

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FARKLI MİKTARLARDA Ti İÇEREN YÜKSEK ENTROPİLİ
CoCrFeNiTi ALAŞIMININ BORLANMASI

BEYTULLAH KURNALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. YÜCEL GENÇER

OCAK 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FARKLI MİKTARLARDA Ti İÇEREN YÜKSEK
ENTROPİLİ CoCrFeNiTi ALAŞIMININ BORLANMASI

BEYTULLAH KURNALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. YÜCEL GENÇER

OCAK 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

BORONIZING OF HIGH ENTROPY CoCrFeNiTi
ALLOY CONTAINING DIFFERENT AMOUNTS OF Ti

BEYTULLAH KURNALI

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND
ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. YÜCEL GENÇER

JANUARY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 22/07/202 tarih ve 2024/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/11/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Beytullah KURNALI'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yücel GENÇER

ÜYE

: Doç Dr. Sezgin CENGİZ

ÜYE

: Doç Dr. Gökhan ÖZER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışma, farklı oranlarda Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi yüksek entropili alaşımların (YEA) vakum ark ergitme yöntemiyle üretilmesi ve kutu borlama prosesi ile yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. 1000°C'de 75, 150 ve 300 dakika süreyle borlanan numuneler XRD, SEM, SEM-EDS ve mikrosertlik cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Borlama sonucunda Ti içermeyen alaşımda borür tabakası daha homojen bir yapı kazanırken, Ti içeren alaşımlarda borlama süreleri ile üç belirgin bölge (borür tabaka, geçiş bölgesi, altlık) oluşmuş ve taraksı, prizmatik morfolojiler gözlenmiştir. SEM-EDS analizi, yüzeyde CrB, FeB, CoB gibi sert borür fazlarının oluştuğunu ve geçiş bölgesinde bor miktarının azaldığını, ancak yine de yüksek olduğunu gösterirken, Ti ilavesinin bor difüzyonunu engelleyerek altlık bölgesinde çökelti oluşturduğunu ve TiB ve TiB₂ fazları oluşturmaya olanak tanıdığını ortaya koymuştur. Mikrosertlik değerleri borür tabakadan matrise doğru azalmış, borlama süreleri artıkça kaplama kalınlığı belirgin bir şekilde artmıştır. Ti oranı en yüksek olan YEA'larda sertlik derinliği diğer alaşımlara göre daha düşük olmakla birlikte, belirli bölgelerde yüksek sertlik sağlanmıştır. Genel olarak, borlama işlemi Ti ilavesine bağlı olarak faz yapısını ve mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilemiş; Ti katkılı YEA'ların borlama yoluyla özelleşmiş yüzey özellikleri kazandırılabilceğini göstermiş ve borlama parametrelerinin optimize edilmesinin önemini vurgulamıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Entropili Alaşımlar, YEA, CoCrFeNi, CoCrFeNiTi, Borlama, Ark Ergitme

ABSTRACT

In this study, focuses on the production of CoCrFeNi high-entropy alloys (HEA) with and without different amounts of Ti using the vacuum arc melting method, and the improvement of surface properties through pack boriding. The samples were borided at 1000°C for 75, 150, and 300 minutes and characterized using XRD, SEM, SEM-EDS, and microhardness testers. As a result of boriding, the alloy without Ti formed a more homogeneous boride layer, while alloys with Ti showed the formation of three distinct regions (boride layer, transition zone, and substrate) with dendritic, prismatic morphologies, depending on the boriding time. SEM-EDS analysis showed the formation of hard boride phases such as CrB, FeB, and CoB on the surface, and although the boron content decreased in the transition zone, it remained high. It also revealed that the addition of Ti hindered boron diffusion, forming precipitates in the substrate and enabling the formation of TiB and TiB₂ phases. Microhardness values decreased from the boride layer toward the matrix, and the coating thickness increased significantly as the boriding time increased. The HEAs with the highest Ti content exhibited a lower hardness depth compared to other alloys, but high hardness was achieved in specific regions. Overall, the boriding process significantly influenced the phase structure and mechanical properties depending on the Ti content, and it demonstrated that Ti-added HEAs could acquire specialized surface properties through boriding, highlighting the importance of optimizing boriding parameters.

Keywords: High Entropy Alloys, HEA, CoCrFeNiTi, Boriding, Arc Melting

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda benden desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Yücel GENÇER'e teşekkür ederim.

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocalarım, Prof. Dr. Mehmet TARAKÇI'ya, Doç. Dr. Sezgin CENGİZ'e, Dr. Öğr. Üyesi Kerem Özgür GÜNDÜZ'e de teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Gör. Doğançan Ceylan'a, Arş. Gör. Kral Ali Coşan'a, Uzman Adem Şen'e ve Uzman Ahmet Nazım'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili Babam, Annem ve Abim'e, her düştüğümde elini uzatıp beni kaldıran, her koşulda yanımda olup beni motive eden ve kendisine ayıramadığım vakit için beni mazur gören sevgili Eşim'e ve bana baba olma mutluluğunu yaşatan oğlum Selim Ali'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Hedefi, Katkısı ve İçeriği	1
1.2. Tez Yapısı	2
2. ALAŞIMLAR VE ALAŞIM ELEMENTİ ETKİLERİ	3
3. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR	4
3.1. Alaşımların Tanımı ve Özellikleri	4
3.2. YEA'ların Geçmişi	6
3.3. YEA'ların Formüllendirilmesi	7
3.4. YEA Kavramı	7
3.5. YEA'larda Temel Olarak Gözüken Etkiler (Çekirdek Etkisi)	10
3.5.1. Yüksek Entropi Etkisi	11
3.5.2. Kafes Bozulmaları Etkisi	13
3.5.3. Yavaş Difüzyon Etkisi	14
3.5.4. Kokteyl Etkisi	16
3.6. YEA'ların Modellenmesi	16
3.8. Ergitme ve Döküm Metoduyla YEA Üretilmesi	20
4. BORLAMA	22
4.1. Borlama Yöntemleri	22
4.2. Borlama İşlemi Uygulanabilen Malzemeler	24
4.3. Borürlerin Özellikleri	28
4.4. Borür Tabakası, Büyüme Mekanizmaları ve Alaşım Elementi Etkisi	29
4.5. Alaşım Elementlerinin Borlama Davranışına Etkisi	33
4.6. YEA ve YEA Esaslı Kaplamalar	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	43
5.1. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Hazırlanması	44
5.1.1. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Hazırlanması	45
5.1.2. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Karakterizasyonu	45
5.2. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Borlanması	45
5.3. Borlanmış YEA'ların Karakterizasyonu	47
5.3.1. Yüzey SEM Analizi	47
5.3.2. Yüzey XRD Analizi	47
5.3.3. Numunelerin Kesitten İncelenmesi	47
5.3.4. Kesit XRD Analizi	47
5.3.5. SEM-EDS Analizi	48

5.3.6. Kaplama Kalınlığı Ölçümü	48
5.3.7. Mikrosertlik Ölçümü	48
6. DENEYSEL SONUÇLAR	50
6.1. XRD Analizleri	50
6.1.1. Borlanmamış Alaşımların XRD Analizi	50
6.1.2 Borlanan Alaşımların XRD Analizi	53
6.2 Mikroyapı Analizleri	64
6.3 SEM-EDS Analizleri	81
6.3.1 75 dk. Borlama Sonrası	81
6.3.2 300 dk. Borlama Sonrası	92
6.4 Borür Tabaka ve Geçiş Bölgesi Kalınlıkları	105
6.5 Mikrosertlik	109
7. DEĞERLENDİRME	117
8. GENEL SONUÇLAR	122
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ	132

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Kırınımı
YEA	: Yüksek Entropili Alaşım
°	: Derece
C	: Santigrat
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
dk.	: Dakika
µm	: Mikrometre
sn	: Saniye
gr	: Gram
VSD:	Vickers Sertlik Değeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: Eş atomlu bileşimde ikili sistemlerde maksimum konfigürasyonel entropi.	8
Şekil 3.2: Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısına bağlı olarak değişimi.	9
Şekil 3.3: Alaşımların karışım entropilerine göre sınıflandırılması.	10
Şekil 3.4: a) Saf metal için kafes yapısı b) YEA' için kafes yapısının şematik gösterimi.	14
Şekil 3.5: Vakum ark metoduyla üretilen $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ sistemli YEA'nın mikroyapısında oluşan dendritik ve interdendritik yapılar.	21
Şekil 4.1: Kutu borlama prosesi.	23
Şekil 4.2: Borür tabakası boyunca alaşım elementlerinin dağılım şeması.	31
Şekil 4.3: Borür tabakaları ile geçiş bölgesi şematik gösterimi.	32
Şekil 4.4: Borür tabakası kalınlığının çelikte artan alaşım elementi miktarına bağlı değişimi.	43
Şekil 5.1: Deneysel çalışmaların akış şeması.	43
Şekil 5.2: Kutu borlama prosesinin şematik gösterimi.	46
Şekil 6.1: $CoCrFeNi$ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.	50
Şekil 6.2: $(CoCrFeNi)_{97,5}Ti_{2,5}$ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.	51
Şekil 6.3: $(CoCrFeNi)_{95}Ti_5$ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.	52
Şekil 6.4: $(CoCrFeNi)_{90}Ti_{10}$ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.	53
Şekil 6.5: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $CoCrFeNi$ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.	54
Şekil 6.6: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $(CoCrFeNi)_{97,5}Ti_{2,5}$ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.	56
Şekil 6.7: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $(CoCrFeNi)_{95}Ti_5$ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.	58
Şekil 6.8: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $(CoCrFeNi)_{90}Ti_{10}$ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.	60
Şekil 6.9: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $CoCrFeNi$ YEA'nın kesitinden elde edilen SEM fotoğrafları; a-b)75, dk. c-d)150 dk., e-f)300dk.	65
Şekil 6.10: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $(CoCrFeNi)_{97,5}Ti_{2,5}$ alaşımının kesitinden elde edilen SEM görüntüleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.	69
Şekil 6.11: Farklı sürelerde $1000^{\circ}C$ 'de borlama işlemi uygulanan $(CoCrFeNi)_{95}Ti_5$ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 75 dk. c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.	74

Şekil 6.12: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 75dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.	78
Şekil 6.12: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 7 5dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.	80
Şekil 6.13: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA’ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7 ve i)8 noktalarına ait spektrumlar.	82
Şekil 6.14: 75dk. Borlama yapılan (CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5} YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	86
Şekil 6.15: 75dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅ YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	88
Şekil 6.16: 75dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	90
Şekil 6.17: 300 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	93
Şekil 6.18: 300dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5} YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	95
Şekil 6.19: 300dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅ YEA’ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.	97
Şekil 6.20: 300dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ YEA’ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.	99
Şekil 6.21: Farklı oranlarda Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA’ların borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığı değişimi grafiği.	107
Şekil 6.22: Farklı oranlarda Ti içeren CoCrFeNi YEA’ların borlama süresine bağlı olarak geçiş bölgesi kalınlığı değişimi grafiği.	108
Şekil 6.23: 1000°C’de farklı sürelerde borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.	109
Şekil 6.24: 1000°C’de farklı sürelerde borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5} alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.	111
Şekil 6.25: 1000°C’de farklı sürelerde borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅ alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.	113
Şekil 6.26: 1000°C’de farklı sürelerde borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.	115

TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına bağlı karışım entropisi değişimi.	11
Tablo 3.2: a) Alaşımların entropilerine göre sınıflandırılması b) Malzemelerin $\Delta S_{\text{karışım}}$ 'e göre sınıflandırılması.	11
Tablo 3.3: Bazı alaşımlar için eriyik halde verilen konfigürasyon entropi değerleri.	12
Tablo 3.4: Tekli katı eriyik yapılı YEA'ların VEC parametresine kıyasla kristal yapı.	16
Tablo 3.5: Sertlik değerinin valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (HV).	16
Tablo 3.6: Sertlik değerinin atomik boyut farklılığına bağlı olarak değişimi.	18
Tablo 3.7: Geleneksel alaşımlar ile en yaygın kullanılan 20 YEA'nın sertlik değerlerinin kıyaslanması (Taranmış bölge alaşımların sertliklerinin alabileceği değerleri göstermektedir).	18
Tablo 4.1: Çeşitli metal borürlerin tabaka sertliği ve ergime sıcaklığı.	27
Tablo 5.1: Ark ergitme yöntemiyle alaşım hazırlamak için kullanılan Co, Cr, Fe, Ni ve Ti parçacıklarının ağırlıkça miktarları.	40
Tablo 6.1: Borlama öncesi ve farklı sürelerde borlama sonrası YEA numunelerde oluşan fazlar.	60
Tablo 6.2: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına (Şekil 6.13.a-i) göre tespit edilen elementlerin oranları.	83
Tablo 6.3: 75dk. Borlama yapılan (CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5} YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS (şekil 6.14) sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları	85
Tablo 6.4: 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS (Şekil 6.15) sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	87
Tablo 6.5: 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	89
Tablo 6.6: 300 dk. borlama yapılan CoCrFeNi YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	91
Tablo 6.7: 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5} YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	93
Tablo 6.8: 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	95
Tablo 6.9: 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.	102

1.GİRİŞ

Malzeme bilimi ve mühendisliği, endüstriyel gelişim ve teknolojik yeniliklerin temelini oluşturan mühendislik dallarından biridir. Yeni malzemelerin keşfi ve geliştirilmesinde, daha dayanıklı, daha hafif, enerji verimliliği yüksek ve işlevselliği artırılmış ürünlerin üretimi hedeflenirken, aynı zamanda sürdürülebilirlik de önemli göz önünde bulundurulmaktadır. Son yıllarda, yüksek entropili alaşımlar (High-Entropy Alloys - HEAs), malzeme biliminin önemli bir odak noktası haline gelmiştir. Bu yeni sınıf alaşımlar, geleneksel alaşımlardan farklı bir yaklaşım sunarak malzeme tasarımının sınırlarını zorlamıştır [1].

Geleneksel alaşımlar, genellikle birincil bileşenin etrafında bir veya iki ana alaşım elementi içeren bileşiklerdir. Ancak yüksek entropili alaşımlar (YEA), adından da anlaşılacağı gibi, birden fazla elementin eşit veya neredeyse eşit oranlarda karıştırıldığı karmaşık yapılar oluşturur. Bu farklı yaklaşım, alaşımın özelliklerini daha öngörülemez ve karmaşık hale getirirken aynı zamanda çeşitli avantajlar sunar. Bu alaşımların geniş bileşim alanları, mükemmel mekanik özellikler, yüksek sıcaklıkta dayanım ve oksidasyon direnci gibi özellikler, onları endüstriyel ve bilimsel araştırmaların merkezine yerleştirmiştir [2].

1.1. Tezin Hedefi, Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı, yüksek entropili CoCrFeNi alaşımına farklı oranlarda titanyum ekleyerek borlanma davranışını ve bu işlem sonucunda ortaya çıkan malzeme özelliklerini detaylı bir şekilde incelemektir. Borlama prosesi, malzemelerin yüzey özelliklerini ve dayanıklılığını geliştiren yaygın bir yüzey işleme yöntemi olarak bilinir. Bu bağlamda, çalışmanın özel hedefleri arasında borlama sonucunda meydana gelen mikroyapısal ve mekanik özellik değişimlerinin kapsamlı analizi ve borlanmış alaşımın potansiyel uygulama alanlarının değerlendirilmesi bulunmaktadır.

1.2. Tez Yapısı

Bu çalışma, YEA'ların ve borlama işleminin temel kavramlarıyla başlayarak, farklı miktarlarda Ti içeren CoCrFeNi alaşımının borlanma işlemi sonuçlarını ele alacaktır. İkinci bölümde, YEA'ların tanımı ve özellikleri, özellikle Ti katkısının rolü detaylı bir şekilde ele alınacaktır. Üçüncü bölümde, borlama işlemi ve parametreleri hakkında bilgi verilecek, dördüncü bölümde ise YEA'ların başlangıç mikroyapısı ve yapısal bileşenleri incelenecektir. Beşinci bölümde, borlama sürecinin optimal parametreleri ve Ti katkısının etkileri tartışılacak ve altıncı bölümde borlanmış alaşımın yüzey ve mikroyapı karakterizasyonu ele alınacaktır. Yedinci bölümde, borlanmış alaşımın mekanik özellikleri ve potansiyel uygulama alanları değerlendirilecek. Son olarak, sekizinci bölümde elde edilen sonuçlar tartışılacak ve gelecekteki araştırmalar için öneriler sunulacaktır.

2. ALAŞIMLAR VE ALAŞIM ELEMENTİ ETKİLERİ

Metallerin ve metal alaşımlarının tarihi, insanlık tarihinin eski çağlarına dayanır. Temel bileşeni bir metal olmak üzere iki veya daha fazla kimyasal elementin bir araya gelmesiyle oluşan ve metalik özellik göstermeye devam eden malzemelere 'alaşım' denir. Metal alaşımlarının gelişimi, daha iyi mekanik, elektriksel, manyetik, optik, termal, fiziksel ve kimyasal özellikler gereksinimlerinin artmasıyla oldukça talep görmüştür. En yaygın kullanılan alaşım tekniği, ana elementlerin, örneğin bakır, demir, nikel, alüminyum ve benzeri elementlerin, diğer elementlerle daha düşük konsantrasyonlarda birleştirilmesine dayanır [1]. Daha verimli ve gelişmiş üretim adımlarına, metal alaşımlarının daha yüksek üretim hızlarına olan ihtiyaç, yeni alaşım teknikleri taleplerini artırmıştır. Yeni bir alaşım tasarımında, alaşımı oluşturacak elementlerin oranlarının belirlenmesi, alaşımların üretimi sırasında önemli bir adımdır. Sanayi ve teknolojideki gelişmelerin yanı sıra artan mühendislik gereksinimleri, yeni alaşım tiplerinin tasarımı ve geliştirilmesinde büyük bir rol oynamaktadır. Karmaşık yapıları yeni nesil alaşımların geliştirilmesi, son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır [3].

3. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

3.1. Alaşımların Tanımı ve Özellikleri

Gelişen teknolojilerin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla malzeme talepleri, farklı özelliklere sahip yeni materyaller arayışına girmiştir. Bu arayışın bir kısmı yeni üretim yöntemlerine yönelirken, diğer bir kısmı alaşım kompozisyonlarının çeşitlendirilmesi ve geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu kapsamda, intermetalik bileşikler, metal matrisli kompozitler, Al-Li alaşımları, metalik camlar, kurşunsuz lehimler ve nano boyutlu malzemeler gibi çeşitli materyaller üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar, farklı elementlerin bir araya getirilerek malzemelerin performans ve özelliklerinin optimize edilmesini hedeflemektedir [4]. Alaşımlar üzerindeki araştırmaların temel hedefleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Mukavemet ve Dayanıklılık: Yüksek rijitlik, yüksek mukavemet ve yüksek dayanıklılık.
2. Aşınma Direnci: Yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci.
3. Yüksek Sıcaklıkta Direnç: Yüksek sıcaklıkta mukavemet ve oksidasyon direnci.
4. Çevresel Direnç: Korozyona ve gerilme korozyonuna karşı geliştirilmiş direnç.
5. Hafiflik: Düşük yoğunluk.
6. Şekillenebilirlik: Süperplastisite ve yüksek gerilme hızında süperplastisite.
7. Manyetizma: Üstün yumuşak veya sert manyetik özellikler.
8. Yeşil Malzemeler: Çevre dostu, geri dönüştürülebilir, kurşunsuz, kadmiyumsuz ve Cr+6 içermeyen.
9. Yukarıdakilerin Kombinasyonları.

Yukarıdaki hedefler oldukça kapsamlı görünse de, bazı spesifik uygulamalar için malzemelerde daha fazla ilerleme kaydedilmesi gerekmektedir. Örneğin:

1. Motor Malzemeleri: Daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı, oksidasyon ve sıcak korozyon direncine sahip malzemelere ihtiyaç vardır.
2. Nükleer Malzemeler: Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve düşük nötron absorpsiyonu sağlayan malzemeler gereklidir.

3. Takım Malzemeleri: Yüksek sıcaklık, aşınma, darbe direnci, düşük sürtünme, korozyon ve oksidasyon direnci olan malzemeler geliştirilmelidir.
4. Atık Yakma: Yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon ve oksidasyon direncine sahip malzemelere gereksinim vardır.
5. Refrakter Bina Kaplamaları: Yangın sırasında yüksek sıcaklıklara dayanabilecek kaplama malzemeleri önemlidir.
6. Hafif Nakliye Malzemeleri: İyi dayanım, tokluk, sürünme direnci ve işlenebilirlik özelliklerine sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.
7. Yüksek Frekans İletişim Malzemeleri: 3 GHz ve üzerinde yüksek elektriksel direnç ve manyetik geçirgenlik sağlayan malzemeler gerekmektedir.
8. Fonksiyonel Kaplamalar: Daha iyi aşınma direnci, yapışmazlık, parmak izi bırakmama ve antibakteriyel özelliklere sahip kaplamalar önemlidir.
9. Hidrojen Depolama Malzemeleri: Düşük maliyetli, hidrojenin yüksek tersinir hacimsel ve gravimetrik yoğunluğunu sağlayan malzemeler gereklidir.
10. Süper İletkenler: Yüksek kritik sıcaklık ve kritik akım değerlerine sahip malzemeler önem taşımaktadır [4].

Geleneksel alaşımlar genellikle sınırlı sayıda element içerdiğinden tatmin edici performans göstermekten uzak kalmıştır. Bu nedenle, araştırmalar "yüksek entropili alaşımlar" olarak bilinen, birden fazla ana element içeren yeni alaşımlara yönelmiştir. İlk başlarda, bu yeni alaşımların karmaşık bileşim ve mikroyapılarının analiz edilmesi zorlu olarak görülmüştür. Ancak, yapılan çalışmalar bu alaşımların sentezi, işlenmesi ve analizi konusunda ilerlemeler kaydetmiş ve bu durum yeni alaşım tasarımı ve ticari uygulamalar için fırsatlar yaratmıştır [4].

Son yıllarda, çok bileşenli eşmolar alaşımlar literatürde "yüksek entropili alaşımlar" olarak adlandırılmıştır. Beş veya daha fazla element içeren alaşımlar, yüksek karışım entropisi nedeniyle daha kararlı katı çözeltiler oluşturur ve intermetalik fazların oluşumunu engeller. YEA'lar, genellikle eşit oranlarda element içerir ve bu da karışımın entropisini artırır. Bu alaşımlar, genellikle beş veya daha fazla ana element içerir ve her bir elementin oranı %5-35 arasında değişir. Tek bir ana element içeren alaşımlar "düşük entropili", iki ila dört ana elementten oluşan alaşımlar ise "orta entropili" olarak tanımlanır [5].

