraber, az korozif banyolar için yapılan araştırmalar sonucunda; B₂O₃+MF, B₂O₃+MOH, B₂O₃+M₂CO₃ (M=Li, Na, K) bileşimleri de geliştirilmiştir [25].

Borlama işlemi elektrolit bileşimine göre 600-1000°C arasında 0,15-0,7 A/cm² lik akım yoğunluğunda, 0,5-6 saat süreyle yapılmaktadır [13-16,25]. Yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürede; düşük alaşımlı çeliklerde çok ince kaplamaların eldesi mümkün iken, yüksek alaşımlı çeliklerde kalın bor tabakası için, düşük akım yoğunluğunda uzun süre borlama yapılması gerekmektedir [13].

Çeşitli araştırmacıların kullandıkları elektroliz banyoları şunlardır [12-16].

- KBF₄ LiF NaF KF karışımı 600-900°C
- 20 KF 30 NaF 50 LiF 0, 7 BF₂ karışımı (% mol) 800-900°C arasında 90 N₂ 10 H₂ ortamında
- 9:1 (KF-LiF) KBF₄ karışımı argon atmosferinde
- 90 (30 LiF + 70 KF) 10 KBF₄ karışımı 700 850°C de
- 80 Na₂B₄O₇ 20 NaCI karışımı 800 900°C
- % 30 $Na_2B_4O_7$ + % 40 B_2O_3 + % 30 Na_2CO_3
- % 90 Na₂CO₃+% 10 Na₂B₄O₇
- % $30 \text{ Na}_2 \text{SO}_4 + \% 70 \text{ Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$
- % 10 NaOH + % 90 Na₂B₄O₇
- % 15 $Na_2PO_4 + % 85 Na_2B_4O_7$

Lyakhovich L.S. ve arkadaşları [16] yukarıda verilen son 3 banyo bileşimini kullanarak, 0,2 A/cm² akım yoğunluğunda 600-700°C sıcaklık ve 2-6 saat şartlarında sade karbolu çelikte 15-70 μ kalınlıkta borür tabakası elde etmişledir

2.3.4. Gaz Borlama

Moissan [12] gaz formdaki kimyasallar kullanarak borürlemeyi ilk öneren kişidir. Gaz borlama tekniğinde genellikle borhalojenürler, diboranlar ve organik bor bileşikleri bor kaynağı olarak kullanılırlar. Gaz borlamada kullanılan kimyasallar ve önemli özellikleri Tablo 2.12 de verilmiştir [12].

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

Tablo 2.12. Gaz fazda borürlemede kullanılan bor kimyasalları ve özellikleri [12]

Gaz borlamada kullanılan di-boran (B_2H_6) hidrojenle beraber uygulandığında çok iyi bir borür tabakası elde edilmesine karşın zehirli ve patlayıcı olmasından ötürü ticari olarak kullanılmamaktadır. Ancak B_2H_2/H_2 oranı 1:75 ve gaz akış hızı 75-100 l/saat olduğunda aşınma direnci ve sertliği yüksek olan borür kaplamalar elde edilmektedir. Trimetilbor [(CH_3)₃B] ise, borlama esnasında çelik bünyesine karbon yayınımına sebep olduğundan tabaka kalitesini bozar. Ortamın zehirli olması ve patlama tehlikesi ve ilk yatırım maliyetinin yüksek olması bu yöntemin dezavantajlarıdır [12-16]. Gaz borlamada genelde kullanılan ortamlar [13-15],

- Di-boran (B₂H₆)-H₂ karışımı
- Bor Halojenür H2 veya % 75 N2-% 25 H2 gaz karışımı
- (CH₃)₃B ve (C₂H₅)₃B gibi organik bor bileşikleri

U. S. Breau of Mines [12] gaz fazından bor ve borkarbür oluşturmaya yönelik bir proses geliştirmiştir. Bu yöntemde hidrojen ve bortriklorür karışımı sıcak grafit çubuk üzerinden geçirilerek sıcaklığın 1300-1500°C olması ile birlikte borkarbür oluşturulmuştur. Bu yöntemle çelikler, silika, mullit, titan, nikel, kobalt ve volfram borlanabilmiştir. Bu yöntemin yüksek sıcaklık metallerinde denenmiş olmasının nedeni özellikle uzay teknolojisinde kullanımıdır [12].

2.3.5. Plazma Borlama

Wierzchon, ilk defa yüzeyde redüklenen borun kontrollünü sağlayan reaksiyonların termodinamik yaklaşımlarını yaparak BCI₃ ve H₂ atmosferinde yapılan plazma borlama için klorun atomik hidrojen ile redüksiyonunun borür tabakasının oluşumunda çok önemli rol oynadığını bulmuştur. Daha sonraları plazma borlama

konusu üzerine pek çok araştırmacı tarafından genelde, sıcaklık gibi parametrelerin tabakanın büyüme hızına ve morfolojisine etkisi üzerine incelemeler yapılmıştır [25].

Plazma borlamada B₂H₆-H₂ ve BCl₃-H₂-Ar karışımları kullanılır ve BCl₃-H₂-Ar karışımı ile yapılan plazma borlama, BCl₃ konsantrasyonu daha iyi kontrol edilmesi, redüklenme voltajının daha düşük olması ve daha yüksek mikrosertlikte borür tabakası elde edilmesi gibi daha iyi özelliklere sahiptir. Şekil 2.12 de şematik olarak plazma borlama şematik olarak verilmiştir [13].



Şekil 2.12. Şematik olarak plazma borlama planı [13]

Plazma borlama prosesinin avantajları:

- Bor tabakasının bileşimi ve derinliği kontrol edilebilir
- Geleneksel kutu borlama yöntemine göre borlama potansiyeli yüksektir
- Düşük plazma kullanarak borür tabakasının ısıl işlemi mümkündür
- Uygulanan sıcaklık ve proses süresi azdır
- Yüksek sıcaklık fırınına ihtiyaç yoktur
- Enerji sarfiyatı ve gaz tüketimi azdır [13].

Bu prosesin sahip olduğu tek dezavantaj ise çok zehirli atmosferde çalışılmasıdır. Bundan ötürü ticari olarak kullanımı söz konusu değildir [13].

2.3.6. Akışkan Yatakta Borlama

Yeni geliştirilen bir teknik olan akışkan yatakta (Şekil 2.13) borlamada; iri taneli silisyum karbür partikülleri yatak malzemesi olarak kullanılır, Ekabor WB gibi özel borlama tozlarıyla, N₂-H₂ karışımı oksijensiz ortamda borlama yapılır. Bu prosesin sunmuş olduğu avantajlar;

- Isıtmada ve akışta yüksek hız sayesinde proses kısa zamanda tamamlanır.
- Düşük maliyete homojen ısı dağılımı sağlar.
- Yukarı doğru olan gaz basıncından ötürü akışkan yatak sızdırmazdır
- Bu proses sürekli üretime adapte edilebilir.
- Borlama işleminin ardından direkt prosesin devamı şeklinde su verme işlemi yapılabilir.
- Proses maliyeti düşüktür.

Bu metottun en büyük dezavantajı, bor ajanlarının sürekli olarak retortlarda inert gazla beraber su ile yıkanmasıdır. Ayrıca, çıkış gazında florür bileşikleri tarafından kirletilmiştir ve kesinlikle arıtılmalıdır [13].



Şekil 2.13. Akışkan yatakta borlama prosesi [13]

2.4. Çeliklerin Borlanması

1895 yılında Moissan [12] tarafından ilk kez çeliklerin borlanması önerilmesinden günümüze kadar çeşitli araştırmalar yapılmış ve borlamanın teorik alt yapısı, teknolojik uygulaması, endüstriyel kullanımı vb. konularında gelişmeler sağlanmıştır.

Borlama işlemi ile çeliklerin yüzey sertliği 1600-2000 HV değerlerine yükselmekte, aşınma, yorulma, oksidasyon, korozyon (oksitleyici olmayan sulandırılmış asitlere, alkali ve eriyik metallere karşı) direnci artmaktadır [12-38].

Borlama, demir grubu malzemelerin kopma ve akma mukavemetlerini % 10-20, yorulma dayanımını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 artırmasına karşın plastisite özelliğini azaltmaktadır [16,28]. Tarım aletlerinin aşınmaya karşı borlanması malzeme değiştirilmesine oranla daha ekonomiktir; ya da ergimiş çinko yumuşak çeliklere karşı çok koroziftir, ancak borlanmış yumuşak çeliğin sıvı çinkoya karşı hem dayanımı yüksektir hem de diğer ürünlere oranla sonuç maliyeti daha azdır [31]. Şekil 2.14 de çeliklere uygulanan yüzey işlemleri neticesinde elde edilen tabaka kalınlığı ve uygulama sıcaklığı ile birlikte karşılaştırma verilmiştir [36]



Şekil 2.14. Genelleştirilmiş olarak çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri ile elde edilen tabaka kalınlığı ve uygulama sıcaklığı [36]

Endüstriyel olarak borlama prosesi, aluminyum ve silisyum içeren yatak çelikleri dışında yüzeyi sertleştirilmiş, temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çeliklere, döküm çeliklerine, Armco (ticari saflıkta) demire, gri ve küresel grafitli dökme demirlere, sinterlenmiş demir ve çeliklere uygulanabilmektedir [12-15,27]. Endüstriyel olarak borlama işlemi uygulanan çeliklerde bir kısmı EK A da verilmiştir [12].

Borlama prosesi östenit fazında gerçekleşmesinden dolayı havada sertleşen çelikler borlama sonrasında anında sertlik kazanırlar. Suda sertleşen parçalar, su verilmenin gerekli olduğu durumlarda borür tabakasının termal şoka maruz kalması nedeniyle borlamaya uygun değildir. Kurşunlanmış ve sülfürlü çelikler yüzeyde çatlak oluşma ihtimaline karşı, nitrürlenmiş çelikler ise çatlak hassasiyetlerinden ötürü borlama işlemine tabi tutulmamaktadır [15,27].

Borürleme reaksiyonu iki temel adımda meydana gelir. İlk aşama elektrolit/malzeme arayüzeyinde redüklenen borun FeBx tabakasına yayınımı ve ikinci aşama ise ilk aşamanın yanı sıra gerçekleşen FeBx tabakasından çelik matrikse doğru gerçekleşen sıcaklığa bağımlı ve borür tabakasının büyümesini sağlayan bor yayınımıdır. Bu yayınım hızı aşağıdaki denklem ile ifade edilir;

$$d = k\sqrt{t} \tag{2.4}$$

eşitlik 2. 4'de verilen denklemde; d borür tabakasının kalınlığını (cm), k sıcaklığa bağlı sabit, t verilen sıcaklıkta saniye cinsinden zamanı temsil etmektedir. Borun, borür tabakasına 950°C de yayınma hızı 1,82 x 10^{-8} cm²/s ve difüzyon zonuna ise 1,53 x 10^{-7} cm²/s dir. Sonuçta, borun taban malzeme içerisinde, borür tabakasından 7 kat daha geniş bir difüzyon zonu var olmaktadır. Bu noktadan çıkılarak, konsantrasyon gradyantının, difüzyon kontrollü olan borür tabakasının oluşumunda itici güç olduğu kabul edilmektedir [13].

Borlama işlemde kullanılan altlık malzemesinin kompozisyonuna, proses sıcaklığına ve süreye bağlı olarak tek fazlı (Fe₂B) veya iki intermetalik fazlı (Fe₂B, FeB) yapı oluşur [12,20,29]. Bu iki fazlı borür tabakasının davranışı tamamen farklıdır. Değer, Riehle ve Schatt' a göre FeB çekme kuvvetine maruz kalırken Fe₂B basma kuvvetine altında kalmaktadır [12]. Çoğu zaman bu gerilimler nedeniyle, iki faz arasında çatlaklar oluşmaktadır. Bu etki mekanik zorlamalar altında borür tabakasının tabaka tabaka kalkmasına neden olur. Termal şok veya mekanik etkiler altında yüzeyden

ayrılmalar ve tabaka halinde kalkmalar meydana gelmektedir. Bu nedenlerden ötürü, minimum FeB içeriğine sahip kaplama tabakaları elde edilmeye çalışılmaktadır.

Bor, atomunun düşük atom çapı ve yüksek mobilitesi sayesinde kolaylıkla demir alaşımlarına difüze olur ve intermetalik, oksit olmayan, seramik esaslı FeB ve Fe₂B fazlarını oluşturur [29]. Alaşımlarda, alaşım elementlerinin yer alan veya arayer katı eriyiği olarak davranacakları Hume-Rothery kuralları doğrultusunda belirlenir. Bu kurallar içinde en önemli olanı, atomik boyut faktörüdür. Demir-Bor sisteminde borun, atom çapı, demire oranla % 27 daha küçük olmasından ötürü bu element katı eriyik yapabilmektedir. Demir-Bor ikili denge diyagramı (Şekil 2.15) incelendiğinde ağırlıkça % 8,83 bor bileşiminde Fe₂B ve ağırlıkça % 16,23 bor bileşiminde FeB bileşikleri oluştuğu görülmektedir. Ayrıca diyagramda görülmeyen dengesiz Fe₃B ve FeB₂ gibi intermetalik bileşiklerinde oluşabildiği literatürde belirtilmektedir [14-15].



Şekil 2.15. Demir-bor ikili denge diyagramı [40]

Fe-B faz diyagramına göre, borun ferrit ve östenit içerisinde çözünürlüğü, çok düşüktür (900°C de % 0,008 den az). Brown ve Nicholson'a [13] göre $\alpha/\gamma/Fe_2B$ arasında yaklaşık 912°C de peritektik reaksiyonun gerçekleşir ve bor ferrit içinde östenite oranla daha iyi çözünür [27]. FeB ve Fe₂B fazlarının tipik karakteristik özellikleri Tablo 2.13 de özetlenmiştir. Bjürstörm ve Arnfelt ve Kiessling ferroborun strüktürünü ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Şekil 2.16 da FeB ve Fe₂B fazlarının atom yerleşimleri (001) projeksiyonu ile verilmiştir [12].



FeB yapısı

Fe₂B Yapısı

Şekil 2.16. FeB ve Fe₂B fazlarının atom yerleşimleri [12]

Özellik	Fe ₂ B	FeB
Kristal yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Latis Parametresi, [Å]	a=5,078; c=4,28	a=4,053; b=5,495; c=2,946
Mikrosertlik, [GPa]	18-20	19-21
Elastisite Modülü, [GPa]	280-295	590
Bor İçeriği, [% Ağ.]	8,83	16,23
Yoğunluk, [g/cm ³]	7,43	6,75
Termal Genleşme Katsayısı, [ppm/°C]	7,65 (200-600°C) 4,25 (100-800°C)	23 (200-600°C)
Ergime Sıcaklığı, [°C]	1389-1410	1540-1657
Termal İletkenlik, [W/m°K]	30,1 (20°C)	12,0 (20°C)
Elektrik Direnç, $[10^{-6}\Omega. \text{ cm}]$	38	80
Curie Noktası, [°C]	742	325
Renk	Gri	Gri

Tablo 2.13. FeB	ve Fe ₂ B fazlarır	un tipik karakteristik	özellikleri	[13-15,27,32,33]
-----------------	-------------------------------	------------------------	-------------	------------------

2.4.1. Alaşım Elementlerini Çeliklerin Borlanmasına Etkisi

Borlanmış alaşımların mekanik özellikleri, bor tabakasının kompozisyonuna ve bileşimine bağlı olarak önemli ölçüde değişim gösterir. Karakteristik testere dişli bor tabakası; saf demirlerde, düşük karbonlu çeliklerde ve düşük alaşımlı çeliklerde gözlenirken alaşım elementi ve/veya karbon miktarı artığında bu dişli yapı giderek düzleşmektedir [13]. Genel olarak alaşım elementleri çelikteki bor difüzyonunu yavaşlatarak yüzeyde oluşturulan borür tabaka kalınlığını azaltmaktadır [12-17,34]. Alaşım elementlerinin etkisini Blanter ve Besedin özel hazırlanmış aynı karbon içeriğine sahip farklı alaşım elementleri içeren alaşımlarla incelemişlerdir. Şekil 2.17 de % 60 Boraks ve % 40 B₄C kullanılarak 5 saat 1100°C de gerçekleştirilmiş termokimyasal borürleme deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar görülmektedir [12].

Çelik yapısında bulunan alaşım elementlerinin (karbon hariç), borürlerde kısmen de olsa çözünmeleri beklenir. Örneğin 45CrSiV6 ve 100WCr6 çelikleri borürlemeyi takiben HNO₃ ile dağlandıktan sonra yapılan spektral analizde, yüzeydeki borür tabakası içinde tüm alaşım elementleri tespit edilebilmiştir. Ancak farklı elementlerin FeB ve Fe₂B içinde çözünürlük değerlerinin büyük farklılık göstermeside gereklidir [12].



Şekil 2.17. Alaşım elementlerin miktarına bağlı olarak bor tabaka kalınlığı değişimi [12]

Çelik bünyesinde C ve Si miktarı artıkça FeB kararlılığı azalmaktadır örneğin % 1,2-1,25 C lu çeliklerde FeB tamamen yok olmaktadır. Periyodik cetvelin aynı bölgesinde yer alan Si, P, N, Ti, V, Nb ve Ta da karbon ile aynı etkiyi göstermektedir. Cr, Mo, W, Mn, Ni nin FeB ve Fe₂B ye olan etkisi aynıdır ve alışıla gelmiş konsantrasyonlarda bor difüzyonuna etki ihmal edilebilir seviyelerdedir [16,41].

Çelik bünyesinde bulunan çeşitli alaşım elementlerinin borür tabakası üzerine olan etkilerini genel olarak ele alırsak;

Karbon

Çelik bileşiminde karbon oranı arttıkça borürlemede oluşan tabaka kalınlığı azalmakta ve daha az dişli yapı oluşmaktadır [12-16,34,41-46]. Çelik bünyesinde bulunan karbon, borür tabakası içinde çözünürlük göstermediğinden dolayı, borürlenen yüzeylerde hemen borür tabakasının altında (Şekil 2.18) oluşmuş

karbonca zengin bölge görülür [12,42]. Kaplama tabakasının altında, perlitik bir faz oluşmaktadır. Bunun nedeni karbon elementinin bor tabakasında çözünmeyip, matrise doğru difüze olması sonucunda çelik bünyesinde alaşım cinsine bağlı olarak farklı karbürlerin (Fe₃C, Cr₂₃C₆, Fe₆C₃ gibi) oluşması ve bu karbürlerin borür tabakasının altında birikmesidir [13-15,43,45].



