

29155

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORLANMIŞ ÇELİKLERİN

AŞINMA ve KOROZYON

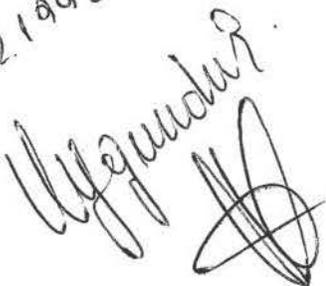
DAYANIMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adem TAŞCI

(Makina Mühendisliği Anabilim Dalı)

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Burkay ALNIPAK

8.2.1993.
Uygundur.


ŞUBAT — 1993

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON

ÖNSÖZ

Mühendislik alanında kullanılan malzemelerin ömürlerinin uzatılması, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile mümkün olmaktadır. Bunu sağlamak için kullanılan yöntemlerden biri de malzemeleri dış etkilere karşı koruyan yüzey sertleştirme işlemleridir. Bunlardan borlama, malzemelerin aşınma ve korozyon dayanımlarını önemli ölçüde arttırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, son yıllarda çok sözü edilen ve uygulama için ülkemiz kaynaklarının çok zengin olduğu borlama prosesini incelemektir.

Bu güncel konuda bana çalışma imkânı sağlayan ve çalışmalarımda bana büyük yardımları olan değerli hocam tez danışmanı Yrd.Doç.Dr.Burkay ALNIPAK'a teşekkürü borç bilirim.

Mak.Müh.Adem TAŞCI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ ve ABSTRACT	
1. GİRİŞ	1
2. BOR ELEMENTİNE GENEL BİR BAKIŞ	3
2.1. Bor Mineralleri Hakkında Genel Bilgi	3
2.2. Saf Bor'un Fiziksel Özellikleri	4
2.3. Çeliklerde Alaşım Elementi Olarak Bor	5
3. ÇELİKLERDE BOR DİFÜZYONU	6
3.1. Çeliklerde Bor Erirliği	6
3.2. Borlu Tabakanın Yapısı	7
3.3. Borlu Tabakanın Kalınlığı	8
3.4. Serbest Bor'un Çeliğe Yayınımı	10
3.5. Borlu Tabakanın Özellikleri	12
3.6. Borlama Metodları	14
3.6.1. Katı Ortamda Borlama	15
3.6.2. Sıvı Ortamda Borlama	19
3.6.2.1. Normal Sıvı Ortam Borlama Metodu	19
3.6.2.2. Elektroliz Metodu	20
3.6.3. Gaz Ortamda Borlama	20
3.7. Borlamanın Uygulama Alanları	21
3.8. Borlamaya Alaşım Elementlerinin Etkisi	22
3.9. Borür Tabakasındaki Kalıntı Gerilmeler	24
3.10. Borlu Malzemelerin Isıl İşlemi	26
4. BORLANMIŞ ÇELİKLERİN AŞINMA DAYANIMLARI	27
5. BORLANMIŞ ÇELİKLERİN KOROZYON DAYANIMLARI	32
6. SONUÇLAR	37
ÖZET	38
SUMMARY	40
KAYNAKÇA	42
ÖZGEÇMİŞ	46

ÖZ
BORLANMIŞ ÇELİKLERİN AŞINMA ve
KOROZYON DAYANIMLARI

Borlama, esas olarak termo-kimyasal bir işlem olup borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınımıdır. Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü, düşük sürtünme katsayısı yanında, yüksek aşınma ve korozyon dayanımları elde edilebilmesidir.

Dünyanın en zengin bor rezervlerine sahip olan ülkemizde borlama, önümüzdeki yıllarda muhtemelen en çok kullanılacak yüzey sertleştirme yöntemi olacaktır.

Bu tezde, bor yayınımlı ile yüzey sertleştirmenin makina mühendisliğinde çok önemli yeri olan aşınma ve korozyon dayanımlarına etkisi incelenmiştir.

ABSTRACT
ABRASION and CORROSION RESISTANCE of
BORONIZED STEELS

Boronizing is a thermo-chemical process which is basically, boron diffusion to the steel surface at high temperatures.

Advantage of boronizing, comparing with the other surface heat treatment methods, is to give low surface friction coefficient in addition to resistances to high abrasion and corrosion. In our country which has the richest boron reserves, in near future, boronizing will probably be the most used steel surface hardening method.

In this thesis, the effects on the surface hardening in steels by boron diffusion, which has a very important place in mechanical engineering, on the resistances to abrasion and corrosion are studied.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Aşınma, sürtünen yüzelerde malzemenin mekanik etkenler nedeni ile hasara uğraması sonucu kopup ayrılmasıdır. Bu durumda parçalar orjinal şekillerini kaybederler; parçalar arasındaki boşluklar büyür ve amaçlanan fonksiyon normal tarzda yerine getirilemez. Korozyon ise, malzemelerin ortamla kimyasal ve elektro-kimyasal reaksiyona girmeleri neticesinde meydana gelen bir yıpranma olayıdır. Aslında malzemelerin rutubetin veya başka kimyasal bileşenlerin bulunduğu bir ortamla reaksiyona girmeleri korozyon olayını ve kuru hava ile reaksiyona girmeleri oksidasyon olayını meydana getirir(1).

Ana malzeme belirli mekanik özellikleri içerirken, yüzeyde yeterli oksidasyon, korozyon ve aşınma direnci istenen hallerde, borlama prosesi bu farklı istekleri uzlaştırmak için yüzeyde ya da yüzeye yakın bölgelerde söz konusu özellikleri iyileştirici bir yöntem olarak kullanılır. Borür tabakalarının sahip oldukları yüksek aşınma direnci borlamanın birçok alanda başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir(2).

Ülkemiz bor mineralleri bakımından zengin devletler arasında yer almaktadır. Buna göre 1,6 milyar ton civarında olan dünya bor rezervinin % 60'ı ülkemizdedir(3).

Ülkemizde bor minerallerinden boraks, borik asit ve sodyum perborat üretilmektedir. Bu ürünlerin kullanımları ise klasik kimya ve cam sanayiinden ileri götürülememiştir. Aslında bor bileşiklerinin nükleer alanda ve jet roket yakıtından seramik sanayiine kadar kullanım alanı vardır.

Gelişmiş ülkeler son senelerde bor ve bileşiklerini çelik sanayiinde de kullanmaya başlamışlardır. Bu sahada bor, başlıca üç kullanım alanı bulmuştur:

- a) Çelik üretiminde cüruf yapıcı olarak,
- b) Çeliklerde alaşım elementi olarak,
- c) Çeliklerde yüzey sertleştirici olarak.

Bor ile yüzey sertleştirme termo-kimyasal bir işlem olup, esas olarak borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınıdır. Bor kaynağı olarak (Borlama banyosu veya ortamı) herhangi bir bor bileşiği alınabilir (Örneğin B_4C , $Na_2B_4O_7$, B_2H_6 , BCl_3 gibi). Borlama ortamı diğer ilavelerle birlikte sıvı, katı veya gaz halinde olabilir. Çeliklere bor yayındırmanın amacı genellikle çelik yüzeyinde tek fazlı demir borür (Fe_2B) tabakası elde edilmesidir. Borlanacak çelik ve borlama ortamının bileşimi konusundaki araştırmalar devam etmektedir.

Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert, sürtünme katsayısının ise çok düşük olmasının yanı sıra, asit ve bazların oluşturacakları korozyona ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaşım-sız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük teşkil etmektedir(4).

Literatür incelendiğinde, endüstriyel banyo bileşimlerinin patentlerle korunduğu, akademik çalışmalarda borlama ortamları bileşimlerinin ise ülkemizde üretilmeyen pahalı kaynaklardan (B_4C , Ferro-bor, amorf bor) oluştuğu görülmektedir. Gaz ve katı ortam borlama metodlarında kullanılan bileşiklerin (B_4C , BCl_3 , B_2H_6) yurdumuzda temini mümkün olmamıştır. Sıvı ortamda elektroliz metodu da pahalı ve henüz endüstriyel uygulaması olmayan bir işlemdir. Sıvı borlama ortamının ana bileşeni "boraks" ülkemizde üretildiğinden son yıllarda yapılan akademik çalışmalarda borlama metodu olarak "Normal sıvı ortam borlaması" kullanılmaktadır.

BÖLÜM 2 BOR ELEMENTİNE GENEL BİR BAKIŞ

2.1. Bor Mineralleri Hakkında Genel Bilgi

Bor, yer kabuğunun bileşimine giren elementler içinde nadir olup, doğada daha çok boratlar halinde bulunur. Tabiiatta 60 kadar bor minerali bulunmasına rağmen bunlardan sadece kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) cevherlerinden ekonomik olarak bor ürünleri elde edilebilmektedir.

Günümüzde borat üretiminin % 70'ini ABD, % 18'ini Türkiye ve % 12'sini diğer ülkeler sağlamaktadır(5).

Boratlardan boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_2BO_3) ve sodyum perborat ($\text{NaBO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) olmak üzere üç ana ürün elde edilmektedir. Bu ürünlerin ülkelere göre üretim kapasiteleri Tablo 1'de verilmiştir. Gelişmiş ülkeler bu ana mamullerden yüzün üzerinde bor bileşiği elde ederek sanayiinin çeşitli alanlarında kullanmaktadırlar. Bu ürünlerden en önemlileri: Saf bor (B), Bor trioksit (B_2O_3), Bor karbür (B_4C), Bor-nitrür (BN), Di-boran (B_2H_6) ve Ferro-bor'dur.

Tablo 1: Dünya bor ürünleri üretim kapasiteleri(4). x1000 ton/yıl

Ülke	Boraks	Borik Asit	Perporat
A.B.D.	550	280	55
Batı Avrupa	50	135	650
Türkiye	55	25	20
Hindistan	20	-	10
Arjantin	15	-	-
Doğu Bloku	-	90	-
Diğerleri	30	15	-

Üretilen bor ve ürünlerinin % 30'unu A.B.D., % 64'ünü ise Avrupa, Japonya ve eski S.S.C.B. tüketmektedir(5). Bor ve ürünlerinin belli başlı tüketim alanları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Bor ve ürünlerinin tüketim sahaları ve % tüketim miktarı(6)

Tüketim sahası	% Tüketim miktarı
Cam ve seramik sanayii	50
Sabun ve deterjan sanayii	10
Metalurji ve emaye sanayii	7
Tarım	6
Diğerleri	27

2.2. Saf Bor'un Fiziksel Özellikleri

Periyodik sistemin III. grubunda bulunan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10.82, atom çapı 1.78 Å(7) ve ergime noktası 2400°C'dir.

Bor 2.33 ± 0.02 gr/cm³ yoğunluklu kristal ve 2.3 gr/cm³ yoğunluklu amorf olmak üzere iki şekilde bulunur(8). Kristalin borun yapısı ve kafes parametreleri Tablo 3'de, bor ve bazı bileşiklerin sertlikleri ise Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 3: Kristalin borun yapısı ve kafes parametreleri(8)

Kristal Şekli	Kafes parametreleri (Å)	
	b	c
Tetragonal	8.13	8.57
Hegzagonal	9.54	11.98

Tablo 4: Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri(8)

Malzeme	Mohs sertlik
Bor	9.3
Bor karbür (B_4C)	9.32
Bor nitrür (BN)	1.2
Elmas (standart)	10

2.3. Çeliklerde Alaşım Elementi Olarak Bor

Az alaşımlı çeliklerdeki bor, ostenitin dönüşümünü önemli ölçüde yavaşlatarak sertleşme kabiliyetinin yükselmesine ve çelik bünyesinde ince dağılmış bulunan partiküllerin kısmen azalması sonucu ise ostenit tane irileşmesine sebep olur. Borlu çeliklerin özellikleri bor elementinin bünyedeki dağılım şekli ve diğer alaşım elementleriyle olan etkileşiminin bir fonksiyonudur. Bor'un çelikteki optimum miktarı 3-30 ppm'dir(9).

Bor içeren çelikler, az alaşımlı çeliklere nazaran iyi sertleşme kabiliyeti, iyi darbe direnci ve iyi kaynak kabiliyeti gibi üstünlüklere sahiptirler. Ancak temperleme esnasında yumuşamaya karşı gösterdikleri direnç ve daha yüksek ostenitleme sıcaklığı borlu çeliklerin dezavantajıdır.