Bugüne kadar, Co, Cr, Fe, Ni, Ti, Al, Cu ve Mg temelli yaklaşık 30 pratik alaşım sistemi geliştirilmiştir. Bu alaşımlar genellikle bir ana element etrafında şekillendirilir

ve diğ er elementler mekanik özellikleri modifiye etmek amacıyla eklenir. Son dönemlerde, YEA'lar, kendine özgü kompozisyonları, mikroyapıları ve ayarlanabilir özellikleri ile dikkat çekmiştir. Bu alaşımlar, en az beş ana elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranlarda bir araya gelmesiyle oluşur ve yüksek karışım entropisi ile karakterize edilir. Araştırmalar, YEA'ların yüksek mukavemet gibi mekanik özellikleri nedeniyle büyük ilgi gördüğünü göstermektedir.

YEA'lar, yüksek dayanım, sertlik, m kemm l aşınma direnci, olağ n st  sıcaklık dayanıklılığı ve yüksek yapısal stabilite gibi dikkate değ r özellikler sunar. Bu  zellikler, geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında, YEA'ların birçok uygulama alanında avantaj sağlamasını mümkün kılar. Ayrıca, YEA'ların üretimi mevcut teknoloji ve donanım kullanılarak gerçekleştirilir, bu da üretim süreçlerini kolaylaştırır. Yapılan  alışmalar, 30'dan fazla elementin 300'den fazla YEA'nın geliştirilmesinde kullanıldığını göstermektedir. YEA'lar, özellikle taşımacılık (uzay sektörü dahil) ve enerji alanlarında yüksek dayanım, yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve düşük yoğ nluk gibi önemli özellikler sunar ve bu özelliklerin tek bir alaşımda optimize edilmesi, çeşitli uygulamalarda avantaj sağlar [6–9].

3.2. YEA'ların Geçmişi

Franz Karl Achard, tarihsel olarak beş ila yedi elementi eş atomik oranlarla bir araya getirip çok bileşenli alaşımlar oluşturan ilk kişi olarak öne çıkmaktadır. 1788 yılında yayımladığı çalışmasında, alaşım sistemleri hakkında kapsamlı bilgiler derlemiş ve demir, kalay, bakır, kurşun, çinko, bizmut, antimon, arsenik, gümüş, kobalt ve platin gibi 900'den fazla alaşım sistemini inceleyerek önemli bulgular elde etmiştir. Bu eserinde, ikili, üçlü ve dörtlü alaşımlar yanında beşli, altılı ve yedili alaşımların yalnızca eş molar oranlarla incelendiğini ve bu alaşımların özelliklerinin oldukça değişken ve tahmin edilmesi zor olduğunu ifade etmiştir [3].

1981 yılında Birleşik Krallık'ta bilim insanı Brian Cantor ve  ğrencisi Alain Vincent, Bradford  niversitesi'nde çoklu elementli alaşımlar üzerinde yaptıkları araştırmalarla önemli bir keşif gerçekleştirmişlerdir. Bu dönemde, her bir elementin molar oranı %5 olan farklı bileşimlerde yirmi yeni alaşım sistemi geliştirmişlerdir.  alışmaları sırasında, yalnızca $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}$ alaşımında yapısal katı  z ltnin tek faz Yüzey Merkezli Kübik (YMK) yapısına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [10].

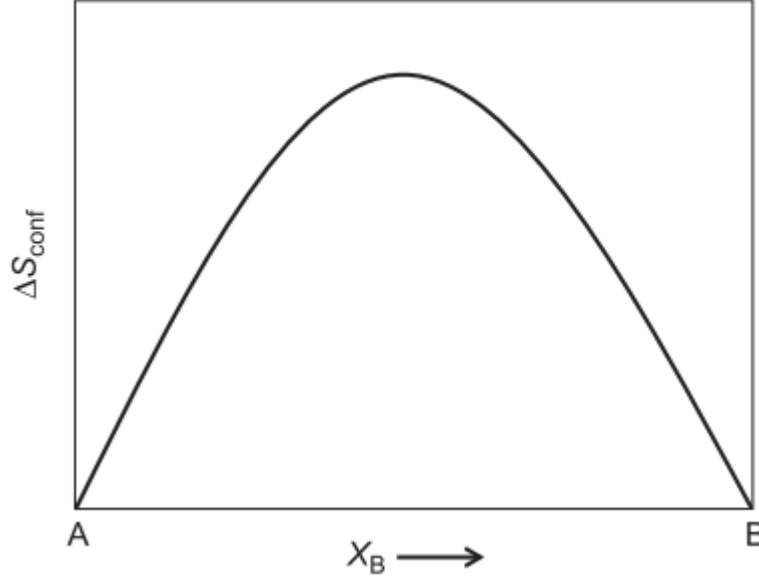
3.3. YEA'ların Formüllendirilmesi

YEA'lar, bileşen elementlerin kimyasal formül temsilinde farklılıklar gösterir, çünkü tek bir ana elemente dayanmazlar. Aynı veya farklı sistemlere ait alaşımları tanımlamak ve karşılaştırmak için yaygın bir yöntem, önce birincil elementleri alfabetik sırayla listeleyp ardından minör elementleri alfabetik sırayla listelemektir. Bu yöntem pratik olmasına rağmen fazla bilgi sağlamaz. Elementler aynı zamanda Mendeleev numarasına veya atom numarasına göre sıralanabilir, ki bu daha önemlidir ancak bu yaklaşım basitlikten yoksundur. Konsantrasyonlar atom oranına veya atom yüzdesine bağlı olarak bir alt sembol olarak belirtilebilir. Örneğin, AlCoCrFeNiTi ve CoCrCuFeMnMoNiZr gibi temsiller iki eşatomik alaşım için uygundur. Aynı temsiller $\text{CoCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.3}\text{NiZr}_{0.4}$ ve $\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$ gibi eşatomik olmayan alaşımlarda da geçerlidir. Bu alaşımlar için atom yüzdelere dayalı temsil ise sırasıyla $\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{8.8}\text{Cu}_{8.8}\text{Fe}_{26.3}\text{Mn}_{8.8}\text{Mo}_{5.3}\text{Ni}_{17.5}\text{Zr}_{7.0}$ ve $\text{Al}_{8.3}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{16.7}\text{Fe}_{16.7}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{8.3}$ şeklindedir. Molar oran, YEA'lar için literatürde yaygın olarak kullanılan bir kavramdır çünkü molar oran, atomik oran ile eşdeğerdir (YEA'larda bir mol atom, Avogadro sayısı kadar atom içerir). Ancak, belirli bileşim özelliklerini vurgulamak gerektiğinde bu kural kesin olarak uygulanmak zorunda değildir. Bu tür özellikleri ifade etmek için farklı ve uygun bir formülasyon kullanılabilir. Örneğin, $\text{Al}_{0.5}\text{Co}_x\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_{0.1}\text{C}_{0.2}$ ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5$) alaşımının temsili, Co içeriğinin 0.5 ile 1.5 arasında değiştiğini belirtmektedir [11].

3.4. YEA Kavramı

İkili alaşım sistemlerinde, çözücü ve çözünen elementlerin etkileşimleri Hume-Rothery kurallarıyla tanımlanır. Bu kurallar, elementlerin atomik boyut farklılıkları, elektronegatiflik, kristal yapılar ve son yörüngedeki elektron sayıları gibi unsurları göz önünde bulundurur. Bu faktörler, elementler arasındaki etkileşimleri etkileyerek karışım entalpisini belirler. Karışım entalpisi, negatif değer olarak düzenli yapılar ve metalik bileşiklerin oluşumunu teşvik edebilir, pozitif değer olarak kümelenme ve ayrışmaya neden olabilir veya sıfıra yakın değerler göstererek düzensiz katı çözeltilerin oluşumunu destekleyebilir. Geleneksel alaşım üretim yöntemlerinden bağımsız olarak, Cantor ve ark. [12] ile Yeh ve ark. [13] eş atomlu veya eş atomlu çok bileşenli alaşım üretim düşüncesini dile getirmiştir [11].

Yeh ve ark. elementlerin eş atomlu oranlarda olduğunda konfigürasyonel entropinin ($\Delta S_{\text{conf}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$) maksimum termodinamik karışım entropisine işaret ederek bu alaşımları YEA olarak tanımlamıştır. (Şekil 3.1) [13].



Şekil 3.1: Eş atomlu bileşimde ikili sistemlerde maksimum konfigürasyonel entropi.

Bir termodinamik sistem, izotermal ve izobarik koşullar altında Gibbs serbest enerjisini (G) minimize etmeye çalışır. ' G ' en düşük seviyeye ulaştığında sistem dengede kabul edilir. Bu nedenle bir sistemin serbest enerjisi aşağıdaki formülle ifade edilmektedir:

$$G=H-TS \quad (1)$$

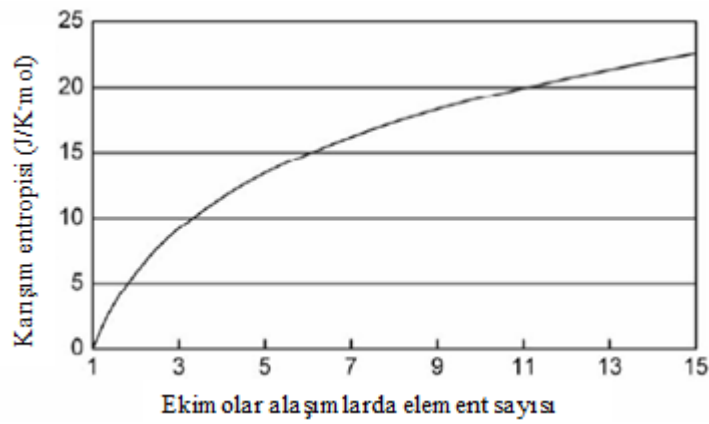
Formülde entalpiyi " H ", entropiyi " S ", serbest enerjii " G " ve sıcaklığı " T " sembolleri temsil etmektedir. Belirli bir sıcaklık altında, sistemin entalpi ve entropi değerleri, denge durumunu belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Bir alaşımanın denge fazını tahmin etmek için, elementel hallerden diğer hallerine geçişteki serbest enerji değişiklikleri incelenerek, en düşük karışım serbest enerjisine sahip olan faz tespit edilebilir. (2) numaralı denklem, serbest enerji, entalpi ve entropideki değişimlerin, elementel ve karışım halleri arasındaki ilişkiyi şu şekilde ifade eder:

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \Delta H_{\text{karışım}} - T\Delta S_{\text{karışım}} \quad (2)$$

Bir n-elementli eşmolar alaşımların karışım entropisi, belirtilen Boltzmann hipotezine dayanarak, elementel halden eriyik hale geçişte aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\Delta S_{\text{karışım}} = R \ln(n) \quad (3)$$

3. eşitlikteki “R” (8,31 J/K mol) gaz sabitidir. **Şekil 3.2**, 2 numaralı eşitliğe dayanarak karışım entropisinin eşmolar alaşımlarda element sayısına bağlı olduğunu göstermektedir. İki ve beş element içeren eşmolar alaşımlarda eriyik karışım entropisi sırasıyla 5,76 ve 13,37 J/K mol olarak hesaplanmıştır [4].