Şekil 2.18. Borür tabakası altında oluşan karbon zenginleşmesi 15CrNi6 Çeliği, Ekabor-2 ile 2 saat, 850°C işlem, yağda su verilmiş, 200°C ta tavlanmış (200X) [12]

Çeliklerde, karbon yüzdesinin artmasına bağlı olarak borür tabakasında oluşan FeB, Fe₂B fazlarının sertlikleri Şekil 2.19 da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi karbon konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, kaplama kalınlığının sertliğinde ve aşınma direncinde artış olurken darbe dayanımında azalma olmaktadır [12-16,41-46].

Şekil 2.19 da görüldüğü gibi çelik bileşiminde % 0,4 C miktarında karbon bulunması durumunda artan karbon oranına bağlı olarak borür tabakasının sertlik değeri artış göstermekte ve % 0,4C miktarının üzerinde ise yüzeyde oluşmuş FeB ve Fe₂B fazlarının sertlik değerleri sabit kalmaktadır. Borür tabakasında gözlenen bu sertlik değerindeki artışın nedeni olarak yüzeyde oluşan FeB, Fe₂B, (Fe, Cr, Ni)B, (Fe, Cr, Ni)₂B bileşiklerinde, daha fazla karbon çözünürlüğünün zor olması, ve bunun sonucu olarak yukarıda ele alınan karbürlerin matris yakınındaki alanlarda birikmesinden dolayı, borlama mekanizmasının etkilendiği ve söz konusu borür tabakasının daha sıkı ve sert yapılı olduğu düşünülmektedir [14,15].



Şekil 2.19. Borür tabakasındaki FeB ve Fe₂B fazlarının sertliğinin karbon miktarı ile değişimi [15]

Düşük ve orta karbonlu çeliklerde kolonsal yapılı borür tabakaları elde edilirken, yüksek karbonlu çeliklerde borürleme sonucu elde edilen kaplamanın, matriks ara yüzeyinin düzgün ve $\langle 002 \rangle$ düzleminde büyüme oryantasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Düşük ve orta karbonlu çeliklerde yüzeyde 10 μ dan az düzensiz olarak yönlenmiş FeB ve Fe₂B fazlarından oluşmuş siyah film tabakası gözlenir. Armco demir üzerinde yapılan araştırmalarda, saf bor ile borlanmış yüzeyde, borca zengin FeB_x (x>1) bileşiminde tabaka belirlenmiştir. % 2 C içeren çeliklerde düzensiz olarak yönlenmiş iki fazlı filme rastlanmamış ancak yüzeyde düzgün Fe₂B (002) fazı belirlenmiştir [14,15,44,45]. Bu noktadan hareketle, çeliklerde karbon miktarı artıkça, borür tabakasındaki Fe₂B fazının kararlığının FeB fazına göre artığı düşünülmektedir [12-16,41-45].

Krom

Krom, çeliklerde hem borür tabakasının morfolojisini hem de borür tabakasının kalınlığını ve diş derinliğini etkilemektedir. Çelik bileşiminde krom bileşimi artıkça bor tabaka kalınlığıyla beraber diş oluşumu da azalmaktadır [12-15,44,45].

% 4 Cr içeren çeliklerde 65-95 μ kalınlıkta kolonsal yapılı borür tabakası elde edilirken, % 12 Cr içeren çeliklerde borür tabakası ve matris ara yüzeyi düzgün 65 μ kalınlıkta kaplamalar elde edilebilmektedir. % 26 Cr bileşimine sahip çeliklerde ise borür tabaka kalınlığı ancak 5 μ civarında olmaktadır ve % 26 Cr ihtiva eden çeliklerde CrB fazına rastlanmaktadır [14,15,44].

% 12 Cr içeren çeliklerde yapılan incelemelerde, borlama sonucunda yüzeyde 5-10 μ civarında FeB tabakası, hemen altında 500-55 μ civarında Fe₂B tabakası tespit edilmiştir. Bor tabakası boyunca krom içeriği nispeten sabit kalmakta ve sadece % 12 Cr içeren çeliklerde, yüzeyde FeB zonunda krom azalması gözlenmektedir. Bunun muhtemel nedeni, krom FeB fazı tarafından içeri doğru itilirken, Fe₂B yapısına girerek (FeCr)₂B bileşiği oluşturmakta ve Cr₂B ve Fe₂B izomorf (eş yapılı) iken FeB ile CrB' nun izomorf yapıda olmamasıdır [44].

Kromlu alaşımlar borlandığında, borür tabakasının sertliğinin ve kırılganlığının artığı (Şekil 2.20), buna karşın borür tabakasının kalınlığının alaşımsız çeliklere oranla belirgin bir değişme göstermediği ve ancak krom miktarının artışına bağlı olarak elde edilen borür tabakasının azaldığı belirlenmiştir. Borür tabakası boyunca krom yüzdesi, tabaka yüzeyinden matrise doğru artış göstermektedir. Yani krom konsantrasyonu, Fe₂B fazına nazaran FeB fazında daha düşüktür [14,15,43].

FeB fazında krom 1000°C de atomik olarak % 40 oranında demirin yerini alabilmektedir ve tabaka içerisinde $Fe_{0,6}Cr_{0,4}B$ ve $Cr_{0,75}Fe_{0,75}B$ bileşikleri oluşturmak ve meydana gelen ε -(Cr-Fe)B fazının dağılımı, borür tabaka sertliğinin artmasına sebep olmaktadır. 1000°C sıcaklıkta yapılan borlama işleminde Fe₂B tabakasında atomik olarak % 17 oranında Cr çözünebilmektedir ve krom elementin Fe₂B tabakası içerisinde (Cr-Fe)₂B ve γ -(Cr-Fe)₂B fazları şeklinde bulunmaktadır [14,15].



Şekil 2.20. (a) FeB ve (b) Fe₂B fazlarının çelik bileşimindeki Cr miktarına bağlı olarak sertlik değişimi (O) Saf borür, (□) Çelik, (Δ) (Fe,Cr)₂B [15]

Volfram, Molibden, Vanadyum

Bu metallerin konsantrasyonu artıkça hem tabaka kalınlığı hem de dişli yapı oluşumu azalmaktadır. Son araştırmalar, borürleme uygulanacak çeliklerin vanadyum içeriğinin % 0,15 den fazla olmaması gerektiğini ortaya koymaktadır [12].

Nikel

Bu elementin borür tabakasına etkisi çok azdır. Ancak yine de artan nikel miktarına bağlı olarak dişli yapı oluşumunun azalmasına, porozite miktarının artmasına ve kaplamanın mekanik özelliklerinin kötüleşmesine neden olmaktadır [12-15,43-45]. Şekil 2.21 de artan nikel miktarına bağlı olarak borür tabakasının sertliğindeki değişim verilmektedir [15].

% 4 Ni içeren çeliklerde 90 μ borür tabaka kalınlığı elde edilirken, % 14 Ni ihtiva eden çeliklerde ise aynı koşullarda 60 μ tabaka kalınlığı elde edilmektedir. Fe-Ni alaşımlarında, borür tabakaları FeB ve Fe₂B fazlarından oluşmaktadır. Nikel, Fe₂B tabakasına karşılık gelen alt tabakadan yüzeye doğru segrege olmakta ve sertliği az miktarda düşürmektedir [13-15,43,44].



Şekil 2.21. Nikel miktarına bağlı olarak, borür tabakasının sertliğindeki değişim [15 Östenitik paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşan borür tabakasında, yüzeyde FeB ile birlikte Ni₃B fazı bulunmaktadır. Yüzeyin altındaki tabakada ise büyüme yönüne paralel olacak şekilde Fe₂B fazı bulunmaktadır. Sonuçta, krom ve nikel birbirlerine göre zıt bir davranış göstermekte; nikel borür tabakasının yüzeyinde, krom ise iç kısımlarında yoğunlaşmaktadır [14,15].

Mangan

Mangan, krom gibi tercihli olarak borür tabakasına girerek, yüzeye doğru yayılır. Bazı araştırmacılar manganın FeB fazında yoğun olarak bulunduğunu iddia ederken buna karşın diğer bir grup ise çözünmenin genellikle iç kısımdaki Fe₂B fazında olduğunu öne sürmüşlerdir. Literatürde artan mangan miktarına bağlı olarak kaplama ile matris ara yüzeyinin düzleştiği ve artan mangan miktarına bağlı olarak kolonsallığın da artığı ileri sürülmektedir [14,15].

Silisyum ve Alüminyum

Alüminyum ve silisyum, karbona benzer şekilde borür tabakasında çözünmemekte ve borlama esnasında çeliğin iç kısmına doğru itilerek, borür tabakası ile metal ara yüzey arasında FeSi_{0,4}B_{0,6} ve Fe₄SiB₂ bileşiklerinin ve ferrit fazının oluşmasına neden olmaktadır. Borür tabakasının aşınma direncini azaltması nedeniyle ferrit oluşturucu bu elementleri fazla miktarda içeren çelikler borlama işlemi için pek tercih edilmemektedir [12,14,15].

3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ergimiş tuz elektrolizi yoluyla çeşitli metal borürlerin sentezi konusunda sayısız araştırma yapılmasına ve çok fazla ileri teknoloji uygulaması olmasına rağmen, çeliklerin borlanması konusunda elektrolitik yöntemlerin endüstriyel uygulamanın sınırlı olması nedeniyle maalesef fazla araştırma mevcut değildir.

L. Segers, A. Fontana ve R. Winand [48]; Na₂B₄O₇ eriyiği içersinde değişik sıcaklıklarda (900-1050°C) demir taban malzeme kullanarak elektrokimyasal olarak borlama yapmışlar ve proses neticesinde elde edilen kaplamanın kalınlığına ve yüzey morfolojisine akım randımanının ve zamanın etkisini incelemişlerdir. Sodyum tetraborat elektrolit içinde yüksek akım yoğunluklarında borlamanın mümkün olduğunu ve uygulanan akım yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak sade Fe₂B veya iki fazlı FeB ve Fe₂B tabakalarını elde edebildiğini ve elektrolitik borlama sonunda yapılan ısıl işlem ile istenilen bor tabakasının elde edilebileceğini göstermişlerdir. Araştırmacılar diğer taraftan borlanmış çeliklerin borlanan yüzeyden iç bölgeye doğru Şekil 3.1 de verilen sertlik profiline sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

K. Matiasovsky, M. Chrenkova-Paucirova, P. Fellner ve M. Makyta [49], çeliklerin borlanmasını elektrokimyasal ve termokimyasal olarak incelemişlerdir. Elektrokimyasal borlamayı, KBF4 ve LiF-KF esaslı elektrolit için 700-850°C ve Na₂B₄O₇-NaCl esaslı elektrolitte ise 800-900°C sıcaklıklarda; termokimyasal borlama için 950°C de Na₂B₄O₇ ve B₄C ile Na₂B₄O₇ ve SiC içeren banyolarda çalışmışlardır. Yaptıkları incelenmeler neticesinde, borür tabakasını oluşumunun elektroliz zamanına göre (Şekil 3.2) parabolik hız kanununa uygun (eşitlik (3.1)) olduğunu belirlemişlerdir.

$$d = k\sqrt{\tau} \tag{3.1}$$

d= tabaka kalınlığı τ =zaman k= orantı sabit



Şekil 3.1. Elektrolitik yöntemlerle borürlenmiş çeliklerin sertlik değişim profili , 1000°C, 56A/dm², 480 saniye [48]



Şekil 3.2. Börür tabaka kalınlığının, d, zamanın kare köküne göre değişimi, (1) 900°C, (2) 850°C, (3) 800°C, (4) 750°C, (5) 700°C; ○ Na₂B₄O₇;
• KBF₄ [49].

Eşitlik (3.1) de verilen oransal sabittin k²'nin birimi (m² s⁻¹) ile difüzyon katsayısının birimi ile aynı olmasından ötürü, sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius denklemi ile açıklanırsa,

$$k^{2} = k_{0}^{2} \times e^{\left(\frac{-Q_{d}}{RT}\right)}$$
(3.2)

Q_d = Borür tabakasının aktivasyon enerjisi

Sonuçta, farklı bileşimlerdeki çelikler için yapmış oldukları hesaplamalar sonucunda elde etkileri veriler ışığında, aktivasyon enerjisinin borürleme sıcaklık aralığında değişmediğini, k^{0²} değerinin borürlenen çelik bileşimine çok bağlı olmasına karşın aktivasyon enerjisinin borürlenen çelik bileşiminden çok az etkilendiğini belirlemişlerdir. Elde edilen yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin, difüze olan bor ile taban malzemesi arasında meydana gelen kimyasal reaksiyondan, borür tabakası oluşumunun çok etkilendiği şeklinde yorumlamışlardır. Araştırmaları neticesinde,

- Borlama prosesinin, borun yüzeye difüzyonu ile kontrol edildiğini ve difüzyona bağlı olarak da, tabakanın bileşiminin ve büyüme hızının; borun yüzeye olan aktivitesine, sıcaklığa ve taban malzemesinin bileşimine bağlı olduğunu,
- Elektrokimyasal borlamada, kritik akım yoğunluğunun üstünde, bor tabakasının her zaman FeB ve Fe₂B' den oluştuğunu ve tabakanın büyüme hızının elektrolit komposizyonundan bağımsız olduğunu sadece sıcaklıktan etkilendiğini,
- Yüksek alaşımlı çeliklerin borlanmasında pek çok problemlerle karşılaşıldığını ve alaşım elementlerinin bor difüzyonunu engelleyen bir difüzyon bariyeri gibi davrandığını ve sonuç olarak bu etkinin hem tabakanın büyüme hızını hem de tabakanın faz bileşenini özellikle FeB oluşumunu tetiklediğini bulmuşlardır.

V. N. Tkachev, P. K. Grigorov ve B. B. Katkhanov [25]; elektrokimyasal borlamada kullanılan B₂O₃-MF, B₂O₃-MOH, B₂O₃-M₂CO₃ banyolar üzerinde araştırma yapmışlardır. Araştırmaları sonunda, boroksidin florürler ile reaksiyona girmesiyle zehirli gazların çıktığını, ayrıca boroksit ile NaOH veya LiOH reaksiyonu sonucunda elektrolitin iletkenliğinde ani düşüşlerin meydana geldiğini belirtmişlerdir. Deneysel

veriler ışığında, $\eta = B_2O_3 / Na_2O \ge 0,5$ olduğu koşullarda borlamanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Araştırmalar η değeri artıkça borlama hızının artığını (Bknz. Şekil 3.3) ancak bununla beraber banyonun korozivitesinin de artığını ortaya koymuştur.



Şekil 3.3. η oranın borür kalınlığına etkisi (920°C, 0,3A/cm², 0,5saat) [25]

Araştırmacılar kalsine edilmiş soda ve boroksit arasındaki reaksiyonları ve elektroliz esnasında gerçekleşmesi olası mekanizmayı aşağıdaki denklemler uyarınca açıklamışlardır [25],

$$B_2O_3 + Na_2O = Na_2B_2O_4 \tag{3.3}$$

Sodyum metaborat dissosiye olarak,

$$Na_2B_2O_4 = 2 Na^+ + B_2O_4^-$$
(3.4)

Dissosiye sodyum iyonun katotta redüklenerek metalik hale geçtiğini ve metalik sodyum ile boroksit arasında gerçekleşen kimyasal redüksiyon sonucu katot/elektrolit faz sınırında sodyumperoksit ve atomik bor oluştuğunu (eşitlik (3.6))

$$Na^+ + e^- = Na^0 \tag{3.5}$$

$$6 \text{ Na} + 2 \text{ B}_2\text{O}_3 = 3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + 4 \text{ B}$$
(3.6)

reaksiyon (3.6) sonucu oluşan atomik borun katot/elektrolit ara yüzeyinde katoda adsorbe olduğunu ve yüzeye difüze olurken, labil sodyumperoksit (Na₂O₂) fazla boroksit ile reaksiyona girerek tekrar sodyummetaborat oluşturduğunu (reaksiyon (3.7))

$$2 \operatorname{Na_2O_2} + 2 \operatorname{B_2O_3} = 2 \operatorname{Na_2B_2O_4} + \operatorname{O_2}$$
(3.7)

 $B_2O_4^{2-}$ anyonun ise anotta oksitlenirken, boroksit ve oksijen oluşturduğunu ve elektrolizin bir dönüşümden sonra eriyiğin aşağıdaki reaksiyon serisini

tamamladığını ve bundan dolayı elektrolitik borlamada elektrolit boroksit oluşmasına uygun bir bileşiğin ve boroksit ile beraber alkali metaborat oluşturacak alkali metal içeren bir kimyasal bileşenin mutlaka elektrolit bileşiminde bulunması gerektiğini vurgulamışlardır.

$$3 \operatorname{Na}_2 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_4 + 2 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_3 = 6 \operatorname{Na}^+ + 3 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_4^{--}$$
(3.8)

$$6 \operatorname{Na}^{+} + 3 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_4^{--} + 2 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_3 = 4 \operatorname{B} + 3 \operatorname{Na}_2 \operatorname{O}_2 + 3 \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_3$$
(3.9)

$$3 \operatorname{Na_2O_2} + 3 \operatorname{B_2O_3} = 3 \operatorname{Na_2B_2O_4} + 4 \operatorname{B} + 1,5 \operatorname{O_2}$$
(3.10)

S. H. Han, J. S. Chun [50]; Na₂CO₃, B₄C, NaCl ve NaOH gibi aktivatörlerin eriyik halindeki boraks içerisinde düşük karbonlu çeliklerin 800°C de borlanmasındaki etkilerini incelemiş ve çeliğe difüze olan elementel borun oluşum mekanizmasını açıklamaya çalışmışlardır. İyon hareketinin (ion mobility) banyoda mevcut olan Na₂CO₃ (Na₂O) miktarının artmasına bağlı olarak azaldığını da ileri sürerek olası reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki denklemler uyarınca açıklamışlardır,

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2 \quad (T > 400^{\circ}C)$$
 (3.11)

Na₂O =
$$2 \text{ Na} + 1/2 \text{ O}_2$$
 (Na₂O'nun parçalanması) (3.12)

$$Na_2B_4O_7 = 2 Na^+ + B_4O_7^{2-}$$
(3.13)

Sonuçta; katoda Na⁺ redüklenirken, anotta $B_4O_7^{2-}$ nin oksitleneceğini (Eşitlik(3.14) ve (3.15))

$$Na^+ + e^- = Na \tag{3.14}$$

$$B_4 O_7^{2-} = 2 B_2 O_3 + 1/2 O_2 + 2 e^{-}$$
(3.15)

$$Na + 2 B_2 O_3 = 3 NaBO_2 + B$$
 (3.16)

Sodyum ile bor oksidin reaksiyonu neticesinde ergime sıcaklığı 966°C olan NaBO₂ ve bor oluştuğunu ve numune yüzeyinde ne kadar kalın NaBO₂ oluşursa o kadar kalın borür tabakasının oluşacağını söylemişlerdir. Sonuç olarak da, eriyik boraks içerisinde aktive edilmiş sodyum üreten en iyi katkının Na₂CO₃ olduğunu ve aktive edilmiş bor konsantrasyonunun arttığını belirtmişlerdir. Bu yüzden de, boraks içinde yüksek Na konsantrasyonlarında, elektrolit viskozitesinin artmasına bağlı olarak, termokimyasal işlemlerin hızının arttığını ve katot yüzeyinde Na⁺ iyon konsantrasyonun yüksek kaldığını saptamışlardır.