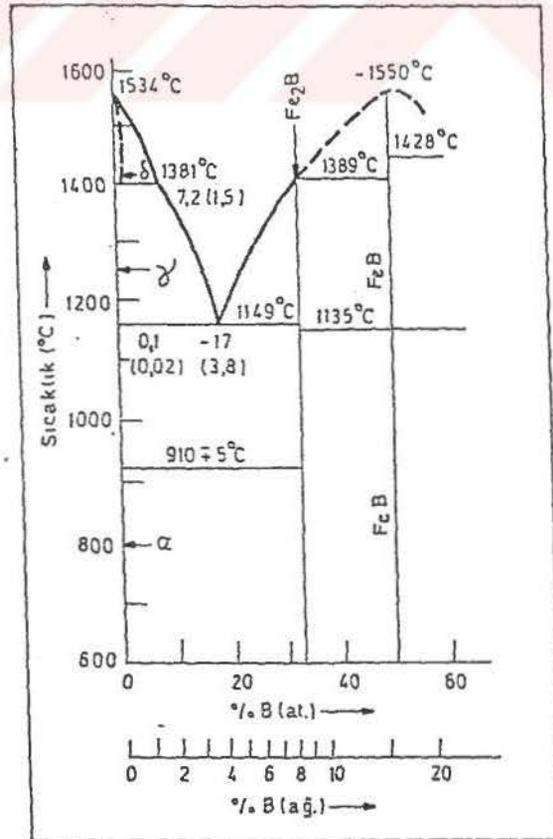
Ayrıca ostenitik paslanmaz çelikte ve bazı süper alaşımlarda az oranda (0-50 ppm) bor ilavesinin malzemelerin yüksek sıcaklık davranışlarına olumlu yönde etki ettiği bilinmektedir(9).

BÖLÜM 3 ÇELİKLERDE BOR DİFÜZYONU

3.1. Çeliklerde Bor Erirliği

Borun atom çapı demirden % 25 daha küçük olduğundan bu elementte katı eriyik yapar(10). Demirde bor erirliği sıcaklığa bağlı olarak 20-80 ppm, Ostenitte ise 55-260 ppm kadardır(11). Bor ostenitte arayer katı eriyiği, α demirde ise yeralan katı eriyik yapar(11).

Çeliklerde alaşım elementlerine bağlı olarak birçok borkarbür oluşur. Şekil 1'de Fe-B ikili denge diyagramı görülmektedir. Fe ile B arasında Fe_2B (% 8.83 B), FeB (% 16.23 B) bileşikleri ve $1149^\circ C$ 'da % 3.8 B bileşiminde bir ötektik nokta oluşmaktadır. Tablo 5'de ise Fe_2B ve FeB 'ye ait bazı özellikler verilmiştir.



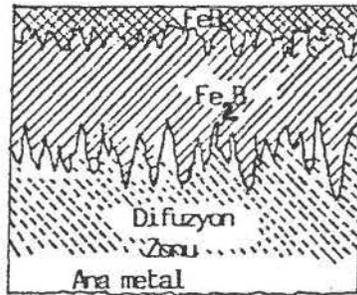
Şekil 1. Fe-B ikili denge diyagramı(12)

Tablo 5: Fe₂B ve FeB'nin bazı özellikleri(13-16)

Özellik	Borür	
	Fe ₂ B	FeB
Ergime noktası (°C)	1390	1550
Mikro sertlik (Vickers)	1600-1800	1800-2400
Uzama katsayısı (1000°C)	8.0x10 ⁻⁶ K ⁻¹	10-16x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Termal iletkenlik (1000°C)	0.2-0.3 W/cm °C	0.1-0.2 W/cm °C
Küri (Curie) noktası (°C)	742	325
Kristal sistemi	Tetragonal hacim merkezli	Ortorombik
Kafes parametreleri (Å)	a : 5.075 b : 4.249	a : 4.053 b : 5.495 c : 2.946
Yoğunluk (gr/cm ³)	7.32	7.15

3.2. Borlu Tabakanın Yapısı

Borlama sonrası yüzeyde FeB ve/veya Fe₂B'den meydana gelen borür tabakası, altında da geçiş zonu oluşur (Şekil 2).



Şekil 1. Alaşımsız çelikte iki fazlı bor tabakasının şematik görünümü(17)

Alaşımlı çelikler ve dökme demirlerin borür tabakasında Fe₃(B,C) ve Fe_{2,3}(B,C)₆ fazları ile birlikte Cr₂B, CoB, TiB₂, NiB₂, M_{2,3}(B,C)₆ fazları bulunabilir(4).

Düşük konsantrasyonlardaki borun analiz zorluğu ve geçiş zonunun optik mikroskopla görülememesi nedeniyle tam olarak bilinmemekle beraber

geçiş zonu, borür tabakasından 3-3.4 defa daha kalın ve ana malzemeye göre daha fazla perlit içermektedir(18).



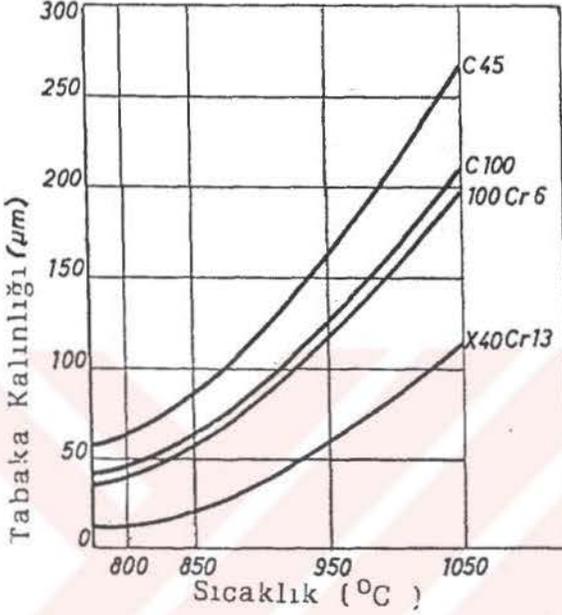
Şekil 3. Borlanmış C45 çeliğinin tabaka yapısı (Büyütme 3500:1)(16)

3.3. Borlu Tabakanın Kalınlığı

Teorik olarak bor tabakasının kalınlığı sınırsızdır. Bu da işlem süresinin ve/veya sıcaklığın artması sayesinde olur. İşlem sıcaklığının Fe-B denge diyagramındaki ötektik sıcaklığın (1149°C) altında olması gerekir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar lokal erimeler oluşturarak malzeme yüzeyinin bozulmasına neden olur. Zaman faktörünün de ekonomik yönden belli bir değeri geçemeyeceği açıktır. Kalınlığın artmasını sınırlayan diğer bir faktör de kırılگانlıktır. Borlanmış tabakanın kırılگانlığı, kalınlık arttıkça artar(19). Dolayısıyla çelik esaslı malzemeler için 20-200 μm 'luk kalınlık, kullanma şartlarına, su verilip verilmeme ve borlanan malzeme cinsine göre ayarlanır. Kırılگانlık yönünden alaşımlı çeliklerde maksimum 100 μm , alaşımsız çeliklerde 150-200 μm kalınlığa, hatta darbesiz aşınmaya maruz kalacak parçalarda su verilmeme koşulu ile 400 μm 'luk kalınlığa kadar çıkılabilmektedir.

Borlama sıcaklığının artması tabaka kalınlığını arttırması yanında poroziteyi de arttırdığından tabakanın gevrek olmasına neden olur(20).

Muhtelif çeliklerin borlama sonucu oluşan tabaka kalınlıklarının; sıcaklık ile olan ilişkisi Şekil 4'de, borlama süresi ile olan ilişkisi ise Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 saat süreyle borlanmış muhtelif çeliklerde oluşan tabaka kalınlığının sıcaklığa bağlı olarak değişimi(39)



Şekil 5. 900°C'de borlanmış muhtelif çeliklerin zamana bağlı olarak tabaka kalınlıklarının değişimi(39)

3.4. Serbest Bor'un Çeliğe Yayınımı

Borun çeliğe yayınımı, zaman ve sıcaklık şartlarının yanı sıra bor kaynağı ve borlanacak malzemenin bileşimi ile ilgilidir

2. Fick kanunu, yüzeyde oluşan her bir faza ayrı ayrı uygulamak koşuluyla, yayılım katsayısı hesabında aşağıdaki şekliyle kullanılır(21).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{D.t}} \right)$$

t : zaman (sn)

d : Yayılım derinliği (cm)

C₀ : Bor verici ortamın bor konsantrasyonu

C : t(sn) sonra yüzeyden d(cm) derinlikte oluşan bor konsantrasyonu

D : Yayılım katsayısı (cm²/sn)

Verilen formülde ana malzemedeki bor konsantrasyonu sıfır kabul edilmiştir.

Borlama ile malzeme yüzeyinde FeB ve/veya Fe₂B bileşiği oluşmakta bor bu tabakayı geçerek çeliğe yayılmaktadır. Bor'un FeB'deki difüzyon katsayısı Fe₂B'den daha yüksek olduğundan reaksiyon Fe₂B'deki bor yayınımı ile kontrollüdür(22). Fe₂B bileşiğinin kristal yapısı, ana metalden tamamen farklı olup yeni bir faz olarak büyür. Bu fazda "tabaka kalınlığı-zaman" ilişkisi reaktif difüzyon kanunlarına uyar dolayısıyla paraboliktir(13,23,24). Bu bağıntı 2. Fick kanununun özel bir çözümü olan

$$d^2 = 2 Dt$$

d = Tabaka kalınlığı (cm)

t = Zaman (sn)

şeklidir. Difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki bağıntı ise aşağıda verilmiştir.

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

D = Difüzyon katsayısı (cm²/sn)

D₀ = Frekans faktörü (cm²/sn)

Q = Aktivasyon enerjisi (KCal/mol)

R = Gaz sabiti (1.987 KCal/mol °K)

T = Mutlak sıcaklık (K°)

Borlama süresine bağlı olarak çeşitli araştırmacılar tarafından saptanan borür tabaka kalınlığı Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6: Borür tabaka kalınlığı - zaman ilişkisi

No	Borlama Şartları	Borür tabaka kalınlığı zaman bağılantısı	Referans
1	% 20 NaCl + % 10 B ₄ C + % 70 Boraks 800°C'da elektroliz metodu (0.5 A/cm ²) çelik AISI 1010	$d = 10^{3.72} t^{0.56}$	(25)
2	% 10 KBF ₄ + % 90 (Tityum-Potasyum ötektiği) 800°C'ta elektroliz metod nitrasyon çeliği	$d = 40 t$	(22)
3	Ferro-bor + % 10-15 NaBF ₄ (veya KBF ₄) toz metod malzeme çelik	$d = 100 e^{-1800/RT}$	(26)
4	ZrB ₂ + KBF ₄ 5% 0.3-5), toz metod, 1000-1100°C'ta 4 saat, Armco demir	$d = 43.21 e^{-13710/RT}$	(27)

FeB+Fe₂B tabakası tek tabaka gibi düşünülür ve bor konsantrasyonunun yüzeyden içeriye doğru lineer olarak değiştiği kabulü yapılırsa, çelik cinsi ve sıcaklığa göre "B₄C+ Boraks" sistemiyle borlamada elde edilen yayılım katsayıları Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7: Borür tabakasına ait difüzyon katsayıları(21)

Sıcaklık (C°)	D (cm ² / sn)		
	Armco Demir	AISI 1010	AISI 1095
750	3.7 x 10 ⁻¹⁰	4.54 x 10 ⁻¹¹	8.33 x 10 ⁻¹²
800	1.13 x 10 ⁻⁹	8.33 x 10 ⁻¹⁰	1.33 x 10 ⁻¹⁰
850	3.33 x 10 ⁻⁹	3.32 x 10 ⁻⁹	8.33 x 10 ⁻¹⁰
900	9.25 x 10 ⁻⁹	6.69 x 10 ⁻⁹	2.80 x 10 ⁻⁹
950	1.82 x 10 ⁻⁸	1.69 x 10 ⁻⁸	7.50 x 10 ⁻⁹
1000	3.70 x 10 ⁻⁸	3.70 x 10 ⁻⁸	2.08 x 10 ⁻⁸
1050	5.79 x 10 ⁻⁸	5.79 x 10 ⁻⁸	3.34 x 10 ⁻⁸
1100	1.13 x 10 ⁻⁷	1.20 x 10 ⁻⁷	-