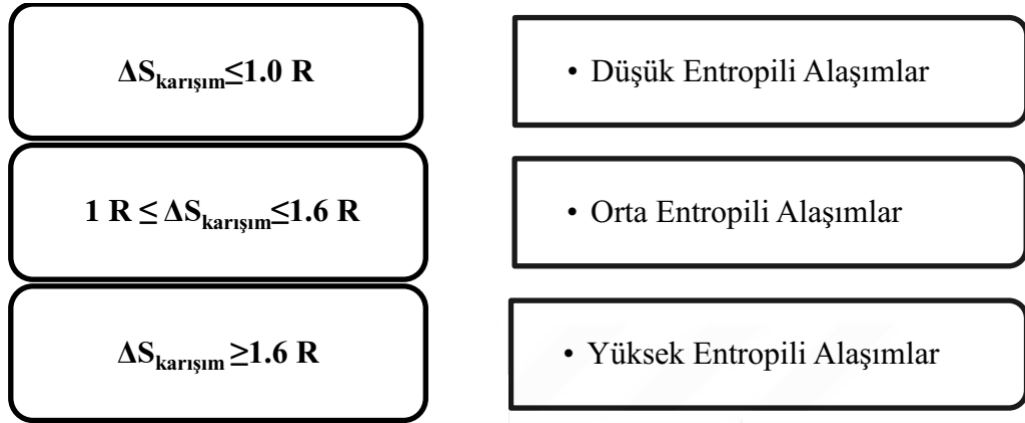
Şekil 3.2: Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısına bağlı olarak değişimi.

Minimum olarak beş element önerilmektedir. Pek çok alaşım sisteminde, katı eriyik fazların oluşumu için karışım entropisinin karışım entalpisini dengelemek amacıyla yeterli bir değer olduğu kabul edilmektedir. **Şekil 3.2**'de, 13 elementten sonra eğrinin düzleştiği ve daha fazla element eklemenin sınırlı bir fayda sağladığı gözlemlenmektedir. Her elementin konsantrasyonunun eşmolar oranında olması gerekmekte; ancak YEA'lar için bu oran %5 ile %35 arasında değişiklik gösterebilir. Bununla birlikte, YEA'ların geleneksel alaşımlardan farklı olarak hiçbir elementin konsantrasyonunun %50'den fazla olamayacağını belirtmek önemlidir. Bu kriterlere göre birçok farklı alaşım sistemi oluşturulabilir. Örneğin, 13 rastgele element seçildiğinde, beşten on üçe kadar farklı 7099 alaşım sistemi oluşturulabilir. Bu sayı, alaşımların eşmolarlık durumuna ve diğer küçük elementlerin bazı özellikleri değiştirmek üzere eklenip eklenmemesine bağlı olarak artabilir. Yukarıda tanımlamalara göre, alaşımlar üç ana gruba ayrılır: (i) düşük entropili alaşımlar

(geleneksel alaşımlar), bir veya iki ana element içerir; (ii) orta entropili alaşımlar, iki ila dört ana element bulundurur; (iii) YEA'lar ise en az beş ana element içerir. Ayrıca, katı çözelti fazları, sıvı çözeltiler ve yüksek sıcaklık katı çözelti fazları, farklı elementlerin yapıda rastgele konumlanabilmesi için yeterli termal enerjiye sahip olmalıdır. Bu sebeple, çoklu ana elementli alaşımlar, yüksek entropi nedeniyle YEA'lar olarak sınıflandırılır [4].

Karışım entropisine göre alaşımların sınıflandırması, **Şekil 3.3**'te verilmiştir.

YEA'larda karışım entropi değişimi ($\Delta S_{\text{karışım}}$) değerinin 1.6 R'den büyük olması gerekmektedir. Saf metaller için bu değer 2R seviyesine ulaşabilir.



Şekil 3.3: Alaşımların karışım entropilerine göre sınıflandırılması.

(3) numaralı formül kullanılarak yapılan hesaplamalara göre, 1 ile 2 arasında ana alaşım elementine sahip alaşımlar düşük entropili, 3 ile 4 arasında ana alaşım elementine sahip olanlar orta entropili olarak sınıflandırılmaktadır. Beş veya daha fazla ana alaşım elementine sahip alaşımlar ise YEA'lar olarak adlandırılmaktadır [4].

3.5. YEA'larda Temel Olarak Gözüken Etkiler (Çekirdek Etkisi)

YEA'lar üzerinde etkili olan temel faktörler literatürde genellikle şu şekilde sıralanır:

1) Yüksek entropi, 2) Kafes bozulmaları, 3) Yavaş difüzyon 4) Kokteyl etkisi. Yüksek entropi, genel olarak mikroyapının sadeleşmesine katkı sağlayarak Yüzey Merkezli Kübik (YMK) ve Hacim Merkezli Kübik (HMK) katı eriyiklerin oluşumunu destekler. Kafes bozulmaları, alaşımların mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli

bir etki yapar. Düşük difüzyon hızı, amorf veya nanokristalin yapılar oluşumuna yardımcı olur. Karışım etkisi ise farklı elementlerin etkileşimleri sayesinde yeni özelliklerin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynar. Bu unsurların bir araya gelmesi, YEA'ların zengin bir özellik yelpazesine sahip olmasını ve çeşitli uygulamalar için elverişli hale gelmesini sağlar [4], [14].

3.5.1. Yüksek Entropi Etkisi

Yüksek entropi etkilerinin, özellikle katı çözelti fazlarını stabil hale getirme eğiliminde olduğu, başlangıçta Yeh tarafından önerilmiştir[15]. Ancak bu etkiler beklenmedik sonuçlar doğurmuştur, çünkü faz diyagramlarının merkezinde yer alan eş veya eş atomik bileşimlere sahip alaşım sistemleri için intermetalik bileşik fazlarının oluşması öngörülmekteydi. Gibbs faz kuralına göre, denge koşullarında bir alaşımdaki faz sayısı (P), sabit basınç altında belirlenmektedir;

$$P = C+1-F \quad (4)$$

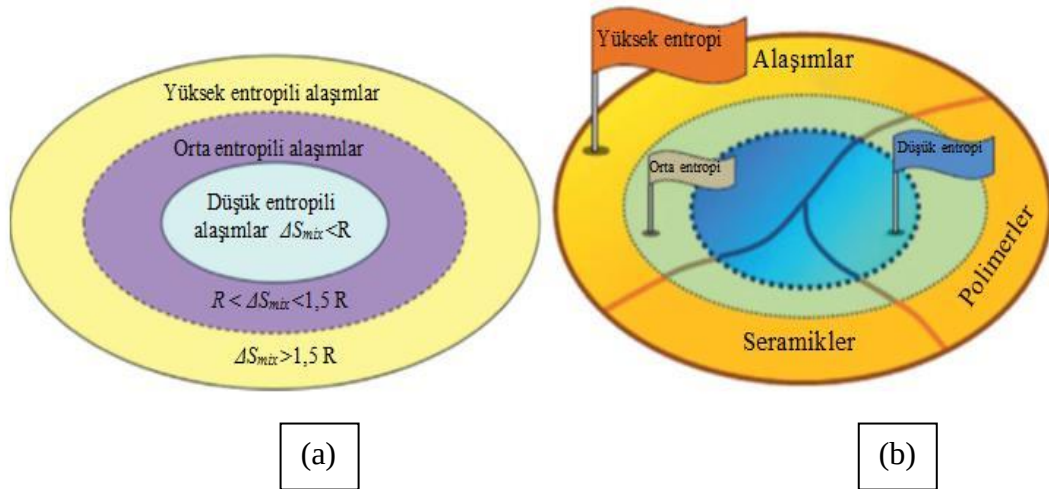
Bu durumda, C bileşen sayısını, F ise sistemdeki maksimum termodinamik serbestlik derecelerini temsil etmektedir. Örneğin, sabit bir basınç altında 6 bileşenli bir sistemde, değişmeyen bir reaksiyon durumunda en fazla 7 denge fazı beklenir. Ancak ilginç bir şekilde, YEA'lar intermetalik fazlar yerine katı çözelti fazları meydana getirmektedir (Yong Zhang vd., 2014). Bu durum, eş molar oranlardaki tüm çoklu bileşenlerin faz diyagramının merkezinde katı çözelti fazları oluşturacağı anlamına gelmez. Katı çözelti fazları, bir elementin çözücü olarak seçilmesi ve diğer küçük elementlerin çözünen olarak eklenmesiyle oluşur. YEA'lar (YEA'lar), eş molar bileşimleri nedeniyle çözücü ve çözünenleri ayırt etmeyi zorlaştırır. Birçok araştırmacı, çoklu ana elementli alaşımların yalnızca hacim merkezli kübik (HMK) veya yüzey merkezli kübik (YMK) katı çözeltilerin basit fazlarını oluşturduğunu ve elde edilen faz sayısının beklenen maksimumdan daha düşük olduğunu ifade etmiştir [16]. Entropi, element sayısı arttıkça artar. **Tablo 3.1**'de gaz sabiti R olarak alındığında, bileşen sayısındaki artış ile entropinin de yükseldiğini göstermektedir.

Tablo 3.1: Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına bağlı karışım entropisi değişimi.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{kış}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

Tablo 3.1'e göre, üçlü eşmolar alaşımların karışım entropisi biraz daha yüksekken, dörtlü eşmolar alaşımların karışım entropisi %61 oranında artış göstermektedir. $\Delta S_{\text{karışım}}$ değeri 1,5R olarak belirlenmiş olup, bu değer yüksek entropili ve orta entropili alaşımlar arasındaki sınırı temsil etmektedir. 1R ve altındaki değerler, güçlü bağlarla rekabet edemeyecek kadar düşük olduğu için orta entropili ve düşük entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak kabul edilmektedir. $\Delta S_{\text{karışım}}$ 'a dayanarak dünya genelinde kullanılan alaşımların ve malzemelerin sınıflandırması ise **Şekil 3.4'te** gösterilmektedir [11], [6].

Tablo 3.2: a) Alaşımların entropilerine göre sınıflandırılması b) Malzemelerin $\Delta S_{\text{karışım}}$ 'e göre sınıflandırılması.



Şekil 3.1 ve **Tablo 3.2'de**, üçlü eş atomlu alaşım sisteminde konfigürasyon entropi değerinin 1R'den fazla olduğu, dört elementli alaşımlarda ise 1.39R ile orta entropi sınıfına girdiği ve beş elementten sonra 1.5R'nin üzerinde olduğu için yüksek entropi olarak kabul edildiği görülmektedir. **Tablo 3.2'de** ise geleneksel alaşımların konfigürasyonel entropi değerleri yer almaktadır.

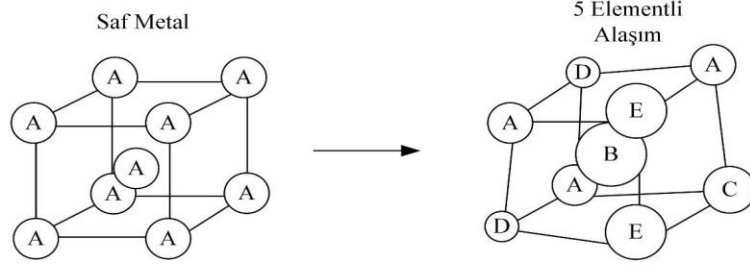
Tablo 3.3: Bazı alaşımlar için eriyik halde verilen konfigürasyon entropi değerleri.