NaCl ve boraks üzerine yapmış oldukları incelemeler neticesinde, NaCl ilavesiyle borür tabakasının kalınlığının çok az değiştiği yönünde yorumlamışlardır. Olası mekanizmayı aşağıdaki denklemlerle açıklamışlardır;

$Na_2B_4O_7 = 2 Na^+ + B_4O_7^{2-}$	(3.17)
$NaCl = Na^+ + Cl^-$	(3.18)

 $3Na + 2 B_2O_3 = 3 NaBO_2 + B$ (3.19)

Bütün veriler sonucunda genel olarak çıkarttıkları sonuçlar,

- 960°C sıcaklığın altında ergimiş borakstan bor oluşum mekanizması olarak,
 (3.16) reaksiyonun etkin olduğunu ve katı olarak yüzeyde oluşan NaBO₂' ın yüzeyde borun numuneye difüzyonunu engellediğini düşünmektedirler.
- Doğru akım kaynağından gönderilen alternatif akımın (superimposed a.c. on d.c.) bor oluşumu için kullanılan akım yoğunluğunu arttırdığını ileri sürmüşlerdir. 500 Hz ile 10 kHz arasında uygulanan çevrimsel akım frekansı ve 0,2 ± 0,16 Acm⁻²'deki akım yoğunluklarında elde edilen borür tabakası kalınlığının geleneksel yollarla yapılan elektrokimyasal borlamaya oranla 1,5-2 kat daha kalın ve uniform olacağını bildirmişlerdir.
- En iyi aktivatörün sırasıyla Na₂CO₃, B₄C, NaCl olduğunu ve en ekonomik aktivatörler kompozisyonları olarak ağırlıkça % 10 Na₂CO₃, % 10 B₄C, % 20 NaCl olduğunu ve eğer % 10 B₄C ve Na₂CO₃ veya % 10 B₄C ve NaCl gibi iki aktivatör kullanıldığı durumlarda ise borlanmış tabakanın kalınlığının % 25-40 oranında artığını belirtmişlerdir.
- Na₂O nun O₂ ve Na parçalandığını ve bununda aktif boru arttırdığını savunmaktadırlar [50].

M. Makyta, K. Matiasovsky ve P. Fellner [51] voltametrik ve kronopotansiyometrik yöntemlerle, LiF-KF-B₂O₃ ve LiF-KF-KBF₄ sistemlerinde platin katot üzerinde elektrolitik olarak bor redüksiyonunun mekanizmasını araştırmışlardır. Sonuçta, LiF-KF-KBF₄ sisteminde tetrafloroborat kompleks anyonundan borun 3-elektron prosesi uyarınca direkt olarak redüklendiğini bulmuşlardır. LiF-KF-B₂O₃ sisteminde ise bor oksit ile temel florürlü elektrolitin (LiF-KF) reaksiyona girmesiyle BF₄⁻ anyonunun oluştuğunu ve tanımlanamayan flora-okso-borat kompleks anyonlarının oluştuğunu ve ortalama O/B oranının 1,66 olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca BF₄⁻ anyonunun 700°C deki difüzyon katsayısını 4,4x10-9 m²s⁻¹ olarak bulmuşlardır.

M. Makyta, M. Chrenkova, P. Fellner ve K. Matiasovsky [52], termokimyasal olarak borlanmış yapının elektrokimyasal olarak analizini yapmışlardır. Na₂B₄O₇ eriyiği içindeki çözünmüş borun davranışını ve NaCl-KCl-Na₂B₄O₇ karışımındaki elektroaktif yapıları taramalı voltametrik (sweep voltametric) yöntem ile incelemişlerdir. Araştırmaları neticesinde,

- Klor iyonunun eriyik halindeki Na₂B₄O₇ ile reaksiyonundan borun, oksokloro kompleksleri veya BCl₃ oluştuğunu
- Eğer Na₂B₄O₇ eriyiğine B₄C, SiC gibi redüktant ajanlar ilave edildiğinde borun oluştuğunu ve eriyik içinde çözündüğünü saptamışlardır.

G. Kaptay, S. A. Kuznetsov [53], refrakter borürlerin ergimiş tuz elektroliz ile sentezlenmesi hakkında 100 kaynaktan faydalanarak yaptıkları genel derlemede elektrokimyasal olarak sentezlenen refrakter borürlerin deneysel bütün temel bilgilerinin bir tablo halinde toplamış ve akımlı ve akımsız olarak borlanan farkı metaller ve katotta ikili faz halinde redüklenen refrakter borürlerin üretimi üzerine yorumlar yapmışlardır.

B. V. Badushkin, B. Z. Polyakov [54]; kaplamanın kompozisyonunun, çeliğin karbon bileşiminin ve ışıl işlemin, borlanmış çelikte meydana gelen kalıntı gerilimine etkisini incelemişleridir. Araştırmanın sonunda ergimiş borakstan elektrolit kullanılarak yapılan elektrokimyasal borlama ile ergimiş boraks ve bor ya da silisyum karbür kullanılarak yapılan termokimyasal borlama neticesinde elde edilen kaplamanın faz kompozisyonun Tablo 3.1 gösterildiği üzere farklı olduğunu belirlemişlerdir.

	Kalınlık, µ				
Kaplama Prosedürü	Sürekli FeB	FeB iğnesel yapısının bittiği	Sürekli Fe ₂ B	Fe2B iğnesel yapısının bittiği	
Elektrolitik , (Ergimiş boraks; 950°C; 1,5 saat; 0,15A/cm ²)	35	100	-	150	
Termokimyasal, (% 70 Boraks + % 30 B ₄ C, 950°C; 4 saat)	-	30	30-70	100	
Termokimyasal, (% 70 Boraks + % 30 SiC, 950°C; 4 saat)	-	-	40-50	90	

Tablo 3.1. Farklı yöntemlerle üretilmiş borür tabakaların faz kompozisyonu [54]

Elektrolitik borlama ile oluşturulan borür tabakasında FeB ve Fe₂B tabakaları arasındaki farkın gözle görülür düzeyde olduğunu ancak sadece Fe₂B tabakalarının ayrılmasının imkansız olduğunu çünkü FeB yapısının Fe₂B yapısına iğnesel olarak çok girdiğini saptamışlardır. Ayrıca, B₄C kullanılarak yapılan termokimyasal borlamada, tabakada sürekli bir FeB oluşumunun gerçekleşmediğini bununla beraber yüzeyde iğnesel FeB oluşumlarının olduğunu söylemişlerdir. SiC kullanıldığı zaman ise FeB fazının oluşmadığını ve borür tabakasının sadece Fe₂B fazından meydana geldiğinin belirlemişlerdir. Yapılan çalışma neticesinde,

- Borlanmış çelikler içinde kalıntı gerilimi dağılımının, borür tabakasının bileşimine bağlı olarak değiştiğini
- Çeliğin bünyesinde bulunan karbon miktarının artmasına bağlı olarak elektrolitik olmayan borlama yapıldığında kalıntı geriliminin artığınını; ancak elektrolitik borlama yapıldığında kalıntı gerilimin azaldığını
- Borlama sıcaklığından itibaren fırında borlanan numune soğutulursa en yüksek seviyede kalıntı geriliminin oluşacağını ve soğutma hızının artmasının kalıntı gerilimini azalttığını
- Borlanmış çeliğe yapılan temperleme işleminin, borür tabakasındaki basma gerilimini arttırdığını saptamışlardır [54].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, Erdemir tarafından üretilen 7114 düşük karbonlu çelik taban malzeme üzerinde farklı elektrolit bileşimi, sıcaklık, akım yoğunluğu, süre ve katkı maddelerin türüne bağlı olarak elektrokimyasal olarak oluşturulan borür tabakasının kalınlık, mikroyapı, sertlik ve korozyon dayanımı özelliklerin etkisi ve bu parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir.

Parametrelerin incelenmesi esnasında yalnızca araştırılan parametre değiştirilmiş, diğer parametreler ise her deneyde bir önceki seride elde edilen optimumlar çerçevesinde sabit bir değerde tutulmuştur.

4.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Ergimiş tuz elektrolizi ile borlama işleminde kullanılan cihazlar ve markaları ve teknik özellikleri Tablo 4.1de, deney düzeneği ise Şekil 4.1 de verilmiştir.

Cihaz	Marka / Model
Yüksek Frekanslı Fırın	Repamet PV100
Doğru Akım Kaynağı	İnstek PSS-2005 \pm 0,001 A)
Etüv	Nuve Fn500
Terazi	SARTORIUS(± 0,001 G)
Boraks	ETİBANK (Teknik Kalite)
NaCl, CaCl ₂ , NaOH, Na ₂ CO ₃ , LiCl, BaCl ₂	Merck (Analitik Kalite)
Lazer Termometre	Raytek (± 1°C)
Parlatma Cihazı	Struers LaboPol-5
Optik Mikroskop	
Sertlik Cihazı	Leica Vmhtmot
X-ışınları	Philips

Tablo 4.1. Kullanılan malzeme ve cihazların marka ve modelleri.



(a)



(b)

(c)

Şekil 4.1. Deney düzeneğinin genel görünümü (a), üstten (b) ve yandan (c) görünüşü Deneylerde seramik muhafaza içinde bulunan 1 cm kalınlığında grafit potalar kullanılmıştır. Kullanılan grafitin gerek elektrolit kaybına neden olmaması gerek ise minimum direnç oluşturması için yüksek yoğunluklu grafit olmasına dikkat edilmiştir.

4.2. Deneylerin Yapılışı

Deneylerde, borlanması planlanan çelik malzeme, elektrolite daldırılmadan önce, yüzeyinin yağını almak, tanımlı yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla 600 nolu zımparaya kadar zımparalanmıştır. Çalışmalarda galvanostatik olarak çalışılmış ve çalışma akım yoğunluğuna bağlı olarak gerekli akım değeri \pm 0,001 hassasiyetli dijital doğru akım kaynağı ile sağlanmıştır.

Çalışmada farklı anot malzemeler denenmiş olmasına rağmen genel olarak parametre incelemelerinde platin anot (1,4×13×0,01cm) kullanılmıştır. Kullanılan platin anotlar 120° açı ile 3 cm çapında daire oluşturacak şekilde altıgen yüzeye yerleştirilmiş ve plakalar arasında yine platin teller kullanılarak konstrüksiyonun yüksek sıcaklık koşullarında sabit kalmasına çalışılmıştır.

Elektroliz esnasında, hücreyi ısıtmakta kullanılan yüksek frekanslı firinin sıcaklık kontrolü, elektrolit içinden alumina koruyucu içine yerleştirilmiş Pt-PtRh13 ve/veya Kromel-Alumel termokupl vasıtasıyla ve sıcaklık ölçümünün dış akımlardan etkilenme riskine karşılık da yüzeyden lazer termometre ile yapılmıştır. Yüzeyden alınan ölçümlerde gerek yüzeyden oluşan ısı kaybı gerek ise deney koşullarına bağlı olarak elektrolitin farklı yansıma özelliklerinden kaynaklanan faktörlere bağlı olarak sıcaklık ölçümleri $\pm 15^{\circ}$ C olacak şekilde yapılabilmiştir. Bu nedenlerden kaynaklanan sapmaları minimize edebilmek için iki farklı sıcaklık ölçümü ile sürekli olarak sıstemde sıcaklık salınımının minimum tutulmasına çalışılmıştır.

Borlama işlemi tamamlandıktan sonra katot, elektrolitten çıkarıldıktan sonra akım kesilmiş ve havada soğutulmaya bırakılmıştır. Katot yüzeyinde donan elektrolit sıcak suda kaynatılarak yıkanmıştır. Katodun elektrolite dalan (borlanan) kısmı elmas testere yardımıyla kesilmiş ve mikro yapı incelemesi için bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler klasik metalografik işleme tabi tutulmuş ve 80 nolu zımparadan başlayarak 2000 nolu zımparaya kadar zımparalanmış ve en son olarak 1µ luk alumina solüsyonu ile parlatılmıştır. Elde edilen parlatılmış yüzeyin mikroyapı fotoğrafları çekilerek borür tabakasının kalınlığı tabakanın diş derinliği ve diş yüksekliği baz alınarak FeB ve FeB₂ tabakası için ayrı yapılmış ve ilerleyen bölümlerde ayrıntılı tablolar halinde verildiği şekli ile ölçüm değerleri ortalama kalınlık cinsinden belirlenmiştir. Metalografik incelemelerde tabaka kolaylıkla ayırt edildiğinden her zaman dağlama uygulanmamıştır. Borür tabakasının
karakterizasyonu, yüzeyden ince film x-ışını çekilerek ve borür tabakalarının sertlik değerleri alınarak yapılmıştır.

Borlama prosesi ve optimum elektroliz koşullarının belirlenmesinde farklı deney serilerinde çalışılmıştır. Deney serileri ve parametrelerin değişim aralıkları Tablo 4.2 de verilmiştir.

Grup	Parametreler	Deney Koşulları	Değişken
Ι	Süre	% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 200 mA/cm ² , 900°C	1-5-10-15-30-60-90-120 dak.
II	Akım Yoğunluğu % 20 NaCl + % 80 Na2B4O7, 1 saat, 900°C		50-100-200-300-700 mA/cm ²
III	Sıcaklık	% 10 NaCl + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 1 saat, 200 mA/cm ²	800-900-1000°C
IV	$\eta = B_2 O_3 / N a_2 O$	900°C, 1 saat, 200 mA/cm ²	1,25-1,5-1,75-1,87-2,245
V	NaCl	900°C, 1 saat, 200 mA/cm ² , Na ₂ B ₄ O ₇	% 10-20 NaCl
VI	Katkı Maddeleri	% 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 900°C, 1 saat, 200 mA/cm ²	NaCl-CaCl ₂ -Na ₂ CO ₃ - NaOH-LiCl-BaCl ₂
VII	Korozyon Dayanımı	% 10 Na ₂ CO ₃ + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ , 1 saat, 200 mA/cm ²	% 10 HCl-H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄ - HClO ₄ - HNO ₃

 Tablo 4.2. Deneyler esnasında yapılan seri deney grupları

Optimum koşullarda elektrokimyasal borlama sonucunda elde edilen borür tabakasına 48 saatlik korozyon dayanım testi hacimce % 10 luk HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ ve HNO₃ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

5.1. Süre Deneyleri

Borlama, bor atomunun metalik malzeme yüzeyine bor kaynağı olarak kullanılan bir bileşik (örneğin H₃BO₄, Na₂B₄O₇) ve bu bor bileşiğinden, borun malzeme yüzeyinde redüksiyonunu sağlayan bir redüktanın (örneğin B4C, Si, FeSi, FeB, e⁻ vd.) bulunduğu ortamda malzeme yüzeyinde, kimyasal/elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu ortaya çıkan elementel borun, yüzeyden difüzyonu ile tek fazlı Me₂B veya çift fazlı Me₂B+MeB yapısının oluşumuna dayanan bir yüzey işlemidir. Elektrokimyasal borlamada zamana bağlı olarak ve uygulanan akım etkisiyle elektrolit bünyesinde bulunan bor bileşiklerinden redüklenen bor, çelik taban malzemesine doğru difüzyona başlar. Bor difüzyon miktarına bağlı olarak yüzeyde borca zengin FeB_x (x > 1) yapısından başlayarak bir gradyant üzerinde sırasıyla FeB, Fe_2B ve Fe_yB (y > 2) yapısının oluşumu beklenir [55,56]. Gradyantın açısına ve borlama süresine (Faraday yasasına göre artan zamanla redüklenen bor miktarı artar) bağlı olarak da borür tabakasının kalınlığında değişim beklenmektedir. Diğer taraftan tüm difüzyon kontrollü reaksiyonlarda olduğu gibi, ilerleyen reaksiyon zamanına bağlı olarak, tabaka kalınlığının birim zamanda büyüme hızının doğrusal gelişmeyeceği oluşan tabaka kalınlığının belirli denklemle aksine bir tanımlanabilecek hızda değişeceği öngörülmektedir. Bu temel noktalardan hareketle öncelikle borürleme deneylerinde diğer parametreler literatürden tespit edilen veriler ışığında sabit tutularak zamana bağlı tabaka değişimi incelenmiştir.

Elektroliz süresine bağlı olarak borür tabakasının oluşumu ve tabakada gerçekleşecek olası değişimleri incelerken katot malzemesi olarak Ereğli Demir Çelik fabrikasından temin edilen ve en düşük alaşımlı çelik olan 7114 serisi çelik malzeme, % 10 NaCl ve % 90 Na₂B₄O₇ dan oluşan elektrolit, 900°C banyo sıcaklığı ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda çalışılmıştır.

Zamana bağlı olarak borür tabakasının kalınlığı, kompozisyonu, sertliği, metalografik yapısı ve faz bileşiminde gerçekleşen değişimler incelenmiş ve bu

kosullarda 60 dakika sonunda elde edilen borür tabakasına ait x-ısınları faz analizi Şekil 5.1 de verilmiştir. Faz analizinden görüldüğü üzere, elektrokimyasal borlama ile yüzeyde FeB'den başlayarak difüze olan bor miktarına bağlı olarak Fe₃B'ye kadar katmanlı halde olusan bir borür tabakası bulunmaktadır. Fe₃B fazı bu calışmaya kadar elektrokimyasal borlama yapan araştırmacılar tarafından tespit edilmemiş olup, sadece termokimyasal ve yeni geliştirilen termokimyasal olmayan yöntemlerle tarafından olması borlama yapan araştırmacılar muhtemel faz olarak değerlendirilmiştir [55-57,35]. Bu çalışmada ilk kez elektrokimyasal yöntemle üretilmiş borür tabakası içinde tanımlanan bu fazın olası yeri Şekil 5.2 de gösterilmiştir. Oluşan borür tabakasında fazların dağılımı ve oranları ilerleyen bölümlerde metalografik inceleme kısmında daha ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.



