

FE-CU İKİLİ ALAŞIMLARININ KUTU BORLAMA DAVRANIŞINA BAKIR MİKTARININ ETKİSİ

Sezgin CENGİZ, Yücel GENÇER, Mehmet TARAKÇI, Yunus AZAKLI

Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli
scengiz@gtu.edu.tr, gencer@gtu.edu.tr, mtarakci@gtu.edu.tr, yazakli@gtu.edu.tr

(Geliş/Received: 05.06.2014; Kabul/Accepted: 14.07.2015)

ÖZET

İçerisine atomik olarak % 1, 2, 4, 8 ve 16 bakır katkılanarak hazırlanan Fe-Cu ikili alaşımları ve saf demir 1000°C’ de 3 saat süre ile kutu borlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen borür tabakanın faz içeriği, mikroyapısı, kimyasal kompozisyonu ve mikrosertliği, X-ışınları kırınımı, Yüzey Taramalı Elektron Mikroskopunda Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (SEM-EDS) ve Vickers Mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Altlıktaki Cu miktarının artmasıyla borür tabakasının morfolojisini değiştirdiği ve altlığa doğru taraksı bir yapıda büyüyen borür dışların incelenerek daha da uzadığı tespit edilmiştir. Bakır atomları, ne Cu_xB_y bileşiği oluşturmuş ne de oluşan demir borür tabakası içerisinde çözünmüştür. Ancak, borür dışlarının büyüme yönüne paralel şekilde kümeleşerek bakırca zengin çökelti oluşturmuştur. Bu çökelti altlıktaki bakır miktarının artmasıyla hem kabalaşmış hem de miktarı artmıştır. Altlıktaki bakır miktarındaki artışa bağlı olarak borca zengin FeB fazının oluşumu desteklenmiş ve toplam borür tabaka kalınlığı artmış, ancak borür tabakanın sertliği düşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kutu borlama, FeB, Fe_2B , Fe-Cu alaşımı, Borür tabaka morfolojisi

INFLUENCE OF COPPER AMOUNT ON THE PACK BORONIZING BEHAVIOUR OF Fe-Cu BINARY ALLOYS

ABSTRACT

The Fe-Cu binary alloys prepared with the addition of 1, 2, 4, 8 and 16 at. % copper along with pure iron were pack boronised at 1000°C’ for 3 h. The microstructure, chemical composition, phase contents and microhardness of the formed boride layers were characterized by means of XRD, (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Diffraction) SEM-EDS and Vickers Microhardness measurements. The increasing amount of Cu in the Fe-Cu alloys resulted in change of boride morphology and boride crystals growing towards the substrates become thinner and longer with saw tooth morphology. Copper atoms has neither formed a Cu_xB_y compound nor made a solid solution in Fe-B. However, copper rich precipitates were accumulated parallel to the growth direction of the boride crystals. The amount and size of these precipitates increased with the increase of Cu in Fe-Cu alloys. The boron rich FeB phase formation was favored and total boride layer thickness increased though the hardness of the boride layer decreased with the increase of Cu in the substrates.

Keywords: Pack boriding, FeB, Fe_2B , Fe-Cu alloy, Boride layer morphology

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Borlama işlemi, demir esaslı ve birçok demir dışı malzemeye çok yaygın şekilde uygulanan bir termo-kimyasal yüzey sertleştirme işlemidir [1-12]. Bu işlemde, malzeme yüzeyinde yüksek sıcaklıkta borür bileşikleri oluşturularak belirli kalınlıkta sert bir tabaka elde edilir. Bu borür tabakasının; yüksek sertliğe, yüksek korozyon ve oksidasyon direncine, yüksek sıcaklıkta düşük sürtünme katsayısına sahip

olması bu yöntemin en önemli avantajlarından [1, 6, 8, 11, 13-17]. Malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakasının özelliklerini etkileyen temel parametreler; borlama işlem süresi ve sıcaklığı, kullanılan bor kaynağının bor konsantrasyonu ve altlık malzemenin kimyasal bileşimidir [8, 18-22]. Bu değişkenlerin etkisi üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak, altlık malzemenin kimyasal bileşiminin borlama sonucu oluşan tabakanın özelliklerini belirleyici olduğu açık bir şekilde raporlanmasına rağmen, altlık

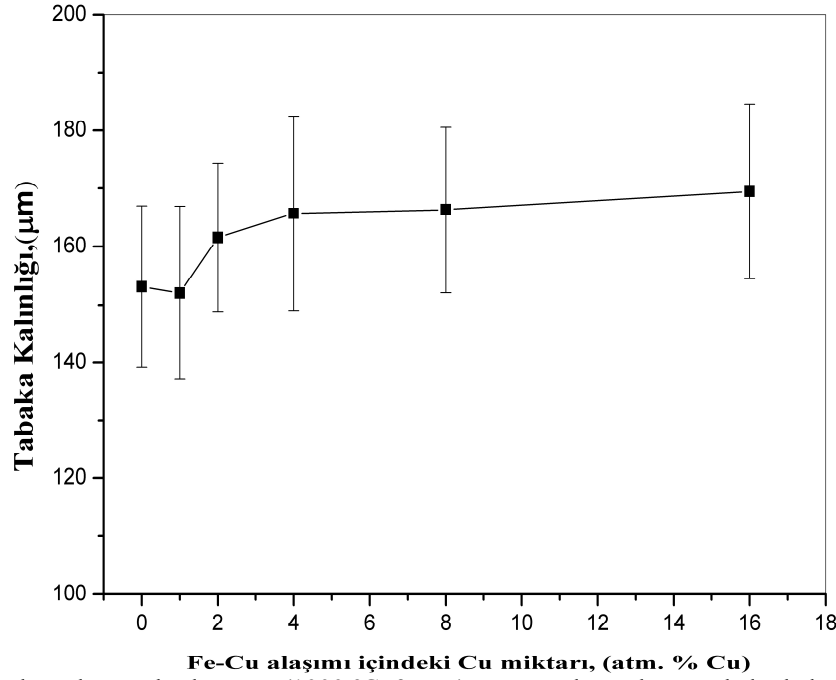
malzemedeki alaşım elementlerinin yalın etkisini belirleyecek sistematik çalışmalar kısıtlıdır. Bu kapsamda Fe-M (M= Alaşım elementi) ikili alaşımları oluşturularak, alaşım elementlerinin demire ilavesi ile bu malzemenin borlama davranışı ve oluşan borür tabakanın özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan bir çalışmada ağırlıkça % 4 ve % 12 krom, demire ilave edilerek altlıktaki artan krom miktarının borür tabaka kalınlığını düşürdüğü ve borür tabakasının morfolojisini taraksı yapıdan düz bir yapıya dönüştürdüğü raporlanmıştır. Aynı çalışmada ağırlıkça % 4 ve % 14 nikel, demire ilave edilmiş ve artan nikel miktarının borür tabaka kalınlığını düşürdüğü ancak borür tabakasının taraksı yapısını kısmen bozduğu rapor edilmiştir [23]. Bir başka çalışmada saf demire atomik olarak % 1-16 Mn katılarak Fe-Mn ikili alaşımları hazırlanmış ve artan Mn miktarının oluşan borür tabakasının morfolojisini ve tabaka kalınlığını etkilemediği tespit edilmiştir. Ayrıca, FeB ve Fe₂B fazlarına ilave olarak atomik % 16 Mn içeren alaşımda MnB₂ fazı görülmüştür [4]. Titanyumun saf demire ilavesiyle borlama davranışına etkisinin incelendiği çalışmada ise altlıktaki titanyum miktarının artmasıyla birlikte borür tabaka kalınlığı düşmüş ve testere dişli morfoloji kaybolmuştur. FeB, Fe₂B'den oluşan borür tabakası içerisinde gömülü TiB₂ çökeltileri ve bu çökeltilerden oluşan bir geçiş bölgesinin olduğu ve borür tabaka sertliğinin arttığı rapor edilmiştir [5]. Fe-V ikili alaşımlarının (at. % 0,5-16) borlanması üzerine yapılan bir başka çalışmada vanadyumun, titanyuma benzer bir etkiye sahip olduğu ve hem Ti hem de V miktarının artmasıyla borür tabakada FeB/Fe₂B'nin arttığı her iki çalışmada da belirtilmiştir [5, 6]. Demire katılan atomik % 8 oranındaki silisyum elementinin borür tabakasında çözünmediği ve borür tabakası-altlık arasındaki bölgede zenginleşen silisyum, taraksı morfolojiye sahip borür tabakasının yapısını değiştirdiği bir başka çalışmada rapor edilmiştir [10]. Literatürde bakırın demire ilavesinin borlama davranışına etkisiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ağırlıkça % 0,01, 0,3 ve 0,98 bakır içeren küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ile ilgili yapılan çalışmada, bakırın borür tabaka kalınlığını düşürdüğü ve sadece Fe₂B'den oluşan borür tabakasının oluşmasına neden olduğu raporlanmıştır [22]. Ancak, kullanılan bu altlık malzeme içerisinde var olan diğer alaşım elementlerinin de borlama davranışına etkisinden ve bakır oranı farkının düşük olmasından dolayı meydana gelen değişimi sadece bakıra hamletmek zordur. Ayrıca, bakırda bor çözünürlüğünün oldukça düşük olması nedeniyle özellikle pasta borlama işleminde seçilmiş bölgelerin borlanması gerçekleştirilebilmektedir. Bu işlem borlanmaması istenen bölgelerin bakır kaplanması yoluyla yapılmaktadır [24].