Sistem	Alaşımlar	Ergiyik Halde $\Delta S_{\text{karışım}}$
Düşük Alaşımlı Çelik	4340	0,22R
Paslanmaz Çelik	304	0,96R
	316	1,15R
Yüksek Hızlı Takım Çeliği	M2	0,73R
Mg Alaşımı	AZ91D	0,35R
Al Alaşımı	2024	0,29R
	7075	0,43R
Cu Alaşımı	7-3 Pirinç	0,61R
Ni Bazlı Süperalaşım	İnconel 718	1,31R
	Hastelloy X	1,37R
Co Bazlı Süperalaşım	Stellite 6	1,13R

Tablodan anlaşıldığına göre, çoğu geleneksel alaşım düşük entropili (1R'den düşük) olarak sınıflandırılmıştır. Geri kalan alaşımlar ise orta entropili (1R ile 1.5R arasında) kategorisindedir. Süper alaşımlar orta entropi sınıfına dahil edilebilirken, geleneksel alaşımlar arasında 1.5R'nin üzerinde karışım entropisine sahip olan bir alaşım bulunmamaktadır [11].

3.5.2. Kafes Bozulmaları Etkisi

Kafes distorsiyonu etkisi genellikle, özellikle tek baskın elementin bulunduğu alaşımlarla karşılaştırıldığında, kafes yapısında gözlemlenir. YEA'larda kimyasal sıralama dikkate alınmadığında, her bir elementin kafes bölgesini işgal etme olasılığı eşit olur. Ancak, bazı durumlarda elementler arasındaki boyut farklılıkları büyük olduğunda, bu durum ciddi düzeyde kafes distorsiyonuna yol açabilir [14]. Şekil 3.4'de, saf metal ve beş elementten oluşan bir alaşımın kafes yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.4: a) Saf metal için kafes yapısı b) YEA' için kafes yapısının şematik gösterimi.

Atom boyutlarındaki farklardan kaynaklanan distorsiyonlar, bir alaşımdaki XRD analizi piklerinin şiddetinde azalmaya neden olmaktadır. Yeh ve ekibi, artan element sayısı ile birlikte pik şiddetinin azaldığını, bu etkinin daha yüksek sıcaklıklarda termal etki veya uygulanan plastik deformasyon altında ortaya çıkan kafes gerilim etkisiyle benzer olduğunu belirtmiştir. Ek olarak, aynı sıcaklık ve XRD ölçüm koşulları altında, plastik deformasyon uygulanmamış veya bu alaşımlarda büyük miktarda amorf veya tane sınırı fazı bulunmadığı durumlarda, tüm pik yoğunluklarının saf bakırdan belirgin şekilde daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, yüksek açılardaki yoğunlukların, düşük açılardaki yoğunluklardan çok daha fazla azaldığı dikkat çekmektedir [17]. Kafes distorsiyonu etkisi, özellikle HMK yapısındaki YEA'lar için dayanımı açıklamada kritik bir rol oynamaktadır. Ancak, bu konunun daha derinlemesine incelenmesi gerekmektedir [14].

3.5.3. Yavaş Difüzyon Etkisi

Faz dönüşümleri, elementlerin faz boyunca ortak difüzyon hareketine bağlı olarak dengeli bir şekilde dağılmasına dayanır. YEA'larda, kafes distorsiyonu atomik hareketleri engelleyerek difüzyonu kısıtlar. Geleneksel YEA' döküm yöntemlerinde, fazların soğuma sırasında ayrışması yüksek sıcaklıklarda engellenir ve bu nedenle düşük sıcaklıklara kadar ertelenir. Bu durum, YEA'ların bazen nano çökelti içermesinin bir sonucudur. Yeh, YEA'lar üzerinde yaptığı çalışmada, boşluk oluşumu ve kompozisyon bölünmesine odaklanmış, saf elementler, paslanmaz çelikler ve YEA'ların difüzyon katsayılarını karşılaştırmıştır. Elde edilen sonuçlar, difüzyon oranlarının YEA'lar < paslanmaz çelikler < saf metaller şeklinde sıralandığını göstermektedir [8], [14].

YEA'lar, geleneksel alaşımlara kıyasla daha yavaş difüzyon ve faz dönüşüm kinetiklerine sahiptir. Bu durumu iki yönden değerlendirmek önemlidir. Öncelikle, kafes noktalarındaki atomların komşuları birbirinden biraz farklıdır; bu da önceki ve sonraki komşu atomların boşluklara atlama olasılıklarının değişkenlik gösterdiği anlamına gelir. Yerel atom konfigürasyonlarındaki bu farklılıklar, her nokta için farklı bağlar ve yerel enerji seviyeleri oluşturur. Bir atom, düşük enerjili bir noktaya zıpladığında tuzağa düşme ihtimali artar ve yer değiştirmenin olasılığı azalır. Öte yandan, yüksek enerjili bir noktaya geçildiğinde, atomun orijinal konumuna geri dönme ihtimali daha yüksektir. Her iki senaryo da difüzyon sürecini yavaşlatır [9].

Öte yandan YEA içindeki elementlerin difüzyon hızları arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Bazı elementler, diğerlerine kıyasla daha düşük aktivite sergileyerek boşluklara geçişte daha az başarılıdır. Bunun yanı sıra, faz dönüşümleri genellikle farklı elementlerin uyumlu bir şekilde difüzyonunu gerektirir. Örneğin, yeni bir fazın oluşumu ve gelişimi, elementlerin istenen kompozisyona ulaşabilmesi için yeniden dağılmasını zorunlu kılar. Ayrıca, tane büyümesi, tüm elementlerin birleşerek tane sınırlarının etkin bir şekilde hareket etmesini gerektirir. Bu tür durumlarda, elementlerin yavaş hareket etmesi dönüşüm sürecinde sınırlayıcı bir rol oynar [9]. YEA bu yavaş kinetik özellikleri sayesinde, döküm sürecinde aşırı doymun ve nano boyutlu çökeltilerin oluşumuna olanak tanır. Bu durum, YEA' kaplamalarının difüzyon bariyeri olarak yüksek performans göstermesine yardımcı olur. Ayrıca, daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı ve yapı kararlılığı sağlar. Bu nedenlerle, YEA'ların olağanüstü sürünme özelliklerine sahip olması beklenmektedir [9].

Yavaş difüzyon etkisi, çekirdeklenme, büyüme, dağılım ve yeni faz morfolojisini kontrol ederek difüzyon kontrollü faz dönüşümlerini etkiler. Bu durum, mikroyapının ve özelliklerin düzenlenmesi, aşırı doymun ince çökeltilerin oluşumu, yüksek yeniden kristalleşme sıcaklıkları ve yavaş tane kabalaşmasıyla birlikte yüksek sürünme direncinin artması gibi birçok avantaj sunar. Sonuç olarak, yavaş difüzyon, YEA' üzerindeki özellikleri olumlu yönde etkiler. Örneğin, ince çökeltiler sayesinde tane yapısı, dayanım ve tokluk açısından iyileştirilebilir. Yüksek sürünme dayanımı, yüksek sıcaklıkta çalışan parçaların ömrünü uzatabilir [11], [6].

3.5.4 Kokteyl Etkisi

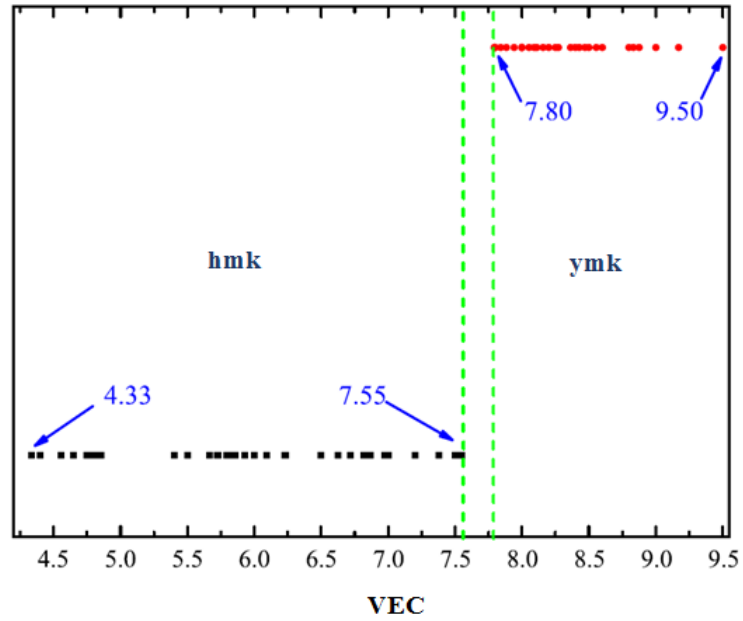
Geleneksel alaşımlarda tek bir elementle elde edilemeyen özellikler, YEA’larda beş veya daha fazla elementin karışımıyla sağlanmaktadır. Birden fazla elementin bir araya gelmesi, yapı özelliklerinin artırılmasında karışım etkisinin önemli bir rol oynadığını gösterir. YEA’ların özellikleri, alaşımda kullanılan elementlerin türleri ve oranları ile değiştirilebilir, bu da karışım etkisinin önemini ortaya koyar. Dolayısıyla, YEA’lar, içerdikleri elementlerle doğrudan bağlantılı özellikler sunmaktadır [18].

3.6 YEA’ların Modellenmesi

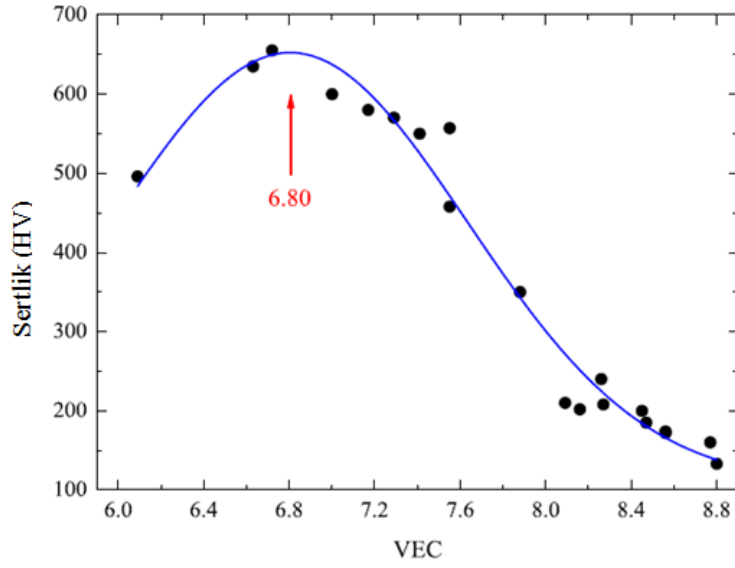
YEA’lar, başlangıçta Yeh ve ekibinin [18] önerisiyle tanıtıldığından bu yana araştırmacılar tarafından aktif bir şekilde incelenmektedir. Birden çok bileşen, karışım entropisi ($\Delta S_{\text{karışım}}$) aracılığıyla tek fazlı katı eriyiklerin oluşturulmasına olanak tanır [19–21]. Yeni mühendislik malzemeleri tasarlarırken, istenen mikroyapıları ve özel performans özelliklerini elde etmek için basit katı eriyiklerin kararlı hale getirilmesi son derece önemlidir [22]. Geleneksel Hume-Rothery kurallarına göre, ikili katı eriyiklerin oluşumunu etkileyen temel unsurlar arasında kristal yapı benzerliği, atom boyutlarındaki farklar, elektron yoğunluğu ve elektronegatiflik yer alır. Ancak YEA’lar (YEA’lar) için faz oluşumunu belirleyen diğer önemli faktörler arasında karışım entalpisi, karışım entropisi ve atomik boyut farklılıkları bulunmaktadır [23]. Bu faktörlerin önemli etkileri olduğu belirtilmiştir [24]. Basit katı eriyiklerin (YMK, HMK veya karışım fazları içeren düzenli/düzensiz yapılar) üretiminde aynı anda $-22 \leq \Delta H_{\text{karışım}} \leq 7$ kJ/mol, $\delta \leq 8.5$ ve $11 \leq \Delta S_{\text{karışım}} \leq 19.5$ J/K mol koşullarının sağlanması gerekmektedir. Bu koşullar altında, $\Delta H_{\text{karışım}}$ fazların ayrışmasına neden olacak kadar yüksek pozitif değerlere sahip olmamalıdır. Ayrıca yüksek negatif değerlere sahip olmamalıdır. Çünkü bu durumda intermetalik fazların oluşma olasılığı artabilir. δ değeri mümkün olduğunca düşük olmalıdır; aksi takdirde bu basit yapıların oluşumuna engel olabilir. Öte yandan, $\Delta S_{\text{karışım}}$ yüksek değerlere sahip olması istenir, çünkü bu, basit çözelti fazının kararlı bir duruma ulaşmasında kritik bir rol oynar. Karışım entalpisi ve entropisinin dışında, valans elektron konsantrasyonu (VEC) veya atomik boyut farkı (δ) gibi diğer parametrelerin YEA’ların oluşumundaki etkilerine ise sınırlı düzeyde odaklanılmıştır.

