

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 025703 (474-486)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 025703 (474-486)

DOI: 10.35414/akufemubid.1173661

Araştırma Makalesi / Research Article

Borlanmış DIN 1.2738 Kalıp Çeliğinin Yüzey Özelliklerinin ve Borlama Kinetiğinin İncelenmesi

İlyas TÜRKMEN¹¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: ilyas.turkmen@cbu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5424-5412>

Geliş Tarihi: 13.09.2022

Kabul Tarihi: 14.03.2023

Öz

Bu çalışmada ticari borlama karışımlarına alternatif olabilecek ve borik asit içeren bir borlama karışımı kullanılarak DIN 1.2738 plastik kalıp çeliği 1123, 1173 ve 1223 K sıcaklıklarında ve 3, 6 ve 9 saat sürelerinde borlanmıştır. Borlama işlemleri sonrasında altlık malzemelerin yüzeyinde oluşan borür tabakasının morfolojisi ve kalınlığı optik ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Testere dışı morfolojisinde, malzeme yüzeyine homojen dağılmış ve yaklaşık olarak 33 ile 148 µm aralığında değişen kalınlık değerine sahip tabakalar elde edilmiştir. X-ışını kırınımı ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi analizleri ile borür tabakasının kimyasal analizi yapılmıştır. Sadece Fe₂B fazı içeren tek fazlı bir borür tabakası oluşumu tüm numunelerde tespit edilmiştir. Borlanmış numunelere difüzyon kinetiği ile ilgili hesaplamalar yapılarak büyüme kinetiği parametreleri elde edilmiştir. Bu parametreler kullanılarak bir ampirik denklem elde edilmiştir. Bu denklem ile borür tabaka kalınlığının farklı işlem parametrelerine bağlı olarak tahmin edilebilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca işlem parametreleri değerlendirilerek bir regresyon modeli oluşturulmuş ve borür tabaka kalınlığının tahmini için alternatif bir denklem daha elde edilmiştir. Altlık malzeme için aktivasyon enerjisinin değeri 204,07 kJ/mol olarak tahmin edilmiştir. Sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak borür tabakasının kalınlığını tahmin etmek için kontur diyagramları çizilmiştir. Borür tabakalarının yapışma karakteristiği Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi ile incelenmiştir. Sonuç olarak altlık malzeme ile borür tabakaları arasındaki ara yüzey bağının sağlam olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler

Kutu Borlama; DIN 1.2738; Borik Asit; Difüzyon Kinetiği; Regresyon Analizi, Rockwell C Adhezyon Test

Investigation of Surface Properties and Boronizing Kinetics of Boronized DIN 1.2738 Mold Steel

Abstract

In this study, DIN 1.2738 steel was boronized at temperatures of 1123, 1173 and 1223 K and for 3, 6 and 9 hours using a boronizing mixture containing boric acid, which can be an alternative to commercial boronizing mixtures. The morphology and thickness of the boride layer formed on the surface of the substrates after boronizing processes were investigated by OM and SEM. The boride layers with a saw-tooth morphology, homogeneously distributed on the surface of the material and with thicknesses ranging from approximately 33 to 148 µm were obtained. Chemical analysis of the layer was performed by XRD and EDS analyses. The formation of a single-phase layer containing only Fe₂B phase was detected in all samples. The growth kinetic parameters were obtained by making calculations about the diffusion kinetics of the boronized samples. An empirical equation was obtained using these parameters. With this equation, the studies were carried out on the predictability of layer thickness depending on different process parameters. In addition, a regression model was created by evaluating the process parameters and another equation was obtained for the estimation of the layer thickness. The value of activation energy for the substrate was estimated as 204.07 kJ/mol. Contour diagrams were drawn to estimate the thickness of the layer as a function of temperature and time. The adhesion characteristics of the layers were investigated by the Daimler-Benz Rockwell-C adhesion test. As a result, it was determined that the interfacial bond between the substrate material and the layers was strong.

Keywords

Powder-Pack Boronizing; DIN 1.2738; Boric Acid; Diffusion Kinetics; Regression Analysis; Rockwell C Adhesion Test

1. Giriş

Kalıpla üretim, seri üretim yöntemlerinden biri olarak endüstriyel alanda kabul görmüş yöntemlerden biridir. Kalıplar sayesinde çeşitli malzemelere şekiller verilerek çok çeşitli ürünler üretilebilmektedir. Dövme, döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplarının üretiminde malzeme olarak genellikle takım çelikleri kullanılmaktadır. Teknolojideki gelişimin ve rekabetin her geçen gün arttığı günümüzde kalıplardan istenen özelliklerin ve performans beklentilerinin artması kalıpların üretiminde kullanılan çelik malzemelerin özelliklerindeki beklenti ve istekleri de artırmaktadır. Bu özellikler kalıpların kullanım amaçlarına göre farklılık göstermekle birlikte aşınmaya ve korozyona karşı yüksek direnç ile işleme kabiliyetinin yüksek olması gibi özellikler öncelikle en çok arzu edilen temel özelliklerdir. Bunlar direkt olarak kalıp malzemesinin kimyasal kompozisyonu, ısıl işlem geçmişi, üretim yöntemi vb. gibi faktörlere bağlıdır. Plastik kalıp çelikleri; aşınmaya, basmaya ve korozyona karşı iyi dayanım gösteren, işlenebilirlik kabiliyetleri çok iyi olan ve içeriğinde C, Si, Mo, Mn, Cr, Ni ve V gibi çeşitli alaşım elementlerinin bulunduğu alaşım çelik malzemelerdir. Yüzeysel sertleşebilen, ön sertleştirilmiş, çekirdeğe kadar sertleşebilen, nitrasyon ve korozyona dayanımlı çelikler olmak üzere plastik kalıp çelikleri beş grupta ifade edilmektedir. Ön sertleştirilmiş plastik kalıp çeliklerinden biri olan DIN 1.2738 (AISI P20+Ni) çeliği plastik enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplarında sıklıkla tercih edilmektedir (Erdem 2021, Öztürk 2021).

Demir esaslı malzemelerde alaşım elementlerinin varlığı ve bunların miktarındaki değişimlerle istenilen özellikler elde edilebilmektedir. Ancak malzemenin yüzey performansının önemli olduğu durumlarda ve yüzey özelliklerinin (tribolojik (aşınma, sürtünme), mekanik (sertlik, yorulma), oksidasyon ve korozyon özellikleri gibi) geliştirilmesi gereken durumlarda yüzey işlemleri ön plana çıkmaktadır. Yüzey işlemleri genellikle yüzey dönüşüm ve kaplama işlemleri olarak ikiye ayrılmaktadır ve borlama işlemi yüzey dönüşüm işlemlerinden biri olarak tanımlanmaktadır.