Şekil 5.1. 7114 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan borür tabakasına ait x- ışınları analizi (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Şekil 5.1 de verilen faz analizinden ve Şekil 5.2 de faz analizi alınan yapının mikroyapı fotoğrafından da görüldüğü gibi elektrokimyasal olarak çelik malzemenin uygun elektrolit içinde polarizasyonu ile yüzeyde farklı oranlarda bor içeren FeB_x bileşiklerinden oluşan bir borür tabakası oluşmaktadır. Ancak oluşan bu tabakanın kalınlığı ve tabaka içinde fazların dağılımı ve büyüme morfolojisi zamana bağlı olarak, yapının bileşimine ve çelik taban malzemenin içerdiği yapı hatalarına bağlı

olarak bölgesel olarak farklı hızlarda ilerlemekte ve bunun sonucu olarak da literatür değerlendirme kısmında açıklandığı gibi (Bknz. Şekil 2.6) dişli bir yapı ortaya çıkmaktadır. Borür tabakasının oluşumuna bağlı olarak ortaya çıkan bu dişli yapı kalınlık ölçümlerinde standardizasyonu zorlaştırdığından dolayı bu tez kapsamında tabaka kalınlıkları tüm fazların tepe ve platolarının farklı noktalarda (kenar, köşe, en dip, en uzun en kısa) ölçülmesi ve bunların ortalamasının alınması yolu ile tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. 7114 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan borür tabakasında mevcut fazlar (400X)
(% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Elektroliz süresine bağlı olarak oluşan tabaka kalınlıklarının değişimi Tablo 5.1 de verilmiştir. Zamana bağlı olarak tabaka kalınlığında tespit edilen değişim miktarı L. Seger ve arkadaşlarının [48] tespit ettikleri sonuçlar ile uyuşmaktadır.

Elektroliz süresine bağlı olarak borür tabakasının kalınlığındaki artış dikkate alınarak oluşturulan zaman-tabaka kalınlığı grafiği Şekil 5.3 de verilmiştir. Şekil 5.3 de görüldüğü üzere zamana bağlı olarak ilk 30 dakikada tabaka kalınlığı belirli bir hızda artarak yaklaşık > 100 μ kalınlığına ulaştıktan sonra büyüme çok yavaşlamaktadır. Borür tabakasının büyümesinin difüzyon kontrollü olup olmadığının belirlenmesine yönelik olarak "s^{1/2} - tabaka kalınlığı" ilişkisi incelenmiş ve grafik Şekil 5.4 de verilmiştir.

Deneyde İncelenen Parametre	1 dakika		5 dakika		10 dakika		15 dakika		30 dakika	
	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (μ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)
Maksimum	18,80	Yok	39,77	23,60	45,11	20,89	62,30	34,25	108,80	96,00
Minimum	6,58		7,14	8,59	30,00	14,23	40,85	20,00	54,37	62,00
Diğer Ölçülen Kalınlık Değerleri	15,75 7,20 14,50 8,50 13,90 10,12		30,36 26,05 16,70 28,00 37,32 21,52	16,60 21,58	41,50 40,13 40,07 34,89 40,02 41,26	16,87 17,69 16,23	56,76 51,36 61,75 56,87 59,03 46,34	23,04 37,22	94,12 105,37 94,02 96,04 101,68 103,26	88,00 92,50 86,00 78,15
Ortalama	11,92	0	25,86	17,59	39,12	17,18	54,41	28,62	94,70	58,77

.

Tablo 5.1. Elektroliz	süresine	bağlı	olarak	oluşan	borür	tabakasının	farklı	bölgelerde	ölçülen	kalınlık	değerleri
(% 10 NaC	1 + % 90 Na	a ₂ B ₄ O ₇ ,	200 mA/o	cm ² , 900°	C)						

56 L

Deneyde							
İncelenen	60 da	ıkika	90 dal	kika	120 dakika		
Parametre							
	Toplam	Toplam FeB Toplam Toplam		Toplam	FeB		
	Tabaka	Tabakası	Tabaka	Tabaka	Tabaka	Tabakası	
	Kalınlığı (µ)	Kalınlığı (µ)	Kalınlığı (µ)	Kalınlığı (µ)	Kalınlığı (µ)	Kalınlığı (µ)	
Maksimum	124,08	57,24	142,00	90,96	160,45	113,94	
Minimum	76,33	27,78	88,63	47,00	111,85	48,00	
	109.83	29,61	119,45	79,65	158,00	97,21	
Diğer	83 42	48,92	134,83	79,34	155,35	71,20	
Ölcülen	84 34	51,59	114,65	64,43	113,60	89,00	
Kalınlık	106.2	39,57	115,95	49,38	129,47	76,87	
Dağarlari	84.81		126,81		115,25	100,90	
Degenen	86,99		113,60		128,20		
Ortalama	94,75	42,45	119,49	68,46	134,02	85,30	



Şekil 5.3. Elektroliz süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C)

Şekil 5.4 incelendiğinde borür tabakasının oluşumunun parabolik hız kanununa uyduğu ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu açıkça görülmektedir.

$$d = 0.949 s^{1/2} + 32.433$$
(5.1)

K. Matiasovsky ve arkadaşlarının [49] yaptığı incelemede tespit ettikleri ve diğer taraftan ASTM Handbook' da [13] belirtilen borür tabakasının büyüme hız denklemi eşitlik (5.2) deki gibi tanımlanmıştır [13,49]. K. Matiasovsky ve arkadaşları tarafından verilen değerler Şekil 5.4 de kesikli çizgi olarak verilmiştir.

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

Şekil 5.3 incelendiğinde borlama süresinin artmasına bağlı olarak borür tabakasının kalınlığında ilk 30 dakikada üssel bir artış görülürken bu artışın 30 dakikadan sonra neredeyse zamandan bağımsız hale geldiği görülmektedir. Benzer sonuç, diğer araştırmacılar tarafından diğer borürleme yöntemlerinde elde edilmiş ve ASTM Metals Handbook'da borürleme yöntemi ile ulaşılacak tabaka kalınlığı taban malzemenin kompozisyonuna ve konfigürasyonuna bağlı olarak değiştiği ve bu tabaka kalınlığının demir alaşımları için yaklaşık olarak 130 µ olduğu belirtilmiştir [13].



Şekil 5.4. Toplam tabaka kalınlığının s^{1/2} ile değişimi, (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C)

Borürleme esnasında prosesi kontrol eden difüzyon aşamasının etkinliğini ortaya koymak için 1cm² lik yüzey alanında, maksimum difüzyon tabaka kalınlığına ulaşana kadar geçen süreyi Faraday yasasına göre hesaplarsak;

$$Q = \frac{A \times I \times t}{n \times F} \tag{5.3}$$

$$V = 1 \times 1 \times 0,013 = 0,013 cm^3$$
(5.4)

V : Borür tabaka hacmi [cm³]

$$\rho_{Bor\ddot{u}Tabakast} = (\rho_{FeB} \times 0,5) + (\rho_{Fe_2B} \times 0,5)$$

$$\rho_{Bor\ddot{u}Tabakast} = (6,75 \times 0,5) + (7,43 \times 0,5)$$

$$\rho_{Bor\ddot{u}Tabakast} = 7,09g / cm^3$$
(5.5)

ρ : Borür tabaka kalınlığı

$$\rho = \frac{Q}{V} \Longrightarrow Q = \rho \times V \tag{5.6}$$

$$Q = 7,09 \times 0,013 = 0,09217g$$
 (FeB + Fe₂B)

Her fazdan % 50 oluştuğu varsayılırsa, tabaka içinde oluşan FeB (0,046085 g) fazında 0,007566 g B ve Fe₂B (0,046085 g) fazında 0,004186 B olmak üzere toplam teorik bor miktarı 0,011752 g dır. Bu kadar borun elektrokimyasal olarak redüklenmesi için gerekli süre (200 mA/cm² ve 7,31 cm² yüzey alanlı katot için)

$$t = \frac{Q \times n \times F}{A \times I} \tag{5.7}$$

 $t = \frac{0.011752g \times 3 \times 96500A/s}{10.811g \times 1.462A}$

t = 215,251s = 3,587 dakika

Diğer taraftan, 1 μ tabaka kalınlığının oluşması için gerekli süre ise denklem (5.3) e göre 1,655 saniye ve borür tabakasının teorik büyüme hızı ise 0,6039 μ /saniye dir.

Deneysel olarak tespit edilen büyüme hızları dikkate alındığında elektrolitik borürlemenin ilk 1 dakikasında yaklaşık 12 μ luk bir tabaka oluşurken 5. dakikada 25,858 μ ve 10. dakikada ise 39,123 μ a ulaşılmaktadır. Birim zamanda büyüyen tabaka kalınlığı dikkate alındığında zamana bağlı olarak azalan difüzyon hızı ile tabakanın büyümesi yavaşlamaktadır. Şekil 5.5 de teorik olarak ulaşılması gereken tabaka kalınlığı ile gerçekleşen tabaka kalınlığı arasındaki ilişki ilk 30 dakika için verilmiştir.

Şekil 5.5 de görüldüğü gibi teorik olarak oluşması gereken tabaka kalınlığı ile deneysel olarak elde edilen tabaka kalınlığı arasındaki fark, elektroliz süresince oluşan borür tabakasının bor difüzyonu engellemesine bağlı olarak sürekli artmaktadır.



Şekil 5.5. İlk 30 dakikada zamana bağlı olarak teorik tabaka kalınlığı ile gerçek tabaka kalınlığı arasındaki değişim (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C)

taraftan farklı elektroliz sürelerinde Diğer oluşan tabakanın morfolojisi incelendiğinde (Bknz. Şekil 5.6 (a)-(h)) ilerleyen elektroliz süresine bağlı olarak tabakanın yapısında belirgin değişimler olduğu açıkça görülmektedir. İlk 1 dakikada oluşan tabaka büyük çoğunlukla beyaz renkli Fe₂B tabakasından oluşurken, 5. dakikada tabaka kalınlığı artışıyla beraber koyu renkli FeB tabakası elektrolit/çelik matris ara yüzeyinden içe doğru oluşmaya başlamakta ve tüm tabakanın en alt bölgesinde bant seklindeki büyüme yerine, disli yapıda büyüme baslamaktadır. 5. dakikadan itibaren borür tabakasında boşluklar ve kısmi çöküntüler ortaya çıkmakta ve bu bölgeler 10 ve 15. dakikada borca zengin üst yüzeyde daha fazla olmakla beraber tabakanın tümünde görülmektedir. Bu boşluklar muhtemelen oluşan FeB tabakası nedeniyle ortaya çıkan hacimsel büyümenin etkisi altında oluşan mikro çatlaklar nedeniyle bazı bölgelerin zımparalama esnasında dökülmesine bağlı olarak görünür hale gelmektedir.

Elektroliz süresinin 30-120 dakika aralığında gerçekleştirilmesi ile oluşan morfoloji dikkate alındığında tabakada belirgin bir büyümenin olmadığı yani tabaka

kalınlığının fazla değişmediği ancak artan elektroliz süresine bağlı olarak koyu renkli olarak görülen FeB tabakasının kalınlığının ve FeB fazına ait dişlerin uzunluğunun arttığı görülmektedir. 30. dakikadan itibaren çelik matris yüzeyine paralel ve FeB/Fe₂B faz sınırında olmak üzere tabakada ikiye ayrılma gözlenmektedir (Bknz. Şekil 5.6 (e)-(h))

Şekil 5.6 da verilen ve elektrolizin ilk 15 dakikasında elde edilen tabakalara ait fotoğraflar incelendiğinde 1. dakikada (12 μ tabaka kalınlığı) sadece Fe₂B fazı oluştuğundan tabakanın homojen ve hatasız olduğu, 5 dakikada (17,6 μ tabaka kalınlığı) FeB tabakası oluşumu ile tabaka yapısında düzensizliklerin başladığı ve 10 dakika (39,123 μ tabaka kalınlığı) ve üzerindeki borürleme sürelerinde FeB oluşumunun artmasıyla beraber FeB-Fe₂B fazları arasında bölgesel kırılmaların oluşmaya başladığı ve tabakadan dökülmeler şeklinde (Bknz. Şekil 5.7) ortaya çıkan yüzey hataları tespit edilmiştir.

Tabaka içinde meydana gelen yüzeye paralel çatlamalar ve dökülmeler/oyuklanmalar muhtemelen FeB ve Fe₂B fazlarının termal genleşme katsayıları arasındaki farklardan ötürü soğuma esnasında FeB fazının yaratmış olduğu çekme ve Fe₂B fazının yaratmış olduğu basma geriliminden dolayı meydana gelmektedir. Diğer taraftan elektroliz süresince borür tabakasının çelik matriks içinde büyümesinin aşırı yavaşlamasına bağlı olarak, tabakada artan bor içeriği nedeniyle oluşan FeB fazı arttıkça ortaya çıkan hacim genleşmesi nedeniyle FeB ve Fe₂B ara yüzeyine paralel çatlaklar oluşması da muhtemeldir. M. Rile [58] tarafından yapılan çalışmada da borür tabakasında oluşan bu çatlaklar tespit edilmiştir ve M. Rile çatlakların oluşmasını benzer bir mekanizması ile tanımlamıştır.



(a) 1 dakika

(b) 5 dakika



(c) 10 dakika

(d) 15 dakika





Şekil 5.7. Borlama işleminde tabakada oluşan bölgesel dökülmeler/oyuklanmalar (X 200) (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Borür tabakası içinde Şekil 5.7 den açıkça görüldüğü gibi renk farklılığı ile kolayca izlenebilen iki farklı faz oluşumu gerçekleşmektedir. Bu fazların özelliklerinin (termal genleşme, yoğunluk, % B, renk, yüzey gerilim vd.) birbirinden farklı olması ve oluşan FeB tabakasının kalınlığına bağlı olarak yüzeyin gösterdiği özelliklerin uygulama açısından taşıdığı anlam dikkate alınarak zamana bağlı olarak yüzeyde oluşan FeB ve toplam borür tabakasının oluşumu incelenmiş ve Şekil 5.8 de verilmiştir.

Deneyler neticesinde elde edilen tabakaların sertlik değerleri de tabakanın tanımlanmasında kullanılan diğer bir özellik olarak belirlenmiştir. Aynı karakteri taşıyan bölgelerden (yüzeyden tanımlı uzaklık) pek çok fazla noktadan alınarak oluşturulan ortalama sertlik değerleri Tablo 5.2 de verilmiştir. Tespit edilen sertlik değerleri incelendiğinde, matris/elektrolit ara yüzeyinden malzeme içine doğru difüze olan bor miktarına bağlı olarak sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. En dışta bulunan borca zengin kısım olan FeB' nin sertliği 1700 HV iken yüzeyden içe doğru matrise yaklaştıkça azalmakta olan bor miktarına paralel olarak FeB/Fe₂B geçiş zonunda 1500 HV, Fe₂B faz bölgesinde 1200HV ve Fe_xB/Fe (x>3) geçiş zonunda 172 HV değerine düşmektedir. Çelik matriksin sertlik değeri başlangıca göre sadece tane büyümesine bağlı olarak bir miktar azalmakta ve 100 HV seviyelerinde kalmaktadır. Sertlik değerindeki bu kademeli azalma sayesinde borlanmış malzemelerin ani darbe dayanımları yüksek olmaktadır. Ölçülen sertlik

değerleri ve yüzeyden mesafeye bağlı olarak sertlik değerindeki değişim (Bknz. Şekil 3.1) literatür ile örtüşmektedir.



Şekil 5.8. Zaman bağlı olarak borür tabakası ve FeB tabakasının kalınlığındaki değişim (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C)

Tablo 5.2. Borür tabakasında faz bölgelerine bağlı olarak sertlik değerlerinin* değişimi (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C, 1saat)

Çelik Taban Malzemesinin Sertliği [HV]	Matriks ile Fe ₂ B Geçiş Bölgesinin [HV]	Fe2B Bölgesi [HV]	Fe ₂ B ve FeB Geçiş Bölgesi [HV]	FeB Bölgesi [HV]
100	172	1200	1500	1700

* : Sertlik değerleri farklı ölçümlerin ortalama değeridir

Yukarıdaki bölümlerde ayrıntısı ile ele alınan, elektroliz süresine bağlı olarak elde edilen borür tabakasındaki değişimlerin incelenmesi ve irdelenmesi sonucunda elektrokimyasal borlama için optimal elektroliz süresinin 30-60 dakika aralığında olduğu görülmektedir. Ancak, dişliler arasındaki tepelerin daha az olmasından ve 90 ile 120 dakikaya oranla çatlak oluşumunun azlığı dikkate alınarak 1 saatlik elektroliz süresi optimum süre olarak belirlenmiş ve bundan sonraki parametre araştırmalarında optimal aralığın üst sınır değeri olan 1 saat kullanılmasına karar verilmiştir. Sürenin 1 saat seçilmesi ile farklı koşullarda (düşük sıcaklık, düşük B içeren elektrolit vb.) elde edilecek borür tabakalarının büyümesi için yeterli elektroliz süresinin bulunması da göz önüne alınmıştır. Böylece farklı koşullarda aynı veya yakın kalınlıkta tabaka kalınlığının oluşması için yeterli zamanın tanınması ile özellikle farklı elektrolit bileşimlerinde ve katkıların yüzey özelliklerine etkisinin incelenmesi aşamasında kıyaslamanın kolaylaşacağı öngörülmüştür.

5.2. Akım Yoğunluğu Deneyleri

Elektrokimyasal proseslerde katotta metal redüksiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri, sistemden geçen akımdır. Faraday yasasına göre sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak redüklenen madde miktarı artarken aynı zamanda uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan polarizasyon etkisinde redüksiyon ve kütle transferi hızlandığından dolayı tabakanın büyüme morfolojisinde değişim ortaya çıkması beklenen bir olgudur. Bu seride 50-100-200-300-700 mA/cm² akım yoğunluklarında çalışılarak birim zamanda sistemden geçen akım miktarının (akım yoğunluğunun) borürlemeye etkisi incelenmiştir. Araştırmalarda Ereğli Demir Çelik fabrikasından temin edinilen en düşük alaşımlı 7114 serisi çelik katot malzemesi olarak kullanılırken % 20 NaCl, % 80 Na₂B₄O₇, 900°C koşulları sabit tutulmuş ve süre deneylerinde tespit edilen 1 saatlik optimum elektroliz süresinde çalışılmıştır. Önceki bölümde belirtildiği üzere yine tanımlı bölgelerden tüm örneklerde aynı yerlerden ölçüm alınmasına azami dikkat edilerek tabaka kalınlığı ölçümü yapılmış ve bunların ortalama sonuç değerleri Tablo 5.3 de verilmiştir.