Dolayısıyla, bu çalışmada bakırın demirin borlama davranışına etkisinin belirgin bir şekilde ortaya çıkarılması amacıyla, hazırlanan sentetik Fe-Cu ikili alaşımların yüzeylerinde oluşturulan borür tabakasına

bakırın etkisi araştırılmıştır. Oluşturulan bu borür tabakası XRD, SEM, SEM-EDS ve mikrosertlik cihazları ile karakterize edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Saf demir (% 99,97) ve saf bakır (% 99,5) kullanılarak, atomik olarak % 1, 2, 4, 8, 16 Cu içerecek şekilde Fe-Cu ikili alaşımları hazırlanmış ve sırasıyla Fe-1Cu, Fe-2Cu, Fe-4Cu, Fe-8Cu, Fe-16Cu olarak adlandırılmıştır. Hedeflenen alaşımları parçalamak üzere uygun miktardaki Fe ve Cu parçacıkları ark ergitme haznesine yerleştirilmiştir. Ark ergitme haznesi, 1×10^{-5} mbar seviyesine vakumlandıktan sonra, saf argon gazı (% 99,998) ile doldurulmuş ve ergitme/katılaştırma işlemi yapılmıştır. Homojenliği sağlamak için ergitme/katılaştırma işlemi numune alt üst edilerek tekrarlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen Fe-Cu ikili alaşımları dilimlenerek 10 mm x 10 mm x 5 mm boyutlarında numuneler elde edilmiştir. Numunelerin geniş olan her iki yüzü 80-1200 nolu silisyum karbür zımparalar ile zımparalanmış ve sırasıyla 6, 3 ve 1 µm tane boyutların sahip alümina ile parlatılarak borlama işlemine hazır hale getirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla kullanılacak aynı boyuttaki saf demir numunenin yüzeyi de benzer şekilde hazırlanmıştır. Saf demir ile Fe-Cu alaşımları ticari Ekabor II tozu (Bortec) içeren seramik pota içerisine pota duvarlarından ve birbirlerine eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta muhtemel oksitlenmeyi engellemek amacıyla potanın üst kısmına Ekrit tozu (Bortec) eklenmiş ve potanın ağız sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Borlamaya hazır saf Fe ve Fe-Cu numunelerin bulunduğu seramik potalar programlanabilir kutu fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın 30 dakika içerisinde $1000 \pm 5^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılarak, numuneler, bu sıcaklıkta 3 saat süreyle borlama işlemine tabi tutulmuştur. Borlama işlemi bittiğinde fırın kapağı hemen açılarak, numunelerin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Borlanan numunelerin yüzeyleri muhtemel borlama tozu kalıntılarını gidermek üzere mekanik olarak temizlenmiştir. Borlanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan borür tabakasının faz analizi, Bruker D8 X-ışınları kırınımı cihazında, Cu-Kα ışını ve $20^\circ - 100^\circ$ arası $2^\circ/\text{dakika}$ hızla taranarak yapılmıştır. Kesitten mikroyapı incelemesi amacıyla borlanmış numuneler hassas elmas kesici ile ikiye kesilmiş ve borür tabaka kesiti açığa çıkacak şekilde reçine kalıba alınmıştır. Reçine kalıba alınan numuneler 80-1200 nolu silisyum karbür zımparalar ile zımparalanmış ve 6, 3 ve 1 µm tane boyutuna sahip alümina ile parlatılmıştır. Kesitten mikroyapı incelemesi ve kimyasal analiz için Philips XL-30 SEM ve SEM-EDS kullanılmıştır. Borür tabakalarının mikrosertlik değerleri Mitutoyo HM-200 Vickers mikrosertlik cihazı ile 30 gr yükün 10 sn süreyle uygulanmasıyla tabaka dış yüzeyinden altlığa doğru tabaka kalınlığı boyunca ölçülmüştür. Sertlik değerlerinin tespiti için



Şekil 1. Fe-Cu alaşımlarının borlanması (1000 °C, 3 saat) sonucu oluşan borür tabaka kalınlığının altlıktaki Cu miktarına bağlı olarak değişimi (The change in boriding (1000 °C, 3 h) layer thickness with copper content in Fe-Cu substrate)

en az 3 Vickers izi oluşturularak, ortalama sertlik değeri elde edilmiştir. Tabaka kalınlığı kesitten alınan SEM fotoğrafları kullanılarak borür tabakasının en dış yüzeyi ile borür tabakasının en uç noktası arasındaki mesafe ölçülerek ve en az 20 ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

3.1 Tabaka Kalınlığı (Layer Thickness)

Şekil 1'de Fe-Cu ikili alaşımları ve saf demirin 1000 °C'de 3 saat borlanması sonucu oluşan borür tabaka kalınlığının altlıktaki bakır miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Saf Fe üzerinde oluşturulan tabakanın kalınlığı $155 \pm 15 \mu\text{m}$ iken Fe-16Cu ikili alaşımı üzerinde oluşan tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak $167 \pm 15 \mu\text{m}$ 'dur. Saf demir içine at. % 4 Cu miktarına kadar ilave edilen bakırın tabaka kalınlığını bir miktar arttırdığı ancak daha fazla bakır ilavesi tabaka kalınlığı üzerinde dikkate değer bir etkisi görülmemektedir.