Borlama işlemi ile malzeme yüzeyinde oluşturulan borür tabakaları sayesinde yüzey sertliği önemli seviyede artırılırken, aşınma ve korozyon dayanımı da geliştirilebilmektedir. Birçok borlama yöntemi (sıvı, gaz, plazma borlama vb.) olmasına rağmen gerek güvenli ve kolay bir şekilde uygulanabilmesi gerek işlem maliyetinin düşük olması nedeniyle diğer yöntemlere göre kutu borlama yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde toz formda borlama karışımları kullanılırken işlem yüksek sıcaklıklara dayanıklı kutularda genellikle 700-1050°C sıcaklıklarında ve 1-12 saat işlem sürelerinde gerçekleştirilmektedir. Çoğunlukla patentlenmiş ticari borlama karışımları (EKabor vb.) borlama işlemlerinde tercih edilirken daha düşük maliyetli alternatif karışımlar da geliştirilerek borlama işlemlerinde kullanılmaktadır. Türkmen, ticari bir borlama karışımı olan ve sıklıkla kullanılan Ekabor II ile geliştirdiği borik asit içeren alternatif borlama karışımının maliyetini karşılaştırmış ve alternatif karışımın maliyetinin ticari ürünün maliyetinin yaklaşık 1/3'ü olduğunu tespit etmiştir (Türkmen 2018).

DIN 1.2738 çeliğinin kimyasal kompozisyonuna yakın içeriğe sahip DIN 1.2842, DIN 1.4849, AISI P20, AISI H13 ve AISI D2 gibi çeliklere uygulanan borlama işlemleri ve bunların sonuçları literatürde yer almaktadır (Uslu *et al.* 2007, Kabadayı 2013, Kara *et al.* 2016, Topuz 2016, Keddama *et al.* 2017, Kayalı *et al.* 2018). Bu çalışmalarda genellikle ticari borlama karışımlarının kullanıldığı, çalışmaların genellikle 850-1050°C sıcaklıklarında ve 2-8 saat aralıklarındaki işlem sürelerinde gerçekleştirildiği görülmektedir. Borlama sonrası altlık malzeme yüzeyinde esas olarak demir borür (FeB, Fe₂B) oluşumlarının gözlemlendiği ancak alaşım içeriğine bağlı olarak MnB ve CrB gibi fazların varlığı da tespit edildiği ifade edilmektedir. Keddama ve arkadaşları ile Kara ve arkadaşları borlama işlemi ile AISI P20 çeliğinin tribolojik özelliklerinin geliştiğini ortaya koymuşlardır (Kara *et al.* 2016, Keddama *et al.* 2017). Kayalı ve arkadaşları yaptıkları testler sonucunda borlama uygulaması ile AISI P20 çeliğinin aşınma ve korozyon direncinin arttığını tespit etmişlerdir (Kayalı *et al.* 2018).

Bu çalışmada borik asit içeren bir borlama karışımı hazırlanıp kullanılarak DIN 1.2738 çeliği kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır. Borlama sonrası malzeme yüzeyi XRD ve EDS gibi genel kimyasal karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiş, OM (optik mikroskop) yardımıyla detaylıca mikroyapısal açıdan incelenmiştir. Borür tabakasının büyüme kinetiği incelenmiş büyüme hızı sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Borür tabaka kalınlığının tahmin edilebilmesi için ampirik ve regresyon denklemleri elde edilmiştir. Elde edilen borür tabakalarının adezyon kalitesi (davranışı) Rockwell C adezyon testleri ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, plastik enjeksiyon kalıplarının üretiminde yaygın olarak kullanılan DIN 1.2738 çeliği borlama işleminde altlık malzeme olarak kullanılmıştır.

Çizelge 1. Borlama işleminde kullanılan altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu

Malzeme	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
DIN 1.2738	0,3 6	0,2 6	1,4 4	1,7 1	0,2 3	1,0 2	0,1 0	Kala n

Altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu (Çizelge 1) optik emisyon spektrometresi yardımıyla tespit edilmiştir. Silindirik şekildeki malzeme $\varnothing 15 \times 10$ mm boyutlarında kesilmiş ve borlama işlemlerinde kullanılmıştır. Borlama işleminden önce numune yüzeyleri 400-2000 gritlik zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmış ve sırasıyla saf su ve etanol kullanılarak ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Böylelikle borlama işlemleri öncesinde tüm numuneler için standart bir yüzey kalitesi elde edilmiştir. Ayrıca bor elementinin difüzyonuna engel olabilecek muhtemel kirlilikler de temizlenmiştir.

2.1. Borlama İşlemi

Çelik numuneler 1123, 1173 ve 1223 K sıcaklıklarında ve 3, 6 ve 9 saat sürelerinde kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır. Borlama işleminde kullanılmak üzere ticari olmayan ve bor

kaynağı olarak borik asit içeren bir borlama karışımı kullanılmıştır.

Çizelge 2. Borlama karışımının içeriği ve işlem parametreleri

Numuneler	Sıcaklık (K)	Süre (Saat)	Borlama Karışımı (Ağ. %)
A3		3	
A6	1123	6	
A9		9	
B3		3	
B6	1173	6	%72,5 SiC + %22,5 H ₃ BO ₃ + %5 KBF ₄
B9		9	
C3		3	
C6	1223	6	
C9		9	

Borlama işlemi parametreleri, borlama karışımını oluşturan tozlar ve bunların karışımdaki oranları Çizelge 2’de görülmektedir. Borlama karışımında bor kaynağı olarak borik asit (H₃BO₃), aktivatör olarak potasyum tetraflorborat (KBF₄) ve seyreltici olarak ise silisyum karbür (SiC) tozları yer almaktadır. Bu tozlar belirtilen oranlarda bir araya getirilmiş ve homojen bir karışım sağlanabilmesi için karıştırıcıda yeterince karıştırılmıştır.

Hazırlanan numuneler silindirik çelik bir kutu içerisinde borlama tozu karışımına gömülmüştür. Her işlemde 3 çelik numune borlanmıştır. Kutu, kül fırını içerisine yerleştirilmiş ve atmosferik koşullar altında Çizelge 2’de ifade edilen sıcaklık ve sürelerde borlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Proses tamamlandığında kutu soğuması (oda sıcaklığına gelmesi) için fırın içerisinde bekletilmiştir.

2.2. Karakterizasyon Teknikleri

Borlanmış numuneler düşey kesitinden kesilip sıcak kalıplama yöntemiyle kalıplandıktan sonra zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Numuneler zımparalandıktan sonra 1 μm ’luk alümina (Al₂O₃) süspansiyon kullanılarak parlatılmıştır. Son aşamada numuneler mikroyapısal inceleme öncesinde %3 ‘lük Nital çözeltisi kullanılarak dağlanmışır. Hazırlanan numuneler optik mikroskop (Nikon LV 100) ile incelenmiştir. Borür tabakalarının kalınlığı optik mikroskop ile entegre çalışan Clemex görüntü analiz yazılımı kullanılarak ölçülmüştür. Borür tabakasının kimyasal yapısı XRD ve EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Borür tabakasının faz yapısı

XRD analizi (Panalytical Empyrean) ile tespit edilmiştir. Dalgaboyu $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışınımının (radyasyonu) kullanıldığı bu analizde tarama aralığı 2θ : 20° - 90° seçilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen piklerin hangi fazları temsil ettiği X'Pert HighScore Plus programı yardımıyla belirlenmiştir. Seçilen borlanmış numunenin (B6) kesitindeki farklı bölgelerde EDS yöntemiyle alansal elementel analizler yapılarak bor ve diğer elementlerin varlığı araştırılmıştır. Borür tabakalarının yapışma kalitesini belirlemek üzere VDI 3198 standardına (Vidakis *et al.* 2003) uygun olarak Daimler-Benz Rockwell C adhezyon testleri yapılmıştır. Seçilen numunelerin yüzeylerine bu teknik ile vickers uç yardımıyla 150 kg'lık yük uygulanarak tabaka üzerinde 3 farklı bölgede hasar oluşturulmuştur. Oluşturulan bu hasar izlerinden uygun olan seçilerek SEM'de detaylıca görüntülenmiştir. Standartta belirtilen adhezyon (yapışma) kalitesi kriterlerine göre değerlendirmeler yapılarak tabakanın uygun olup olmadığı tespit edilmiştir.