Tablo 3.4'de, VEC parametresinin kafes yapısındaki değişiklikleri nasıl etkilediği gösterilmektedir. Tian ve ekibinin analizleri, 100'den fazla YEA üzerinde yapılan çalışmalarda, YMK yapısının VEC değerlerinin genellikle HMK yapısına göre daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. HMK yapısı için en yüksek VEC değeri 7.55, en düşük değeri ise 4.33'tür. YMK yapılı alaşımlar ise daha yüksek VEC değerlerine sahiptir; en düşük değer 7.8, en yüksek değer ise 9.5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, VEC parametresine bağlı olarak makro sertlik değerlerindeki değişimler **Şekil 3.10'**da gösterilmiş olup, en yüksek sertlik değeri yaklaşık olarak $VEC \approx 6.8$ 'de elde edilmiştir [22].

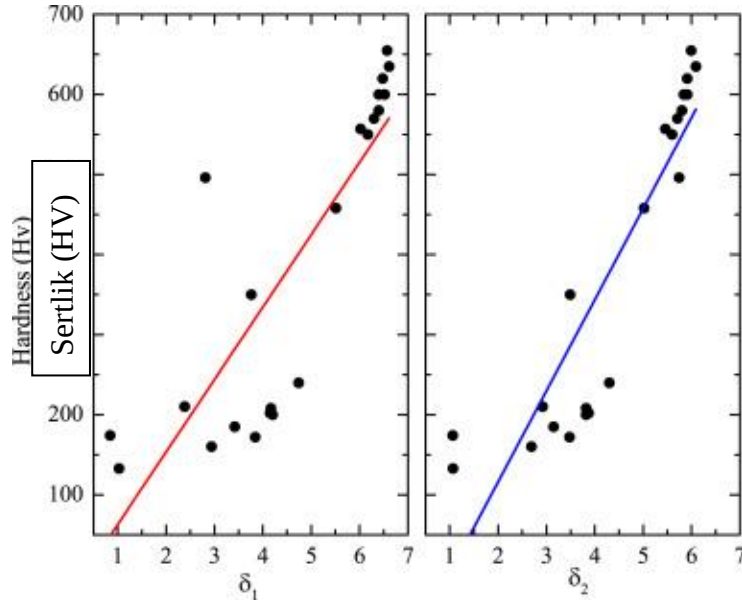
Tablo 3.4: Tekli katı eriyik yapılı YEA'ların VEC parametresine kıyasla kristal yapı.



Tablo 3.5: Sertlik değerinin valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (HV).



Tablo 3.6: Sertlik değerinin atomik boyut farklılığına bağlı olarak değişimi.



Katı çözelti sertleşme mekanizması, esasen kristal kafes distorsiyonunun dislokasyon hareketini engellemesi üzerine kuruludur. YEA'larda, farklı atomik boyutlara sahip atomların aynı kafeste bulunması, kafes distorsiyonunu artırır. Bu durum, sertlik üzerinde önemli bir etki yaparak atomik boyut farklılığı arttıkça sertliğin belirgin şekilde yükseldiğini göstermektedir. **Tablo 3.6**, bu değişimi net bir şekilde ortaya koymaktadır [22].

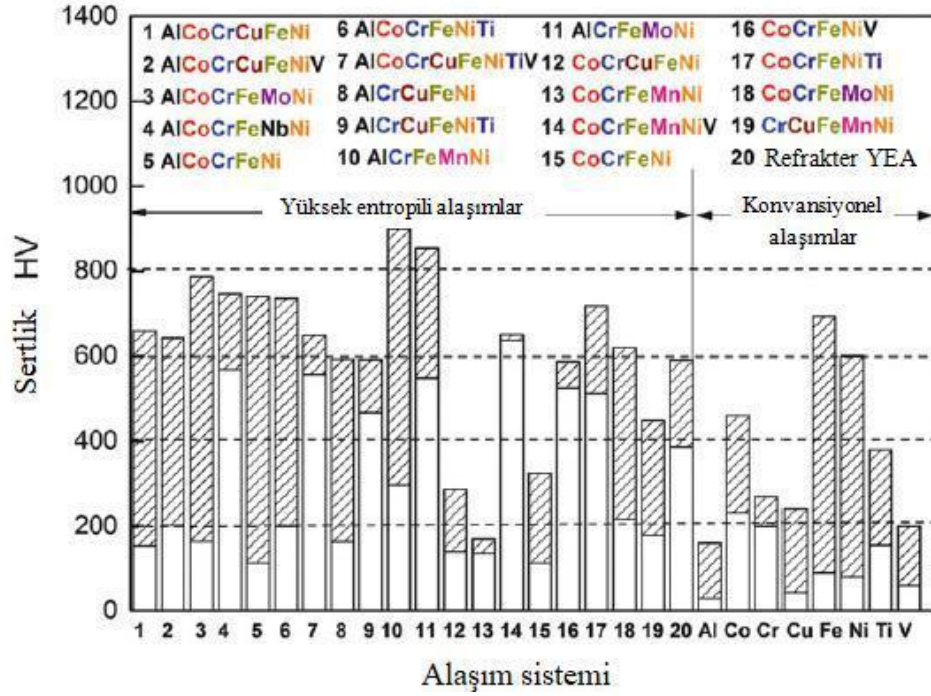
Geleneksel alaşımlarda mekanik özellikler genellikle ana elementin türüne bağlı olarak değişiklik gösterir. Ana elementin yanı sıra, alaşıma eklenen küçük miktardaki diğer elementler de belirli özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunabilir. Ancak YEA’larda, mekanik özellikler daha farklı olabilir. Bu alaşımlarda, mekanik özellikler genellikle alaşımdaki elementlerin özelliklerinden ziyade yapıya bağlıdır. Hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahip YEA’lar çoğunlukla yüksek sertlik ve yüksek akma mukavemetine sahiptir. Buna karşın, yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip alaşımlar genellikle düşük akma mukavemeti ile yüksek plastiklik sergileyebilirler [25].

YEA’lar, özellikle son zamanlarda sertlik, basma, çekme ve yorulma gibi mekanik özellikler açısından sürekli olarak incelenmektedir. Gelecekteki potansiyel malzeme grupları arasında bu alaşımlar, büyük bir umut taşıtmaktadır. YEA’lar, yüksek sertlik, akma dayanımı, süneklik, kırılma tokluğu, korozyon direnci ve yorulma dayanıklılığı gibi çeşitli önemli özellikler sunma kapasitesine sahiptir. Ayrıca, bu özelliklerden birkaçını aynı anda sağlayabilme yeteneğine sahip oldukları rapor edilmiştir [11].

Metalik malzemelerin mekanik özellikleri arasında sertlik değerleri oldukça önemlidir. Sertlik, genellikle Vickers, Rockwell ve Brinell gibi ölçüm yöntemleriyle belirlenir. YEA’lar, geleneksel alaşımlara kıyasla genellikle daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir ve bu değerler genellikle 120 ile 900 HV arasında değişmektedir.

Tablo 3.7’de, son yıllarda en çok araştırılan 20 YEA sistemi ile bazı geleneksel alaşımların sertlik değerlerinin karşılaştırması sunulmaktadır [25].

Tablo 3.7: Geleneksel alaşımlar ile en yaygın kullanılan 20 YEA'nın sertlik değerlerinin kıyaslanması (Taranmış bölge alaşımların sertliklerinin alabileceği değerleri göstermektedir).



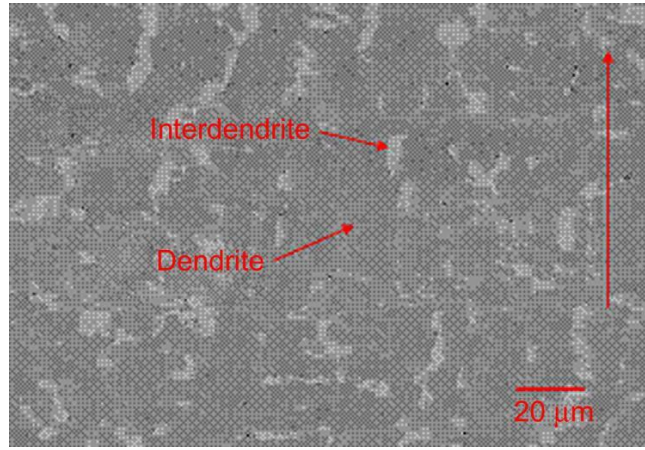
3.8. Ergitme ve Döküm Metoduyla YEA Üretilmesi

YEA'ların üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ergitme ile döküm, toz metalürjisi ve buhar fazında biriktirme gibi yöntemler bu alaşımların üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir [25, 26].

Ergitme ile döküm yöntemiyle, dengeli veya dengesiz soğutma koşullarına göre YEA'lar üretilebilir. Vakum indüksiyon ergitme ve vakum ark ergitme gibi yöntemler en yaygın ergitme yöntemlerindendir. Vakum ark teknolojisiyle 3000°C sıcaklık elde edilerek sağlayarak ergime derecesi çok yüksek olan metallerin bile ergitilmesine imkân sağlanır. Bu yüzden, vakum ark tekniği genellikle daha homojen ve iyi erime özelliklerine sahip alaşımlar elde etmek için tercih edilir. Ancak, bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. İstenen alaşım sistemindeki bazı elementlerin düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle ergime sırasında buharlaşma ve yapıdan uzaklaşma riski bulunmaktadır. Bu nedenle, dökülmesi planlanan YEA sisteminde kullanılacak elementlerin oranları ve miktarlarının dikkatlice ayarlanması

gerekmektedir. Bu tür zorluklarla karşılaşıldığında veya ön görüldüğünde, üretim için dirençli ısıtma fırınları veya vakum indüksiyon ocakları tercih edilmektedir [25, 26].