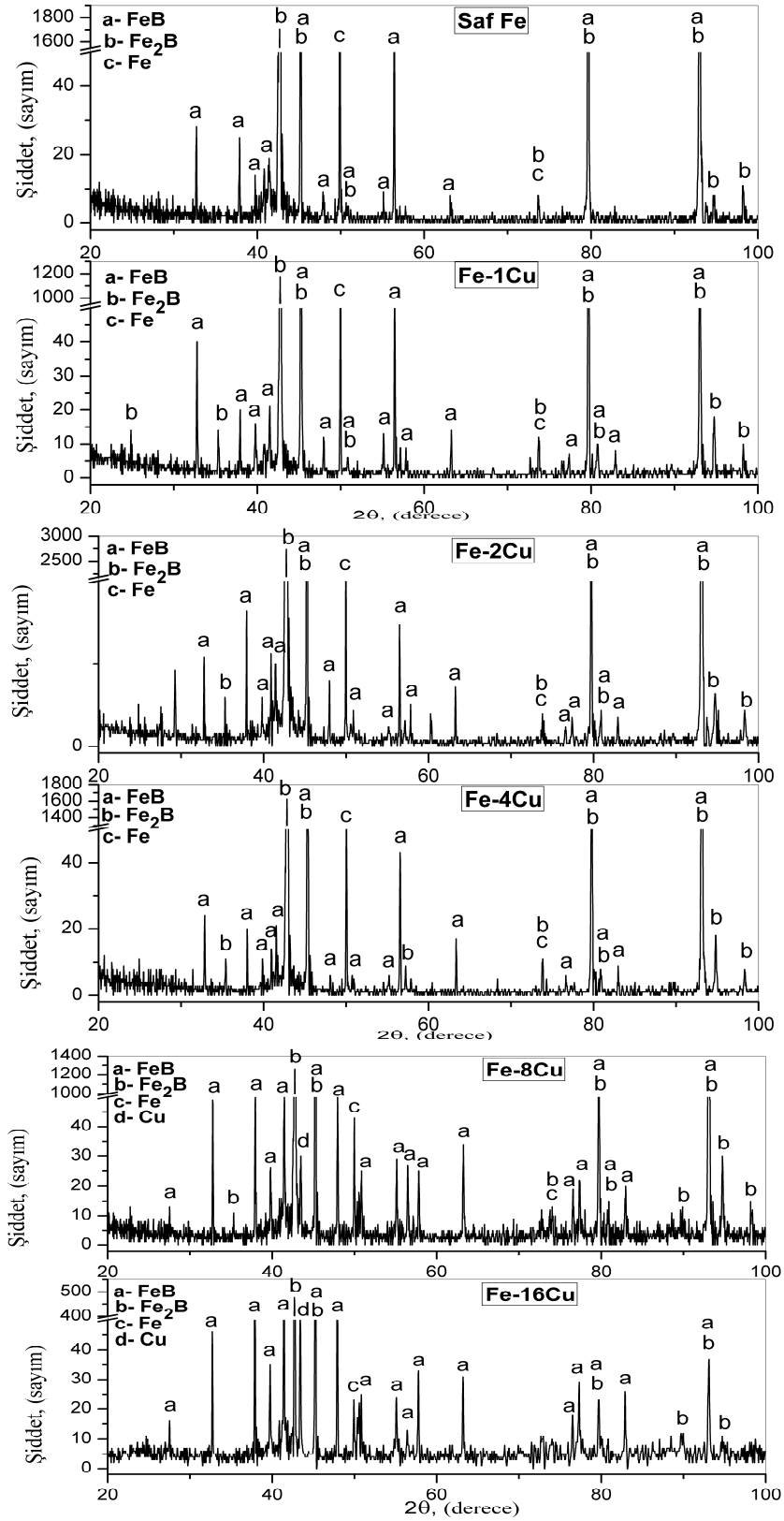
3.2 XRD Faz Analizi (XRD Analysis)

Şekil 2'de Fe-Cu ikili alaşımları ve saf demirin 1000 °C'de 3 saat borlanması sonucu oluşan tabakanın yüzeylerinden alınmış XRD spektrumları verilmiştir. Tabakaların tümünde FeB ve Fe₂B fazları tespit edilmiş olup, bu fazlarında yöne bağlı olarak tercihli bir büyüme görülmemektedir. Yüksek bakır içeren