2.3. Difüzyon Kinetiği

Borlama işlemi difüzyonel bir işlemdir. Borür tabakasının büyüme kinetiği (borür tabakasının kalınlığı) borlama ortamının ve altlık malzemenin kimyasal bileşimine ve özellikle borlama işleminin gerçekleştirildiği işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olduğu bilinmektedir (Allaoui *et al.* 2006, Campos-Silva *et al.* 2013). Borlanmış çelik malzemelerde borür tabakasının büyüme kinetiği genellikle bor elementinin Fe_2B ve/veya FeB fazlarına difüzyonu ile kontrol edilmektedir. DIN 1.2738 çeliği için bor aktivasyon enerjisinin tespiti için aşağıda belirtilen varsayımlar göz önüne alınmıştır:

- Büyüme kinetiği, Fe_2B tabakasındaki bor difüzyonuyla kontrol edilmektedir.
- Fe_2B fazının çekirdeklenmesi için gerekli kuluçka süresi ihmal edilmiştir.
- Bor atomlarının akışı numune yüzeyine diktir ve böylece borür tabakası büyümektedir.
- Borlama işlemi sırasında borür tabakasındaki bor konsantrasyonu sabit kalmaktadır.

- Tabaka büyümesi parabolik kurala uymaktadır ve borlanan numune kalınlığıyla karşılaştırıldığında borür tabakası çok incedir.

- Borlama işlemi sırasında, numunenin her tarafının aynı sıcaklıkta olduğu ve sıcaklığın sabit olduğu varsayılmaktadır (Türkmen *et al.* 2018).

Büyüme kinetiği çalışmasında, borlanmış numunelerin yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kalınlık değerleri, II. Fick Kanunu'ndan türetilen parabolik büyüme kanunu (denklem 1) ve Arrhenius Denklemi (denklem 2) birlikte ele alınarak aktivasyon enerjisi (Q), büyüme hızı sabiti (K), büyüme hızı sabiti faktörü (K_0) gibi borür tabakası büyüme kinetiği parametreleri elde edilmiştir. Ayrıca farklı işlem sıcaklığı ve sürelerinde oluşabilecek borür tabakası kalınlıklarının tahmin edilebilmesi için de bir ampirik denklem elde edilmiştir.

İşlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak borür tabakası kalınlığında meydana gelen artış işlem süresiyle parabolik olarak değişmektedir (denklem 1) (Mathew *et al.* 2014). Borür tabakası kalınlığının karesi zamanın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$x^2 = Kt \quad (1)$$

K parametresi, difüzyon katsayısı (D) ve konsantrasyon gradyanını içeren büyüme hızı sabitidir. Büyüme hızı sabiti (K) difüzyon katsayısına (D) bağlıdır. Büyüme hızı sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemiyle (denklem 2) ifade edilebilir (Boonplook *et al.* 2014):

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

K_0 : büyüme hızı sabiti faktörü, Q: aktivasyon enerjisi (J/mol), R: gaz sabiti (J/molK), T: sıcaklık (K). Denklem 2'nin her iki tarafının doğal logaritması alındığında aşağıda belirtilen denklem 3 elde edilmektedir:

$$\ln K = \ln K_0 + \left(-\frac{Q}{RT}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

İlk olarak farklı işlem sıcaklığı ve sürelerinde elde edilen borür tabakası kalınlığı değerlerinin

karesinin borlama süreleri ile değişim grafiği (x^2-t) çizilmiştir. Burada elde edilen eğriler doğrusaldır ve eğimi K değerlerini vermektedir. Sonrasında $\ln K$ 'nın $1/T$ ile değişim grafiği çizilmiş ve elde edilen eğrinin yine bir doğru olduğu görülmüştür. Bu doğrunun eğimi $-Q/R$ değerini vermektedir. Bu değerden aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanmıştır. Doğrunun $\ln K$ eksenini kestiği nokta ise $\ln K_0$ değerini vermektedir. Buradan da K_0 değeri elde edilmiştir (Barut vd. 2014).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Mikroyapısal İncelemeler

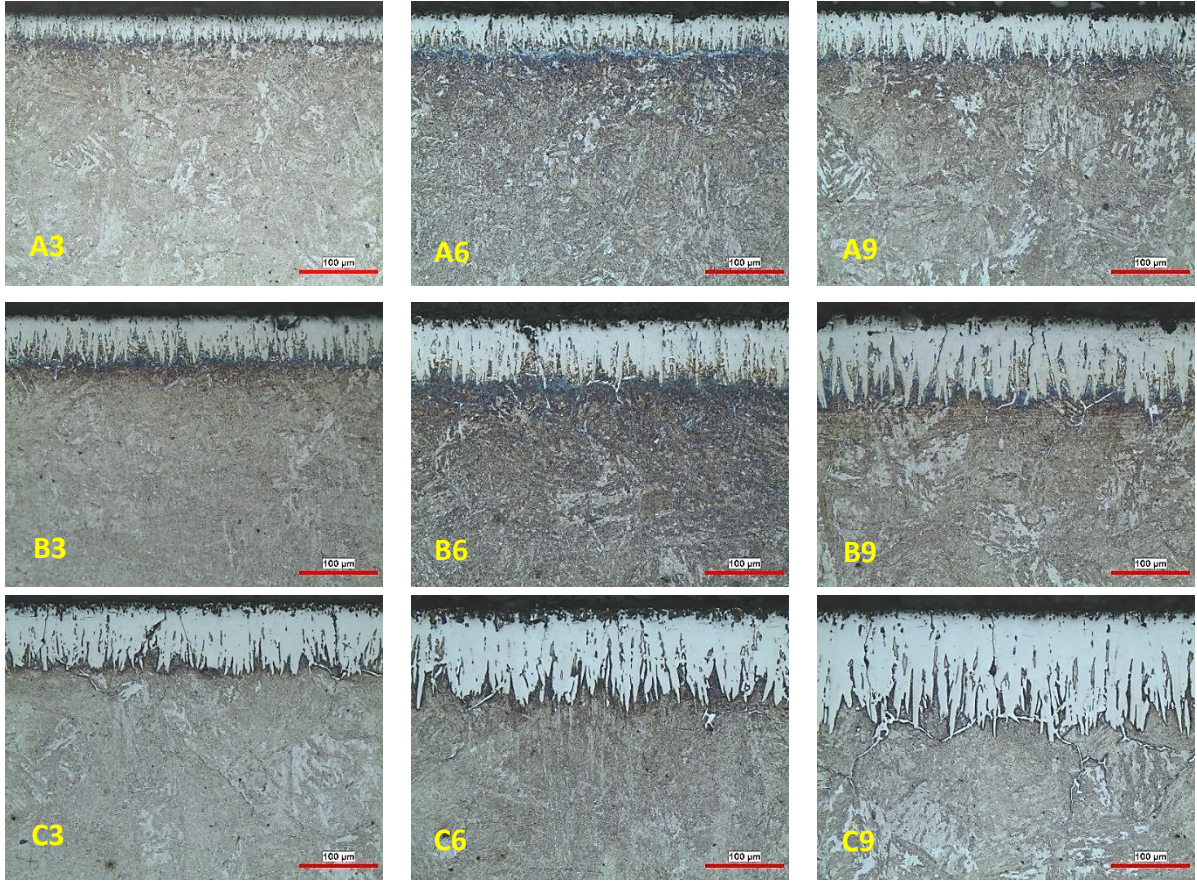
Farklı işlem parametrelerinde (Çizelge 2) gerçekleştirilen borlama işlemleri sonucunda elde edilen borlanmış numuneler optik mikroskop ile görüntülenerek mikroyapısal açıdan incelenmiştir. Şekil 1 incelendiğinde, tüm numunelerin yüzeyinde borür tabakası oluşumu gözlemlenmekle beraber genel olarak kesit görüntülerine bakıldığında borür tabakası ve matris bölgesi olmak üzere iki farklı bölgenin varlığı görülmektedir. Borür tabakalarının tüm yüzeyde homojen olarak yer aldığı ve testere dışı morfolojisinde olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında tüm numunelerde tek fazlı (Fe_2B) bir borür tabakası oluşumu gözlemlenmiştir.