Ergitme ve döküm yöntemiyle üretilen YEA’larda katılaşma sürecinin yavaş olması, segregasyon mekanizmalarının etkinliği nedeniyle heterojen mikroyapıların oluşmasına yol açabilir. Bu durum, alaşımın belirli bölgelerinde farklı mikro yapıların oluşmasına neden olabilir. Örneğin, $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ sistemiyle yapılan bir çalışmada vakum ark tekniği kullanılarak üretilen YEA incelenmiş ve dendritik ve interdendritik yapılar gözlemlenmiştir. **Şekil 3.5**, bu dendritik ve interdendritik yapıları göstermektedir [27].



Şekil 3.5: Vakum ark metoduyla üretilen $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ sistemli YEA’nın mikroyapısında oluşan dendritik ve interdendritik yapılar.

YEA’nın yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli yüzey modifikasyon tekniklerinin araştırılmasına yönelik literatürde sınırlı da olsa bazı çalışmalar raporlanmıştır. Bu bağlamda, özellikle borlama işlemiyle YEA’ların yüzey özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar literatürde öne çıkmaktadır. Dolayısıyla öncelikle borlama konusundan bahsedilecektir.

4. BORLAMA

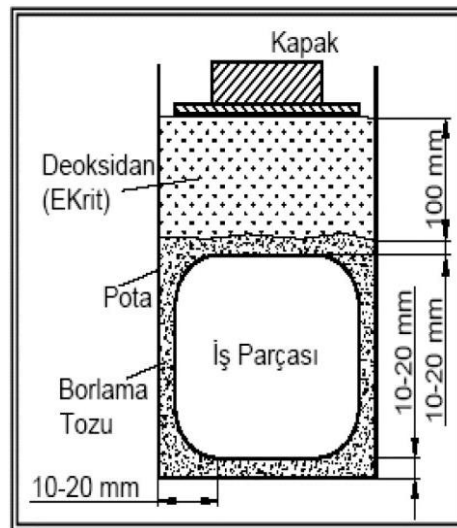
Borlama, demir esaslı malzemelerin yanı sıra nikel, krom, kobalt, molibden, titanyum, mangan, tungsten, niyobyum, tantalyum ve vanadyum gibi demir dışı metallerle alaşımlarını içeren birçok malzemeye uygulanabilen termokimyasal bir yüzey modifikasyon yöntemidir [28, 29]. Bu işlem, yüzeyi temizlenmiş bir malzemeyi 700 ila 1100 °C arasında 1 ila 12 saat boyunca ısıtarak gerçekleştirilir. Borlama, katı, sıvı ve gaz ortamlarında gerçekleştirilebilir. Borlama işleminde üç ana bileşen bulunmaktadır: Bor kaynağı (B_4C , $Na_2B_4O_7$, H_2B_6), aktivatör (KBF_4) ve dolgu malzemesi deoksidanlar. Aktivatörler, borür tabakasının kontrollü büyümesini sağlarken, deoksidanlar malzemenin oksitlenmesini ve ortamdaki tozların yüzeye yapışmasını engeller [30].

4.1 Borlama Yöntemleri

Borlama işlemleri, iki ana gruba ayrılmaktadır: termokimyasal ve termokimyasal olmayan yöntemler. Termokimyasal yöntemlerde, bor atomları sıcaklık ve zamana bağlı olarak altlık malzemeye difüze olur. Bu yöntemler arasında kutu borlama, sıvı borlama, pasta borlama ve gaz ortamında borlama yer alır. Termokimyasal olmayan yöntemler ise fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme gibi yöntemleri içerir [28, 30–34].

Kutu borlama, katı maddelerin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu teknik, uygulanmasının kolay olması, basit ekipman gerektirmesi, ekonomik oluşu ve kimyasal kompozisyonun değiştirilebilmesi gibi avantajlarıyla en yaygın borlama yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Toz karışımlarıyla yapılan bu işlem, geniş bir uygulama yelpazesi sunar [35, 36]. Bu yöntemi uygulamak için kullanılan bileşikler şunlardır: borkarbür (B_4C), ferrobor ve elementer bordur. Bu bileşikler arasında en sık borkarbür tercih edilir. Sodyum bor tetraflorür ($NaBF_4$), potasyum bor tetraflorür (KBF_4), sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi aktivatörler ve silisyum karbür, grafit ve sodyum gibi redükleyiciler kullanılır [36]. Borlanan malzemenin türüne ve istenen bor tabakası kalınlığına bağlı olarak, işlem genellikle 800-1100 °C sıcaklık aralığında ve bir saat veya daha uzun süreler boyunca gerçekleştirilir. Toz halindeki bor verici karışımlar, bor verici bileşenler (bor karbür, saf bor gibi), alkali metaller, aktivatörler ve dolgu

maddelerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Bu borlama tozları, işlem görece malzemenin şekline uygun olarak üretilmiş ısıl dirençli çelik kutularda, parçayı en az 1 cm kalınlıkta kaplayacak şekilde yerleştirilir. Kutunun üstü sızdırmaz bir kapakla kapatılarak işlem normal atmosferde gerçekleştirilebilir veya kutunun ya da fırının içindeki koruyucu gaz atmosferinde yapılabilir (**Şekil 4.1**) [37].



Şekil 4.1: Kutu borlama prosesi.

Borlama maddesinin tane boyutu küçüldükçe temas yüzeyi artar, bu da yayılımı kolaylaştırarak borür tabakasının kalınlığını artırır. Borlama, kaynaklı birleştirmelerde başarıyla uygulanabilir. Kutu borlamanın avantajları arasında düşük maliyet, özel teknik gerektirmemesi ve borlama tozlarının diğer yöntemlere göre daha kolay elde edilebilmesi bulunmaktadır. Ayrıca, toz bileşimi değiştirilebilir ve minimum ekipmanla işlem yapılabilir [36, 38]. Kutu borlamanın dezavantajı, yüzeydeki bor bileşiminin homojen olmamasıdır. Bu durum, işlem sırasında borun dağılımının düzensiz olmasına ve borür tabakasında farklılıklar oluşturabilir [36, 38].

4.2. Borlama İşlemi Uygulanabilen Malzemeler

Altlık malzemenin niteliğine bağlı olarak, borlama işlemi genellikle 700-1100 °C aralığında gerçekleştirilir. Gri dökme demir ve sert metaller gibi malzemelerde ise bu sıcaklıklara çıkılamaz. Gri dökme demirlerin borlanması genellikle 850-880 °C arasında yapılır çünkü içerdikleri steadit ötektiği, 950 °C'de ergimeye başlayabilir ve bu da iş parçasının yüzeyinde deformasyona neden olabilir. Yüksek sıcaklıklarda borlama yapıldığında, tungsten karbür parçacıkları veya bilinen sert karbürlerin de parçalanarak borürlere dönüşmesi mümkündür [39]. Alüminyum, çinko, magnezyum ve alaşımları düşük ergime sıcaklıklarına sahip olduklarından, borlama işlemine uygun değildirler [39]. Demir esaslı malzemeler borlandığında, yüzeyden başlayarak üç bölge oluştururlar: borür tabakası, difüzyon bölgesi ve matris bölgeleri olarak sınıflandırılabilir.

Borlama işlemi, difüzyon kontrollü bir süreçtir; bu nedenle sıcaklık ve işlem süresi arttıkça borür tabakasının kalınlığı da artmaktadır. Ancak, işlem süresinin aşırı uzaması, porozite seviyesinin artmasına ve performansı olumsuz etkileyebilecek kadar kalın bir tabakanın oluşmasına yol açabilir. Östenit fazındaki çeliklerde borlama işlemi sonrasında matris sertleşir. Matrisin sertliği, borlama sonrası çeliğin su ile soğutulmasıyla artırılabilir. Ancak, bu işlem sırasında ani soğuma, borlama tabakasında termal şok oluşturarak çatlamalara neden olabileceği için önerilmez. Sülfürlenmiş ve nitrülenmiş çelikler, yüzeylerinde çatlak oluşma eğilimi nedeniyle borlama işlemi için uygun değildir [28, 39].

Kobalt ve nikel gibi metaller ile bu metalleri içeren sert alaşımlar, borlama işlemi için uygun malzemeler arasındadır. Kobalt ve nikel esaslı karbürler (örneğin, WC ve TiC), yüksek sertlik ve ergime sıcaklığına sahip olmalarına rağmen, nemli atmosfer koşullarında oksidasyona karşı zayıf bir direnç gösterirler. Bu sorunu aşmak için borlama işlemi uygulanabilir. Yumuşak metallerin (örneğin, nikel ve kobalt) borlanması, sinterlenmiş karbürlerin aşınma direncini artırabilir. Ancak, tatmin edici sonuçlar elde etmek için sert metallerin borlanmasında kobalt veya nikel oranının hacimce %6'dan fazla olması gerekmektedir [39, 40].

Unuvar'ın yaptığı tez çalışmasında malzeme olarak ticari saflıkta kobalt tercih edilmiştir. Bu malzemedan çeşitli boyutlarda numuneler hazırlanmıştır. Metalografik inceleme için numuneler, kalıplama işlemi sonrası aşamalı zımparalama ve parlatma

işlemlerine tabi tutulmuştur. Borlama işlemi için Ekabor-3 ticari tozları kullanılmış olup, farklı süre ve sıcaklıklarda borlama yapılmıştır. Borlanan numunelerden alınan kesitler metalografik olarak hazırlanmış ve optik mikroskop ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikro yapıları analiz edilmiştir. Borür tabakası kalınlıkları ölçülerek borlama süresi ve sıcaklığına dair optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana malzemenin sertlikleri mikrosertlik test cihazı ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, X-ışını difraksiyonu (XRD) kullanılarak oluşan borür tabakasının bileşimi belirlenmiştir. Çalışmada, termokimyasal borlama yöntemiyle sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek ticari saflıktaki kobalt üzerinde farklı kalınlıklarda borür tabakası elde edilebileceği ve bu tabakadan ana malzemeye doğru ilerledikçe sertlik değerlerinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır [41].

Ueda ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise Ni, silikonsuz borlama tozu kullanılarak toz paketleme yöntemiyle borlanmıştır. Bu çalışmada, oluşan borür tabakası X-ışını difraktometresi (XRD) ve elektron probu mikro analiz cihazı (EPMA) ile karakterize edilmiştir. Yüksek sıcaklık sertliği, sürtünme ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, borür tabakasının temel olarak Ni₂B'den oluştuğunu ve borlanmış nikelin yüksek sıcaklıklardaki sertliğinin, borlanmamış nikel göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, borlama işlemi nikelin sürtünme ve aşınma özelliklerini iyileştirmiştir [42].