Farklı akım yoğunluklarında oluşan borür tabakası kalınlığı değişimi Şekil 5.9 da ve borür tabakasında mevcut FeB fazına ait tabaka kalınlık değişimi Şekil 5.10 da gösterilmiştir. Şekil 5.9 incelendiğinde, artan akım yoğunluğuna bağlı olarak 50-200 mA/cm² aralığında tabaka kalınlığının, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak arttığı görülmektedir. Buna karşın maksimuma ulaşan tabaka kalınlığı 300 ve 700 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan deneylerde 200 mA/cm² lik deneyde elde edilen tabaka kalınlığına göre artmak yerine tam aksine bir miktar azalma göstererek 100 mA/cm² deneylerinde elde edilen 88,68-106 μ aralığında sabit kalmaktadır. Benzer şekilde Şekil 5.10 da verilen akım yoğunluğu-FeB tabaka kalınlığı grafiğinde de en yüksek FeB tabakasına 200 mA/cm² değerinde ulaşıldığı açıkça görülmektedir.

 Tablo 5.3.
 Akım Yoğunluğu deneylerinde elde edilen tabaka kalınlıkları

Deneyde İncelenen Parametre	$50 mA/cm^2$		50 mA/cm ² 100 mA/cm ² 200 mA/cm ²		300 mA/cm ²		700 mA/cm ²			
	Toplam	FeB	Toplam	Toplam	FeB	FeB	Toplam	FeB	Toplam	FeB
	Tabaka Kabular (u)	Tabakası Kalumluğu (m)	Tabaka Kabular (u)	Tabaka Kalumběr (u)	Tabakası Vəlumluğu (m)	Tabakası Kolumbar (u)	Tabaka Kabubăr (u)	Tabakası Kolumbiği (11)	Tabaka Kalunitžu (u)	Tabakası Kalupluğu (m)
	Kannigi (µ)	Kannigi (µ)	Kanningi (µ)	Kanningi (µ)	Kanningi (µ)	Kanningi (µ)	Kanningi (µ)	Kanningi (µ)	Kannigi (µ)	Kannigi (µ)
Maksimum	52,68	Yok	110,96	60,12	124,08	57,24	112,80	68,31	142,66	98,624
Minimum	20,04		55,00	12,42	76,33	27,78	58,41	28,61	70,00	23,66
Diğer	49,40		97,00	50,00	109,83	29,62	111,36	65,97	96,00	67,71
Ölçülen	50,82		103,00	35,80	83,42	48,92	69,67		123,42	85,24
Kalınlık	48,00		99,64	42,90	84,34	51,59	107,35		120,00	80,00
Değerleri	29,50		63,54		106,20	39,57	78,01		90,77	65,00
_	52,25		93,86		84,81		103,07		85,17	
	51,80		102,30		86,99		68,73		120,00	
Ortalama	44,31	0	90,66	40,24	94,75	42,45	88,67	54,29	106,00	70,03

(% 20 NaCl + % 80 Na₂B₄O₇, 900°C, 1 saat)



Şekil 5.9.Toplam borür tabakasının akım yoğunluğuna bağlı olarak
değişimi(% 20 NaCl + % 80 Na2B4O7, 1 saat, 900°C)



Şekil 5.10. FeB tabakasının akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi (% 20 NaCl + % 80 Na₂B₄O₇, 1 saat, 900°C)

Şekil 5.10 incelendiğinde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak 50-200 mA/cm² aralığında FeB fazına ait tabaka kalınlığının 0 dan 70,4 μ değerine ulaştığı görülmektedir. Akım yoğunluğunun 200 mA/cm² den büyük olduğu koşullarda yine toplam tabaka kalınlığında olduğu gibi FeB tabakasının kalınlığı artmamakta aksine sabit kalmaktadır. Hatta 200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen kalınlığa göre bir miktar azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni, önceki bölümde de ele alındığı gibi akım yoğunluğu arttıkça artan madde redüksiyonuna rağmen, toplam bor tabakası büyüme kinetiğine bağlı olarak belirli bir tabaka kalınlığına ulaşınca difüzyonun durma noktasına gelmesidir. Ancak buna rağmen artan akım yoğunluğuna bağlı olarak "Toplam Tabaka" ile "FeB Tabaka Kalınlığı" farkı dikkate alındığında 200 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar yaklaşık 45-50 μ olan fark daha yüksek akım yoğunluğuna bağınsız hale gelmektedir. Bu değişim akım yoğunluğunun yükselmesiyle, yüzeyde redüklenen bor miktarına bağlı olarak tabaka içine difüze olan bor miktarının arttığını ancak borür tabakası içinde, bor atomlarının ilerlemesinin de belirli bir değerden sonra sabit kaldığını ortaya koymaktadır.

Şekil 5.10 da verilen Faraday yasasından faydalanılarak hesaplanan teorik tabaka kalınlığı doğrusu ile deneysel verilere ait eğri karşılaştırıldığında; akım yoğunluğunun yükselmesiyle, artması gereken tabaka kalınlığı, teorik büyüme değerine asla ulaşamamakta ve artan akım yoğunluklarına bağlı olarak teorik tabaka kalınlığı ile deneysel elde edilen tabaka kalınlığı arasındaki fark artmaktadır. Bu sonuç, elektrolitik borürlemede enerji optimizasyonu açısından mümkün olduğunca düşük akım yoğunluklarında çalışılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ancak akım yoğunluğu optimizasyonunda sadece enerjinin efektif kullanımı baz alınmayarak diğer faktörlerinde mutlaka dikkate alınması gerekliliği kaçınılmazdır.

Grafik üzerinde belirtilen akım yoğunluğu deneylerinde elde edilen tabakaların metalografik incelemesinde elde edilen yapılar (Bknz. Şekil 5.11) incelendiğinde, 200 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar olan bölgede akım yoğunluğunun yükselmesiyle toplam borür tabaka kalınlığının ve tabaka içinde FeB oluşumunun artığı görülmektedir. Düşük akım yoğunluğunda (50 mA/cm²) aşırı derecede dişli bir yapı oluşmakta ve yapı içinde FeB tabakası gözlenmemektedir (Şekil 5.11 (a)). Akım yoğunluğunun 100 mA/cm² değerine yükselmesi ile tabaka kalınlığı yaklaşık 2 katına ulaşırken oluşan tabakanın yarısının FeB yapısında oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 5.11 (b)). Akım

yoğunluğu değerinin 200 mA/cm² olduğu koşullarda oluşan tabaka yapısının (Şekil 5.11 (c)) diğerlerinden farklı olduğu ve FeB tabakasında oyuklanma/dökülmelerin çok fazla olduğu ve bu fazın dişli yapıdan daha çok bant halinde büyüdüğü gözlenmektedir. Toplam borür tabakasının da diğer yapılara oranla daha az dişli bir yapı oluşturduğunu söylemek mümkündür. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak (Şekil 5.11(c)-(e)) özellikle 200 mA/cm² de kısmi olarak gözlenen FeB ve Fe₂B fazları arasındaki kopmalar ve çatlamalar oluşmaktadır.







(e) 700 mA/cm²



Süre deneylerinin irdelenmesinde de ele alındığı gibi, bu çatlakların nedeni olarak, FeB ve Fe₂B fazlarının termal genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan FeB fazının yaratmış olduğu çekme ve Fe₂B fazının yaratmış olduğu basma geriliminden ve elektroliz süresince tabakada artan bor içeriği nedeniyle oluşan FeB fazı artışına bağlı olarak ortaya çıkan hacim genleşmesine bağlı olarak FeB ve Fe₂B ara yüzeyine paralel çatlaklar oluşmasının olası nedenidir.

Şekil 5.11 de verilen mikroyapılar incelendiğinde dişli yapı ile FeB fazı arasında bir ilişkinin varlığını ortaya koymak mümkündür. 50 mA/cm² lik akım yoğunluğunda oluşan yapıda kırılma gözlenmezken yapı sadece Fe₂B fazından oluşmakta ve aşırı derecede dişli bir oluşum ortaya çıkmaktadır. Bu oluşumda platolarla tepeler arasında çok önemli miktarda farklılıklar gözlenmektedir. Ancak akım yoğunluğunun yükselmesiyle birlikte 100 mA/cm² de yüzeyde FeB oluşumu net olarak görülür hale gelmekte ve dişli yapı nispeten zon yapısına dönüşmeye başlamaktadır.

Artan akım yoğunluğu ile platolar ve tepelerdeki yükseklik farkı 200 mA/cm² de minimuma düşmekte ve yapı dişli özelliğini büyük ölçüde kaybederek zon/bant haline dönüşmektedir. Buna karşın daha yüksek akım yoğunluklarında (i > 200 mA/cm²) (Bknz. Şekil 5.11 (c)-(e)) tabaka yapısında FeB/Fe₂B sınırında yüzeye paralel çatlamalar meydana gelmektedir. Tabaka yapısında yüzeye paralel çatlama nedeniyle, alt bölge ile üst bölge arasında kopan ilişki sonucunda, üst tabakadan bor transferi artık gerçekleşemediğinden ve alt zonda, borca zengin üst tabakadan borca fakir alt tabakaya doğru bor difüzyonu devam ettiğinden (FeB_x \Rightarrow FeB_y x > y) düşük akım yoğunluklarında veya kısa süreli elektroliz koşullarında (Bknz. Şekil 5.6) olduğu gibi yapıda Fe_xB fazı oluşumu hızlanmakta ve bunun sonucu olarak tekrar dişli yapı oluşmakta ve dişler arasındaki fark artmaktadır.

Deneysel şartlarda, 200 mA/cm² de elde edilen borür tabakasına ait x-ışınları faz analizi Şekil 5.12 de verilmiştir. Faz analizinden görüldüğü üzere, tabaka yapısında FeB, Fe₂B, Fe₃B Fe₄₉B den oluşan farklı oranlarda bor içeren FeB_x fazları mevcuttur. Ancak pik şiddetleri ve piklerin kapladığı alanlar dikkate alındığında, tabakada mikroyapı fotoğraflarından da açıkça görüldüğü gibi FeB ve Fe₂B fazları ana bileşendirler



Şekil 5.12. 7114 çeliğinin yüzeyinde oluşan borür tabakasına ait x- ışınları faz analizi (% 20 NaCl + % 80 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Süre deneylerinde oluşan tabakaların sertlikleri ile akım yoğunluğu deneyleri sonucundaki elde edilen sertlik değerleri büyük benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, sertliğin yüzeye bor difüzyonuna bağlı olduğunu ve artan bor difüzyonu ile oluşan FeB_x yapısının tabakanın sertliğini belirlediğini ortaya koymaktadır. Akım yoğunluğu deneylerinde elde edilen tabakaların sertlik değerleri Tablo 5.4 de verilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen borür tabakalarının sertlik değerleri incelendiğinde, akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak elde edilen tabakanın sertlik değerinin değişimi arasında ilişkinin ortaya konulması için mevcut ölçüm sistemlerinin yeterli olmadığı ve gelişmiş teknikler kullanılması gerekliliği görülmektedir. Çalışmada kullanılan mikro sertlik yönteminde, ölçüm probunun batırıldığı noktanın yüzeyden uzaklığı tam tespit edilemediğinden dolayı akım yoğunluğuna bağlı olarak yüzeyden matrise doğru kayan faz sınırlarının yerinin tam tespit edilememesi nedeniyle, faz geçişlerinde ölçülen sertlik değerlerinin irdelenmesi doğru olmayacaktır. Bu irdelemenin tam yapılabilmesi için yüzeyden matrise doğru çizgisel olarak sertlik değişimini ölçecek bir yöntemin uygulanması faydalı olacaktır.

Akım Yoğunluğu [mA/cm²]	Çelik Taban Malzeme Sertliği [HV]	Matriks ile Fe2B Geçiş Bölgesinin [HV]	Fe2B Bölgesi [HV]	Fe2B ve FeBGeçiş Bölgesi [HV]	FeB Bölgesi [HV]
50	100	500	1170		
100	100	327	1273	1580	1890
200	100	172	1198	1398	1600
300	100	205	804	1350	1657
700	100	285	783		1785

Tablo 5.4.Farklı akım yoğunluklarında elde edilen tabakaların sertlik
değerlerinin (% 20 NaCl + % 80 Na2B4O7, 900°C, 1 saat)

Tablo 5.4 te verilen sertlik değerleri dikkate alındığında, 50-200 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında Fe₂B bölgesinin sertlik değeri yaklaşık aynı iken daha yüksek akım yoğunluklarında yüzeyde matrise paralel olarak oluşan çatlama nedeniyle Fe₂B fazından iç bölgelere devam eden bor difüzyonu ve dış yüzeyden engellenen bor transferi nedeniyle FeB_x (x < 2) fazlarının oluşmasına bağlı olarak sertlik değerleri düşmektedir. FeB_x fazlarının oluşumu Şekil 5.12 de verilen x-ışınları faz analizinde de açıkça görülmektedir. Fe₂B fazında gözlenen bu azalma Fe₂B/FeB geçiş zonunda ve FeB faz alanlarında alınan sertlik değerlerinde söz konusu değildir.

Deneysel çalışmalarda akım yoğunluğu deneylerinde aynı zamanda hücre voltaj değişimleri de ölçülmüştür. Akım yoğunluğunun hücre voltajı üzerindeki etkisi incelendiğinde (Şekil 5.13) artan akım yoğunluğuna bağlı olarak hücre voltajının arttığını söylemek mümkündür. Ergimiş tuz elektroliz sisteminde, ısıtma için gerekli enerji dışarıdan sağlandığından dolayı, hücre voltajı ile toplam enerji tüketimi arasındaki ilişki çok büyük bir orana ulaşmadığından teknolojik uygulama açısından kritik önem taşımamaktadır. Bu nedenle bu deneylerde kullanılan sistemlerde enerji minimizasyonuna yönelik önlemler (bağlantı noktalarında direnç minimizasyonu, düşük dirence sahip bağlantı elemanlarının kullanılması, minimum direnç kaybına yol açacak anot-katot mesafesi seçimi ve paralelliğin sağlanması vb) alınmadığından hücre voltajlarında dış etkenlerden kaynaklanabilecek sapmalar olabileceği de göz ardı edilmemelidir.



Şekil 5.13. Uygulanan farklı akım yoğunlarına göre hücre voltajlarındaki değişim (% 20 NaCl + % 80 Na₂B₄O₇, 1 saat, 900°C)

Farklı akım yoğunlukları ile yapılan deneylerde optimum akım yoğunluğu değerinin en yüksek tabaka kalınlığını veren 200 mA/cm² veya en homojen tabaka veren 100 mA/cm² akım yoğunluğu seçilmesi konusunda tam karar verilmesi kolaylıkla mümkün olmadığından dolayı, tüm diğer parametreler optimize edildikten sonra 100 ve 200 mA/cm² deneylerinin optimal koşullarda tekrarlanarak karşılaştırılmasına karar verilmiştir. Diğer parametrelerin optimizasyonunda ise öncelikle elde edilen tabakanın, yüksek akım yoğunluklarında oluşan borür tabakasına oranla daha homojen olması ve FeB ve Fe₂B tabakaları arasında meydana gelen kırık ve kopmaların da azlığı nedeniyle, 200 mA/cm² lik akım yoğunluğu optimum koşul olarak belirlenmiştir.

5.3. Sıcaklık Deneyleri

Borlama, difüzyon kontrollü bir yüzey işlem olduğundan, sıcaklık borür tabakasının oluşumunda önemli bir faktördür. Elektrokimyasal borlamada sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla süre ve akım yoğunluğu deneylerinde kullanılan katot bileşiminde malzemeye % 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇ içeren elektrolit içersinde 1 saatte 200 mA/cm² akım yoğunluğu uygulamak suretiyle 800-900-1000°C de deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar tabaka kalınlığı ve

tabakada FeB kalınlığı olarak tespit edilerek ölçüm değerleri olarak Tablo 5.5 de ve ortalama tabaka kalınlıkları da grafik olarak Şekil 5.14 de verilmiştir.

Elektrolit Sıcaklığı	800	9°℃	90	0°C	1000°C			
	Toplam FeB Tabaka Tabakası Kalınlığı (μ) Kalınlığı (μ)		Toplam FeB Tabaka Tabakası Kahnlığı (μ) Kahnlığı (μ)		lam FeB Toplam Top aka Tabakası Tabaka Ta ığı (μ) Kalınlığı (μ) Kalınlığı (μ) Kalır		FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)
Maksimum	61,80	32,55	124,08	57,24	206,00	115,75		
Minimum	27,40	11,50	76,33	27,78	90,50	35,79		
Diğer Ölçülen Kalınlık Değerleri	53,00 58,00 61,75 59,50 36,60 51,20	27,21 27,20 17,54 12,25	109,83 83,42 84,34 106,20 84,81 86,99	29,61 48,92 51,59 39,57	169,00 93,30 161,00 198,96 144,58 165,20	106,60 65,61 97,35 85,22 136,00 50,70		
Ortalama	51,15	21,37	94,75	42,45	153,56	86,63		

Tablo 5.5. Sıcaklık deneylerinde elde edilen tabaka kalınlıkları (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm², 1 saat)



Şekil 5.14. Toplam borür tabakasının sıcaklığa bağlı olarak değişimi (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 1saat, 200 mA/cm²)

Yapılan deneyler sonucunda prosesin sıcaklık değişimden etkilendiği ve artan sıcaklıkta oluşan borür tabakasının kalınlık artışının 800°C den 900°C e çıkıldığında 43,6 μ olurken, 900°C den 1000°C gelindiğinde ise 58,81 μ olduğu tespit edilmiştir. Artan elektroliz sıcaklığına paralel olarak her 100°C lik sıcaklık

aralığında oluşan tabaka kalınlığında artış olduğu görülmektedir. K. Matiasovsky ve grubunun [49] yapmış olduğu çalışmada borlama işlemini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğu vurgulanmışken, Seger ve arkadaşlarının [48] yapmış olduğu çalışmada sıcaklığın etkisin az olduğundan ve Fe₂B tabakasının elektrokimyasal reaksiyon ile kontrol edildiğini ileri sürmüşlerdir.