Literatürdeki benzer çalışmalarda mikroyapı görüntüleri incelendiğinde borlanan alaşımsız ya da düşük alaşımlı çeliklerin yüzeylerinde oluşan borür tabakasında eğer çift fazlı (Fe_2B+FeB) bir tabaka oluşumu durumu var ise tabakalar arasında bir kontrast farkı olduğu görülmektedir. FeB tabakası Fe_2B tabakasının üzerinde yer almaktadır ve daha koyu bir renktedir (Allaoui *et al.* 2006, Türkmen and Yalamaç 2022). Tabaka mikroyapısal açıdan bu şekilde incelendiğinde kimyasal analiz yapmadan da tabakanın tek ya da çift fazlı olduğu hakkında yorum yapılabilmektedir. Bu çalışmada da bu sonuçlara göre tüm numunelerde tek fazlı bir tabaka oluşumu görülmektedir.

Testere dışı morfolojisi özellikle borlanmış çelik malzemelerin yüzeyinde oluşan borür tabakaları

için karakteristik bir sonuç olarak ifade edilmektedir. Bor atom yoğunluğu Fe_2B 'nin hacim merkezli tetragonal kafes yapısında [001] doğrultusu boyunca maksimumdur. Borun kafes difüzyonunun bu doğrultu boyunca daha kolay olması nedeniyle Fe_2B kristalleri büyüme yönü olarak bu doğrultuyu tercih etmektedir. Borür tabakalarının büyümesi anizotropik bir yapıya sahiptir ve difüzyon esaslı bir işlem olarak ifade edilmektedir. Böylece daha yüksek işlem sıcaklıkları ve süreleri Fe_2B kristallerinin bu morfolojide kalması için zorlamaktadır (Palombarini and Carbucchio 1987). Testere dışı morfolojisi; işlem sıcaklığı ve süresi gibi özellikler ile birlikte altlık malzemenin sahip olduğu alaşım elementlerine ve bunların miktarına da bağlıdır. Borür tabakası ve altlık malzeme arasında iyi bir bağlantı ve yapışma sağlayan bu morfolojik yapı genellikle alaşımsız ve düşük alaşımlı çeliklerin borlanması sonucunda elde edilmektedir (Medvedovski 2016, Türkmen and Yalamaç 2022).

Ortalama borür tabakası kalınlıklarının tespiti için borlanmış numunelerin borür tabaka kalınlıkları optik mikroskop yazılımı yardımıyla ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarının yüksek doğrulukta olması için tabakanın farklı bölgelerinden olmak kaydıyla çok sayıda ölçüm alınarak sonuçlar elde edilmiştir. Ölçüm sonuçlarının doğruluğu için tabakanın farklı bölgelerinden 20'den fazla ölçüm alınması gerektiği belirtilmektedir (Kaouka *et al.* 2013). Çizelge 5'de verilen, numunelere ait borür tabakalarının ortalama kalınlık değerleri incelendiğinde, genel olarak işlem sıcaklığı ve süresindeki artışa bağlı olarak tabaka kalınlıklarının arttığı görülmektedir. C9 numunesinin en kalın borür tabakasına (148,19 μm), A3 numunesinin ise kalınlık değeri en düşük tabakaya (33,94 μm) sahip olduğu tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığı, işlem süresi, altlık malzemenin kimyasal içeriği ve borlama karışımı gibi prosese ait etmenlerin borlama işleminde borür tabaka kalınlığını etkileyen önemli faktörler olduğu ifade edilmektedir (Ozbek *et al.* 2004, Allaoui *et al.* 2006).



Şekil 1. Farklı işlem parametrelerinde borlanan numunelerin düşey kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri (200X büyütme)

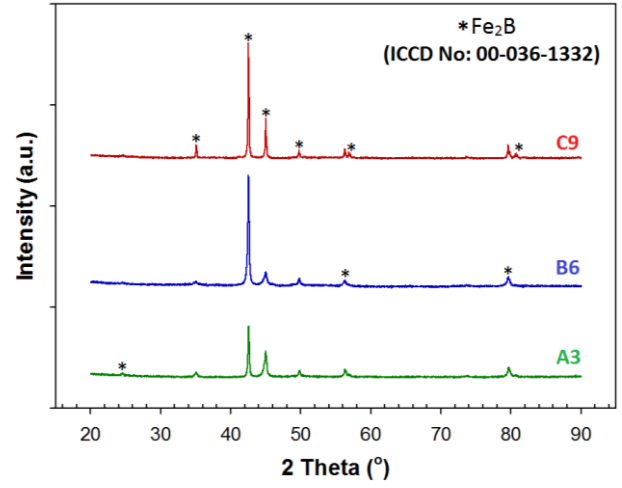
3.2. Borür Tabakasının Kimyasal Analizi

Borür tabakasındaki mevcut borür fazlarının tespiti için seçilen borlanmış numunelere x ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. A3, B6 ve C9 numunelerine yapılan XRD analizi sonucuna ilişkin XRD paternleri Şekil 2’de verilmiştir. Elde edilen analiz sonucuna göre borür tabakasında sadece tek bir fazın (Fe_2B) varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuç mikroyapısal inceleme sonucunda ortaya konan kanıyı doğrulamaktadır. B6 numunesinin düşey kesit SEM görüntüsü ve alansal EDS analiz sonuçları Şekil 3’te görülmektedir. EDS analizleri ile özellikle borür tabakasında bulunan muhtemel elementlerin (Fe, B) varlığı ve bunların konsantrasyonları incelenmek istenmiştir.