Banyo şartlarına bağlı olarak aktivasyon enerjisi değerleri değişmektedir. Örneğin katı ortamda yapılan borlamada aktivasyon enerjisi 50 KCal/mol iken elektroliz metod ile yapılan borlamada bu değer 44 KCal/mol olarak bulunmuştur(12). "B₄C+ Boraks" sistemiyle yapılan bir çalışmada(21) Do (frekans faktörü) ve aktivasyon enerjisi (Q) için bulunan değerler Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8: "B₄C+Boraks" sistemiyle bulunan borür tabakasına ait Do ve Q değerleri(21)

Malzeme	Do (cm ² /sn)	Q (KCal/mol)
Armco demir	0.71	42.4
AISI 1010	3.74	46
AISI 1095	3.0X10 ³	65

Geçiş zonuna ait kinetik çalışması ise çok kısıtlı olup, hemen hemen konu hakkındaki tek çalışma denilebilecek olan değerler Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9: Geçiş zonuna ait difüzyon katsayıları(21)

Sıcaklık (C°)	Difüzyon katsayısı (cm ² /sn)		
	Armco demir	AISI 1010	AISI 1095
750	6.03x10 ⁻⁸	5.04X10 ⁻⁸	3.70x10 ⁻⁸
800	8.08x10 ⁻⁸	7.00x10 ⁻⁸	5.54x10 ⁻⁸
850	1.04x10 ⁻⁷	9.91X10 ⁻⁸	9.30X10 ⁻⁸
900	1.45x10 ⁻⁷	1.30x10 ⁻⁷	9.97x10 ⁻⁸
950	1.53X10 ⁻⁷	1.48x10 ⁻⁷	1.20x10 ⁻⁷
1000	1.99x10 ⁻⁷	1.97x10 ⁻⁷	1.68x10 ⁻⁷
1050	2.70X10 ⁻⁷	2.45x10 ⁻⁷	2.18x10 ⁻⁷
1100	3.53x10 ⁻⁷	3.03x10 ⁻⁷	-

Geçiş zonuna ait aktivasyon enerjisinin ise, Tablo 9'da belirtilen çelikler için 14000-16000 cal/gr. atom olduğu tespit edilmiştir(21).

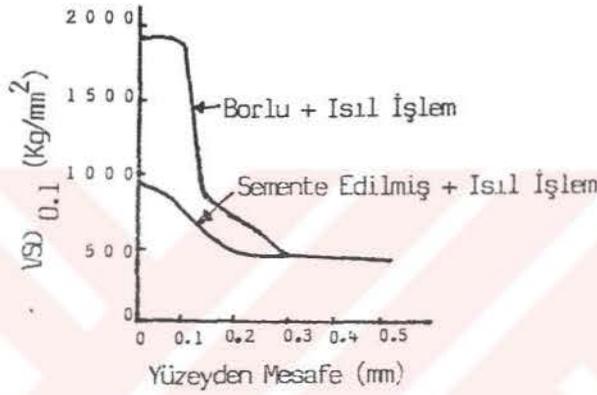
3.5. Borlu Tabakanın Özellikleri

Borlama, demir grubu malzemelerin kopma ve akma mukavemetlerini % 10-20, yorulma dayanımını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 artırmasına karşılık plastisite özelliklerini azaltır(15).

Borlama işleminin önemli amaçlarından biri de, alaşımın aşınma direnci yanında yüksek yüzey sertliği elde edilmesidir.

Sertlik ölçme, tabaka kalınlığına ve faz yapısına bağlı olarak mikrosertlik ölçüm şeklinde 25-200 gr.lık yüklerle yapılmaktadır. Söz konusu tabakanın yapı bileşenleri FeB ve Fe₂B olup FeB; Fe₂B'ye nazaran daha sert ve gevrekler. Bu yüzden FeB fazı için düşük yükler tercih edilir(28).

Çeliklerde borür tabakalarının sertliği bileşime bağlı olarak 2000 Vickers sertlik değeri ve üzerine kadar çıkabilir(29). Şekil 6'da borlu ve sementasyonlu tabakadaki sertlik dağılımları kıyaslanmıştır.



Şekil 6. Borlu ve sementasyonlu tabakadaki sertlik dağılımları(16)

Tablo 10'da borlama ve diğer metodlarla sertleştirilmiş tabakaların sertlikleri kıyaslanmıştır.

Sertlik yönünden borlu tabakanın bir özelliği de, müteakip ısıl işlemlerle bu sertliğini muhafaza etmesidir. Sementasyon ve borlama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 çeliğinin daha sonra farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulduktan sonraki sertlik durumları Tablo 11'de verilmiştir (Tablodaki numuneler söz konusu sıcaklıklara kontrollü atmosferde ısıtılmış ve 30 dakika bu sıcaklıklarda bekledikten sonra havada soğutulmuştur. Sertlikler oda sıcaklığında 30 gr.lık yüklerle Vickers olarak alınmıştır).

Tablo 11'den de görüldüğü gibi yüzey işleminden sonraki ısıl işlem, sementasyon tabakasını yumuşatırken borlu tabaka sertliğine etki etmemektedir. Borlu tabaka sertliğini 900 °C'lara kadar muhafaza etmektedir(28).

Tablo 10: Yüzeyi borla sertleştirilmiş malzemelerin diğer işlemlerle elde edilen sertliklerle kıyaslanması(8,29)

Malzeme	Mikro sertlik (kg/mm ²)
Nitrülenmiş yüzey	610-940
Gaz ile karbürize edilmiş yüzey	700-820
Sert krom kaplı yüzey	950-1100
WC + % 13 Co sinter malzeme	1300
Borlu karbon çeliği	1600
Borlu AISI H13 çeliği	1800
Borlu AISI A2 çeliği	1900

Tablo 11: Yüzey işleminden sonraki ısı işlemi tabaka sertliğine etkisi(13)

Sıcaklık (C°)	Difüzyon katsayısı (cm ² /sn)	
	Sementasyonlu tabaka sertliği	Borlu tabaka sertliği
200	680	1680
400	380	1500
600	330	1600
800	220	1575
1000	200	1565

3.6. Borlama Metodları

Borlama esas olarak yayılma işlemidir. Bor kaynağının fiziksel durumu katı, sıvı veya gaz olabilir. Genel olarak çelik, borlama ortamında 850–1000 °C sıcaklığında 2-6 saat bekletilerek borlama işlemine tabi tutulur. Borlama ortamı, bor kaynağı (B₄C, Na₂B₄O₇, H₂B₆), aktivatör (KBF₄), dolgu veya deoksidantlardan oluşur. Aktivatörler tabakanın büyümesi düzenliliğine etki eder. Dolgu ve deoksidantlar, borlama sıcaklığında oksijeni tutarak redükleyici bir ortam oluşturur ve borlama maddelerinin ana malzemeye yapışmasını önlerler.

3.6.1. Katı Ortamda Borlama

Yüzeyi borlanacak malzeme, toz halindeki bor verici ortam içinde genellikle 900-1000 °C sıcaklıklarda 4-10 saat bekletilerek borlama işlemi yapılır. Bir tür kutu sementasyonuna benzeyen bu metod soygaz atmosferinde yapılabileceği gibi sıkı kapatılmış kutularda normal atmosferde de yapılabilir. Sistem ucuzdur ve özel teknik gerektirmez.

Borlama ortamının ana bileşeni bor karbür (B_4C), amorf bor ve Ferro-bor'dur. B_4C diğerlerine nazaran ucuz olduğundan tercih edilir. Tablo 12'de bu maddelerin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 12: Katı ortam borlamasında kullanılan maddelerin bazı özellikleri(5,16)

Malzeme	Molekül ağırlığı	Teorik bor Miktarı (%)	Ergime sıcaklığı (°C)
Amorf Bor	10.82	95-97	2050
Ferro-Bor	-	17-19	-
Borkarbür	55.29	77.28	2450

Ana borlayıcı kaynağa ilave olarak NH_4Cl , BaF , $NaBF_4$, NH_4F , Na_2CO_3 , KBF_4 ve Na_2AlF_6 gibi aktivatörler kullanılır.

Çeşitli araştırmacılar aşağıdaki banyo bileşimlerini kullanarak katı ortamda borlama çalışmaları yapmışlardır.

Ferro-bor + % 10-15 NBF_6 (26)

% 50 Amorf bor + % 1 Amonyum biflorid + % 49 Al_2O_3 (29)

% 33 Amorf bor + % 2 NH_4Cl + % 65 Al_2O_3 (16)

% 98-99 B_4C + % 1-2 florür (NaF , KBF_4 , NH_4F) (15)

B_4C + $Na_2B_4O_7$ (21)

Amorf bor + HCl (gaz) (21)

Ticari alanda katı ortam borlama maddeleri kullanım alanlarına göre sınıflandırılarak satılmaktadır(39).

EKabor 1: Tozdur. Optimum tabakanın elde edilmesinde kullanılır. Yüzey püzürlülüğü açısından yüksek kaliteye erişilir ve genel maksatlı, demir ve çelik malzemelerde kullanılır.

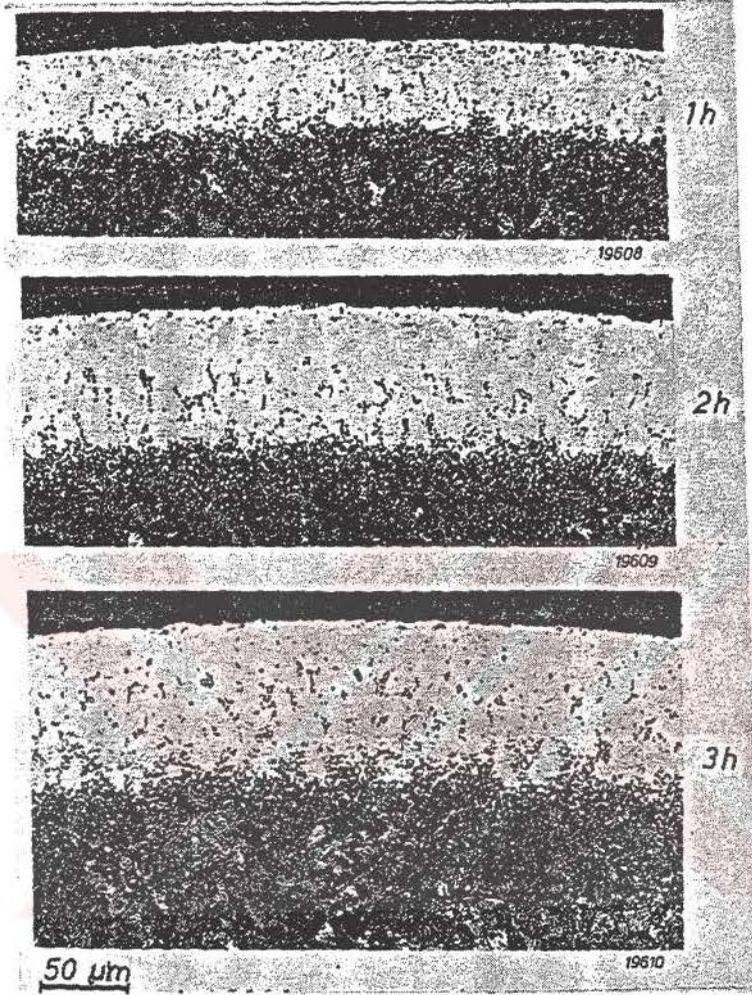
EKabor 2: Granüldür. Yüzey püzürlülüğü açısından çok yüksek kaliteye sahiptir. Düşük alaşımlı çelikler ile Pik ve Spero döküm için kullanılır.

EKabor 3: Granüldür. EKabor 2'den daha iri taneli olup yüzey kalitesi dahi iyidir. Yüksek alaşımlı çelikler için kullanılır.