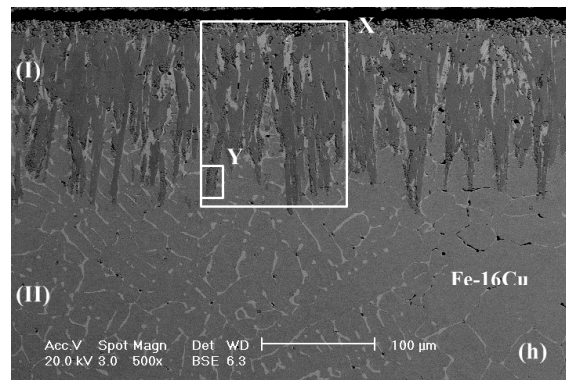
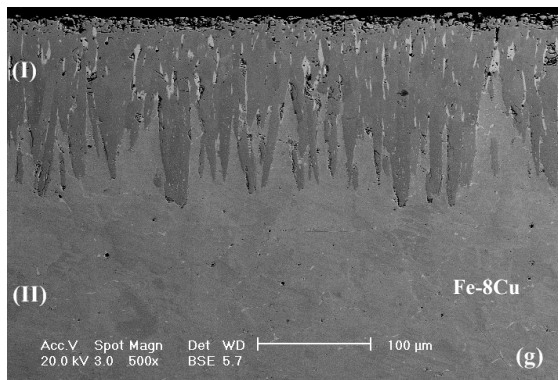
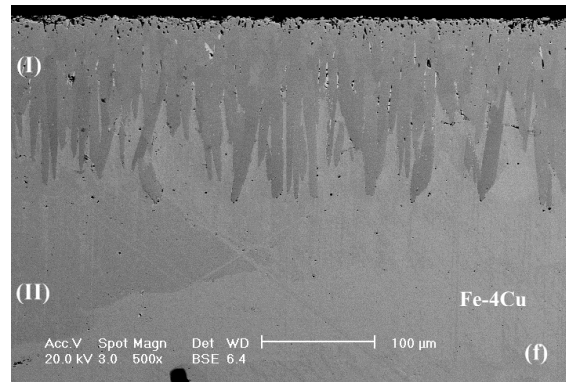
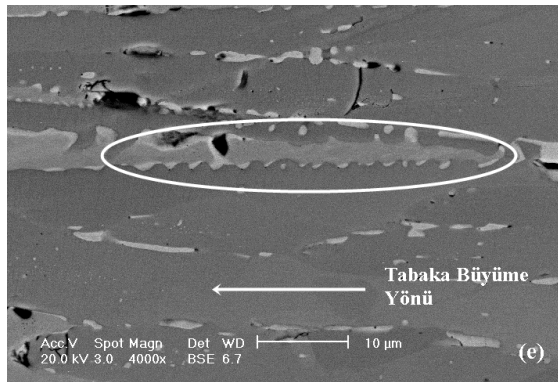
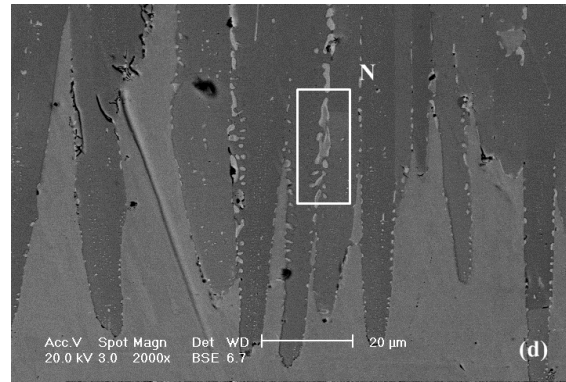
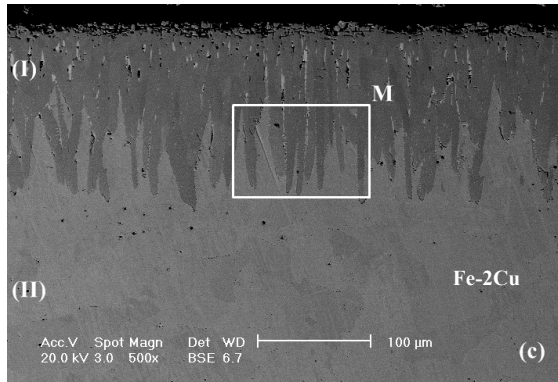
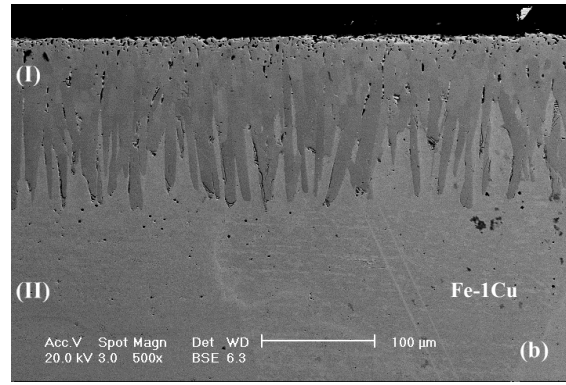
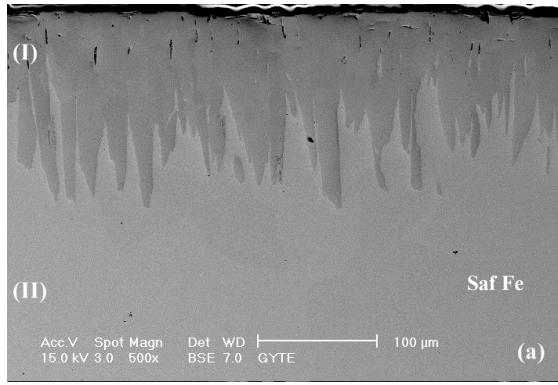
Fe-Cu (Fe-8Cu ve Fe-16Cu) ikili alaşımlarına ait XRD spektrumlarında elementel bakırın varlığı ($2\theta = 43,5^\circ$) söz konusudur. Fe-16Cu'ya ait spektrumdaki bakıra ait pikin şiddeti Fe-8Cu'ya ait pikten daha yüksektir. Altlıktaki Cu elementi miktarındaki artışla beraber Fe₂B fazına ait piklerin şiddetleri zayıflarken, FeB fazına ait piklerin şiddetleri artmıştır.

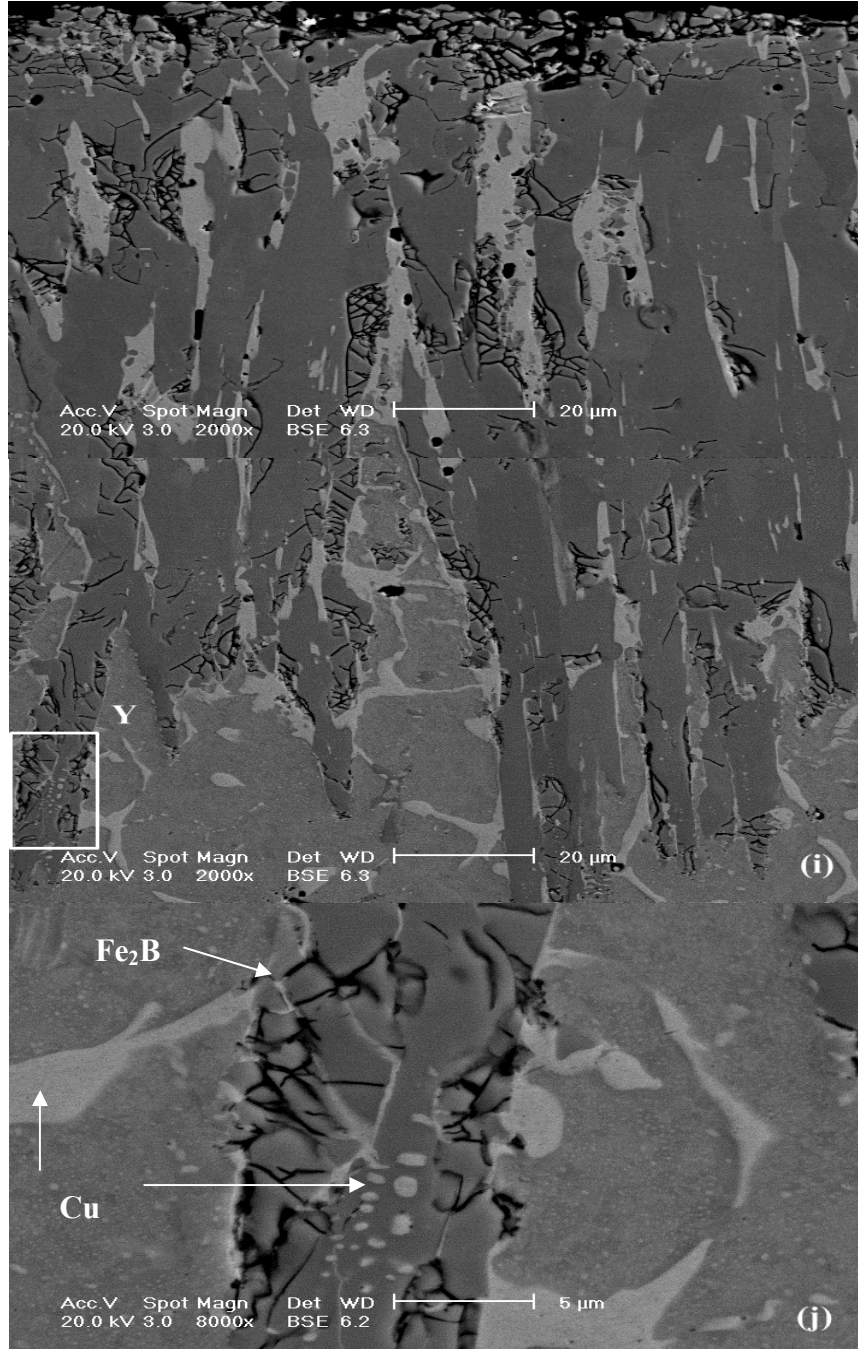
3.3 Borür Tabakalarının Mikroyapı İncelenmesi (Microstructure Analysis of The Boride Layers)

Fe-Cu ikili alaşımları ve saf demirin 1000 °C'de 3 saat borlanması sonucu oluşan tabakanın kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Saf demir üzerinde oluşan borür tabakasının taraksı yapıda ve tabaka dış yüzeyinin göreceli olarak düz olduğu görülmektedir (Şekil 3a). Saf demir içerisine ilave edilen bakır elementi miktarındaki artışla borür tabakasını oluşturan taraksı/dişli yapıdaki diş kalınlıklarının incelendiği ve bu dişlerin boylarının göreceli olarak arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 3b-g). Ayrıca Fe-Cu ikili alaşımı içerisindeki bakır elementi miktarındaki artış ile beraber borür tabakasının en dış kısmının oldukça gözenekli, buna karşın altlığa doğru gidildikçe daha yoğun olduğu görülmektedir. Borür tabakasının iç kısmındaki gözenek miktarı Fe-Cu ikili alaşımı içerisine katkılan bakırın artması ile artmaktadır. Fe-Cu ikili alaşımı üzerinde oluşturulan borür tabakası içinde mevcut olan bu gözenekler dışında, borür tabaka içinde borür kristallerine paralel şekilde açık renkli çökelti görülmemektedir (Şekil 3c).