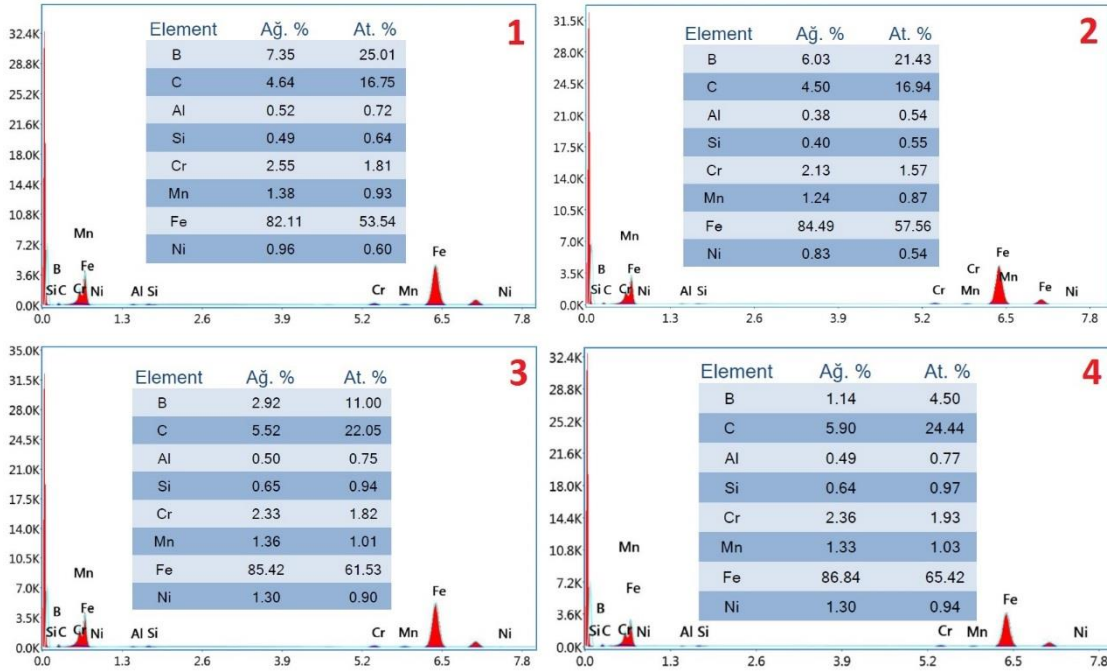
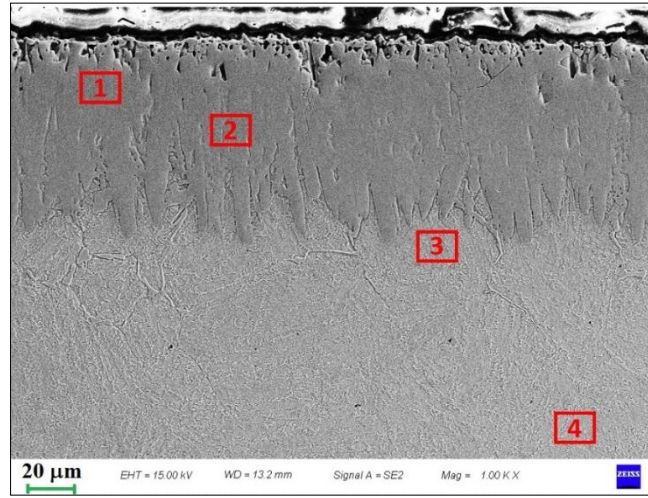
Tabaka üzerinden alınan 1 ve 2 nolu bölgelere ilişkin sonuçlar incelendiğinde B elementinin varlığı tespit edilmiştir. Tabakada bulunması beklenmeyen C, Si ve Al gibi elementlerin de tabakada bulunduğu görülmektedir. Ancak numune hazırlığı sırasında zımparalama işleminde

kullanılan SiC aşındırıcı kağıtlar ve parlatma işleminde kullanılan alümina (Al_2O_3) süspansiyondan kaynaklı olarak meydana gelen muhtemel kirlenmeden dolayı bu sonucun ortaya çıktığı düşünülmektedir. Fe_2B fazının teorik olarak ağırlıkça %8,83 oranında bor elementi içerdiği bilinmektedir (Kayali 2013). Tabakada tespit edilen ağırlıkça B elementi miktarları (%7,35 ve %6,03) bu değere çok yakındır ve tabakada Fe_2B fazının varlığını doğrulamaktadır. Difüzyon olayının başladığı yüzeyden matrise doğru (1→4) borür tabakası incelendiğinde bor elementinin miktarında giderek bir azalma görülmektedir. Ayrıca matris bölgesinde gerçekleştirilen analizlere bakıldığında çok az miktarda bor elementi varlığı söz konusudur. Tabakanın hemen altındaki bölgede (3) borür tabakasından bu bölgeye düşük miktarlarda da olsa B elementi difüze olabilmektedir. Matris bölgesinde (4) tespit edilen çok az miktardaki B elementi varlığı ise mikroyapısal inceleme öncesinde gerçekleştirilen

numune hazırlığı neticesinde yaşanan kirlilik ve bulaşmalardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 3 ve 4 nolu analizlerde elde edilen diğer kantitatif elementel analiz sonuçlarının altlık malzemenin iç yapısındaki elementel kompozisyon (Çizelge 1) dağılımına yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 2. A3, B6 ve C9 numunelerine ait x ışınları kırınımı analiz paternleri

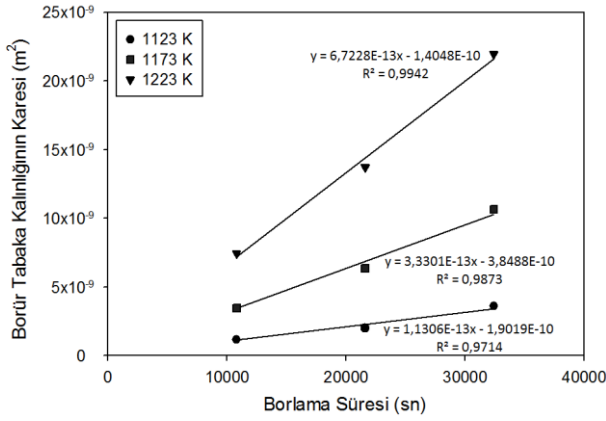


Şekil 3. B6 numunesine ait kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

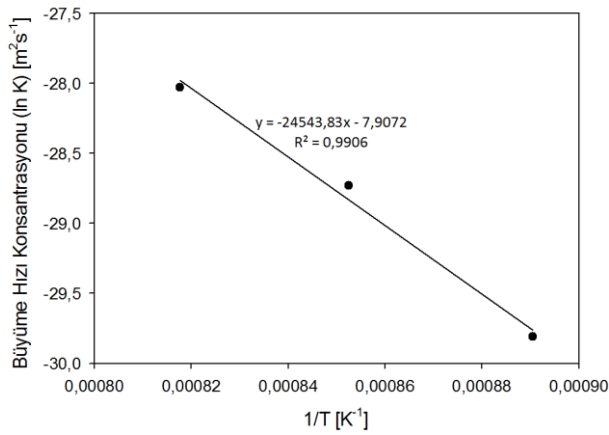
3.3. Borür Tabakası Büyüme Kinetiği

1123, 1173 ve 1223 K sıcaklıklarında ve 3, 6 ve 9 saat sürelerinde borlanmış numunelerin deneysel

tabaka kalınlığı değerleri (Çizelge 5) tespit edildikten sonra bu değerlerin karesinin borlama süreleri ile değişim grafiği çizilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Borür tabaka kalınlıklarının karesinin borlama süresiyle değişimi



Şekil 5. Borlanmış numunelerin lnK-1/T diyagramı

İşlem parametrelerine bağlı olarak borür tabakası kalınlığında meydana gelen artışın işlem süresiyle yaklaşık olarak parabolik bir değişim gösterdiği Şekil 4 'te anlaşılmaktadır. Şekil 4'teki grafik incelendiğinde elde edilen eğrilerin doğrusal olduğu ve eğimi K değerlerini (büyüme hızı sabiti) verdiği görülmektedir. Çizelge 3'te bu diyagram ile belirlenen K değerleri verilmiştir. Borlama sıcaklığının artışı ile birlikte difüzyon işlemi hızlanmakta buna bağlı olarak borür tabakası kalınlığı artmaktadır. Büyüme hızı sabiti (K) değerleri incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak bu değerlerin de artış gösterdiği görülmektedir.