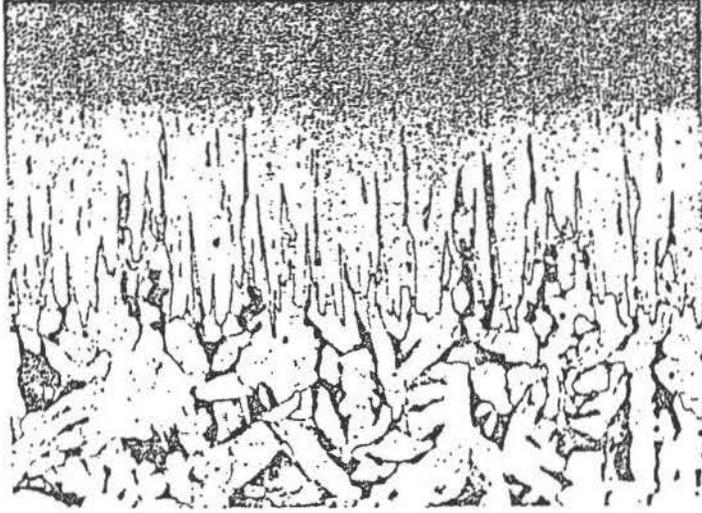
EKabor HM: Sert malzemelerin borlanması için özel olarak üretilmiştir.

Durborid-Pasta: Pasta şeklinde genel amaçlı olup kullanma esnasında koruyucu gazı ihtiyacı vardır.

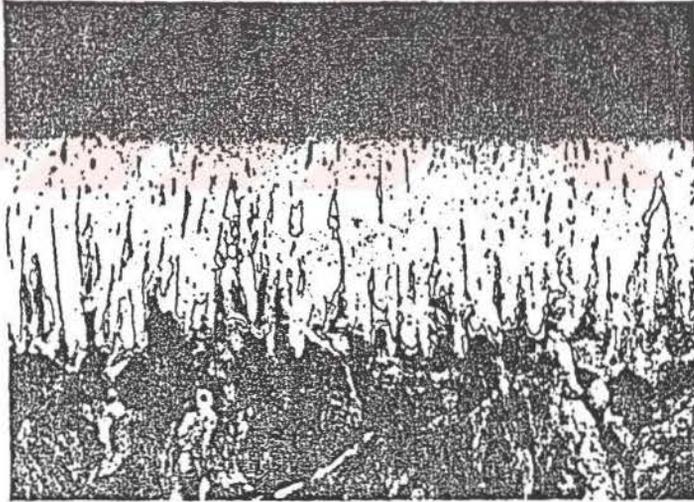
Şekil 7, 8 ve 9'da EKabor 1 ve EKabor 2 ile çeşitli şartlarda borlanmış çeliklerin tabaka yapıları görülmektedir.



Şekil 7. 900°C'de EKabor 2 ile borlanmış, yavaş soğutulmuş 100 Cr6 çeliğindeki tabaka oluşumunun zamana bağlı olarak değişimi(39).



Şekil 8. 900°C'de EKabor 1 ile ve 4 saat süreyle borlanmış C15 çeliğinin tabaka yapısı (Büyültme 200:1)(16).



Şekil 9. 900°C'de EKabor 1 ve 4 saat süreyle borlanmış Ck45 çeliğinin tabaka yapısı (Büyültme 200:1)(16).

Bugün dünyada en çok kullanılan metod katı ortam borlama metodudur.

3.6.2. Sıvı Ortamda Borlama

Borlama şartlarında ortam sıvıdır. Borlanacak malzeme, 800-1000°C sıcaklıktaki bu ortamda 2-6 saat bekletilerek bor yayılımı gerçekleştirilir. Banyonun esas bileşenleri ve özellikleri Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13: Sıvı ortam borlamasında kullanılan ana bor kaynakları ve özellikleri(16)

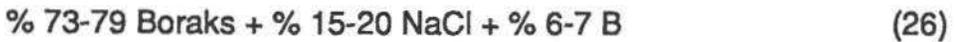
Malzeme	Formül	Molekül ağırlığı	Teorik Bor miktarı (%)	Ergime sıcaklığı (°C)
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.42	11.35	-
Susuz boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201.26	21.50	741
Metabor asidi	HBO_2	43.83	24.69	-
Sodyum bor florid	NaBF_4	109.81	9.85	-
Borik oksit	B_2O_3	69.64	31.07	450
Borkarbür	B_4C	55.29	78.28	2450

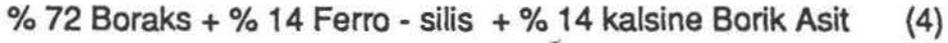
Sıvı ortama elektrik akımı uygulanarak da borlama işlemi yapılabilir. Buna göre sıvı ortamdaki borlama "elektroliz" ve "normal sıvı ortam borlaması" olmak üzere ikiye ayrılabilir.

3.6.2.1. Normal Sıvı Ortam Borlama Metodu

Ortamın esas bileşeni borakstır. Aktivatör olarak, B_4C , SiC , Zr,B , kullanılır. İşlem ucuzdur ve fazla ihtisas istemez. Termal şok, borlamadan sonra parçanın temizlenmesi, büyük boyutlu ve kompleks parçalara uygulanamaması metodun kötü yönleridir. Çalışma sıcaklığı 800-1000°C ve borlama süresi 2-6 saattir.

Aşağıdaki banyolar kullanılarak demir grubu malzemelerde borlama çalışmaları yapılmıştır.





3.6.2.2. Elektroliz Metodu

İşlem, yüksek sıcaklıkta tuz banyosu elektrolit kullanılarak yapılan bir elektroliz uygulamasına benzer. Katod olarak iş parçası, anot olarak grafit kullanılır. Akım yoğunluğu 0.2-0.7 A/cm², gerilim 2-14 Volt olarak uygulanır(4). Normal sıvı ortam borlama yönteminin olumsuz yönlerine ilaveten tesisat pahalıdır ve karışık şekilli parçalarda homojen kalınlıklı tabaka elde etme zorluğu vardır. İşlem 800-1000°C sıcaklıklarda 0.5-5 saat süreyle yapılır.

Elektrolitin ana bileşeni boraks ve borik asittir(25). Ana bileşene ilaveten şu aktivatörler kullanılır: NaF,NaCl, NaF + B₂O₃(12); B₂O₃ + Na₂CO₃ (24); B₄C + NaCl(25).

Bu aktivatörlerden ayrıca banyonun akışkanlığını artırması beklenir.

3.6.3. Gaz Ortamda Borlama

Bor taşıyabilen gazlar, bor halojenürleri veya bor hidrürleridir. Bunlardan Di-boran (B₂H₆), H₂ ile beraber uygulanırsa çok olumlu neticeler verir, fakat zehirli ve patlayıcıdır. Trimetil bor (CH₃)₃B ise; borlama ile birlikte C yayılımına da sebep olarak tabaka kalitesini bozar. Ortamın zehirliliği, patlama tehlikesi ve tesisatın pahalı oluşu prosesin kötü yönleridir. Tablo 14'de gaz halindeki borlayıcı bileşikler ve bazı özellikleri verilmiştir.

Gaz ortamın bileşimi, basıncı ve gazın tanktan akış hızı borlamayı etkiler. Aşağıdaki bileşimler kullanılarak borlama çalışmaları yapılmıştır.



Tablo 14: Gaz halindeki bor bileşikleri ve bazı özellikleri(16)

Malzeme	Formül	Molekül ağırlığı	Teorik Bor miktarı (%)	Donma noktası (°C)
Bor triflorid	BF ₃	67.82	15.95	-128.8
Bor triklorid	BCl ₃	117.19	9.23	-107.3
Bor tribromid	BBr ₃	250.57	4.32	-46
Di-boran	B ₂ H ₆	27.69	39.08	-165.5
Bor trimetil	(CH ₃) ₃ B	55.92	19.35	-161.5
Bor trietil	(C ₂ H ₅) ₃ B	98.01	11.04	-95

3.7. Borlamanın Uygulama Alanları

Borlama işlemi gerek toz ve gerekse diğer metodlarla üretilen bütün ferro alaşımlara uygulanabilmektedir. Refrakter metaller (W, Ta, Mo, Zr, Hf, Nb), karbürler (Özellikle Co ile bağlı WC) ve Ni esaslı alaşımlara başarı ile uygulanarak özel yapıda borlu tabakalar elde edilebilmektedir. Ti ve Ti esaslı alaşımlara bor yayınımları ile aşınma dayanıklı TiB₂ tabakası elde edilmektedir(4). Borlanabilen bazı ferro malzemeler ve kullanma alanları Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 15: Borlanabilen bazı ferro malzemeler ve kullanma alanları(30)

Malzeme	Kullanma alanı
St37	Burçlar, civatalar, çarklar, kanatlar, diş kılavuzları
C15	Dişli kutuları, pompa şaftları
C45	Pimler, taşlama diskleri, civatalar
C60W3	Bağlama kelepçeleri, kılavuz çubuklar
X210Cr12	Burçlar, pres kalıpları, pleytler, mandreller, zimbalar
X38CrMoV51	Delme takımları, enjeksiyon silindirleri, pistonlar
X40CrMoV51	Kütük kalıpları, diskler
60WCrV7	Çekme ve hadde kalıpları, mandreller, pres baskı elemanları
90MnCrV8	Bükme kalıpları, baskı aletleri, burçlar, çekme kalıpları, diskler, delici zimbalar
100 Cr6	Rulmanlar, çarklar, kılavuzlar
17CrNiMo6	Mahruti dişliler, vida ve dişli çarklar, şaftlar, zincir parçaları
X35CrMo17	Şaftlar, miller, valfler, kalıplar, tekstil makinalarındaki bazı parçalar

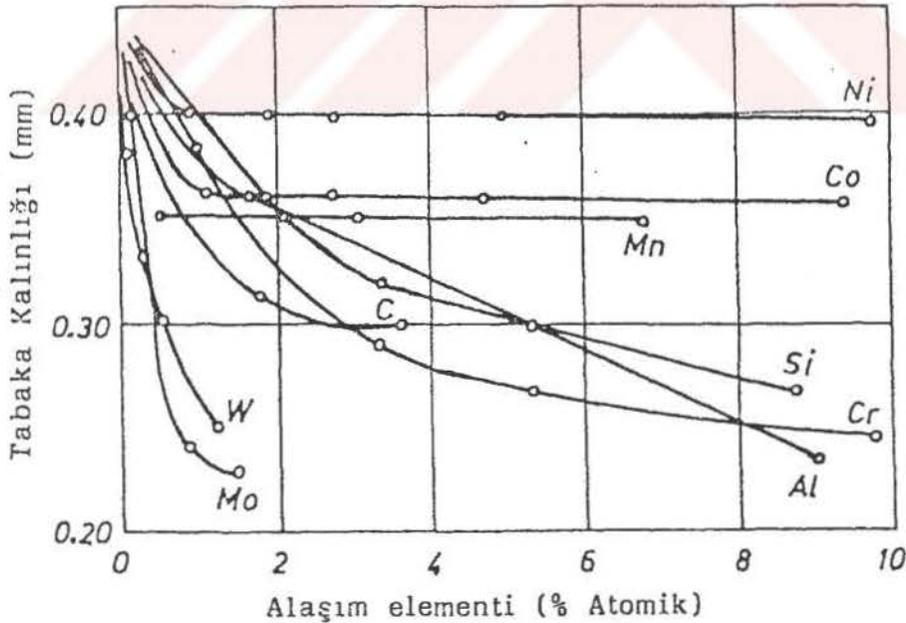
Yeni geliştirilen metodlarla Cu ve alaşımlarına da tatbik edilebilmekte fakat düşük ergime sıcaklığına sahip Zn ve Al'a uygulanamamaktadır.

3.8. Borlamaya Alaşım Elementlerinin Etkisi

Genel olarak alaşım elementleri çelikteki bor difüzyonunu yavaşlatarak tabaka kalınlığını azaltmaktadır(13,14,28). Şekil 10'da % alaşım elementi miktarlarının borür tabakası kalınlığına etkisi görülmektedir.

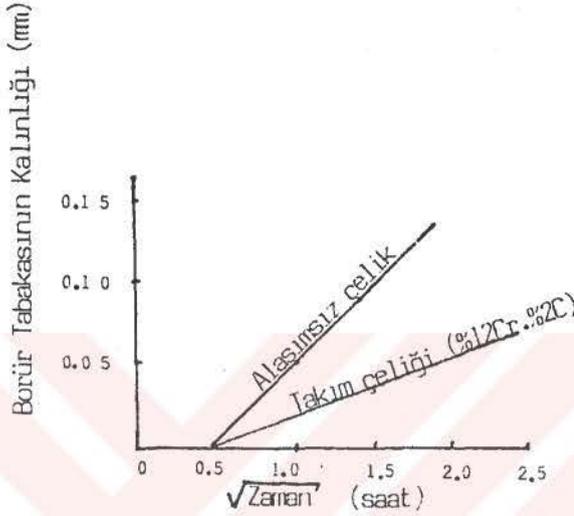
Alaşım elementlerinin diğer bir etkisi de, borür tabakasının sertliğini artırması ve Fe-B denge diyagramındaki ötektik noktayı aşağıya kaydırmasıdır. Fe-B sisteminde % 1 C ötektik sıcaklığını 50°C kadar düşürmektedir(16).