Şekil 2. Borlanmış (1000 °C, 3 saat) Fe-Cu alaşımları ve saf demirin yüzeyinden alınan XRD spektrumu (Surface XRD spectrum of borided (1000 °C, 3 h) Fe-Cu alloys and pure Fe)





Şekil 3. Fe-Cu alaşımları ve saf Fe altlıklar üzerinde 1000 °C’ de 3 saat süreyle borlama sonucu oluşan borür tabakaların kesitten SEM görüntüsü; (a) Saf Fe, (b) Fe-1Cu , (c) Fe-2Cu, (d) Şekil 3c’ de ‘M’ ile işaretlenen bölge, (e) Şekil 3c’ de ‘N’ ile işaretlenen bölge, (f) Fe-4Cu, (g) Fe-8Cu, (h) Fe-16Cu, (i) Şekil 3h’ de ‘X’ ile işaretlenen bölge, (j) Şekil 3h-i’ de ‘Y’ ile işaretlenen bölge (Cross sectional SEM micrograph of boride (1000 °C, 3 h) layers formed on Fe-Cu alloys and pure Fe; (a) Pure Fe, (b) Fe-1Cu , (c) Fe-2Cu, (d) the region marked as ‘M’ in Fig. 3c, (e) a typical region marked as ‘N’ in Fig. 3d, (f) Fe-4Cu, (g) Fe-8Cu, (h) Fe-16Cu, (i) the region marked as ‘X’ in Fig. 3h and (j) the region marked as ‘Y’ in Fig. 3h)

Bu açık renkli çökeltilerin miktarı ve büyüklüğü genellikle borür kristallerin büyüme yönüne paralel olmak üzere altlıktaki bakır miktarı ile artmaktadır (Şekil 3f-h). Şekil 3c’de ‘M’ ile işaretlenmiş bölgenin büyütülmüş görüntüsü Şekil 3d-e’de verilmiştir. Borür tabakaların içerisindeki açık renkli çökeltilerin

yanında, Şekil 3d’de ‘N’ ile işaretlenen borür kristalleri ile matris arasında yoğun bir şekilde açık renkli çökeltiler mevcuttur. Bu çökeltilerin varlığı Şekil 3e’de tipik olarak daha yüksek büyütmede alınan kesit görüntüsünde verilmiştir. Şekil 3e incelendiğinde bu çökeltilerin borür dışları ile matris

arasında bulunmasının yanında borür dışları içerisinde gömülü olarak da bulunduğu ve borür kristallerine paralel olarak yönlendiği anlaşılmaktadır. Elips içerisine alınarak gösterildiği gibi, bu çökeltilerin bulunmadığı veya süreklilik göstermediği kısımlarda borür dışlarının yanal olarak da büyüdüğü anlaşılmaktadır (Şekil 3e). Benzer çökeltiler, daha yüksek bakır içeren alaşımların (Fe-4Cu ve Fe-8Cu) borür tabakasında da oluşmuştur (Şekil 3f-g). Borlanmış Fe-16Cu numunesine ait kesit SEM görüntüsü (Şekil 3h) incelendiğinde taraksı yapıdaki borür dışlarının kesitlerinin daha da incelendiği ve borür tabaka dış yüzeyinin gözenek miktarının arttığı görülmektedir. Açık renkli çökeltiler Fe-16Cu numunesi için de söz konusu olup, bu çökeltiler kabalaşmıştır ve Fe-8Cu borür tabakasında olduğu gibi borür dışlarının büyüme yönüne paralel şekilde gelişmiştir. Açık renkli çökeltilerin Fe-16Cu altlık alaşım mikroyapısında da rastgele yönlendiği görülmektedir. Borlanmış Fe-16Cu alaşımına ait kesit SEM görüntüsünde X ve Y ile işaretlenen bölgelerin daha yüksek büyütmede alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3i ve Şekil 3j'de verilmiştir. Şekil 3i incelendiğinde tabaka dış bölgesinin gözenekli yapısı daha net görülmekte olup tabaka yüzeyine paralel çatlakların olduğu da görülmektedir. Ayrıca borür tabakası içerisinde açık renkli çökeltilerin küçük adacıklar şeklinde olduğu ve borür tabakası dışlarına paralel şekilde büyüdüğü daha net görülmektedir (Şekil 3i). Borür tabakası içerisinde yer yer rastgele yönelmiş koyu renkli çatlak benzeri veya çizgisel gözenekli yapılar da bu mikrograflarda görülmektedir (Şekil 3i). Bu tipik yapılar (Şekil 3h-i'de Y ile işaretli bölge) daha yüksek büyütme ile alınan SEM görüntüsünde daha belirgin bir şekilde görülmekte olup, Fe₂B tabakası üzerindeki açık renkli çökeltiler sürekli ve süresiz adacık şeklinde bulunmaktadır. Benzer çökeltiler ana matriste bulunmaktadır.

3.4 Borür Tabakasının Elementel (SEM-EDS) Analizi (Elemental Analysis (SEM-EDS) of The Boride Layers)

Şekil 4' de, 1000°C' de 3 saat süre ile borlanmış Fe-16Cu ikili alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve borür tabakasının SEM-EDS spektrumları verilmiştir. Borür tabakasının dışından altlığa doğru bir çizgi boyunca alınan SEM-EDS spektrumu Şekil 4b'de verilmiştir. Çizgisel elementel analiz sonuçlarına göre; bor konsantrasyonunun, tabakanın dış kısmından altlığa doğru bir çizgi boyunca, çok belirgin olmasa da azaldığı görülmüştür.

Aynı çizgi boyunca, borür tabakasının dış yüzeyinden altlık yönüne gittikçe Fe konsantrasyonu çok az artmaktadır. Tabaka kalınlığı boyunca ortalama Cu miktarı değişmezken, altlıktaki ortalama Cu miktarı tabakaya göre daha yüksektir. Ancak, çökelti şeklindeki açık renkli yapılar Fe konsantrasyonunun çok belirgin bir şekilde düştüğü, buna karşın Cu elementi konsantrasyonunun belirgin şekilde arttığı

tespit edilmiştir (Şekil 4b). Çizgi SEM-EDS analizine ilave olarak, borür tabakası içerisindeki açık renkli bu çökeltileri (K1) ve çevresindeki koyu renkli bölgenin (K2) noktasal SEM-EDS analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4c ve 4d'de verilmiştir. K1 ile gösterilen noktadan alınan elementel analiz sonucuna göre yüksek miktarda bakıra ilave olarak az miktarda demir bulunduğu ve bor elementinin ise bulunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4c). K2 noktasında ise bakır elementi hiç bulunmazken, yüksek miktarda demir ve bor elementlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4d).