Şekil 5'te lnK'nın 1/T ile değişim grafiği verilmiştir. Grafikte elde edilen eğri bir doğrudur ve eğimi -Q/R değerini vermektedir. Bu değerden aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanabilmektedir. Doğrunun lnK eksenini kestiği nokta ise lnK₀

değerini vermektedir buradan büyüme hızı sabiti faktörü (K₀) elde edilmektedir.

Çizelge 3'te DIN 1.2738 çeliği için K, K₀ ve Q değerleri birlikte verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değeri 204,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bor difüzyonu için aktivasyon enerjisi değerlerinin farklı çelikler ve borlama metotları için karşılaştırılmasına ilişkin veriler Çizelge 4'te yer almaktadır. Bor aktivasyon enerjisi değerinin; borlama yöntemi, borlama karışımı ve altlık malzemenin kimyasal bileşimi gibi faktörlere bağlı olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca borür tabakası büyüme kinetiği değerlerinin doğruluğunu doğrudan etkilemektedir (Gómez-Vargas *et al.* 2017, Türkmen and Yalamaç 2018). Hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. Borlanmış altlık malzemeye ait borür tabakası büyüme kinetiği değerleri

Malzeme	Büyüme Hızı (Oran) Sabiti (K)			K ₀ [m ² /s] x 10 ⁻⁴	Aktivasyon Enerjisi (Q) [kJ/mol]
	1123K	1173K	1223K		
DIN 1.2738	1,1306	3,3301	6,7228	3,6816	204,07

Çizelge 4. Farklı borlama metodu ve altlık malzemelere göre bor difüzyonu için aktivasyon enerjisi değerlerinin karşılaştırılması

Malzeme	İşlem Sıcaklığı (K)	Borlama Yöntemi	Tabakadaki Fazlar	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Referanslar
AISI P20	1073-1223	Kutu	FeB+Fe ₂ B	200	(Uslu <i>et al.</i> 2007)
AISI P20	1123-1223	Kutu	FeB+Fe ₂ B	256,485	(Kayalı 2015)
AISI P20	1123-1223	Kutu	Fe ₂ B	194,3	(Ortiz 2015)
AISI 1045	1123-1273	Kutu	Fe ₂ B	180	(Dominguez <i>et al.</i> 2017)
SAE 1020	1123-1223	Kutu	Fe ₂ B	183,2	(Zuno-Silva <i>et al.</i> 2014)
AISI H13	1073-1223	Sıvı	FeB+Fe ₂ B+CrB	244,37	(Türkmen and Yalamaç 2018)
AISI 1045	1193-1273	Pasta	Fe ₂ B	226,7	(Taktak 2006)
DIN 1.2738	1123-1223	Kutu	Fe ₂ B	204,07	(Campos <i>et al.</i> 2005)
					Bu çalışma

Kinetik difüzyon teorisi yardımıyla borür tabakası kalınlığını tahmin etmek için bir ampirik denklem elde edilebilmektedir. Ampirik denklem (denklem 4) denklem 1 ve 2'nin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Belirli bir borlama sıcaklığı ve süresi için borür tabakası kalınlığının tahmin

edilebilmesi için kullanılacak ampirik denklem (denklem 5) Q ve Ko değerlerinin denklemde yerine yazılmasıyla elde edilmiştir.

$$x = \sqrt{Ko} \sqrt{t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (4)$$

$$x = \sqrt{3,682E^{-4}} \sqrt{t \exp\left(\frac{204069,67}{RT}\right)} \quad (5)$$

[T: K, t: sn]

3.4. Bir Regresyon Modeli ile Borür Tabakası Kalınlığının Tahmini

Borür tabakası büyüme kinetiği çalışmalarında oluşturulan ampirik denklemlerin yanında tabaka kalınlığının tahmini ve işlemin kontrolü için zamanın ve sıcaklığın kuadratik ve etkileşimli terimlerine sahip çoklu bir lineer regresyon modeli elde edilmekte ve kullanılmaktadır. Çalışmada, zaman (t) ve sıcaklık (T) faktörlerinin her biri üç seviyede olacak şekilde tam faktöriyel tasarım (3²) borür tabakası kalınlığını (x) tahmin etmek için uygulanmıştır. Regresyon modeli istatistiksel bir yazılım programı (Minitab 17) kullanılarak elde edilmiştir. Regresyon denklemi denklem 6'da verilmiştir.

$$x_{(t,T)} = 127 - 0,543T - 48,06t + 0,05988Tt + 0,000497T^2 + 0,1269t^2 \quad (6) \quad [T: ^\circ\text{C}, t: \text{saat}]$$

Ampirik ve regresyon denklemleri ile elde edilen tahmini borür tabakası kalınlığı değerleri ile deneysel sonuçlar Çizelge 5'te birlikte verilmiştir. Ayrıca 1198 K sıcaklıkta ve 4,5 saat süreyle gerçekleştirilen borlama işlemi ile bir doğrulama testi de gerçekleştirilmiştir. Doğrulama testi sonucu ile tahmini sonuçların birbiriyle tutarlı olduğu görülmektedir ve oluşturulan denklemlerin yüksek doğrulukta sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

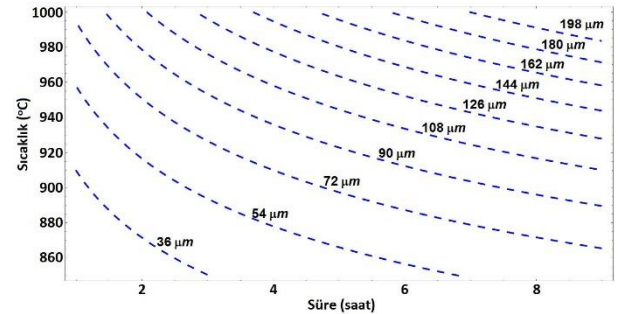
Çizelge 5. Ampirik ve regresyon denklemleriyle tahmin edilen tabaka kalınlığı değerleri ile deneysel tabaka kalınlığı sonuçları

Tabaka Kalınlığı (µm)