Şekil 5.15. FeB tabakasının sıcaklığa bağlı olarak değişimi (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 1 saat, 200 mA/cm²)

Şekil 5.15 de farklı sıcaklıklarda yapılan borürleme neticesinde oluşan FeB fazının kalınlıkları verilmiştir. Toplam borür tabakası içinde 800°C de oluşan tabakanın yaklaşık olarak % 41,68 i FeB fazından oluşurken, 900°C de bu oran % 44,8 e ve 1000°C de % 56,4 seviyelerine ulaşmıştır.

Bu noktadan hareketle Şekil 5.14 de dikkate alınarak 800-1000°C sıcaklık aralığında sıcaklık artışına paralel olarak reaksiyon zonundan yüzeye bor difüzyonunun arttığını ve buna bağlı olarak da yüzeyde oluşan FeB tabaka kalınlığının toplam tabakaya oranının da arttığını söylemek mümkündür.

Diğer taraftan 1000°C sıcaklığında Borür Tabakası/FeB oranının önceki seri deneylerde tespit edilmiş olan maksimum % 57 oranına ulaşarak sabitlendiği görülmektedir. Bir başka ifade ile yüzeyden bor difüzyonu ile FeB tabakasından

çelik matrise bor yayınımı hızlarının dengelendiğini ve bir sınır değere ulaştığını söylemek mümkündür. Farklı deney serilerinde elde edilen bu sonuçlar Toplam Tabaka/FeB Kalınlığı = 1,75 veya $\mathbf{d}_{\text{FeB}} = \mathbf{0},\mathbf{57} \times \mathbf{d}_{\text{Toplam Tabaka}}$ oranının sınır değeri olduğunu ortaya koymaktadır.

Sıcaklık deneylerinde tespit edilen sonuçlar diğer araştırmacıların sonuçları ile uyum içindedir. Ancak dikkatle vurgulanması gereken sıcaklık artışına bağlı olarak borür tabakasındaki ve FeB tabakasındaki artış sınır tabaka kalınlığına ve sınır FeB/Tabaka oranına ulaşılana kadar geçerlidir. Bu değerlerin sıcaklık arttırılarak değiştirilmesi söz konusu olmamıştır. Bu sonuçlar, yukarıda anılan araştırıcıların sonuçlarının, farklı sıcaklık aralıklarında geçerli olduğunu ve bu çalışma sonuçları ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

Yüksek sıcaklıkta tabakalarda nispeten daha az çatlaklar ve kopmalar/kırıklar oluştuğu ve daha homojen bir dişli yapının elde edildiği Şekil 5.16 da verilen borür tabakaları incelendiğinde görülmektedir. Bu bulgunun diğer araştırmacılar tarafından da tespit edilmiş ve yüksek sıcaklıkta borür tabakasında daha az kalıntı gerilimi oluşması ve buna bağlı olarak yapısal kırık oluşumunun azalması ile açıklanmıştır [58]. Buna örnek olarak, 1000°C de yapılan deneyde elde edilen ve diğer seri deneylerde kırıkların en çok rastlandığı bölge olan katodun kenar kısmının mikroyapı fotoğrafi (bkz Şekil 5.17) incelendiğinde bu yapıda kırık oluşumun gözlenmediği açıkça görülmektedir.

Ancak 1000°C gibi yüksek sıcaklıkta çalışılması, buhar basıncının yükselmesine bağlı olarak viskozite düşürücü katkılarının (MeCl) ve örtücü tabaka olarak kullanılan NaCl nin buharlaşma kayıplarının artmasına ve spesifik enerji tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Elde edilen tabakaların kalınlıkları, homojenlikleri ve enerji maliyeti ve elektrolit komponentlerinin stabilitesi düşünüldüğünde elektrokimyasal borlama için optimal sıcaklık olarak 900°C seçilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Sıcaklık deneylerinde sıcaklık kontrolü elektrolit içerisinde termoçift ile ve yüzeyden ise lazer termometre ile yapılmış olup deneyler esnasında $\pm 15^{\circ}$ C lik salınımlar olmuştur. Bu salınımlar nedeniyle sıcaklık deneylerinde inceleme aralığı 50°C yerine 100°C olarak seçilmiştir. Ölçülen sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimi Şekil 5.18 de verilmiştir.







Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda yapılan borlama işlemi neticesinde elde edilen tabakaların fotoğrafları (100X)





Şekil 5.17.1000°C de oluşturulan borür tabakasına ait kenar fotoğrafi (100X) (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 1 saat, 200 mA/cm²)



Şekil 5.18. Zamana bağlı olarak ölçülen sıcaklık değerleri (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 1saat, 200 mA/cm²)

Farklı sıcaklık deneylerinde düşük karbonlu çelik malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarına ait ince film x-ışınları analizleri Şekil 5.19 da görülmektedir. Faz analizinden görüldüğü üzere, yüzeyde taban malzemesine doğru gradyant şeklinde bor difüzyonuna bağlı olarak FeB, Fe₂B, Fe₃B, Fe₄₉B fazlarından oluşan bir borür tabakası bulunmaktadır. Sıcaklık yükselmesiyle birlikte FeB ve Fe₂B fazlarına ait pik şiddetlerinin yükseldiği görülmektedir. Zaten Şekil 5.16 da verilen mikroyapı fotoğraflarından da artan sıcaklığa bağlı olarak FeB tabakasının kalınlığındaki artış açıkça görülmektedir.



Şekil 5.19. Sıcaklık deneylerinde borlanan düşük karbonlu çelik malzemelerin ince film x-ışınları analizleri (% 10 NaCl + % 90 Na₂B₄O₇, 200 mA/cm²,1 saat)

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde yapılan gözlemleri kısaca ele alırsak; 800°C de elektrolit viskozitesi çok yüksek olmakta buna karşın 1000°C de viskozite şiddetle azalırken artan sıcaklıkla elektrolit yüzeyinden aşırı derecede NaCl buharlaşması meydana gelmektedir. Uygulama açısından bu kadar klorür bileşiğinin buharlaşmasının yaratacağı sakıncalar dikkate alınarak, elektrolitik borürlemede örtücü bileşen olarak buharlaşma eğilimi daha düşük olan farklı metal klorür tuzlarının da incelenmesinin yararlı olacağı görülmüştür. Farklı metal klorürlerle elde edilen veriler ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmaktadır. Artan elektrolit sıcaklığına paralel olarak elektrolit viskozitesindeki azalma, bu seride hücre voltajlarının da azalmasına neden olmaktadır. Ancak deneyler koruyucu atmosfer altında yapılmadığından dolayı, grafit potanın aşırı derecede oksidasyona uğraması söz konusu olmaktadır. Özellikle pota anot olarak kullanılacaksa yüksek sıcaklıklardan sakınılması veya koruyucu atmosfer yaratılması gerekli görülmektedir.

5.4. Farklı Elektrolit Bileşimleri

Elektrolitik borlamada bor kaynağı olarak yaygın olarak boraks esaslı banyolar kullanılmaktadır. Banyonun viskozitesini ayarlamak ve daha az korozif banyo eldesi için farklı katkı maddeleri üzerinde değişik çalışmalar literatür kısmında ayrıntılı olarak ele alınmıştır (Bknz. sayfa 47-50).

Farklı elektrolit bileşimleri başlığı altında 2 farklı sistematikle incelemeler yapılmıştır. Bunlardan birincisi $\eta = B_2O_3/Na_2O$ ile simgelenen banyoda mevcut olan bor oksittin sodyum okside oranın değişmesine bağlı (elektrolite Na₂CO₃ ve B₂O₃ ilavesi) olarak borür tabakasının morfolojisi ve kalınlığında meydana gelen değişimlerin incelenmesi ile yapılan deneylerdir. Bu seride tabaka morfolojisi, tabaka kalınlığı, hücre voltajı ve tabakanın sertlik, faz bileşimi vb karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Farklı elektrolit bileşimi başlığı altında yapılan ikinci seri incelemeler ise çeşitli metal klorür tuzlarının ve dekompozisyon ürünü Na₂O olan bileşiklerin (NaCl, CaCl₂, LiCl, BaCl₂, NaOH, Na₂CO₃) sisteme ilavesi ile elektrolit viskozitesinin değiştirilmesine yönelik deneylerdir. Bu seri sonunda yine elde edilen borür tabakasının kalınlığı, yapısı, sertliği ve faz bileşimi ile hücre voltajında meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Temel 2 farklı konseptte yapılan bu seride, NaCl' ün tabaka kalınlığına ve elektrolit viskozitesi üzerine olan etkisinin ve etki mekanizmasının literatürde verilen veriler ile yapılan ön deneylerde gözlenen büyük uyumsuzluk göstermesi (literatür verilerinin aksine NaCl elektrolitle karışım oluşturmayarak üstte ayrı faz olarak kalmaktadır) nedeniyle, bu katkının etkisi diğer metalklorür tuzlarına oranla daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

5.4.1. B₂O₃/Na₂O Oranının Borürlemeye Etkisi

Bu seri deneylerde temel banyo bileşeni olarak kullanılan boraksa sodyum içeren farklı bileşikler ve farklı oranlarda B_2O_3 ilave edilerek ($\eta = B_2O_3/Na_2O$ ile tanımlanan oran değiştirilmek suretiyle) farklı karakterli elektrolitler oluşturularak bu koşullar altında oluşan borür tabakasının değişimi incelenmiştir. Farklı elektrolit bileşimleri incelenirken elektrolit sıcaklığı (900°C), akım yoğunluğu (200 mA/cm²), süre (1 saat) sabit tutularak geniş bir bileşim aralığında $\eta = 1,25-1,5-1,75-1,87-2,245$ olacak şekilde değiştirilmiştir. Farklı η değerlerinde elde edilen tabaka kalınlıklarına ait veriler Tablo 5.6 da verilmiştir.

Borür tabakasının toplam kalınlıklarının ve FeB fazının, η oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5.20 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, η oranının artmasına bağlı olarak, yani banyoda mevcut olan sodyum oksidin azalmasıyla beraber, borür tabakasının ve tabakanın bileşiminde bulunan FeB tabaka kalınlığının azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, borürlemede etken maddenin aslında direkt olarak bor olmadığını, tam aksine sistemde bulunan serbest Na₂O olduğunu ortaya koymaktadır.

Artan η oranına bağlı olarak azalan tabaka kalınlığı, elektrolit/malzeme ara yüzeyinde gerçekleşen temel redüksiyonun öncelikle sodyum olduğunu ve metalik sodyumun kendisinden soy olan boru ergimiş fazda sementasyon reaksiyonuyla redüklenmesi sonucunda da atomal bor oluştuğunu ve bu borun yüzeyden difüze olduğunu işaret etmektedir. Benzer yaklaşım S. H. Han ve J. S. Chun [50] tarafından da yapılmıştır. Araştırmacılar iyon hareketinin (iyon mobility) banyoda mevcut olan Na₂CO₃ miktarının artmasına bağlı olarak azaldığını da ileri sürerek olası reaksiyon mekanizmasını açıklamaya çalışmışlardır (Bknz.. Syf. 45).

$$B_2O_3 + Na_2O = Na_2B_2O_4$$
(5.7)

 $Na_2B_2O_4 = 2Na^+ + B_2O_4^-$ (5.8)

$$Na^{+} + e^{-} = Na^{\circ} \tag{5.9}$$

$$6Na + 2B_2O_3 = 3Na_2O_2 + 4B \tag{5.10}$$

V. N. Tkachev, P. K. Grigorov ve B. B. Katkhanov [25]; yapmış oldukları çalışmada eğer sodyum karbonat bünyesinde % 13 oranında kristal suyu içeriyorsa, η artışına bağlı olarak (Na₂CO₃ miktarının düşürülmesiyle) borlama hızının düştüğünü tespit etmişlerdir (Bknz.. Syf. 43).

Deneyde İncelenen Parametre	n = 1.25		$\eta = 1,25$ $\eta = 1,5$		$\eta =$	$\eta = 1,75$		$\eta = 1,87$		$\eta = 2,245$	
	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (μ)	
Maksimum	190,29	98,30	120,27	73,00	120,27	75,67	138,56	74,65	106,20	49,52	
Minimum	113,00	36,00	88,00	45,00	86,71	35,00	81,25	26,24	72,21	21,26	
Diğer Ölgüları	166,79	60,80	119,63	72,318	103,87	66,50	112,58	48,70	73,00	48,18	
Kalınlık	137,11	75,65	113,86	50,81	110,84	60,80	97,00	64,18	100,00	36,00	
Değerleri	166,78	72,50	95,90	68,85	110,74	38,00	119,20	31,00	105,13	24,03	
Degenen	153,38	77,30	119,11	49,00	105,63	49,52	91,70	30,50	103,00	36,00	
	169,56	50,00	110,00		108,00	61,11	110,00	57,30	96,00		
	173,65		118,12		116,97		106,00		97,00		
Ortalama	158,82	67,22	110,61	59,83	107,88	55,23	107,04	47,51	94,07	35,83	

Tablo 5.6. Farklı $\eta = B_2O_3/Na_2O$ oranlarından elde edilen tabaka kalınlıkları (900°C, 200 mA/cm², 1 saat)

Bu tez çalışmasında elektrolitik borlama parametrelerinin optimizasyonuna yönelik çalışıldığından dolayı reaksiyon mekanizmasına yönelik olarak sadece kısmen yaklaşımlarda bulunulmuştur. Dolayısı ile elektroliz koşullarında oluşan bileşiklerin tanımlanması ve buna bağlı olarak muhtemel reaksiyon mekanizmasının belirlenmesine yönelik çalışma yapılmamıştır. Bu tez çalışmasında yapılmamış olan bu araştırmaların yapılması borlama tekniklerinin anlaşılması ve geliştirilmesi açısından yararlı olacaktır.



Şekil 5.20. η oranlarına bağlı oluşan toplam borür tabakasının kalınlıklarının ve FeB fazının değişimi (900°C, 200 mA/cm², 1 saat)

Şekil 5.20 de verilen η ye bağlı olarak toplam tabaka kalınlık değişim grafiği incelendiğinde η oranı 1,25'den 2,245'e çıkarıldığında tabaka kalınlığının yaklaşık olarak % 40 azaldığı görülmektedir. Yani sisteme boraks yapısı dışında serbest Na₂O (Na₂CO₃ veya NaOH) ilave edilmesiyle birlikte çelik üzerinde oluşturulan tabaka kalınlığında bir artış olmakta ve aynı zamanda Şekil 5.21 de görüldüğü üzere daha ince dişli bir yapı oluşmaktadır. Bu etki, önceki kısımlarda ele alındığı gibi bor redüksiyonun çelik yüzeyinde redüklenen sodyum tarafından gerçekleştirilmesine bağlıdır. Deneylerde sisteme aşırı miktarda Na₂CO₃ ilave edildiğinde, özellikle $\eta \leq 1,5$ olduğu durumlarda, ilave edilen Na₂CO₃'ın tam ergimeyerek yüzeyde kısmen donduğu belirlenmiştir. Yüksek oranda Na₂CO₃'ın kullanıldığı deneylerde yüzeyde donmanın engellenmesi için sistem sıcaklığı deney başlamadan önce yaklaşık olarak 50°C arttırılarak tam ergime sağlanmış ve daha sonra elektrolit soğutularak deney boyunca yine 900°C de olacak şekilde ayarlanmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte, katodun banyo dışında kalan kısımlarından ısı kaybetmesine bağlı olarak bu bölgede çelik yüzeyinde donan Na₂CO₃' a denk gelen kısımlarda korozyona bağlı incelmeler (Bknz. Şekil 5.22) gözlenmiştir.



= 1,25 (a)





 $\eta = 1,75$ (c)

 $\eta = 1,87$ (d)



Şekil 5.21. Farklı $\eta = B_2O_3/Na_2O$ oluşan fazların 100X büyütmedeki mikroyapı fotoğrafları (900°C, 1 saat, 200 mA/cm²)

Sistemde sadece susuz borik asit (B_2O_3) bulunması koşulunda yani η oranının sonsuz olduğu durumda oluşacak borür tabakası incelenmeye çalışılmış ancak sistemden akım geçirmek mümkün olmamıştır. Bu deneysel sonuçlar da

banyoda iletkenliğin sodyum iyonu ve sodyum içeren anyonlar tarafından sağlandığını ortaya koymaktadır.

En kalın borür tabakası $\eta = 1,25$ oranında elde edilmesine karşın çalışma esnasındaki zorluklar (viskozite azalmasına bağlı olarak aşırı derecede potaya elektrolit difüzyonu) ve daha iğnesel ince dişler içeren borür tabakası oluşması nedeniyle bu değer optimal koşul olarak değerlendirilmemiştir.



Şekil 5.22. Yüksek Na₂CO₃ oranından kaynaklanan katoda meydana gelen incelme ($\eta = 1,25, 900^{\circ}$ C, 1 saat, 200 mA/cm²)



Şekil 5.23. $\eta = 1,87, 200 \text{ mA/cm}^2, 900^{\circ}\text{C}$ koşullarında 1 saat sonunda oluşan borür tabakasına ait x- ışınları faz analizi

Genel olarak bütün B₂O₃/Na₂O oranlarında FeB ve Fe₂B ara yüzeyinde çatlak/kopmalar meydana gelmiştir. Bunun sebebi daha öncede açıklandığı gibi borlama işlemi neticesinde katodun havada soğutulması esnasında FeB fazının yaratmış olduğu çekme ve Fe₂B fazının yaratmış olduğu basma geriliminden kaynaklanmaktadır. $\eta = 1,25$ 'de; 2,245'e göre ve 2,245'de ise 1,5-1,75-1,87 oranlarına göre daha az kopmalar gözlenmiştir.

 $\eta = 1,87$ orana sahip banyo bileşiminde borlanan düşük karbonlu çelik malzemenin yüzeyinden çekilen ince film x-ışınları analizleri Şekil 5.23 de verilmiştir. Faz analizinden de anlaşılacağı gibi, yüzeyden matrise doğru bor miktarı azalarak FeB, Fe₂B, Fe₃B farklı borür bileşikleri oluşmaktadır. Farklı η değerleri ile oluşturulan borür tabakalarında bileşim değişimi gözlenmemiştir. Sadece elde edilen tabakanın morfolojisinde ve FeB/Toplam Tabaka oranında değişimler ortaya çıkmıştır.

Boraksa ilave edilen Na₂CO₃ miktarının değiştirilmesi ile farklı η oranlarının incelenmesi sonucunda, yaklaşık olarak 107 μ tabaka kalınlığının sağlandığı ($\eta = 1,87$) deney koşullarında homojen elektrolit oluşması, elektrolitte kısmi donmaların ve katodun banyo ve hava ile temas noktasında korozyona bağlı incelemeler olmaması ve elektrolitin viskozitesi göz önüne alınarak $\eta = 1,87$ (% 10 Na₂CO₃) oranı elektrolit bileşimi için optimal olarak belirlenmiştir.