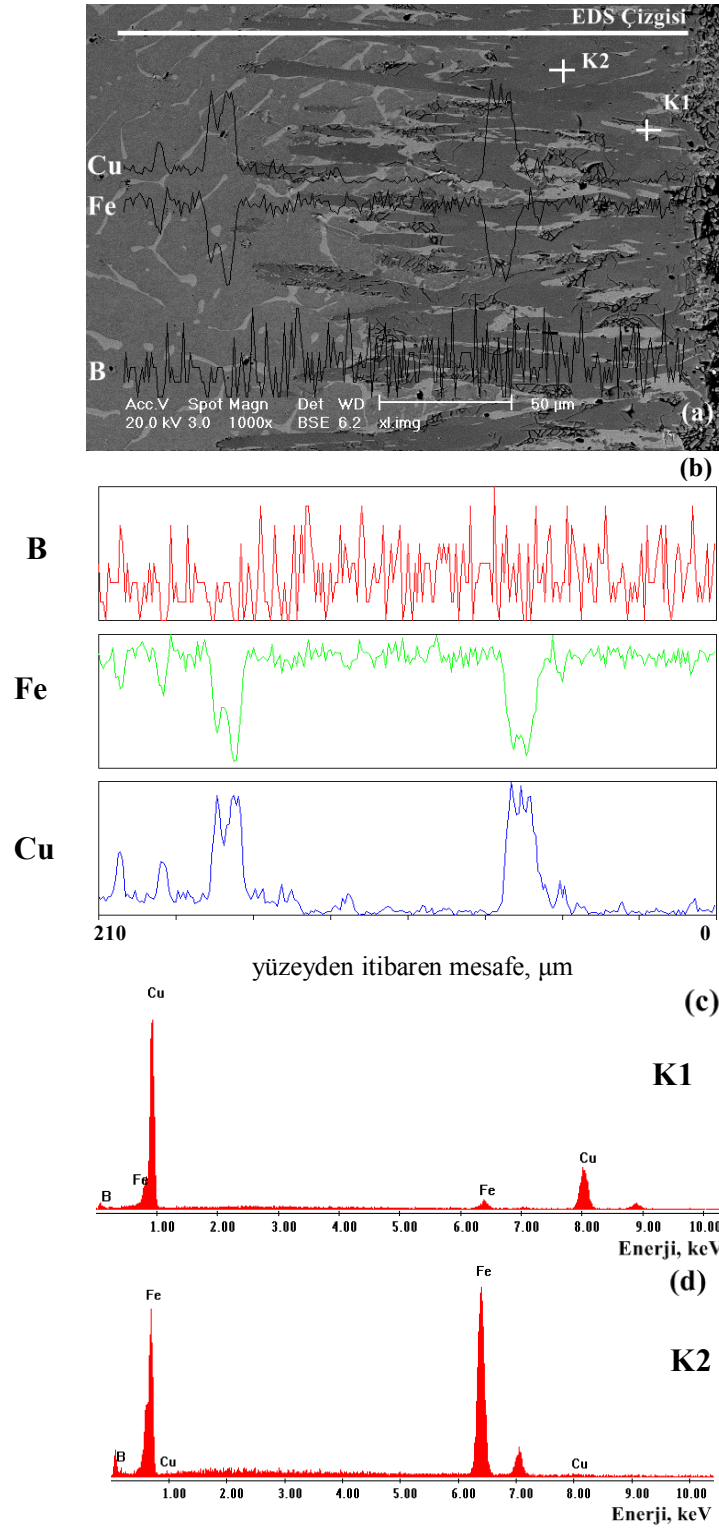
3.5 Tabaka Sertliği (Layer Hardness)

Şekil 5'de Saf Fe ve Fe-Cu ikili alaşımlarının 1000 °C' de 3 saat süreyle borlanması sonucu oluşan borür tabakasının dış yüzeyinden altlığa doğru mesafeye bağlı mikrosertlik değerleri verilmiştir. Borür tabakasının en yüksek sertlik değeri yaklaşık 2100 HV iken en düşük sertlik değeri yaklaşık 1300 HV olarak ölçülmüştür. Altlık malzemelerin mikrosertlik değerleri ise 110 HV ile 175 HV arasında değişmektedir. Her bir malzemenin borür tabakasının mikrosertlik değerlerinde sapma olmakla beraber borür tabakalarının mikrosertlik değerlerinin tabaka kalınlığı boyunca değişmediği görülmektedir. Saf demir üzerinde oluşan borür tabakasının ortalama mikrosertlik değerinin diğer bakırlı alaşımların sertliklerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Altlıktaki bakır miktarının artmasıyla ortalama borür tabaka sertliği düşme eğilimi göstermekte ve mikrosertlik değerlerindeki sapma miktarı artmaktadır (Şekil 5). Ayrıca borür tabakası ile altlık arasında mikrosertlik değerlerindeki düşüşün keskin olduğu görülmekte olup mikrosertlik açısından bir geçiş bölgesi söz konusu değildir.

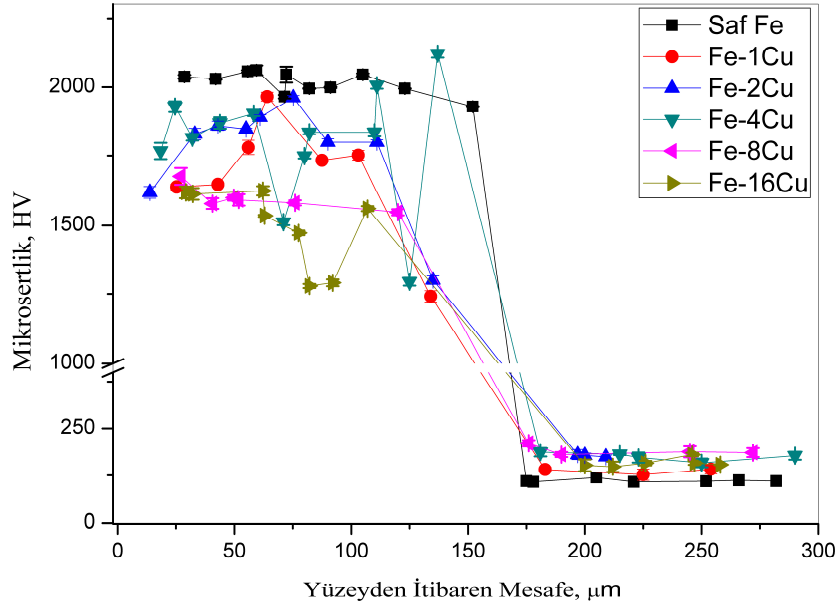
4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

Fe-Cu ikili alaşımları ve saf Fe 1000°C'de 3 saat süreyle kutu borlama işlemine tabi tutulmuş ve bu malzemelerin yüzeylerinde taraksı/dişli bir morfolojiye sahip borür tabakası elde edilmiştir. Altlıktaki bakır elementi miktarına bağlı olarak bu taraksı/dişli yapının morfolojisinde değişimler gözlenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde borür tabakasının FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğu görülmüştür. Bu, demir esaslı malzemelerin borlanması tipik olarak karşılaşılan bir durum olup, borlama şartlarına bağlı olarak FeB/Fe₂B oranı değişmektedir. Bu oran, bor konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda artmaktadır.