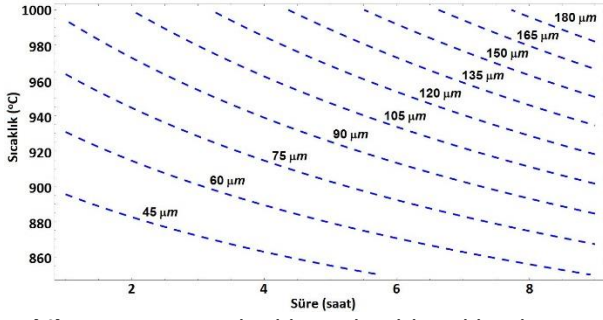
Test No	İşlem Sıcaklığı (K)	İşlem Süresi (saat)	Deneysel Değerler	Ampirik Denklem ile Elde Edilen Tahmini Değerler	Regresyon Denklemi ile Elde Edilen Tahmini Değerler
1	1123	3	33,94	35,80	34,19
2	1123	6	44,83	50,63	46,13
3	1123	9	59,95	62,01	60,35
4	1173	3	58,71	57,04	59,51
5	1173	6	79,61	80,66	80,43
6	1173	9	103,15	98,79	103,64
7	1223	3	86,25	87,48	87,31
8	1223	6	117,23	123,72	117,22
9	1223	9	148,19	151,53	149,41
Doğrulama Testi	1198	4,5	83,66	86,90	85,52

Deneysel veriler ile ampirik denklem ve regresyon denklemi ile yapılan tahminler karşılaştırıldığında R² determinasyon katsayısı değerleri sırasıyla %99,2 ve %99,9 olarak hesaplanmıştır. Yüksek R² yüzde değerleri tahmini ve deneysel sonuçların birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir.

Denklem 5 ve 6 ile Şekil 6 ve 7'deki kontur diyagramlar çizilmiştir. Kontur diyagramları, verilen çeşitli işlem sıcaklıkları ve süreleri için borür tabaka kalınlığını tahmin etmek için kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda kullanmak üzere bu diyagramların faydalı bir referans olabileceği ifade edilmektedir (Türkmen 2018).



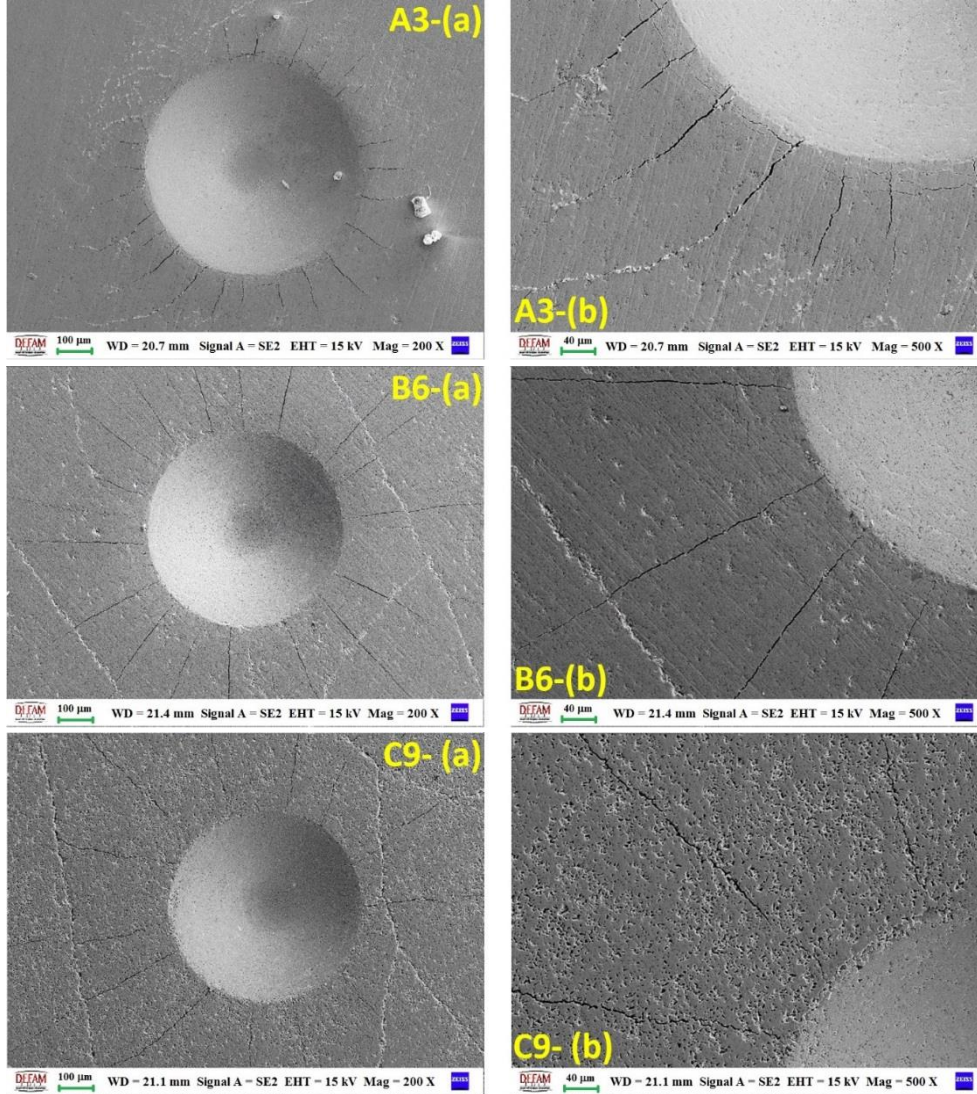
Şekil 6. Ampirik denklemle elde edilen kontur diyagramı



Şekil 7. Regresyon denklemi ile elde edilen kontur diyagramı

3.5. Rockwell-C Adezyon Testi

Borlama işlemleri ile elde edilen borür tabakalarının üzerinde geliştiği altlık malzeme ile olan adezyonu yüzey işleminin başarılı olup olmadığı konusunda karar vermek adına önemli bir kriterdir. Daimler-Benz Rockwell C adezyon testi ile kalitatif olarak yapılan değerlendirmeler bu konuda kabul edilebilir sonuçlar vermektedir.



Şekil 8. A3, B6 ve C9 numunelerinin Rockwell C adezyon testi sonrası indentasyon izlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a) 200 X, b) 500 X

Farklı işlem sıcaklıkları ve sürelerinde borlanan A3, B6 ve C9 nolu numunelere Rockwell C adezyon testleri uygulandıktan sonra yüzeyde oluşturulan izlerden uygun olan seçilerek SEM’de görüntülenmiştir. Şekil 8’de indentasyon izlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Genel olarak iz bölgeleri incelendiğinde, sadece

izlerin çevresinde iz kraterine dik doğrultuda bulunan radyal çatlak oluşumları görülmektedir. Artan işlem sıcaklığı ve süresi ile radyal çatlak uzunluğunun arttığı gözlemlenmektedir. Deleminasyon ya da pullanma şeklinde tabaka ayrılması (deformasyonu) gibi durumlar hiçbir numunede söz konusu değildir. Görüntüler

Daimler-Benz VDI 3198 standardına göre değerlendirildiğinde, altlık malzeme ile borür tabakaları arasındaki ara yüzey bağının güçlü ve standarda göre HF1-HF2 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Tek fazlı bir borür tabakası varlığının tabaka ile ana malzeme arasındaki yapışma kalitesinde etkili olduğu düşünülmektedir (Türkmen and Yalamaç 2018).