5.4.2. Farklı Katkı Maddelerinin Borürlemeye Etkisi

Elektrolitik borlamada genelde boraks esaslı elektrolitler kullanılmaktadır. Ancak daha az korozif banyolar elde etmek, iletkenliği artırmak ve viskoziteyi düşürmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu konuda bu çalışmada, boraks içersine ağırlıkça ayrı ayrı % 10 NaCl, % 10 CaCl₂, % 10 LiCl, % 10 BaCl₂ ve % 10 Na₂CO₃, % 10 NaOH, ilave edilerek 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 900°C de 1 saat borlama işlemi yapılarak oluşan borür tabakasının morfolojisinde ve kalınlığındaki değişimleri (Bknz. Tablo 5.8) incelenmiştir. Boraksa ilave edilen % 10 katkılar sonunda elde edilen borür tabakasının değişimi Şekil 5.24 de verilmiştir. En etken katkı özelliğini Na₂CO₃ ve NaOH gösterirken sonra sırasıyla CaCl₂, NaCl, BaCl₂ ve LiCl gelmektedir.

Elektrolite % 10 Na₂CO₃ ve NaOH ilavesi ile elde edilen etkinin aynı olması, bu bileşiklerin elektroliz koşullarında dekompoze olarak Na₂O' e dönüştüklerini ve dolayısı ile nihai etki açısından bir fark oluşmadığını göstermektedir. Han ve Chun' ın [50] yapmış olduğu çalışmalarda da yine Na₂CO₃ etken Na⁺ miktarını arttırdığından en iyi katkı maddesi olarak bulunmuştur.



Şekil 5.24. Farklı katkı maddelerinin FeB ve toplam borür tabaka kalınlığına etkisi (200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Şekil 5.24 den farklı metal klorür katkılarının tabaka kalınlıkları üzerinde etkileri incelendiğinde genel olarak MeCl katkısının önemli bir fark yaratmadığını söylemek mümkündür. Ancak CaCl₂ katkılı elektrolit ile yapılan kaplamada en kalın FeB tabakası oluştuğu da gözardı edilmemelidir. Tüm katkıların tabaka kalınlığına etkisi irdelendiğinde elektrokimyasal borlamada tabaka kalınlığı ve yapısının viskozite üzerinde etken olan tuzlar tarafından fazla değiştirilmediğini söylemek mümkündür.
Deneyde İncelenen Parametre	NaCl		CaCh				BaCl.		Na CO		NaOH	
	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (μ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)
Maksimum	124,08	57,24	127,06	81,60	106,67	53,00	113,08	75,63	138,56	74,65	110,94	59,30
Minimum	78,33	27,78	70,00	38,00	66,56	21,30	66,00	15,30	81,25	26,24	99,43	44,00
Diğer Ölçülen Kalınlık Değerleri	109,83	29,61	115,60	78,00	77,76	46,66	104,43	71,49	112,58	48,70	104,35	50,50
	83,42	48,92	78,50	39,00	84,82	27,57	89,98	60,67	97,00	64,18	102,40	55,87
	84,34	51,59	124,13	65,32	78,40	36,00	90,54	56,52	119,20	31,00	105,68	48,00
Degenen	106,20	39,57	120,50	79,70	69,96	40,30	81,96	62,04	91,70	30,50	107,02	
	84,81		110,90	86,00	77,29	52,68	75,26	34,05	110,00	57,30	110,67	
	86,99		86,60		82,12	30,00	100,49	46,37	106,00		114,37	
Ortalama	94,75	42,45	104,16	66,80	80,45	38,44	90,22	52,76	107,04	47,51	106,86	51,53

Tablo 5.7. Farklı Katkı maddeleri ile yapılan borlama işlemi sonucunda elde edilen tabaka kalınlıkları (200 mA/cm², 900°C, 1saat)

İlave edilen katkıların oluşan borür tabakasının morfolojisi üzerindeki etkileri Şekil 5.25 de verilmiştir. NaOH, LiCl ve NaCl katkısı ile borürlenen taban malzemesinde yapı zon şeklinde olmakla birlikte Şekil 5.25 den görüldüğü gibi klasik dişli borür tabakası oluşmaktadır. Bununla birlikte, özellikle BaCl₂ ilavesiyle oluşan borür tabakasının tepeler ve platoları arasındaki fark, Na₂CO₃ ve CaCl₂ katkılarına oranla oldukça az olmasına rağmen klasik dişli yapı sergilemektedir.

CaCl₂ yapısında tepelerin enine genişlikleri çok olduğundan (Tablo 5.8) bu tabaka en yüksek sertlik değerine sahiptirler. En düşük sertlik değeri ise çiçek yapısına sahip olan ve sertlik ölçümleri esnasında 100 g kullanıldığında dahi çökmeler oluştuğu için 25 g ağırlıkla ancak sertlik değeri ölçülebilen ve morfolojik olarak diğer tabakalara göre sünger tipi (Bknz. 5.26) bir yapıya sahip olan LiCl' dür. Bunla birlikte en yüksek tabaka kalınlığı oluşturan Na₂CO₃ ve NaOH katkılarını sertlik değerleri de yaklaşık olarak aynı çıkmaktadır.

Katkı Maddesi	FeB	Fe ₂ B	Kullanılan Ağırlık
Saf Boraks	1460	1120	100g
NaCl	1750	1340	100g
CaCl ₂	2074	1580	100g
Na ₂ CO ₃	1890	1572	100g
NaOH	1885	1595	100g
LiCl	1350	1205	25* g.
BaCl ₂	1800	1412	100g

Tablo 5.8. Farklı katkı maddeleri ile elde edilen tabakaların sertlikleri

*: çok yumuşak olduğundan düşük ağrırlıklarda ölçüm yapılmıştır.





(a) % 10 NaCl



(c) % 10 Na₂CO₃

(b) % 10 CaCl₂



(d) % 10 NaOH







(f) % 10 BaCl₂





Şekil 5.26. % 10LiCl ve % 90Boraks, 200 mA/cm², 900°C, 1 saat, (400X)

Değişik katkı maddeleri kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen tabakaların x-ışınları difraksiyonu ile yapılan ince filmi analizinde (Bknz. Şekil 5.27) fazların yüzeyden taban malzemesi olan düşük karbonlu çelik malzemeye doğru azalan bor miktarına bağlı olarak; FeB, Fe₂B, Fe₃B fazları oluştuğu görülmüştür. Na₂CO₃ katkılı ve sade borakslı elektrolitten borürlenen malzemeden alınan x ışını sonunda, Fe₃B fazının piki Fe₂B ve FeB fazına göre daha şiddetli olurken, NaCl, NaOH, CaCl₂ ile yapılan deneylerden elde edilen tabakadan çekilen x-ışınları analizinde en yüksek pik değerlerini Fe₂B ve FeB fazlarına aittir. Yani bu katkılar toplam tabaka kalınlığı üzerinde etkin olmamakla beraber tabakada bor oranın artmasını sağlamaktadırlar. BaCl₂ ve LiCl ile yapılan deneylerden elde edilen tabakadan gene 1 derece ile yüzeyden çekilen x-ışınları sonucunda hiç şiddetli pik vermemiştir.



Şekil 5.27. Farklı katkı maddeleri ile oluşturulan tabakalara ait ince film x-ışınları.

Şekil 5.28 de farklı elektrolit bileşimlerinde hücre voltajı değişimi verilmiştir. Görüleceği üzere hücre potansiyelinde kesin bir eğilim olmamakla beraber, genellikle 30 dakikadan sonra hücre voltajlarında hafif bir yükselme eğilimi söz konudur. Katkılar arasında en yüksek borür tabakasının oluştuğu NaOH katkı deneyinde tespit edilen hücre potansiyeli de en yüksektir. Bunun nedeni Tkackhev ve arkadaşları [25] tarafından NaOH ilavesiyle birlikte banyonun iletkenliğinde düşüş meydana gelmesiyle açıklanmıştır.



Şekil 5.28. Farklı katkı maddeleri deneylerin hücre voltajları

Bütün bu veriler ışığında, en iyi katkı maddesi hücre voltajındaki düşük olması nedeniyle özgül enerji tüketiminin azlığı, elde edilen tabakanın kalınlığı ve sertlik özelliğinin yüksek olması ve tabakanın bant formuna yakınlığı nedeniyle Na₂CO₃' dır.

5.4.3. NaCl' ün Borürlemeye Etkisi

Literatürde genelde yüksek viskozitede olan boraks esaslı elektrolitin, akışkanlığını arttırmak için NaCl ilave edildiği ve elektrolit viskozitesinin düşürüldüğü belirtilmektedir. Bu çalışmada NaCl etkisini incelemek amacıyla; 900°C de, 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1 saat süreyle yapılan deneylerin sonuçları Tablo 5.9 da ve bu koşullarda elde edilen borür tabakalarına ait x-ışınları ise Şekil 5.29 da verilmiştir.

Deneyde İncelenen Parametre	% 100	Boraks	% 10 NaCl +	% 90 Boraks	% 20 NaCl + % 80 Boraks		
	Toplam Tabaka Kalınlığı (μ)		Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	Toplam Tabaka Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	FeB Tabakası Kalınlığı (µ)	
Maksimum	106,19	49,51	124,08	57,24	145,00	96,67	
Minimum	72,20	21,26	76,32	27,78	95,91	29,34	
Diğer Ölçülen Kalınlık Değerleri	73,00 100,00 105,13 103,00 96,00 97,00	48,18 36,00 24,03 36,00	109,83 83,42 84,34 106,2 84,81 86,99	29,61 48,92 51,59 39,57	135,28 125,97 128,83 121,74 106,45 129,30	85,18 83,02 78,72 49,40	
Ortalama	94,07	35,83	94,75	42,45	123,56	70,4	

Tablo 5.9. Farklı NaCl katkısı ile elde edilen tabaka kalınlıkları (200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Deneyler neticesinde elde edilen tabakadan çekilen x-ışınları paternlerinden % 20 NaCl ilaveli deneyde FeB, Fe₂B, Fe₃B, Fe₄₉B fazların oluşumu daha kuvvetli pik şiddetleri vermek suretiyle belirgindir. Bununla beraber sade boraks ve % 10 NaCl katkı deneyler neticesinde sadece FeB Fe₂B ve Fe₃B fazları şiddetli pik vermişlerdir. Fazlar arasındaki bu farklılık yüksek miktarda kullanılan NaCl ün elektrolit ile karışım oluşturmayarak üstte yüzmesi ile ilgilidir (Bknz. Şekil 5.30). Gerek katot, elektrolite daldırılırken gerek ise elektroliz esnasında temas yüzeylerinde aşırı derecede NaCl ile temas eden çelik yüzeyinde ortaya çıkan kimyasal dağlama/korozyon etkisi ile yüzeyde gözenekler oluşmakta ve bunun sonucunda elde edilen borür tabakasında fazla miktarda gözenek ve dökülmeler ortaya çıkmaktadır (Bknz. Şekil 5.33 (c)). Bu yapı nedeniyle de x-ışınları alınırken daha iç bölgelerde oluşan borca fakir FeB_x (x < 3) fazlarına ait pikler de tespit edilmektedir.



Şekil 5.29. NaCl ilavesine bağlı olarak borür tabakasının x-ışını analizi (200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Deneyler esnasında, ilave edilen NaCl ile boraksın Şekil 5.30 dan da görüldüğü gibi iki ayrı faz şeklinde kaldığı üst tarafta sıvı fazda NaCl ve altta ise eriyik halde boraksın bulunduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ilave edilen NaCl ün elektroliz esnasında sürekli olarak buharlaştığı ve ortalama olarak deney sonunda yüzeyde çok az miktarda NaCl eriyiği kaldığı tespit edilmiştir. Elektrolitik borlamada sodyum klorür ve boraks ikilisini kullanan araştırmacılardan hiçbiri, iki fazın karışmadığını tespit edememişler ve hatta NaCl ilavesinin boraksın viskozitesini düşürdüğünü vurgulamışladır [25,48-50]. İki fazın birbiri içerisinde karışmamasının diğer negatif bir etkisi ise katodun üst taraflarında Şekil 5.31 de görüldüğü üzere homojen bir borür tabakası elde edilememesidir.



Şekil 5.30. Karışmayan NaCl ve Boraks (a) Deneyler esnasında, (b) Bir kaba döküldükten sonra



Şekil 5.31. NaCl ve Boraks fazının homojen karışmaması sonucu homojen büyüyemeyen borür tabakası (% 20 NaCl + % 80 Na₂B₄O₇, 900°C, 200 mA/cm², 1saat)

Sekil 5.32 de düsük karbonlu celik malzemenin farklı konsantrasyondaki NaCl ilavesi ile oluşturulan elektrolit bileşimine bağlı olarak 200 mA/cm², 900°C, 1 saat yapılan borürleme işlemi sonucunda elde edilen borür tabakasının ve FeB tabakasının kalınlık değişimi verilmiştir. Eriyik boraksa ağırlıkça % 10 NaCI ilave edildiğinde, borür tabakasının kalınlığında önemli bir değişme olmazken (0,75 µ) FeB tabakasının kalınlığında 6,62 µ luk bir değişme gözlenmiştir. Elektrolit bileşimindeki sodyum klorür miktarı % 10 dan % 20 e çıkarıldığında borür tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 28,8µ artarken FeB tabakasındaki artış 28 µ olmuştur. Önceden de belirtildiği gibi, NaCl ile boraks birbiri içersinde karışmamasına karşın, sisteme % 20 NaCl ilave edildiğinde tabaka kalınlığında 29,4 µ civarında bir artış olduğu görülmektedir. Borürlenmesi düsünülen malzeme banyoya daldırılırken önce eriyik NaCl den geçmekte ve soğuk çelik yüzeyine yapışan NaCl yüzeyi kaplamaktadır. Banyoya daldırılan bu kısım ısınarak NaCl den arınana kadar yüzeyde NaCl etkisi ile kimyasal reaksiyon/dağlama gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak borür tabakası homojen olarak büyüyememekte ve gözenekli hale gelmektedir. Bu gözenekli yapı da borür tabakasının büyümesinde artan NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak pozitif katkı sağlamaktadır.



Şekil 5.32. NaCl ilavesine bağlı olarak borür tabakasının ve FeB tabakasının kalınlık değişimi (200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Han ve Chun' ın [50] NaCl ve boraks üzerine yapmış oldukları çalışmada, NaCl ilavesiyle borür tabakasının kalınlığının, bizimde belirlediğimiz gibi, çok az değiştiği yönünde yorumlamışlardır ve olası mekanizmayı (Bknz. syf 45) açıklamaya çalışmışlardır.



(a) % 100 Boraks



(b) % 10 NaCl



(c) % 20 NaCl

Şekil 5.33. NaCl etkisine bağlı borür tabakasının değişimi (100X) (200 mA/cm², 900°C, 1 saat)

Bütün bu veriler ışığında, sisteme % 20 NaCl ilave edildiğinde tabakada sadece 29,4 μ luk bir değişme olduğu, çatlak/kopma oluşumunda önemli bir etkinin olmadığı, katodun NaCl gelen kısmında, aynı Na₂CO₃'da olduğu gibi incelmelerin de olduğu göz önünde tutulursa ve elektroliz esnasında sistemden buharlaşmak suretiyle kayıp olduğunu da düşünürsek, NaCl ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığını ve ancak elektrolit yüzeyinde hava ile teması kesmek amaçlı olarak örtücü faz olarak kullanmanın istenirse anlamlı olabileceği söylenebilir

5.5. Korozyona Dayanım Testleri

Borlanan işleminin yapılmasındaki temel amaçlardan biri, borürlenen malzemelerin yüzeylerinin kazandığı korozyona karşı yüksek dayanımdır. Bu noktadan hareketle yapılan seri deneyler neticesinde optimum koşul olarak belirlenen % 10 Na₂CO₃ ve % 90 Na₂B₄O₇'dan oluşan banyoda, 900°C sıcaklıkta ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda daha önceki optimum koşulları belirlemede standart olarak kullanılan Ereğli Demir Çelik fabrikasından temin edilen en düşük alaşımlı çelik olan 7114 serisi çelik malzemeye 1 saatlik borlama işlemi yapılmak suretiyle oluşturulan borür tabakasına hacimce % 10 luk HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HNO₃ çözeltilerde korozyona dayanım testleri yapılmıştır. Bu testler sonunda elde edilen borür tabakasının HCl'e karşı dayanımı Şekil 5.36 da, HClO₄' e karşı dayanımı Şekil 5.37 de, HNO₃' e karşı dayanımı Şekil 5.38 de verilmiştir.