Çelik içinde C ve Si miktarı arttıkça FeB stabilitesi azalmakta, % 1.2-1.25 C'lu çelikte FeB tamamen yok olmaktadır(20). Periyodik tablonun aynı bölgesinde yer alan Si, P, N, Ti, V, Nb, Ta'da karbon gibi etki etmektedir(20).



Şekil 10. % alaşım elementi miktarının borür tabakası kalınlığına etkisi(16)

Cr, Mo, W, Mn, Ni'nin FeB ve Fe₂B'ye etkisi aynıdır ve alışla gelmiş konsantrasyonları için bor difüzyonuna etkisi ihmal edilebilir. Ayrıca bu alaşım elementlerinden W, Mo ve Cr'un miktarı çelik içinde arttıkça borlanmış parçanın yüzey pürüzlülüğü azalır. Şekil 11'de eşit şartlarda borlanmış alaşımli (takım) ve alaşımsız çeliklerde elde edilen tabaka kalınlığı grafik olarak gösterilmiştir.



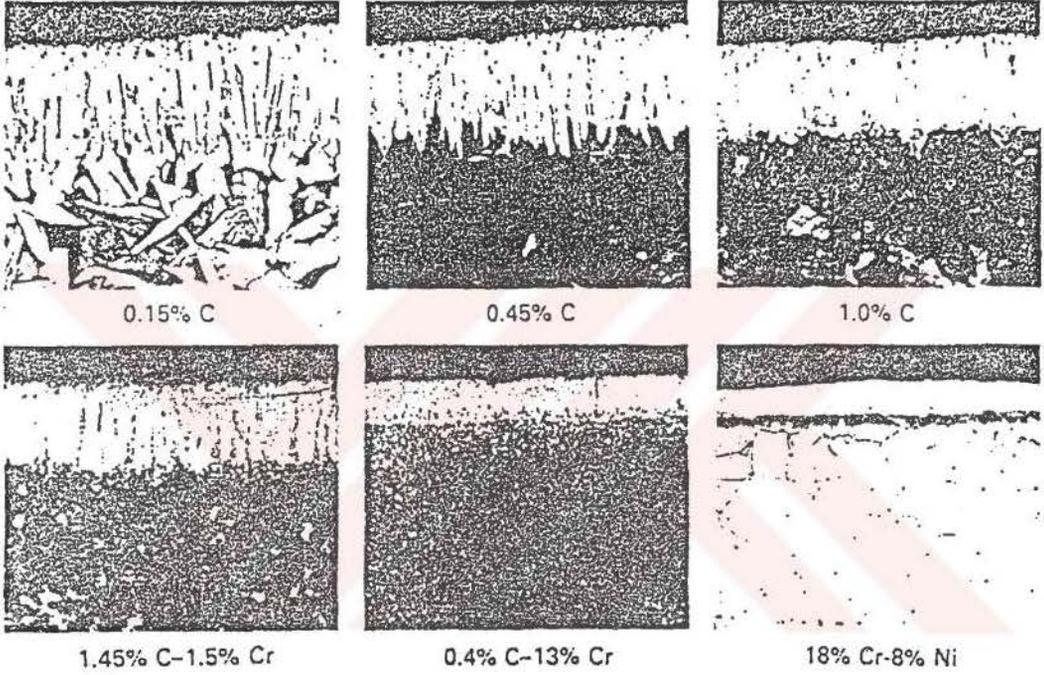
Şekil 11. Alaşımli ve alaşımsız çeliklerde eşit şartlarda borlama ile elde edilen borür tabaka kalınlıkları(12)

Alaşımli çeliklerin borlanması sırasında alaşım elementlerinden Cr, Ni ve Mn'nin Fe₂B'de konsantre olduğu saptanmıştır(17).

Dikkati çeken bir nokta da, borür tabakasının karbon içermemesi ve silisyum çözünürlüğünün de çok düşük olmasıdır. Borlama esnasında Si ve C, borür tabakası tarafından içeri doğru itilerek geçiş zonunda C ve Si zenginleşmesine yol açtığı ileri sürülmüştür(17). % 1'in üzerinde Si içeren çeliklerde borür tabakası altında silisyumca zengin bir tabaka görülmekte ve bu ferrit çukuru olarak adlandırılmaktadır. Özellikle darbe ve lokal basınçlara maruz kalan borlanmış parçalarda Si içeriği % 0.7'nin altında olmalıdır(17).

Alaşım elementleri, tabaka kalınlığını azaltırken tabaka geometrisini de değişikliğe uğrattırır. Bor'un ostenit fazı kristallerinin c eksenine yönlendirildiği yayını diğer eksenlerden daha hızlıdır(29). Bu anizotropik davranış c eksenine paralel bir yönelme oluşturarak FeB-Fe₂B ve Fe₂B- ana metal arasındaki sınırı girintili çıkıntılı (testere dişi şeklinde) yapar. Bu tür yayınma, borür

tabakasının ana metale bağlantısını kuvvetlendirirken, sınırdaki kalıntı gerilmenin daha geniş bir alana yayınmasını sağlar(13,29). Çelik bünyesindeki alaşım elementleri özellikle C, Ni ve Cr bor difüzyonunun tercihli yönlenmesini etkileyerek tabaka-ana metal ara yüzeyini çizgisel şekle sokarlar. Çelik bileşiminin borlu tabakanın iç yapısı ve kalınlığına etkisi Şekil 12'de gösterilmiştir.

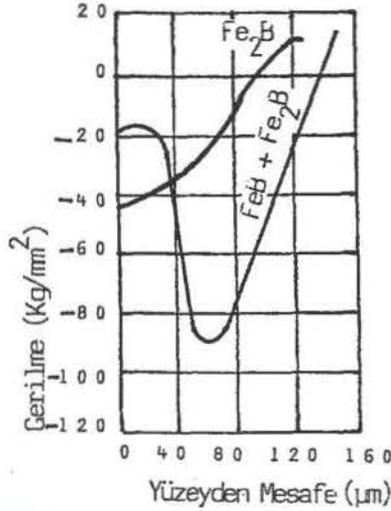


Şekil 12. Çelik bileşiminin borlu tabakanın iç yapısı ve kalınlığına etkisi(30)

3.9. Borür Tabakasındaki Kalıntı Gerilmeler

Borür tabakasının mekanik özellikleri kalıntı gerilme ile ilgilidir. Isıl işlem, malzeme cinsi ve borlama şartlarına bağlı olarak, borür tabakası ve tabaka-ana metal ara yüzeyinde iç gerilmeler oluşur. Tabakanın faz yapısı (çift fazlı Fe_2B+FeB , tek fazlı FeB) ve geometrisi (girintili çıkıntılı veya düz oluşu), iç gerilmelerin tabakada yapacağı hasara etki eder. İdeal tabaka için tek faz (Fe_2B) ve iç gerilmenin daha geniş bir alana yayılması için tabaka geometrisinin girintili çıkıntılı olması arzu edilir. Tabakanın Fe_2B yanında FeB 'de içermesinin sakıncası, iki tabakada da farklı yönlenmiş iç gerilmelerin oluşmasıdır. İç gerilmeler Fe_2B 'de basma, FeB 'de ise çekme gerilmesi şeklindedir(31). Fe_2B ile FeB arasında -90 kg/mm^2 kadar bir basma gerilmesi oluşa-

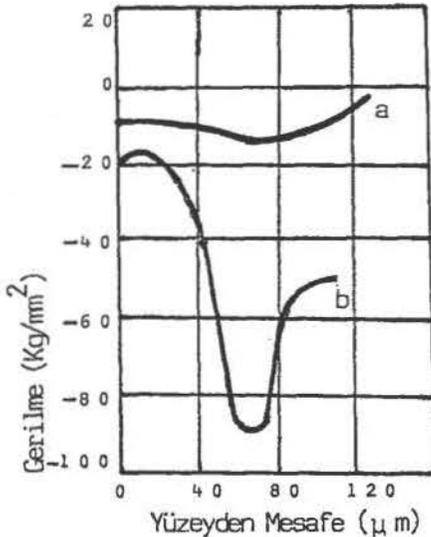
bilmektedir(32). Bu tür gerilmeler tabakanın çatlamasına ve FeB tabakasının dökülerek malzeme yüzeyinin bozulmasına neden olur. Tek ve çift fazlı borür tabakasındaki iç gerilme dağılımları Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 13. Tek ve çift fazlı borür tabakasındaki kalıntı gerilme dağılımı(32)

İç gerilmenin nedeni FeB, Fe₂B ve ana malzemenin termal uzama katsayılarının farklılığındandır(32).

Borlamayı müteakip uygulanan ısıl işlemler borür tabakasının iç gerilme durumuna etki etmektedir. Soğuma hızı arttıkça iç gerilmeler azalmakta ve en yüksek iç gerilme borlamadan sonra fırında soğutma ile meydana gelmektedir. Şekil 14'de borlamadan sonraki soğuma hızının iç gerilme dağılımına etkisi görülmektedir.



Şekil 14. AISI 1045 çeliğinde borlamadan sonraki ısıl işlemin borür tabakasındaki iç gerilmelere etkisi, a)840°C'den suda soğutulmuş b) 840°C'den oda sıcaklığına fırında soğutulmuş(32)

3.10. Borlu Malzemelerin Isıl İşlemi

Borür tabakasının (Fe_2B) genişleme katsayısı çelik grubu malzemelerin ortalama genişleme katsayılarına yakın olduğundan, bu tür malzemelere borür tabakasına hasar vermeden alışılacelmiş metodlarla ısıl işlem uygulanabilmektedir(12,20,31). Ostenitleme, $1150^{\circ}C$ 'nin üstüne çıkmama koşuluyla, nötr atmosferde yapılmalıdır.

Yüksek basınçlara maruz kalacak borlanmış parçalar ısıl işleme tabi tutulmadan kullanılamaz. Borlu tabakanın altı (ana yapı) yumuşaksa, lokal basınçlar yüzünden tabaka çökmesi ve dökülmesi olabilir.

Bütün difüzyon yöntemlerinde olduğu gibi borür tabakasının oluşumunda da bir hacim artışı olmaktadır. Boyut değişimi, tabaka kalınlığı ve kullanılan malzemeye bağlıdır. Boyut artışı genel olarak tabaka kalınlığının % 20'si kadardır(12,16). Alaşımli çeliklerde ise bu değer % 80'e kadar çıkabilmektedir.

BÖLÜM 4 BORLANMIŞ ÇELİKLERİN AŞINMA DAYANIMLARI

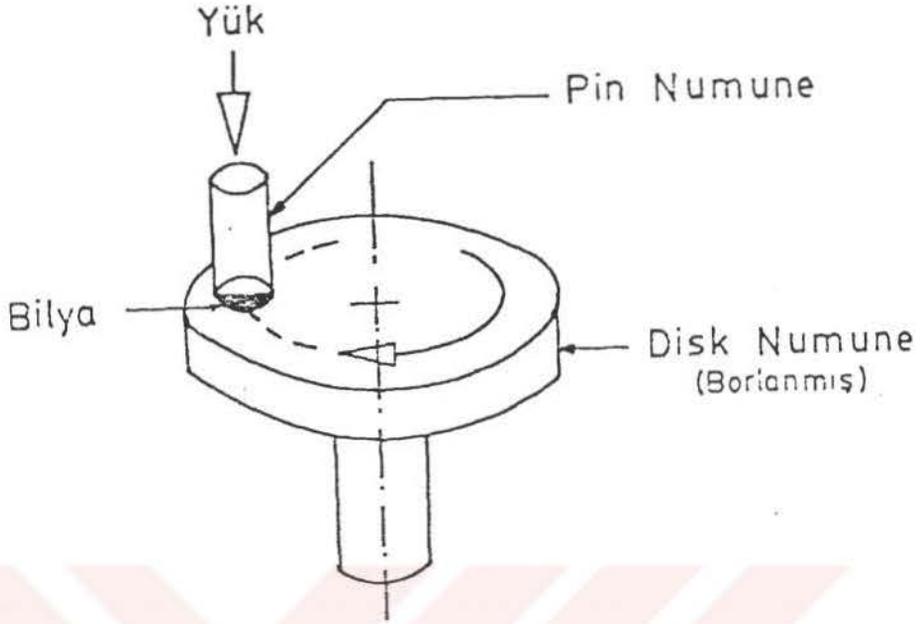
Bir cismin yüzeyine, başka bir cismin sürtünmesiyle çok küçük parçaların kopup ayrılmasına aşınma denir. Bu şekilde parçalar ilk şekillerini kaybederler; parçalar arasındaki boşluklar büyür ve amaçlanan fonksiyon normal tarzda yerine getirilemez(1).