XRD spektrumları incelendiğinde saf Fe içerisine ilave edilen bakır elementi miktarına bağlı olarak FeB miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Altlığın atomik % 8 ve üzeri bakır içermesi durumunda, XRD spektrumunda elementel bakıra ait piklerin olduğu görülmüştür.



Şekil 4. Borlanmış (1000°C, 3 saat) Fe-16Cu ikili alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS spektrumları; (a) Kesit SEM görüntüsü ve çizgi SEM-EDS spektrumu, (b) Çizgi SEM-EDS spektrumu, (c) K1 noktasından SEM-EDS spektrumu, (d) K2 noktasından SEM-EDS spektrumu (Cross sectional SEM micrograph and related SEM-EDS spectra for the borided (1000 °C, 3 h) Fe-16Cu binary alloy; (a) SEM micrograph and line SEM-EDS spectrum, (b) Line SEM-EDS spectrum, (c) Spot SEM-EDS for K1 in Fig. 4a and (d) Spot SEM-EDS for K2 in Fig. 4a)



Şekil 5. Borlanmış (1000 °C, 3 saat) Fe-Cu alaşımları ve saf demirin yüzeyinde oluşturulan tabakaların dış yüzeylerinden altlığa doğru mesafeye bağlı mikrosertlik değişimi (Microhardness profile from the boride layer surface towards the substrates for borided (1000 °C, 3 h) Fe-Cu alloys and pure Fe)

Yapılan kesitten SEM inceleme sonuçları bakır esaslı parçacıkların çökeltiler halinde borür tabakası içerisinde varlığı teyit edilmiştir. Ayrıca XRD spektrumunda görülmemesine rağmen Fe-2Cu altlığı üzerindeki borür tabakasında da bu bakırca zengin çökeltilerin var olduğu görülmüştür. Bu bakırca zengin çökeltilerin içerisinde çok az miktarda demir de bulunduğu çizgisel ve noktasal SEM-EDS sonuçlarından anlaşılmıştır. Fe-Cu faz diyagramına göre, oda sıcaklığında demirin bakır içerisindeki çözünürlüğü çok çok düşük olmasına rağmen bu çökeltilerin demir elementi içeriyor oluşunun nedeni; numunelerin borlama sıcaklığı olarak seçilen 1000° C'den oda sıcaklığına hızlı soğutulmasıdır [25]. Yapılan incelemelerde Fe-2Cu, hatta Fe-4Cu alaşımlarının ana matrisinde bu çökeltiler görülmemiş, sadece borür tabakası içerisinde irili ufaklı çökeltiler halinde bulunduğu anlaşılmıştır. Bu durum FeB ve Fe₂B borür fazlarının bakır, bünyesinde yer alan katı eriyik olarak bulundurmadığı sonucunu doğrulamaktadır. Borür tabakadaki çökeltilerin miktarı ve boyutu altlık malzemedeki Cu miktarı ile artmaktadır. Bakırca zengin çökeltiler bor difüzyonunun yüzeyden matriske doğru ilerlemesine etki etmemektedir. Bu sebeple borür tabakası dışlarının altlığa doğru büyümesine bakırın etkisi olmamıştır. Ancak, borür tabakası içerisinde çözünmediği için bu borür bileşiklerinin çevresinde biriken sürekli ve süreksiz bakırca zengin çökeltiler, borun yanal (kristallerin büyüme yönüne dik) difüzyonuna fiziksel engel teşkil ederek borür tabakasının yanal büyümesini kısmen ya da tamamen engellemektedir. Altlıktaki bakır miktarı arttıkça kabalaşan, miktarı artan ve borür tabakası dışları arasında sürekli hale gelen (borür tabakası büyüme yönünde yönlenen) bu bakırca zengin çökeltiler borun

yanal difüzyonunu engelleyince altlığa doğru difüze olmasını tetiklemektedir. Bu da borür kristallerinin altlığa doğru hem incelmeye hem de daha derin nüfuz etmesine, sonuçta kaplama kalınlığının artmasına da neden olmaktadır. Ayrıca, yanal yönde kısıtlanan bor elementinin difüzyonu toplam difüzyon mesafesinin ve dolayısıyla borür tabakasının dış yüzeyinde bor konsantrasyonunun artmasına ve böylece borür tabakasının dış yüzeyinde FeB miktarının göreceli olarak artmasına neden olmaktadır.

Benzer çalışmalar incelendiğinde borlanan Fe-Cu ikili alaşımı, borlanan diğer Fe-M (M:Cr, Ni, Ti, V, Mn, Si) ikili alaşımlarından farklı bir davranış göstermektedir[4-6, 10, 20]. Yüksek oranlarda Cr, Ti ve V alaşım elementlerin Fe-M içerisinde bulunması elde edilen borür tabakasının taraksı/dişli yapı morfolojisini değiştirmiş ve tabaka-altlık geçiş bölgesini düzleştirdikleri belirtilmiştir [5, 6, 20]. Buna yanında bakır atomlarının borür tabakası içerisinde çözünmemesine karşın, gerek borür tabakasında gerekse geçiş bölgesinde, Cr, Ti ve V elementleri ile borun oluşturduğu M_xB_y bileşikleri, takip eden süreçte borun difüzyonunu engelleyerek hem borür tabakasının düzleşmesine hem de tabaka kalınlığının düşmesine sebep olduğu rapor edilmiştir [5, 6, 20]. Diğer bir çalışmada borlanan Fe-Si ikili alaşımlarında, Si atomları, borür tabakası-altlık geçiş bölgesinde birikerek silisyumca zengin bir geçiş bölgesi oluşturduğu ve borun altlık içine difüzyonunu engelleyerek borür tabakasının morfolojisini kısmen düzleştirip, kaplama kalınlığını düşürdüğü belirtilmiştir [26].

Mesafeye bağlı sertlik değerleri incelendiğinde Fe-Cu ikili alaşımı içerisinde katılandırılan bakır elementi

miktarındaki artışa bağlı olarak tabaka sertliğinin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Genel olarak bakır miktarının artması ile Fe-Cu altlık sertliklerinde artışa rağmen, altlıktaki bakır miktarının borür tabakasının sertliğindeki düşüşün, borür tabakası içerisindeki bakır çökeltilerin kaplamayı zayıflatmasından ve makro çatlaklar oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle, borlanan Fe-16Cu numunesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM kesit resimleri incelendiğinde mikroyapıda borür tabakasında rastgele yönelmiş çatlakların parlatma sırasında kolaylıkla yerinden ayrılan bakırca zengin çökeltilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sertlik izi oluşturma sırasında bu çizgisel/hücrel boşluklar sertlik değerlerinin düşmesinin ana sebebidir. Ancak, bakırın yer yer ve sert borür kaplama kalınlığı boyunca bulunması yüksek sıcaklık uygulamaları için ilginç bir kompozit karakter sergileyebileceği düşünülmektedir. Zira CuO' in yüksek sıcaklıklarda kendi kendine yağlama (self lubricating) özelliği olduğu bilinmektedir [27].

5. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada atomik olarak % 1-16 Cu içeren Fe-Cu ikili alaşımı ile saf demir 1000°C' de 3 saat süre ile Ekabor II tozu ile katı ortamda borlanmış ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

Saf demir içerisine bakır elementi ilavesi artışı ile beraber tabaka kalınlığı artmıştır.