4. Sonuç

Bu çalışmada bor kaynağı olarak borik asit içeren bir borlama karışımı kullanılarak DIN 1.2738 kalıp çeliği kutu borlama yöntemiyle başarılı bir şekilde borlanmıştır. Borür tabakası mikroyapısal ve kimyasal açıdan karakterize edilmiş, büyüme kinetiği ve adezyon davranışı incelenmiştir. Yapılan test ve analizler neticesinde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Borlanmış numunelerde yüzeye homojen dağılmış, testere dişi morfolojisinde ve tek fazlı (Fe_2B) borür tabakası oluşumları gözlemlenmiştir. XRD ve EDS analizlerinde borür tabakasının tek fazlı bir yapıya sahip olduğu doğrulanmıştır.
- C9 (1223 K-9 saat) numunesi en kalın borür tabakasına (148,19 μm) sahipken, A3 (1123 K-3 saat) numunesi ise kalınlık değeri en düşük tabakaya (33,94 μm) sahip olduğu tespit edilmiştir. Artan işlem sıcaklığı ve süresi ile birlikte tabaka kalınlığı artmıştır.
- Fe_2B tabakasının büyüme kinetiği parabolik büyüme yasasına uymaktadır. DIN 1.2738 kalıp çeliği için bor aktivasyon enerjisi değeri 204,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Borür tabakası kalınlığının tahmini için ampirik denklem ve regresyon denklemi elde edilmiştir. Deneysel veriler ile denklemler yardımıyla yapılan tahminler karşılaştırıldığında değerler arasında iyi bir uyum olduğu tespit edilmiştir.
- Rockwell-C yapışma testleri sonucunda borür tabakasının adezyon kalitesi kabul edilebilir bulunmuştur. Tek fazlı borür

tabakası oluşumu bu sonucun elde edilmesinde etkili olmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: 2022-030.

5. Kaynaklar

- Allaoui, O., Bouaouadja, N., Saindennan, G., 2006. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surface and Coatings Technology*, **201(6)**, 3475-3482.
- Barut, N., Yavuz, D., Kayalı, Y., 2014. Borlanmış AISI 5140 ve AISI 420 çeliklerinin difüzyon ve adezyon davranışlarının incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14(1)**, 1-8.
- Boonplook, Y., Juijerm, P., 2014. Prediction of boride thickness on tool steels AISI D2 and AISI H13 using boriding kinetics. *Advanced Materials Research*, **931**, 296-300.
- Campos-Silva, I., Hernandez-Sanchez, E., Rodríguez-Castro, G., Cimenoglu, H., Nava-Sánchez, J. L., Meneses-Amador, A., Carrera-Espinoza, R., 2013. A study of indentation for mechanical characterization of the Fe_2B layer. *Surface and Coatings Technology*, **232**, 173-181.
- Campos, I., Bautista, O., Ramírez, G., Islas, M., De La Parra, J., Zúñiga, L., 2005. Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe_2B boride layers during the boriding process. *Applied Surface Science*, **243(1-4)**, 429-436.
- Erdem, E., 2021. Kalıp çeliklerinde aşınma davranışlarının iyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 113.
- Gómez-Vargas, O. A., Keddani, M. and Ortiz-

- Domínguez, M., 2017. Kinetics and tribological characterization of pack-borided AISI 1025 steel. *High Temperature Materials and Processes*, **36(3)**, 197-208.
- Kabadayı, E. 2013. Yüksek krom ve nikelli dökme çeliklerin mekanik ve korozyon özelliklerine yaşlandırma ve borlama ısıl işleminin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük Üniversitesi, Karabük, 135.
- Kaouka, A., Allaoui, O., Keddam, M., 2013. Growth kinetics of the boride layers formed on SAE 1035 steel. *Matériaux & Techniques*, **101(7)**, 705.
- Kara, R., Çolak, F., Kayali, Y., 2016. Investigation of wear and adhesion behaviors of borided steels. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **69(6)**, 1169-1177.
- Kayali, Y., 2015. Investigation of diffusion kinetics of borided AISI P20 steel in micro-wave furnace. *Vacuum*, **121**, 129–134.
- Kayali, Y., Barut, N., Talaş, Ş., Büyüksağış, A., 2018. Investigation of corrosion and wear behavior of borided AISI P20 steel in micro-wave furnace. *Materials Research Express*, **6(1)**, 016421.
- Kayali, Y., 2013. Investigation of the diffusion kinetics of borided stainless steels. *The Physics of Metals and Metallography*, **114(12)**, 1061-1068.
- Keddam, M., Elias-Espinosa, M., Ortiz-Domínguez, M., Simón-Marmolejo, I., Zuno-Silva, J., 2017. Pack-boriding of AISI P20 steel: Estimation of boron diffusion coefficients in the Fe₂B layers and tribological behaviour. *International Journal of Surface Science and Engineering*, **11(6)**, 563-585.
- Mathew, M., Rajendrakumar, P. K., 2014. Effect of precarburation on growth kinetics and mechanical properties of borided low-carbon steel. *Materials and Manufacturing Processes*, **29(9)**, 1073-1084.
- Medvedovski, E., 2016. Formation of corrosion-resistant thermal diffusion boride coatings. *Advanced Engineering Materials*, **18(1)**, 11-33.
- Ozbek, I., Sen, S., Ipek, M., Bindal, C., Zeytin, S., Ucisik, A. H., 2004. A mechanical aspect of borides formed on the AISI 440C stainless-steel. *Vacuum*, **73(3-4)**, 643-648.
- Öztürk K. 2021. Plastik kalıp çeliklerinin korozyona karşı korunmasında kutu borlama işleminin etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 124.
- Palombarini, G., Carbucchio, M., 1987. Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letters*, **6(4)**, 415-416.
- Taktak, S., 2006. A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based steels. *Journal of Materials Science*, **41(22)**, 7590-7596.
- Topuz, P., 2016. DIN 1.2842 çeliğinin borlanması ile oluşan borür tabakası üzerine borlama sıcaklık ve süresinin etkileri. *Journal of Boron*, **1(1)**, 15-19.
- Türkmen, İ. 2018. Farklı bor türleri ile alternatif borlama bileşimlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 175.
- Türkmen, İ., Yalamac, E., 2018. Growth of the Fe₂B layer on SAE 1020 steel employed a boron source of H₃BO₃ during the powder-pack boriding method. *Journal of Alloys and Compounds*, **744**, 658-666.

Türkmen, İ., Yalamaç, E., 2022. Effect of Alternative Boronizing Mixtures on Boride Layer and Tribological Behaviour of Boronized SAE 1020 Steel. *Metals and Materials International*, **28(5)**, 1114-1128.

Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Ozdemir, O., Bindal, C., 2007. Evaluation of borides formed on AISI P20 steel. *Materials & Design*, **28(1)**, 55-61.

Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N., 2003. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, **143**, 481-485.

Zuno-Silva, J., Ortiz-Domínguez, M., Keddam, M., Elias-Espinosa, M., Damián-Mejía, O., Cardoso-Legorreta, E., Abreu-Quijano, M., 2014. Boriding kinetics of Fe₂B layers formed on AISI 1045 steel. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, **50(2)**, 101-101.