Aşınma direnci için, malzemenin aşındırıcıdan daha sert ve sürtünme katsayısının düşük olması istenir(33). Borlama ile bu özellikler geniş ölçüde sağlanabilmektedir. Borlu yüzeylerde teflona yakın sürtünme katsayısı elde edilebilmektedir(34). Tablo 16'da sürtünme katsayısı yönünden borla yüzeyi sertleştirilmiş bazı malzemeler borsuz durumlarıyla kıyaslanmıştır.

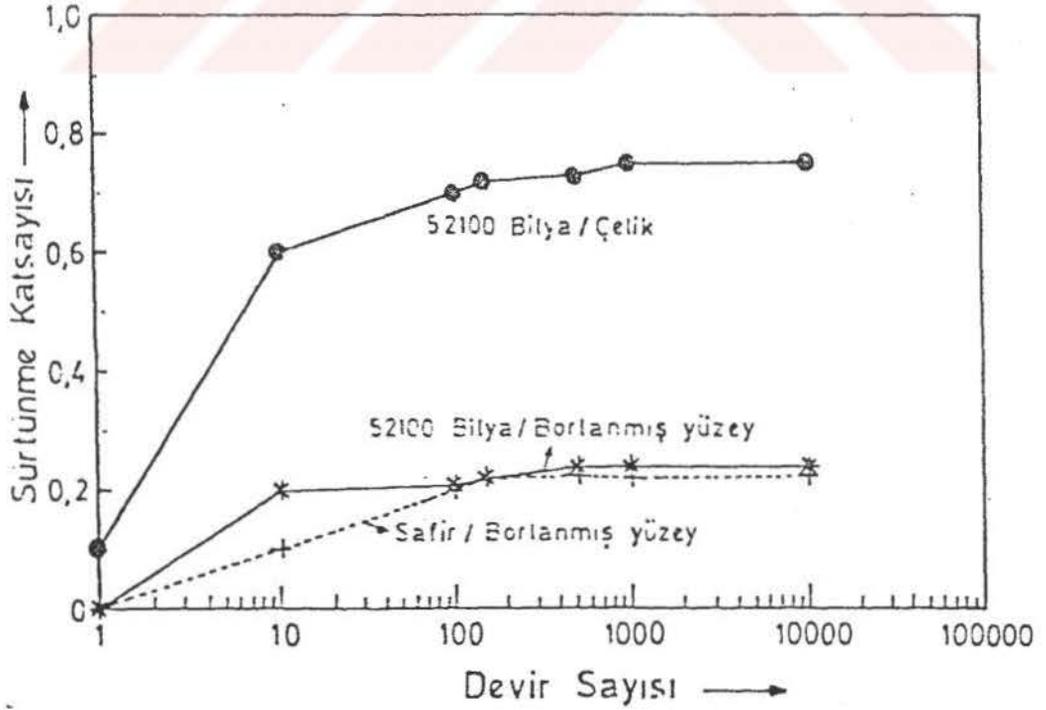
Tablo 16: Bazı malzemelerin sürtünme katsayılarının kıyaslanması(34)

Malzeme	Sürtünme Katsayısı	
	Borlu	Borsuz
Düşük karbonlu çelik	0.17 - 0.19	0.585 - 0.595
Takım çeliği	0.07 - 0.04	0.16 - 0.18
WC + Co Sinter malzeme	0.1939 - 0.2335	0.2617 - 0.2773

Çeliğin borlanan yüzeyi üzerinde yapılan aşınma deneylerinde (Şekil 15) üstün sürtünme ve aşınma özellikleri tespit edilmiştir. Şekil 16 borlanmış çeliğin safir ve 52100 çeliğine sürtünmesi halinde sürtünme katsayısındaki değişimi mukayeseli olarak vermektedir.

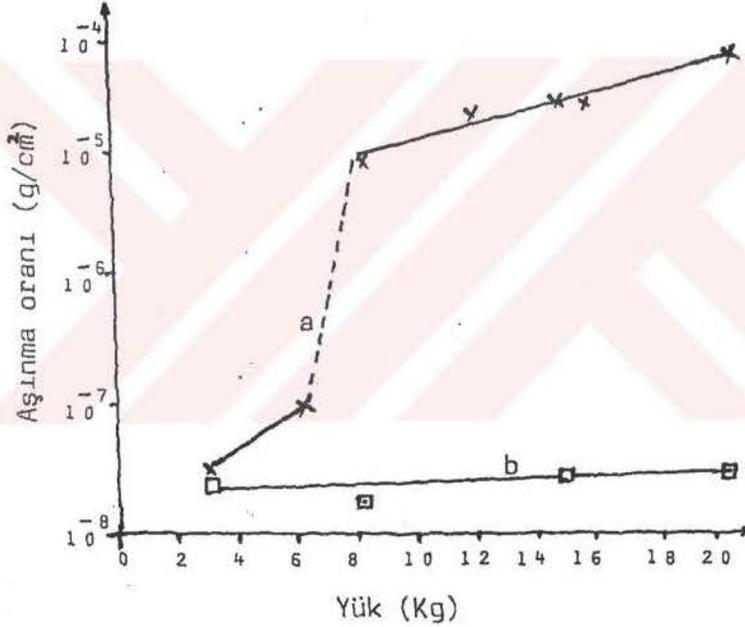


Şekil 15. Aşınma deney sisteminin şematik görünüşü(35)



Şekil 16. Çeşitli malzemelerin sürtünme katsayısının devir sayısı ile değişimi(35)

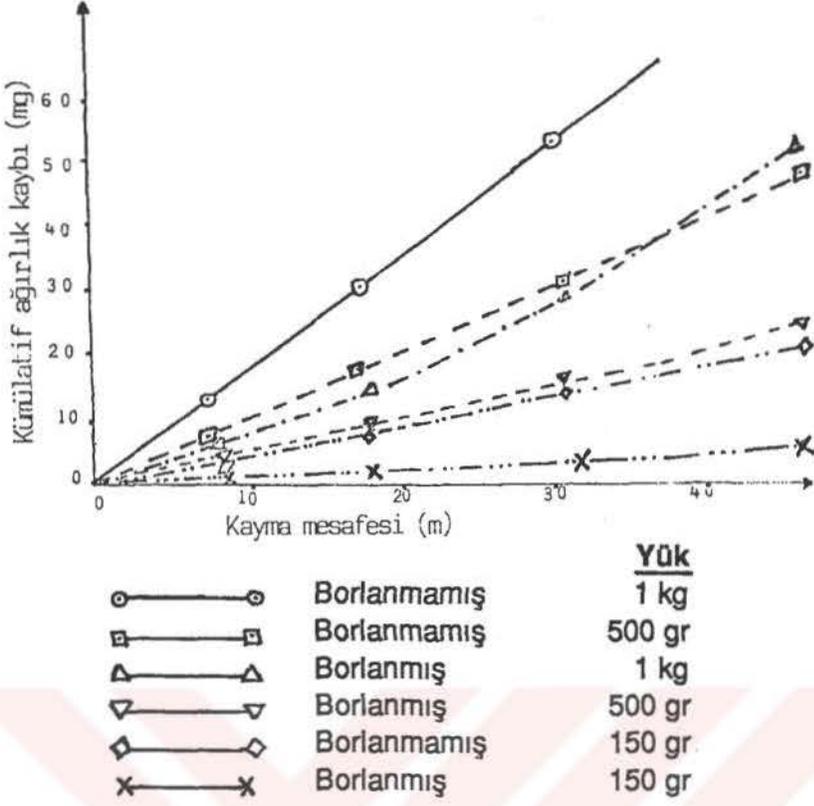
Darbesiz aşınmanın yer aldığı uygulamalarda, borla yüzeyi sertleştirilmiş malzemeler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Borlu takım çeliğinin, su ile sertleştirilmiş durumdan 3 kat daha fazla aşınmaya dayanıklı olduğu söylenmektedir(20). Paslanmaz çelik için derin çekme kalıbı 60 RC sertlik ve yüzeyi 0.005-0.008 mm sert krom kaplı AISI A6 çeliğinden yapıldığında tahrip olmadan 2000 parça; aynı çeliğin yüzeyi borla sertleştirilmişse 50.000 parça ürettiği iddia edilmektedir(36). Diğer bir araştırmada ise(37), düşük karbonlu çeliklerin derin çekme işleminde borlu kalıpların ömürlerinin borsuz kalıptan 85 kat daha yüksek olduğu ileri sürülmektedir. Standart "Pim-disk" aşınma makinasında pim olarak borlu AISI 1116, disk olarak AISI E4340 çeliğiyle borlu ve borsuz durumların aşınma kıyaslanması Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 17. Yüzei borlu (a) ve borsuz (b) AISI 1116 çeliğinin yüke karşı aşınma davranışı(33)

Şekil 17'deki borsuz malzemede, 7 kg'lık yüke kadar oksidasyon, 7 kg'dan sonra ise adhezyon aşınması hakim olduğundan eğride bir kırıklık görülmektedir. Borlu malzemede ise bir kırıklık görülmemektedir.

Endüstriyel uygulamalarda borlanmış yumuşak çelik, tespit elemanlarında abrazyon aşınmasına olan direnci arttırmak için kullanılır. Şekil 18'de borlamanın abrazyon aşınmasına karşı etkisi gösterilmiştir.



Şekil 18. Abrasyon aşınmasına borlamanın etkisi(33)

Sinterlenmiş "WC+Co" sinter malzemesinden yapılmış tel çekme kalıbı borlanınca ömrünün yaklaşık 10 kat arttığı iddia edilmektedir(33). Kalıbın ömrü geniş ölçüde tel çekilecek malzemenin cinsine de bağlıdır. Tablo 17'de tel çekmede kullanılan WC+Co sinter malzemesinin ömrüne borlamanın etkisi gösterilmiştir.

Tablo 17: WC+Co" sinter malzemesinden yapılmış tel çekme kalıbı ömrüne borlama ve tel cinsinin etkisi(33)

Tel Cinsi	Kesit daralması (%)	Kalıp tahrip olmadan çekilebilen tel boyu (km)	
		Borlanmamış kalıp	Borlanmış kalıp
% 0.5 C'lu çelik	21	230	1320
AISI 316 Paslanmaz çelik	17	132	1205

Bor'un oksijene anfinitesi fazla olduğundan yüzeyde koruyucu ince bir oksit filmi oluşturmakta, bu oksit filmi yüzeyde yağlayıcı vazifesi görerek, sürtünmeli aşınma esnasında sürtünme katsayısını düşürürken, yüzeylerin birbirine kaynamasını da önler(33). Kaymalı sürtünmelerde açığa çıkan ısı, sementede edilmiş tabakanın yumuşamasına neden olurken borlu tabakaya etki etmez(13).



BÖLÜM 5 BORLANMIŞ ÇELİKLERİN KOROZYON DAYANIMLARI

Çevrenin kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metalik malzemelerde meydana gelen hasara korozyon denir. Aslında malzemelerin rutubetin veya başka kimyasal bileşenlerin bulunduğu bir ortamla reaksiyona girmeleri korozyon olayını ve kuru hava ile reaksiyona girmeleri oksidasyon olayını meydana getirir(1).