Altlıktaki bakır miktarındaki artışa bağlı olarak borca zengin FeB fazının oluşumu artmıştır.

Altlıktaki bakır miktarının artması ile borür tabakasının morfolojisi değişmiş ve tabaka-altlık geçiş bölgesinde oluşan taraksı/dışli yapıdaki borür tabakası dış kalınlığı incelenerek daha da uzamıştır.

Saf Fe içerisine bakır elementi katkısı ile beraber tabaka sertliği düşmüştür. Saf Fe ve Fe-16Cu alaşım üzerindeki tabaka sertliği sırasıyla yaklaşık olarak 2100 HV ve 1350 HV olarak ölçülmüştür.

Bakır atomları, Cu_xB_y bileşiği veya demir borür ile herhangi bir katı ergiyik oluşturmamış, borür tabakasının büyüme yönüne paralel olarak kümeleşerek borür tabakası içerisinde bakırca zengin çökeltiler oluşmuştur. Bu çökeltiler altlıktaki bakır miktarının artması ile artmış ve kabalaşmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. O. Çulha, M. Toparlı, S. Şahin, ve T. Aksoy, "Characterization and determination of FeB layers' mechanical properties," **Journal of Materials Processing Technology**, Cilt 206, No 1-3, 231-240, 2008.

2. Atar, E., E.S. Kayalı ve H. Çimenoglu, Surface "Modification of Ti6Al4V Alloy by Pack Boriding," **Tms 2009 138th Annual Meeting & Exhibition - Supplemental Proceedings**, Cilt 3: General Paper Selections, 601-606, 2009.
3. I. Campos-Silva, N. Lopez-Perrusquia, M. Ortiz-Dominguez, U. Figueroa-Lopez ve E. Hernandez-Sanchez, "Measurement of Fracture Toughness in AISI 1018 Borided Steels by Vickers Indentation," **Diffusion in Solids and Liquids Iv**, Cilt 283-286, 675-680, 2009.
4. R. Ivanov, "Two-Component Diffusive Steel Saturation," **Materials and Manufacturing Processes**, Cilt 24, No 7-8, 894-897, 2009.
5. Z. G. Su, X. Tian, J. An, Y. Lu, Y. L. Yang ve S. J. Sun, "Investigation on Boronizing of N80 Tube Steel," **Isij International**, Cilt 49, No 11, 1776-1783, 2009.
6. I. Campos, R. Rosas, U. Figueroa, C. V. Velazquez, A. Meneses, ve A. Guevara, "Measurement of Fracture Toughness in AISI 1018 Borided Steels by Vickers Indentation," **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Cilt 488, No 1-2, 562-568, 2008.
7. I. Campos-Silva, A. S. Balankin, A. H. Sierra, N. Lopez-Perrusquia, R. Escobar-Galindo ve D. Morales-Matamoros, "Characterization of rough interfaces obtained by boriding," **Applied Surface Science**, Cilt 255, No 5, 2596-2602, 2008.
8. Y. S. Nechaev ve A. Ochsner, "Essay on Techniques & Physics of Some Diffusion-Controlled Processes in Materials: Relevance to Nanofabrication Applications," **Diffusion in Materials - Dimat2008**, Cilt 289-292, 679-686, 2009.
9. N. Lopez-Perrusquia, I. Campos-Silva, J. Martinez-Trinidad, A. Aviles, E. Alvarez-Castaneda ve S. Juarez-Torres, "Evaluation of Brittle Layers Obtained by Boriding on AISI H13 Steels," **Xvii International Materials Research Congress**, Cilt 65, 47-52, 2009.
10. C. M. Li, B. L. Shen, G. J. Li ve C. Yang, "Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron," **Surface & Coatings Technology**, Cilt 202, No 24, 5882-5886, 2008.
11. K. Wisniewski, ve A. Pertek, "Influence of Laser Alloying with Amorphous Boron on Structure and Microhardness of 41cr4," **Archives of Metallurgy and Materials**, Cilt 54, No 1, 111-114, 2009.
12. W. P. Ye, Z. L. Huang, Q. X. Zhang ve Q. Y. Zhang, "Microstructure and of mechanics microwave boriding," **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition**, Cilt 23, No 4, 528-531, 2008.

13. K. David, K. G. Anthymidis, P. Agrianidis, ve G. Petropoulos, "Characterization and tribological properties of boride coatings of steels in a fluidized bed reactor," **Industrial Lubrication and Tribology**, Cilt 60, No 1, 31-36, 2008.
14. M. K. H. Aliev ve A. Saboor, "Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic boriding as a novel method for corrosion protection of CP-Ti (Part 1: Different frequency and duty cycle)," **Bulletin of Materials Science**, Cilt 30, No 6, 601-605, 2007.
15. V. I. Dybkov, W. Lengauer ve K. Barmak, "Formation of boride layers at the Fe-10% Cr alloy-boron interface," **Journal of Alloys and Compounds**, Cilt 398, No 1-2, 113-122, 2005.
16. V. I. Dybkov, V. R. Sidorko, L. V. Goncharuk, V. G. Khoruzha ve A. V. Samelyuk, "Microstructure, Growth Kinetics, and Abrasive Wear Resistance of Boride Layers on Fe-30% Cr Alloy," **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, Cilt 51, No 9-10, 518-530, 2013.
17. M. Castillo, M. Vite, L. H. Hernandez, G. Villa ve G. Urriolagoitia, "Wear and tear by fracture in boriding mechanical elements," **Revista Mexicana De Fisica**, Cilt 51, No 1, 11-15, 2005.
18. M. Darabara, G. D. Papadimitriou ve L. Bourithis, "Tribological evaluation of Fe-B-TiB₂ metal matrix composites," **Surface & Coatings Technology**, Cilt 202, No 2, 246-253, 2007.
19. C. Bindal ve A. H. Uçışık, "Characterization of boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon steel," **Vacuum**, Cilt 82, No 1, 90-94, 2007.
20. V. I. Dybkov, "Growth of boride layers on the 13% Cr steel surface in a mixture of amorphous boron and KBF₄," **Journal of Materials Science**, Cilt 42, No 16, 6614-6627, 2007.
21. L. Y. Xu, X. C. Wu ve H. B. Wang, "Influence of surface nano-structured treatment on pack boriding of H13 steel," **Journal of Materials Science & Technology**, Cilt 23, No 4, 525-528, 2007.
22. H. Çelikkan, M. K. Öztürk, H. Aydın ve M. L. Aksu, "Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods," **Thin Solid Films**, Cilt 515, No 13, 5348-5352, 2007.
23. K. Genel, I. Özbek ve C. Bindal, "Kinetics of boriding of AISI W1 steel," **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Cilt 347, No 1-2, 311-314, 2003.
24. R., Chattopadhyay, **Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes**, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, A.B.D. Cilt XV. 2004.
25. **ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Cilt 3, A.B.D., 1992.
26. I. Campos, G. Ramirez, U. Figueroa ve C. V. Velazquez, "Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels," **Surface Engineering**, Cilt 23, No 3, 216-222, 2007.
27. M. Kulka ve A. Pertek, "The importance of carbon content beneath iron borides after boriding of chromium and nickel-based low-carbon steel," **Applied Surface Science**, Cilt 214, No 1-4, 161-171, 2003.