Şekil 5.34. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10 luk HCl'e karşı dayanımı



Şekil 5.35. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10 luk H₂SO₄'e karşı dayanımı



Şekil 5.36. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10 luk H₃PO₃'e karşı dayanımı



Şekil 5.37. Optimum koşularda elde edilen tabakanın % 10 luk HClO4'e karşı dayanımı



Şekil 5.38. Optimum koşullarda elde edilen tabakanın % 10luk HNO3'e karşı dayanımı

Korozyon testleri sonucunda elektrokimyasal olarak oluşturulan borür tabakası, düşük karbonlu çelik malzemenin literatürde de belirtildiği üzere [12] oksidan olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda borürleme işlemi sonucunda malzemenin 48 saat sonunda % 10 luk HCl çözeltisinde 5,10x10⁻³ g/cm²/gün olan korozyon hızını 0,66x10⁻³g/cm²/gün' e; % 10 luk HCl çözeltisinde 40,2x10⁻³ g/cm²/gün' den 1,133x10⁻³g/cm²/gün' e; % 10 luk HClO₄ çözeltisinde 14x10⁻³ g/cm²/gün' den 1,594x10⁻³g/cm²/gün'e ve % 10 luk H2PO₄ çözeltisinde ise 11,2x10⁻³ g/cm²/gün değerinden 3,366x10⁻³g/cm²/gün hızına düşürdüğü tespit edilmiştir. Deneyler 48 saat yapılmasına rağmen özellikle HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, tabakanın özelliğini yitirdiğine dair tipik bir çözünme hızı artışı gözlenmemiştir. Bununla beraber HClO₄ ve H₃PO₄ çözeltilerinde ise HCl ve H₂SO₄

Borlanmış yüzeyler, oksidan olmayan asitlerine yüksek dayanım göstermesine karşın oksitleyici olan HNO₃' e (0,3g/cm²/gün) karşı dayanım göstermemiştir. Borlanmış malzemenin korozyon hızı neredeyse çelikle aynı özellikler göstermiştir. Şekil 5.39 de zamana bağlı olarak kütle kaybı grafiği incelendiğinde, yaklaşık 10 saat sonunda çözünme hızında gözlenen sınırlanmanın nedeni, yüksek hızda gerçekleşen korozyona bağlı olarak çözeltide serbest asit miktarının aşırı azalmasından kaynaklanmaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezinde ergimiş tuz elektroliziyle borlama işlemde süre, sıcak, akım yoğunluğu ve elektrolit bileşiminin etkisi incelenmiş ve tekrarlı deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Borür tabakası zamana bağlı olarak parabolik hız kanununa uygun ve difüzyon kontrollü olarak büyümektedir ve büyüme hız denklemi

 $d = 0,949 \, s^{1/2} + 32,433 \, d\ddot{u}r.$

- Akım yoğunluğuna (i) bağlı olarak borür tabakası d = 9,363 ln(i) + 38,778 denklemi uyarınca büyümektedir.
- Optimum akım yoğunluğu tabaka kalınlığı açısından 200 mA/cm² ve en homojen tabaka açısından 100 mA/cm² dir. 200 mA/cm² den büyük akım yoğunluklarında tabaka kalınlığı artmazken, yapıda çatlak miktarı artmaktadır.
- 800°C de oluşan borür tabakası içinde % 41,68 FeB fazı oluşurken, 900°C de bu oranın % 44,8 e ve 1000°C de % 56,4 seviyelerine ulaşmaktadır.
- 5. Artan elektroliz sıcaklığına bağlı olarak borür tabakasında çatlak oluşumu azalmaktadır.
- η oranının (η =B₂O₃/Na₂O) artmasına (1,25' den 2,245' e) bağlı olarak borür tabakasının ve tabakanın bileşiminde bulunan FeB fazının tabaka kalınlığı % 40 azalmaktadır.
- 7. En kalın borür tabakası η = 1,25 oranında elde edilmiştir. Ancak çalışması esnasındaki zorluklar (viskozite azalmasına bağlı olarak aşırı derecede potaya elektrolit difüzyonu) ve tabaka yapı daha iğnesel ince dişler içerdiğinden bu değer optimal koşul olarak değerlendirilmemiştir.

- Elektrolitte iletkenlik, sodyum iyonu ve sodyum içeren anyonlar tarafından sağlanmaktadır ve bunun sonucu olarak saf susuz borik asitten (B₂O₃) oluşan elektrolitten akım geçirmek mümkün değildir..
- η = 1,87 koşulu, tabaka kalınlığı, morfoloji ve sertlik açısından elektrolit bileşimi için optimal bileşimdir.
- FeB ve Fe₂B ara yüzeyinde farklı termal genleşme katsayısına sahip olan FeB fazının çekme ve Fe₂B fazının basma gerilimi yaratmasına bağlı olarak matrisse paralel çatlaklar oluşmaktadır.
- 11. % 10 Na₂CO₃ ve NaOH ilavesi ile elde edilen etkinin aynı olması, bu bileşiklerin elektroliz koşullarında dekompoze olarak Na₂O' e dönüştüklerini ve dolayısı ile nihai etki açısından bir fark oluşturmadığı saptanmıştır.
- 12. Metal klorür (% 10 NaCl, % 10 CaCl₂, % 10 LiCl, % 10 BaCl₂) katkılarının tabaka kalınlıkları üzerinde önemli bir fark yaratmadığı ancak CaCl₂ katkılı elektrolit ile yapılan kaplamada diğerlerine nazaran daha kalın FeB tabakası oluştuğu tespit edilmiştir.
- 13. CaCl₂ ilavesiyle oluşan borür tabakasının tepeler ve platoları arasındaki fark, az olmasına rağmen klasik dişli yapı sergilemektedir ve tepelerin enine genişlikleri çok olduğundan bu tabaka en yüksek sertlik değerine sahiptirler.
- 14. En düşük sertlik değeri LiCl katkılı elektrolitte elde edilmiştir. Tabaka morfolojik olarak diğer tabakalara göre sünger tipi çiçek görünümlü bir yapıya sahiptir.
- 15. Elektrolitik olarak oluşturulan borür tabakasının x-ışınları difraksiyonu ile yapılan ince filmi analizinde fazların yüzeyden taban malzemesine doğru azalan bor miktarına bağlı olarak genelde FeB, Fe₂B fazlarından, ince kaplanmış tabakaların ise FeB, Fe₂B, Fe₃B fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.
- 16. En efektif katkı maddesi, düşük hücre voltajı, kalın borür tabakası, yüksek sertlik ve bant formuna yakın tabaka yapısı oluşmasını sağlayan Na₂CO₃' tır.
- 17. Deneyler esnasında ilave edilen NaCl ile boraksın birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı faz oluşturduğu (üst tarafta NaCl ve altta ise boraks) tespit edilmiştir.

- 18. Elektrolite ağırlıkça % 10 NaCI ilave edildiğinde, borür tabakasının kalınlığında önemli bir değişme (0,75 μ) görülmemektedir. Bu nedenle literatürde belirtilenin aksine NaCl ilavesinin tabaka yapısına önemli bir etkisinin olmadığı ve ancak elektrolit yüzeyinde hava ile teması kesmek amaçlı örtücü faz olarak kullanmanın anlamlı olabileceği tespit edilmiştir.
- Optimum koşul olarak % 10 Na₂CO₃ ve % 90 Na₂B₄O₇ dan oluşan elektrolit, 900°C sıcaklık ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 1 saatlik süresi tespit edilmiştir.
- 20. Optimum koşullarda kaplanan çeliğin hacimce % 10' luk HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ çözeltilerde korozyona dayanım testleri yapılmıştır. Korozyon testleri sonucunda elektrokimyasal olarak yapılan borürleme işleminde borlanan düşük karbonlu çelik malzemenin HCl (6,61 x 10⁻⁴g/cm²/gün) ve H₂SO₄ (1,133x10⁻³g/cm²/gün), H₃PO₄ (3,366x10⁻³g/cm²/gün) ve HClO₄ (1,594x10⁻³g/cm²/gün) asitlerine yüksek dayanım göstermesine karşın oksitleyici olan HNO₃' e (0,3g/cm²/gün) karşı dayanım göstermediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kirk-Othmer**, 1978, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience Publication, Newyork, 3nd Edition, Vol.4, 62-201.
- [2] Fathi Habashi, 1997, Handbook of Extractive Metallurgy, 1985-2026, Wiley-VCH.
- [3] Whiteley, M.A., 1966, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, Longmans, Green and Co.,London, Newyork, Toronto, 4th Edition, Vol 2, 34-53.
- [4] Duman, İ., Haziran 2003, Bor Madenleri ve Strateji Önemi, *Metal Dünyası*, 212, 57-64.
- [5] Özkan, Ş.G., 2003, Bor Madenciliğine Genel Bir Bakış Semineri, İ.Ü. Müh. Fak., Madencilik Kulübü, İstanbul, 16 Nisan.
- [6] 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu Ankara 2001.
- [7] Kalafatoğlu, İ.E. and S.N. Örs, 2000, 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze.
- [8] <u>http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/05Bor.htm</u>
- [9] Holleman, A.F. and Wilberg, E., 1995, Lehr Buch der Anorganische Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, ISBN 3-11-012641-9, Berlin.
- [10] Çalık, A., Mayıs 2002, Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri, *Mühendis ve Makine*, 508.
- [11] <u>http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinlar/kitaplar/madenciliksectoru2002/bor.</u> <u>htm</u>.
- [12] Matuschka, A.G., 1980, Boronizing, München, Wien: Hanser, ISBN 3-446-13176-0.
- [13] Sinha, A.K., 1990, Boriding (Boronizing), ASM Handbook, 10th Ed. OH, USA, 437-447.
- [14] Şen, U., 1997, Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Doktora Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Yapar, U., 2003, Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [16] Bozkurt, N., 1984, Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleştirme, *Doktora Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Alwart, S., Ulrich, C-P., 1998, Abrasive Resistant Hard Steel Surfaces Produced by Boriding, *Industrial Heating*, October, 65, 47-50, (10).
- [**18**] http://www.asm-intl.org/pdf/spotlights/ProcessSelectionGuide.Pdf.
- [19] Gopalakrishnan, P., Shankar P, Palaniappa, M., Ramakrishnan, S.S. 2002, Interrupted boriding of medium-carbon steels, *Metallurgical and Materials Transactions*; May 33A, 1475-1485, (5).
- [20] Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F., Şeşen, M.K., 2003, Çeliklerde Borlamanın Bazı Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisi, *Metal Makin*, Mayıs-Haziran, 296-301.
- [21] Brandstötter, J., Lengauer W., 1997, Multiphase Reaction Diffusion in Transition Metal-Boron System, *Journal of Alloys and Compounds*, 262-263, 390-396.
- [22] Hobbs, D.Z., Campbell, T.T., Block, F.E., 1961, Preparing Boron By Fused-Salt Electrolysis, *Washington U. S. Dept. of the In., Bureau of Mines.*
- [23] Lovering, D.G., 1982, Molten Salt Technology, Plenum Pres, New York.
- [24] Thonstad, J., 1992, Some Recent Advances in Molten Salt Electrolysis, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 10, 41-55.
- [25] Tkachev, V.N., Grigorov, P.K., Katkhanov B.B., 1975, Bath for Electrolytic Boriding, *Metal Science Heat Treatment*, 17, 348-350.
- [26] Rie, K.T., 1999, Recent Advances in Plasma Diffusion Processes, *Surface and Coating Technology*, 112, 56-62.
- [27] Yapar, U., Başman, G., Arısoy, C.F., Şeşen, M.K., 2002, Çeliklerde Borlama Yoluyla Yüzey Sertleştirme, *Metal Dünyası*, Aralık, 115, 69-74.
- [28] Selcuk, B., Ipek, R., Karamiş M.B., Kuzucu V., 2000, An Investigation on Surface Properties of Treated Low Carbon and Alloyed Steels (Boriding And Carburizing), J. of Materials Processing Technology, 103, 310-317.
- [29] Genel, K., Ozbek, I., Bindal, C., 2003, Kinetics of Boriding of AISI W1 Steel, *Materials Science and Engineering*, A347, 311-314.
- [30] Singhal, S.C., 1977, A Hard Diffusion Boride Coating For Ferrous Materials, *Thin Solid Films*, 45, 321-329.
- [**31**] **Biddulph R.H.,** 1977, Boronizing for Erosion Resistance, *Thin Solid Film*, **45**, 341-347.
- [32] Eyre, T.S., 1975, Effect of Boronising on Friction and Wear of Ferrous Metals, *Wear*, 34, 383-397.
- [33] Jain, V., Sundararajan, G., 2002, Influence of The Pack Thickness of The Boronizing Mixture on The Boriding of Steel, Surface and Coatings Technology, 149, 21-26.

- [34] Mal, K.K., Tarkan, S.E., 1973, Diffused Boron Ups Hardness, Wear Resistance of Metals, *Materials Engineering*, 4-73, 70-71.
- [35] Gopalakrishnan, P., Shankar, P., Subba Rao, R.V., Sundar M., Ramakrishnan, S.S., 2001, Laser Surface Modification of Low Carbon Borided Steels, *Scripta Materialia*, 44, 707-712.
- [36] Suh, C.M., Kim S.H., 2003, Variation of Boride Layer Characteristeics by Heating Conditions and Materials, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 17, Nos 8 & 9, 1795-1800.
- [37] Pertek, A., Kukla, M., 2003, Characterization of Single Tracks After Laser Surface Modification of Borided 41Cr4 Steel, *Applied Surface Science*, 205,137-142.
- [38] Bozkurt, N., Geçkinli, A.E., 1983, Autoradiographic Study on Boronized Steel, *Materials Science and Engineering*, 57,181-186.
- [39] http://users.ox.ac.uk/~roberts/sgrgroup/lectures/tribology/surfeng.pdf
- [40] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R, Kacprzak, L, 1990, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International The Materials Information Society, Second Edition, Vol1, USA.
- [41] Blazon, M., Stanojevic, B., 1975, Effect of Alloying Elements on The Formation of Boride Layer on Steel, *Scripta Metallurgica*, 9, 1153-1155.
- [42] Pokhmurskii, V.I., Kucherepa L.M., 1977, Boriding of High-Carbon Steels, *Metal Science Heat Treatment*, 12, 1048-1049.
- [43] Badini, C., Gianoglio, C., Pradelli G., 1987, The Effect of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of Borided Layers, *Surface and Coating Technology*, 30, 157-170.
- [44] Goeuriot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver J. H., Bruyas, H. 1982, The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels, *Materials Science and Engineering*, 55, 9-19.
- [45] Carbucicchio, M., Palombarini, G., 1987, Effects of Alloying Elements on the Growth of Iron Boride Coating, *J. of Mat. Sci. Letters 6*, 1147-1149.
- [46] Lovshenko, F.G., Vysotskii, V.T., Voroshnin L.G., Lovshenko, Z.M., 1978, Diffusional Boronizing of Sintered Steels, Sov. Powder Metal. Met. Ceram., 17, 113-115.
- [47] Danek, V., Chrenkova, M., Silny A., 1997, Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts, *Coordination Chemistry Reviews*, 167, 1-48.
- [48] Segers, L., Fontana A., Winand R., 1991, Electrochemical Boriding of Iron in Molten Salts, *Electrochimica Acta*, 36, 41-47, (1).
- [49] Matiasovsky, K., Chrenkova-Paucirova, M., Fellner P., Makyta, M., 1988, Electrochemical and Termochemical Boriding in Molten Salts, *Surface* and Coatings Technology, **35**, 133-149.

- [50] Han, S.H., Chun J.S., 1980, A Study on the electroboronizing of steel by superimposed cyclic current, *Journal of Materials Science*, 15, 1379-1386.
- [51] Makyta, M., Matiasovsky, K., Fellner P., 1984, Mechanism of the Cathode Process in the Electrolytic Boriding in Molten Salts, *Electrochimica Acta* 29, 1653-1657, (12).
- [52] Makyta, M., Chrenkova, M., Fellner, P, Matiasovsky, K., 1986, Mechanism of the Thermohemical Boriding Process and Electrochemical Studies in the Molten Systems Based on Na₂B₄O₇, Z. Anorg. Allg. Chem,. 540/541, 169-176.
- [53] Kaptay, G., Kuznetsov, S.A., 1999, Electrochemical Synthesis of Refractory borides from Molten Salts, *Plasma&Ions*, 2, 45-56
- [54] Badushkin, B.V., Polyakov, B.Z., 1973, Residual Stresses in Steel After Boriding From Melts, *Metal Science Heat Treatment*, 15, 577-580.
- [55] Handa, A., Ujihika, Y., 1983, Analysis of Layer Structure of Boronized Steel Surface by Conversion Electron Mössbauer Spectrometry (CEMS), *Journal of Materials Science*, 18, 1887-1894.
- [56] Davis, J.A., Wilbur, P.J., Williamson, D.L., Wei, R., Vajo, J.J., 1998, Ion Implantation Boriding of Iron and AISI M2 Steel Using a High-Current Density, Low Energy, Broad-Beam Ion Source, Surface and Coating Technology, 103-104, 52-57.
- [57] Ge, C.L., Ye R.C., 2002, Research on self-propagating eutectic boriding, Journal of Materials Processing Technology, 124, 14-18.
- [58] Rile, M., 1974, Reason For The Formation of Cracks in Boride Coating on Steel, *Metal Science Heat Treatment*, 16, 836-839.

% Alaşım Elementi												
Malz No	Kısa Adı	С	Si	Mn	Р	S	Ν	Cr	Мо	Ni	V	W
10030	St 00	0,30	≤ 0,30	0,2/0,5	0,08	0,05						
10120	St37	0,20	≤ 0,30	0,2/0,5	,080	,050						
10401	C 15	,12/,18	,15/,35	,30/,60	,045	,045						
10503	C 45	,42/,50	,15/,35	,50/,80	,045	,045						
10532	St 50-2	≈,30	,03/,30	,20/50	0,60	,050	,007					
10605	C 75	,70/,80	,15/,35	,60/,80	,045	,045	,007					
10711	9 S 20	≤,13	,05	,60/1,2	≤,100	,18/,25						
11191	Ck 45	,42/,50	,15/,35	,50/,80	,035	,035						
11540	C 100 W1	,95/1,05	,10/,25	,10/,25	,025	,025						
12067	100 Cr 6	,95/1,05	,15/,35	,25/,40	,035	,035		1,4/1,7				
12343	X 38Cr MoV51	,36/,42	,90/1,2	,30/,50	,030	,030		4,8/5,8	,80/1,4		,25/,50	
12344	X 40Cr MoV51	,37/,42	,90/1,2	,30/,50	,080	,030		5,0/5,5	1,2/1,5		,9/1,10	
12550	60 W Cr V7	,55/,65	,50/,70	,20/,40	,035	,035		,90/1,2			,15/,20	1,8/2,1
12712	15Cr Ni 6	,12/,17	,15/,35	,40/,60	,035	,035		1,4/1,7		1,4/1,7		
12842	90 Mn V8	,85/,95	,15/,30	1,9/2,1	,030	,030		,20/,50			,05/,15	
17131	16Mn Cr5	,14/,19	,15/,40	1,0/1,3	,035	,035		,80/1,1				
17220	34 Cr Mo4	,30/,37	,15/,40	,50/,80	,035	,035		,90/1,2	,15/,30			
17225	42 Cr Mo 4	,38/,45	,15/,40	,50/,80	,035	,035		,90/1,2	,15/,30			
17228	50 Cr Mo 4	,46/,54	,15/,40	,50/,80	,035	,035		,90/1,2	,15/,30			
17321	20 Cr Mo 4	,17/,22	,15/,40	,60/,90	,035	,035		,30/,50	,40/,50			
18159	50 Cr V 4	,47/,55	,15/,40	,70/1,1	,035	,035		,90/1,2			,10/,20	
185519	31Cr Mo V 9	,26/,34	,15/,35	,40/,70	,025	,025		2,3/2,7	,15/,25		,10/,20	

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılınde İstanbul'da doğan Güldem KARTAL, ilk ve orta öğrenimini tamanladıktan sonra 1997 yıllında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazanmıştır. 2002 yılında lisans öğrenimini birincilikle tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği programında yüksek lisans yapmaya hak kazanmıştır. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimi Enstitüsü'nde araştırma görevlisi olarak öğrenimine devam etmektedir.