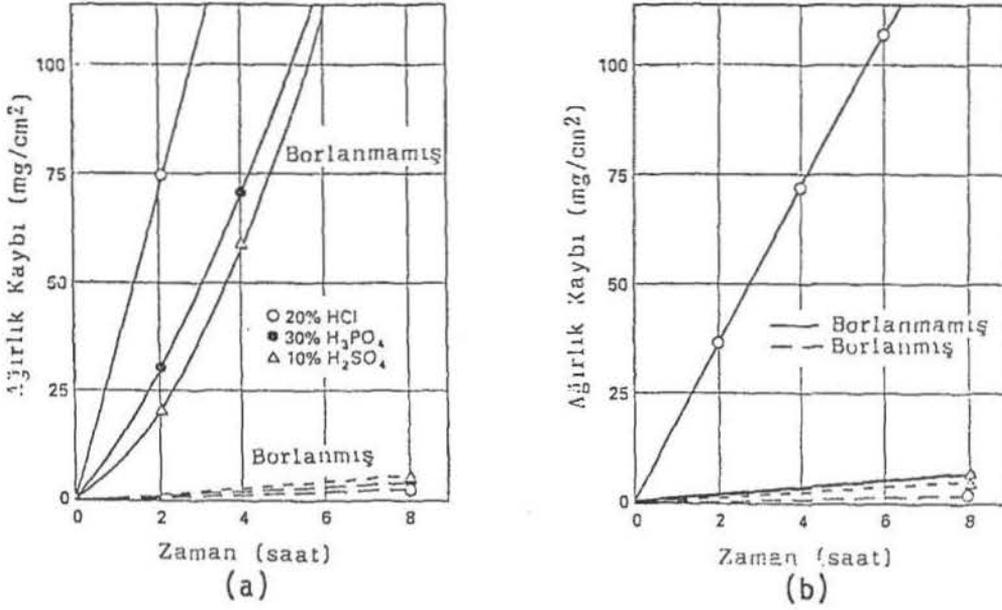
Korozyona karşı alınabilecek önlemlerden biri de malzemeleri koruyucu kaplamalarla kaplamaktır.

Demir grubu malzemelerin borlanması, bu malzemelerin bazı asit ve sıvı metallere karşı olan direncini büyük ölçüde arttırmaktadır. Özellikle HCl asidi ile Al, Pb ve Zn metallerinin sıvı banyolarında borlu malzemelerin korozyon dayanımı çok yüksektir.

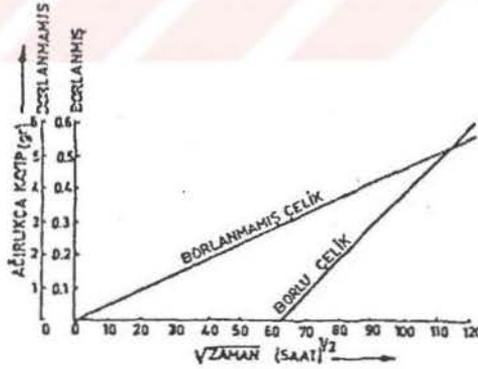
Borlanmış ve borlanmamış Ck45 ve X10CrNiTi189 çeliklerinin 56°C ve değişik asit ortamlarındaki korozyonu Şekil 19.a ve b'de gösterilmiştir.

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

Borlu malzemeler bazı sıvı metal korozyonuna karşı da başarıyla kullanılmaktadır. Şekil 20'de sade karbonlu bir çeliğin borlanmış ve borlanmamış haliyle sıvı çinko banyosundaki korozyon etkisi görülmektedir.



Şekil 19. Borlanmış ve borlanmamış Ck45 (a) ve X10CrNiTi189 (b) çeliklerinin 56°C ve değişik asit ortamlarındaki korozyonu(30,31)



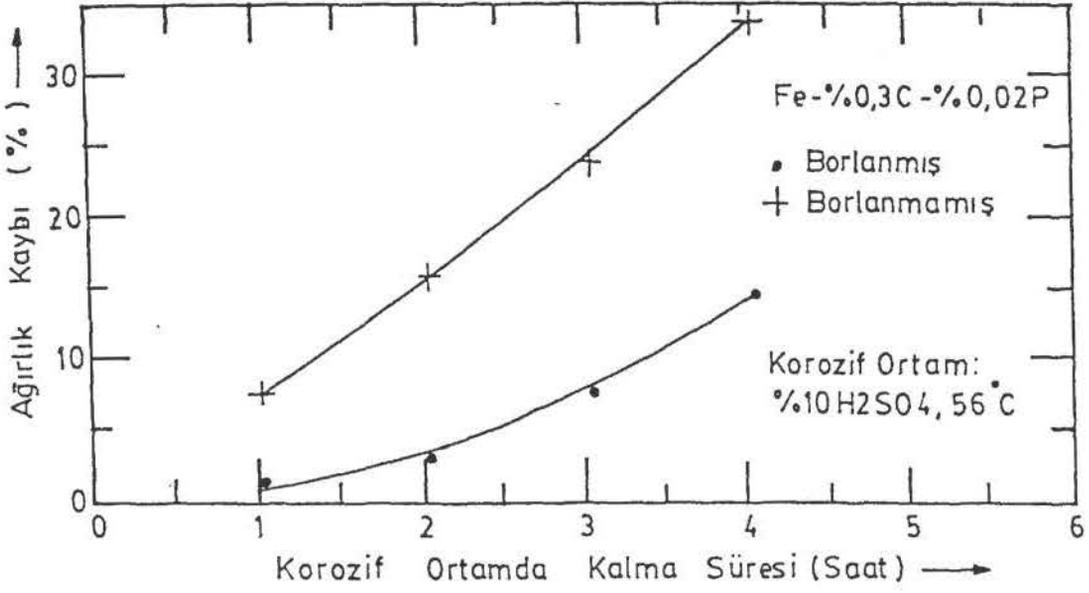
Şekil 20. Borlanmış ve borlanmamış sade karbonlu çeliğin sıvı çinko banyosundaki korozyonu(12)

3 saat süre ile borlanan 3 adet çeliğin % 10 H₂SO₄ içerisinde 56°C'daki borlanmış ve borlanmamış durumdaki kıyaslamaları Tablo 18'de verilmiş, Şekil 21-23 ise Tablo 18'de verilen değerler yardımıyla çizilmiştir.

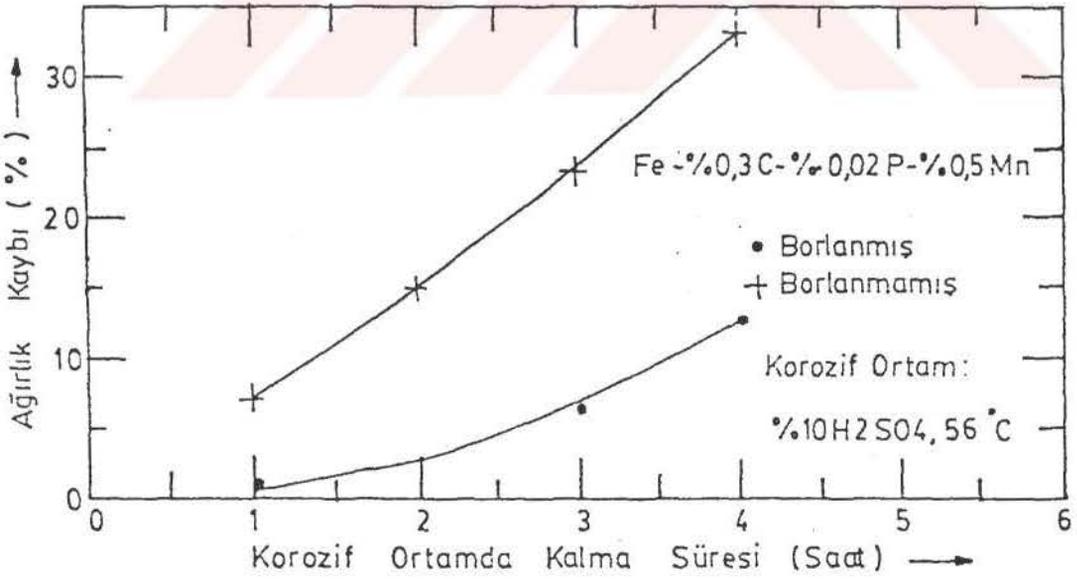
Tablo 18: 3 saat süreyle borlanmış ve borlanmamış "3" adet özel hazırlanan alaşımda 56°C sıcaklıktaki % 10 H₂SO₄ korozif ortamında ağırlık kaybı testi ile elde edilen korozyon değerleri(38)

Alaşım No*	Malzeme durumu	Korozyon süresi (saat)	P ₀ ** (gr)	P ₁ ** (gr)	P ₀ -P ₁ ** (gr)	Ağırlık kaybı (%)
1	Borlanmamış	1	6.2899	5.8262	0.4637	7.37
		2	5.8262	5.3866	0.9033	15.50
		3	5.3866	4.9898	1.3001	24.13
		4	4.9898	4.6001	1.6898	33.86
	Borlanmış	1	6.5143	6.4730	0.0413	0.63
		2	6.4730	6.3360	0.1783	2.75
		3	6.3360	6.0271	0.4872	7.68
		4	6.0271	5.6499	0.8644	14.34
2	Borlanmamış	1	4.2515	3.9434	0.3018	7.09
		2	3.9434	3.6617	0.5898	14.95
		3	3.6617	3.3955	0.8560	23.37
		4	3.3955	3.1233	1.1282	33.22
	Borlanmış	1	4.2343	4.2141	0.0202	0.47
		2	4.2141	4.1438	0.905	2.14
		3	4.1438	3.9660	0.2683	6.47
		4	3.9660	3.7308	0.5035	12.69
3	Borlanmamış	1	5.5441	5.2408	0.3033	5.47
		2	5.2408	4.9288	0.6153	11.74
		3	4.9288	4.6253	0.9188	18.64
		4	4.6253	4.2991	1.2450	26.91
	Borlanmış	1	5.5816	5.5635	0.0181	0.32
		2	5.5635	5.5266	0.0550	0.98
		3	5.5266	5.3551	0.2265	4.09
		4	5.3551	5.0526	0.5290	9.87
* Alaşım No	Bileşim (% Ağırlık)					
1	Fe-0.3 C-0.02 P					
2	Fe-0.3 C-0.02 P-0.5 Mn					
3	Fe-0.3 C-0.02 P-1 Mn					

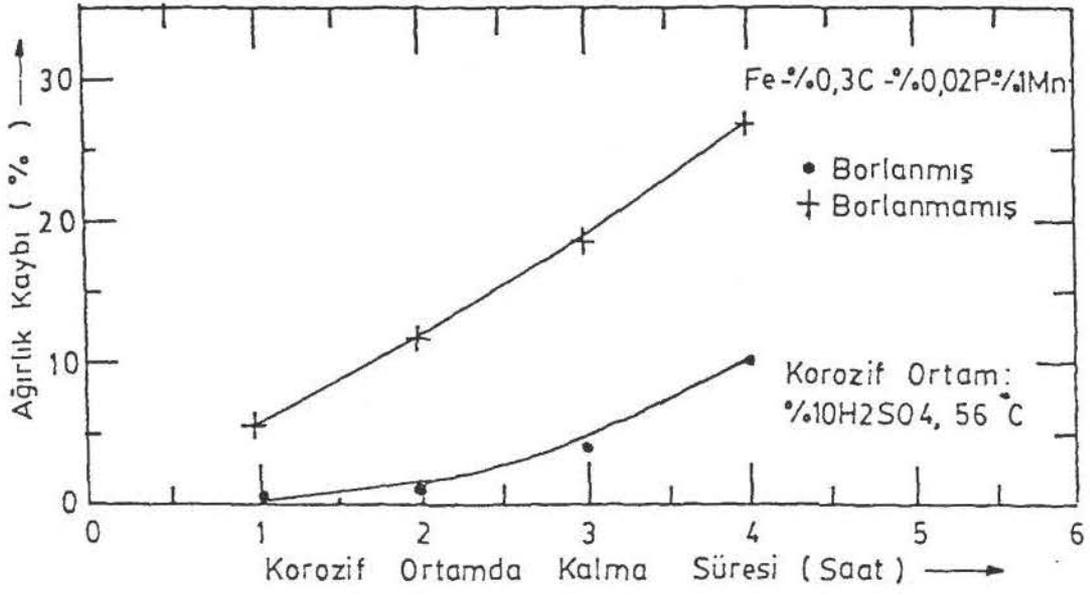
** : P₀ : İlk Ağırlık
P₁ : Son Ağırlık
P₀-P₁ : Ağırlık Farkı



Şekil 21. 3 saat süreyle borlanan Fe-% 0.3 C-%0.02 P bileşimindeki çeliğin % ağırlık kaybının korozif ortamda kalma süresi ile değişimi(38)



Şekil 22. 3 saat süreyle borlanan Fe-%0.3 C-%0.02 P- %0.5 Mn bileşimindeki çeliğin % ağırlık kaybının korozif ortamda kalma süresi ile değişimi(38).



Şekil 23. 3 saat süre ile borlanan Fe-% 0.3 C-%0.02 P- % 1 Mn bileşimindeki çeliğin % ağırlık kaybının korozif ortamda kalma süresi ile değişimi(38)

Bölüm 6 SONUÇLAR

1- Zengin bor rezervlerine sahip olan ülkemizde borlama, bir yüzey sertleştirme yöntemi olarak son yıllara kadar uygulanmamakta hatta bilinmemekte idi. Ancak, bu işlemin kazandırdığı yüksek aşınma ve korozyon dayanımı sayesinde işlem son yıllarda üzerinde ısrarla durulan bir konu haline gelmiştir(4,38).

2- Çeliğin borlanan yüzeyi üzerinde yapılan aşınma deneylerinde üstün sürtünme ve aşınma özellikleri tespit edilmiştir(38).

3- Aşınma direnci için malzemenin aşındırıcıdan daha sert ve sürtünme katsayısının düşük olması istenir. Borlama ile bu özellikler geniş ölçüde sağlanabilmektedir(33).

4- Borlanmış tabakalar, sıcaklığın artması halinde de sertliklerini muhafaza ederler. Kaymalı sürtünmelerde açığa çıkan ısı, sement edilmiş tabakanın yumuşamasına neden olurken borlu tabakaya etki etmemektedir(28).

5- Demir grubu malzemelerin borlanması bazı asit ve sıvı metallere karşı büyük dayanıklılık kazandırmaktadır(30,31).

6- Borlama, demir grubu malzemelerin kopma ve akma mukavemetlerini % 10-20, yorulma dayanımını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 artırmasına karşılık plastisite özelliklerini azaltır(15).

ÖZET

Bor ve bileşikleri çelik sanayiinde, cüruf yapıcı, alaşım elementi ve yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye'de bol miktarda bulunan bor minerallerinin çeliklerde yüzey sertleştirme işleminde kullanılması üzerinde durulmuştur.

Borlama sonrası yüzeyde FeB ve/veya Fe₂B'den meydana gelen borür tabakası ve altında geçiş zonu oluşur.

Aşınma direnci için malzemenin aşındırıcıdan daha sert ve sürtünme katsayısının daha düşük olması istenir. Borlama ile bu özellikler büyük ölçüde sağlanabilmektedir. Bu nedenle de endüstride birçok kullanım alanı mevcuttur.

Borlanmış malzemelerde korozyon dayanımı büyük ölçüde artmaktadır. Borla yüzeyi sertleştirilmiş çeliklerin bazı asit ve sıvı metallere karşı olan direnci geniş ölçüde artmaktadır. Özellikle HCl asidi ve Al, Pb, Zn metallerinin sıvı banyolarında borlanmış malzemelerin korozyon dayanımları çok yüksektir. Ancak yüksek alaşımlı malzemelerin borlanmasıyla daha iyi korozyon özelliği her zaman elde edilemeyebilir.

Bor ile yüzey sertleştirme, esas olarak borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınıdır. Bor kaynağının fiziksel durumu sıvı, gaz veya katı olabilir. Borlama banyosu ana bileşeni herhangi bir bor bileşiğidir (B₄C, Na₂B₄O₇, B₂H₆ gibi). Bor yayını genel olarak çeliğin borlama ortamında 850-1000°C sıcaklıkta 2-6 saat bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir.

Borlu tabakanın özellikleri borlanan çeliğin bileşimi başta olmak üzere, borlama sıcaklığı ve borlama süresi ile yakından ilgilidir.

Bu tezde bor ve borlama ile ilgili genel bilgiler verildikten sonra borlanmış çeliklerin aşınma ve korozyon dayanımları geniş olarak anlatılmıştır.



SUMMARY

Boron and its compounds can be used as an alloying element, slag maker and surface hardener in the steel industry.

In this thesis, it is emphasized the utilization of boron mineral, which exists abundantly in Turkey, on surface hardening of steels.

After boronizing, on the surface of the steel a boronized layer which is made up of FeB or/and Fe₂B and a transition zone underneath are formed.

For the resistance to abrasion, it is desired that a given material must be harder than the abrasive material and that of the friction coefficient between the given material and the abrasive material must be fairly small. By boronizing these properties mentioned above is provided at a large amount. Therefore, this method has many applications in industry.

Corrosion resistance of the boronized material is being increased at a large amount. The resistances of steel of which its surface is boronized against to some acid and liquid metal are being increased at a large amount. Particularly, corrosion resistances of boronized materials are very high in its liquid baths of HCl acid and metals as Al, Pb, Zn. But by boronizing high-alloyed materials, more resistive materials to corrosion might not always be gotten.

Boronizing is a surface hardening of steels, which is basically boron diffusion to the steel surface at high temperature. Boron source in the boronizing process can be either solid, liquid or gaseous. Main component of boronizing bath can be any boron compounds of minerals such as B₄C, Na₂B₄O₇, B₂H₆ etc. Boronizing of steels generally can be done at 850-1000°C for 2-6 hours depending on the desired depth of the boride layer.

Properties of boronized layer primarily depend on the chemical composition of the steel boronizing temperature and boronizing time.

In this thesis after general knowledges about boron and boronizing are given, abrasion and corrosion resistances of boronizing steel are largely explained.



KAYNAKÇA

- 1- AKKURT,M., "Makina konstrüksiyonunda Güvenirliğin Esasları", MMO Yayın No.106, 1977.
- 2- GÖY,Z., "Borlama", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1984.
- 3- Bor Hakkında Rapor, Etibank İşletmeler Dairesi Başkanlığı, Ankara, 1982.
- 4- BOZKURT,N., "Bor Yayınımla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1984.
- 5- ÖZPERKER,İ., "Bor'un Kullanımı, Tüketimi ve Ulusal Gelire Katkı Olanı", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik III.Kongresi, Ankara, 21-24 Şubat 1973
- 6- Bor Tüketim Raporu, Etibank İşletmeler Dairesi Başkanlığı, Ankara, Nisan 1986.
- 7- KRİSTTAL,M.A., Diffusion Processes in Iron Alloy, Moscov 1963, Translated from Russian Copraght 1970, Israel Program for Scientific Translation Ltd., IPST Cat No:5677.
- 8- FİLYAND,M.A., SEMENOVA,E.I., "Handbook of the Rare Elements, Vol.2, Refractory Elements" Macdonald Technical and Scientific, 49 Poland Street, london W.1.
- 9- BANERJI,S.K., MORALL,J.E., "Boron in Steel", International Symposium, Milwaukee, Wisconsin, Publication of the Metallurgical Society of AIME, September 18, 1979.

- 10- MAL,K.K., TARKAN,S.E., "Diffused Boron Ups Hardness,Wear Resistance of Metals,", Materials Engineering, 77 (1973), 70-71.
- 11- KEOWN,S.R., PICKERING,F.B., "Some Aspects of the Occurence of Boron in Alloy Steels", Metal Science, 26.7.1977, 225-234.
- 12- BIDDULP,R.H., "Boronising", Heat Treatment of Metals, 1.3.1974, 383-397.
- 13- EYRE,T.S., "Effect of Boronising Frictionand Wear of Ferrous Metals", Wear, 34 (1975), 383-397.
- 14- LAKTIN,Y., "Engineering Physical Metallurgy", 6nd Edition, Moskov, English Translation, Mir Publishers, 1977.
- 15- EPIK, A.P., "VI. Boride Coatings", Protective Coatings on Metals, Vol.2 (Consultants Bureau, New York 1970), 598-611.
- 16- MATUSCHKA,A.G.V., "Borieren", Carl Hanser Verlag München Wien, 1977.
- 17- WAHL,G., "Borieren-ein Verfahren zur Erzeugung Harter Oberflächen bei Extremem Verschleißbean Spruchung" Sonderdruck aus VOI-Z 117 (1975), Nr.17 Seite 785/789, DEGUSSA D076-1-1-188TD.
- 18- LOVSHENKO,F.G., "Diffusional Boronizing of Sintered Steels", Sov.Powder Metal.Met.Ceram., 17, (2), Feb 1978, 113-115.
- 19- BAZILLE,P., "Connaissannes Actuelles Sur La Boruration" Traitement Thermique, 111 (1977), 31-38.
- 20- PERMYAKOV,V.G., LOSKUTOV,V.F., TRUSH,I.KH.,PISARENKO,V.N., "Boriding of Tool Steels in Commercial Boron Carbide", Met.Sci.Heat Treat., 16, (1-2), 1974, 160-162.

- 21- KUNST,H., SCHAABER,O., "Beobachtungen Beim Oberflächenborieren Von Stahl 11" Harterei-Techn. Mitt. 22 (1967) Heft 1, 1-25.
- 22- BONOMI,A., HABERSAAT,R., BIENVENU,G., "Electrochemical Boriding of Nitriding Steel in Molten Salts", Surface Technology, 6(1978), 313-319.
- 23- BUGAKOV,V.Z., "Difusion In Metals and Alloys", Heningrad-Moskua 1949, Israel Program For Scientific Translation Ltd., Printed in Jerusalem by Keter Press Binding Wiener Bindery Ltd., Jerusalem, 1971.
- 24- WERNER,S., "Einführung In die Werkstoffwissenschaft" Web Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie, Leipzig, Berlin, Mai 1981.
- 25- SOONG HO HAN, CHUN JOHN, S., "A study on the Electroboranizing of steel by Superimposed Cyclic Current", Journal of Material Science 15 (1980), 1379-1386.
- 26- VENKATA SUBRAMANIAN,S.R., IYER,K.J.L., "Boranising of Steel", Tool Alloy Steel, 11 (12), 1977, 453-455.
- 27- BLIZNAKOV,G., "An Investigation on the Formation of Metal Like Compounds in the Diffusional Layer Obtained During simultaneous Multicomponent Saturation of Iron (Armco) With Boron and Zirconium", Journal of the Less Common Metals, 67 (1979), 315-325.
- 28- GELLER,Y.U., Tool Steels, 1 nd Edition, Moskov, English Translation, Mir Publishers, 1978.
- 29- SINGHAL,S.C., "A Hard Diffusion Boride Coating for Ferrous Materials", Thin Solid Films, Vol.45, 321-329, 1977.
- 30- ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating 437-447, 1991.

- 31- FICHTL,W., "Über Neue, Erkenntnisse Auf Dem Gebiet Des Oberflächen Borierens", Hartarei-Technische Mitteilungen, 29 (1974 Heft 2/Juni, 113-119).
- 32- BABUSHKIN,B.V., POLYAKOV,B.Z., "Residual Stresses in Steel After Boriding From Melts", Met.Sci.Heat. Treat., 15, (7-8), 1973, 577-580.
- 33- BIDDULPH,R.H., "Boronizing For Erosion Resistance", Thin Solid Films, 45 (2), 1977, 341-347.
- 34- LINIAL,A.V., LAVELLA,J.P., "New Processes for Obtaining Increased Metal Hardness and Reduce Friction Properties by Boronizing -I" Industrial Heating, December 1974, 10-14.
- 35- ERDEMİR,A., "Özel Görüşme", Argonne National Laboratory, Ocak 1991.
- 36- ANDREW,V.L., "New Processes for Obtaining Increased Metal Hardness and Reduced Friction Properties by Boronizing", Part III, Industrial Heating, December 1974, 36-40.
- 37- FIEDER,H.C., SIERASKI,R.J., "Boriding Steels for Wear Resistance", Metal Progress, February 1971, 101-107.
- 38- BİNDAL,C., "Az Alaşımli Çelikler ve ticari Karbon Çeliklerinde Borlama ile Yüzeye Kaplanan Borür Tipi Seramik Kompozitlerin Bazı Özelliklerinin Tespiti", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1991.
- 39- DEGUSSA Publ. D096-1-1-780 TD, Verfahrensrichtlinien, Borieren mit Dufferrit-Produkten.

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü'nden 1986 yılında mezun oldu. Halen İTÜ Denizcilik Fakültesi'nde makina mühendisi olarak görev yapmaktadır.