Kaner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ticari saflıktaki Cr tozlarından P/M yöntemi ile numuneler üretilmiş ve borlama işlemine tabi tutulmuştur. Borlama işlemi sonucunda, yüzeyde sert ve yüksek aşınma direncine sahip CrB, Cr₂B, CrB₂, Cr₂B₃ ve Cr₃B₄ borür bileşikleri oluşmuştur. En kalın borür tabakası, 8 saatlik borlama süresi sonunda yaklaşık 30 µm olarak Cr numunesinin dış yüzeyinde elde edilmiştir. Cr numunelerinin yüzeyinden merkeze doğru, sırasıyla 4 saat ve 6 saatlik borlama sürelerinde yaklaşık 15 µm ve 20 µm kalınlığında borür tabakaları oluşmuştur. Borlama süresinin artmasıyla birlikte yüzeydeki borür tabakasının kalınlığı da artmıştır. XRD analizleri, işlenen numunelerin yüzeyinde krom borürlerinin varlığını doğrulamıştır. Her ne kadar 2 saatlik borlama işleminde tabaka oluşumu gözlemlenmemişse de, XRD analizi ve mikrosertlik ölçümleriyle bor difüzyonu kanıtlanmıştır. Yüzey sertliği, 2 saatlik borlama ile yaklaşık 2 kat, 4, 6 ve 8 saatlik borlama ile ise yaklaşık 8 kat artmıştır. Ölçümler, borlamanın Cr malzemeler için etkili

bir yüzey sertleştirme yöntemi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, borlama ile aşınma direnci de önemli ölçüde artmıştır. Bu çalışma, düşük maliyetli üretim süreci ile borlanmış P/M Cr'nin tribolojik sistemler için iyi bir aday olabileceğini ortaya koymaktadır [43].

Vanadyum oranındaki değişiklikler Gündüz tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. İçerisinde %0,5 ila %16 arasında vanadyum bulunan ikili Fe-V alaşımları, 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C'de kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır [44]. Elde edilen bulgulara göre, artan vanadyum miktarıyla yüzey pürüzlülüğü sistemli olarak değişmezken, artan borlama sıcaklıklarıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür. Saf demir üzerinde yapılan XRD analizlerinde FeB ve Fe₂B fazları tespit edilirken, vanadyum miktarının artmasıyla Fe₂B fazı tespit edilememiştir. SEM kesit görüntülerinde saf demirde FeB ve Fe₂B fazlarından oluşan bir borür tabakası ve saf Fe altlık gözlenirken, vanadyum miktarının artmasıyla birlikte borür tabakasının altında belirli bir geometriye sahip olmayan çökeltiler gözlenmiştir. Bu çökeltilerin V₅B₆ fazı olduğu, bir miktar demir içerdiği ve ortalama mikrosertlik değerlerinin 3000 HV civarında olduğu aşındırıcı XRD, Vickers Mikrosertlik ve SEM-EDS analizleriyle tespit edilmiştir. Borlanmış saf demirde testere dişi şeklinde bir borür tabakası/matris arayüzü görülmekte olup, borür tabakası bir miktar porozite ve çatlak içermektedir. Artan vanadyum içeriğiyle birlikte borlanmış Fe-V alaşımlarında testere dişi şeklindeki arayüzey yapısı daha düz bir yapıya dönüşmekte ve borür tabakasındaki porozite ile çatlaklar azalmaktadır. Borür tabakasının kalınlığı artan vanadyum miktarıyla birlikte azalırken, artan borlama sıcaklıklarıyla artmaktadır. Ortalama mikrosertlik değerleri artan vanadyum miktarıyla değişmemiş, ancak %16 vanadyum içeren alaşımda sertlik değerleri yükselmiştir [44].

Titanyumun borlamaya etkisi, Gençer ve ekibinin detaylı bir şekilde incelediği konular arasındadır. Gençer'in araştırmasında, saf demir ve %2, %5 ve %10 oranlarında titanyum içeren ikili alaşımların 1100 °C'de 3 saat boyunca kutu borlama yöntemiyle borlandığı belirtilmektedir [45]. Saf demirin tipik olarak testere dişi morfolojisinde olduğu, borür tabaka kalınlığının ise 320 µm olduğu bulunmuştur. Bu tabakanın tek fazlı Fe₂B'den oluştuğu tespit edilmiştir. Titanyum miktarının artmasıyla birlikte, borür tabakasının düzleşmeye başladığı ve %10 titanyum içeren Fe-Ti alaşımında tabakanın düzleşerek kalınlığının 65 µm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Borür tabakasının FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğu, ayrıca TiB₂ çökeltileri içerdiği,

kesit XRD ve SEM-EDS analizleriyle doğrulanmıştır. Matris bölgesi ile borür tabakası arasında çökeltilerden oluşan bir bölgenin varlığı ve bu çökeltilerin borür tabakası içindeki çökeltilerle benzer bir yapıda olduğu ve TiB_2 fazından oluştuğu belirlenmiştir. Saf demirin mikrosertlik değerinin 1774 HV olduğu, %10 titanyum içeren Fe-Ti alaşımının ise 2300 HV sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir [45].

Tablo 4.1: Çeşitli metal borürlerin tabaka sertliği ve ergime sıcaklığı.

Altlık Malzeme	Borür Tabakasındaki Sürekli Faz	Tabaka Sertliği (HV)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Fe	FeB	1900-2100	1650
	Fe_2B	1800-2100	1410
Co	CoB	1850	-
	Co_2B	1500-1600	1260
	Co_4B	700-800	-
Co-27,5 Cr	CoB	2200 (100g)	
	Co_2B	1550 (100g)	
	Co_3B	700-800	
Ni	Ni_4B_3	1600	
	Ni_2B	1500	
	Ni_3B	900	
Inco 100		1700 (200g)	
Mo	Mo_2B	1660	2000
	MoB_2	2330	2100
	Mo_2B_5	2400-2700	2100
W	W_2B_5	2600	2300
Ti	TiB	2500	1900
	TiB_2	3370	2980
Ti-6Al-4V	TiB	-	-
	TiB_2	3000	-
Nb	NbB_2	2200	3050
	NbB_4	-	-
Ta	Ta_2B		3200-3500
	TaB_2	2500	3200
Hf	HfB_2	2900	3250
Zr	ZrB_2	2250	3040
Re	ReB	2700-2900	2100

4.3 Borürlerin Özellikleri

Bor elementi, periyodik tablodaki birçok elementle etkileşime girerek çeşitli bileşikler üretir. Borürler, güçlü kovalent bağ yapıları sayesinde yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklıkları ve elastik modül gibi üstün özelliklere sahiptir (**Tablo 4.2**). Seramikler içerisinde, borürlerin termal genleşme katsayıları genellikle orta ile yüksek seviyelerde değişirken, yüksek termal iletkenlikleri onları yüksek sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklı hale getirir. Ancak, borürlerin düşük mukavemet ve tokluk değerleri, bir dezavantaj olarak öne çıkmakta ve bu konuda araştırmalar sürdürülmektedir. Ek olarak, pek çok borür, mükemmel elektriksel iletkenlik özellikleri göstererek 5 ila 80 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ arasında değişen değerlerde iletkenlik sunmaktadır [46].

Borürler genellikle düşük iş fonksiyonlarına sahipken, Hall katsayıları çoğunlukla negatiftir. Bu bileşiklerin en belirgin özelliklerinden biri, birçok seramiğe kıyasla mükemmel kimyasal direnç sunmalarıdır. Özellikle $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona karşı gösterdiği direnç son derece başarılıdır. Borlama çalışmalarında, özellikle fırınlarda ısıtıcı eleman olarak kullanılan MoSi_2 intermetalizi üzerinde yapılan araştırmalarda oksidasyon direncinin belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir [47].

Tablo 4.2: Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri.

Borür	Kristal Yapı	Teorik Yoğ. (gr/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Termal Genleşme (10 ⁻⁶ /°K)	Termal İletkenlik (W/moK)	Sertlik (GPa)	Elastik Modül (GPa)	Elektrik Direnci (10 ⁶ Ω.cm)
Co ₃ B	Ortogonal	8,13	1110		17	11,3		28
Co ₂ B	Tetragonal	8,05	1260		14	11,3		33
CoB	Ortogonal	7,32			17	11,3		76
Cr ₂ B	Ortogonal	6,58	1870	14,2	10,9	13,2		107
CrB	Tetragonal	6,14		12,3	20,1	11,8		46
Fe ₂ B	Tetragonal	7,34	1410		17,4	13,1-17,7	284	38
FeB	Ortogonal	6,73	1650	12	12	16,2-18,6	343	80
Mn ₂ B	Tetragonal	7,18	1580		6,6	17,7		40
MnB	Ortogonal	6,36	1890		7,7	20,1		57
Mo ₂ B	Tetragonal	9,23	2280	5		24,5		40
MoB ₂	Hegzagonal	7,99	2375	7,7		11,8		45
Mo ₂ B ₅	Ortogonal	7,45	2140	8,6	50	23	672	26
NbB	Ortogonal	7,57	2917	12,9	15,6	21,5		40
NbB ₂	Hegzagonal	7,00	3036	8	23,5	25,5	637	26
Ni ₃ B	Ortogonal	8,20	1175		41,8	11,7		21
Ni ₂ B	Tetragonal	8,05	1225		54,8	14		14
NiB	Ortogonal	7,17	1590		21,9	15,2		50
TiB	Ortogonal	4,56	2190			22,7		40
TiB ₂	Hegzagonal	4,52	3225		64,4	25,5-33	551	9
VB	Ortogonal	5,60	2570					35
VB ₂	Hegzagonal	5,07	2742	7,6	42,3	20,6-27,5	268	23
W ₂ B	Tetragonal	17,09	2670	6,7		23,7		
WB	Ortogonal	..	2665	6,9		36,3		
W ₂ B ₅	Ortogonal	13,17	2365	7,8	52	26,1	775	22
ZrB ₂	Hegzagonal	6,10	3245	55,9	57,9	22,1-17,9	343-500	10

4.4 Borür Tabakası, Büyüme Mekanizmaları ve Alaşım Elementi Etkisi

Bor atomları, borlanacak malzeme ile etkileşime geçerek çeşitli bor bileşiklerini oluşturmak üzere difüze olur. Bu süreç, tek fazlı veya çok fazlı tabakaların oluşumuna yol açabilir. Tabakanın yapısı, büyüme dinamikleri ve faz bileşimi, ana malzemenin kimyasal bileşimi, borlama sıcaklığı, ortam koşulları ve işlem süresi gibi faktörlerle sıkı bir şekilde bağlantılıdır [28]. Ayrıca, tabakanın mikrosertliği hem yapısal özelliklerine hem de ana malzemenin bileşimine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [28].

Yüzeydeki makro (çizik, çatlak, boşluk vb.) veya mikro (tane sınırı, dislokasyon) hataların bulunduğu bölgelerde borür tabakalarının oluşumu başlar. İlk çalışmalarda, en dış yüzeyde bulunan fazın FeB_x olduğu belirtilirken, daha sonraki çalışmalarda, bu fazın FeB_{1+x} şeklinde olduğu ve buradaki x katsayısının 1'den büyük olduğu vurgulanmaktadır [48–50]. Mösbauer elektron spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde, ilk oluşan borür fazının Fe_2B fazı üzerinde FeB fazının bulunduğu ve en dış yüzeyde ise FeB_{1+x} fazının yer aldığı literatürde ayrıca belirtilmektedir [50, 51].

Bor difüzyonunun Fe_2B ile matris ve FeB ile Fe_2B arasında gerçekleştiği gözlemlenmektedir. X-ışınları analizi ile yapılan çalışmalar, borlama işlemi sırasında belirli oranlarda tabakalar kaldırılarak yapıldığında, Fe_2B fazının ağırlık kazandığını göstermektedir. Borlama sırasında bor içeriğinin önemli bir kriter olduğu açıktır, çünkü Fe-B denge diyagramına göre, borlayıcının bor içeriği bu konuda belirleyicidir. Bor tabakalarının büyüme mekanizmaları araştırılmıştır ve çeşitli çalışmalar bu mekanizmaları ortaya koymuştur [50, 52–54].

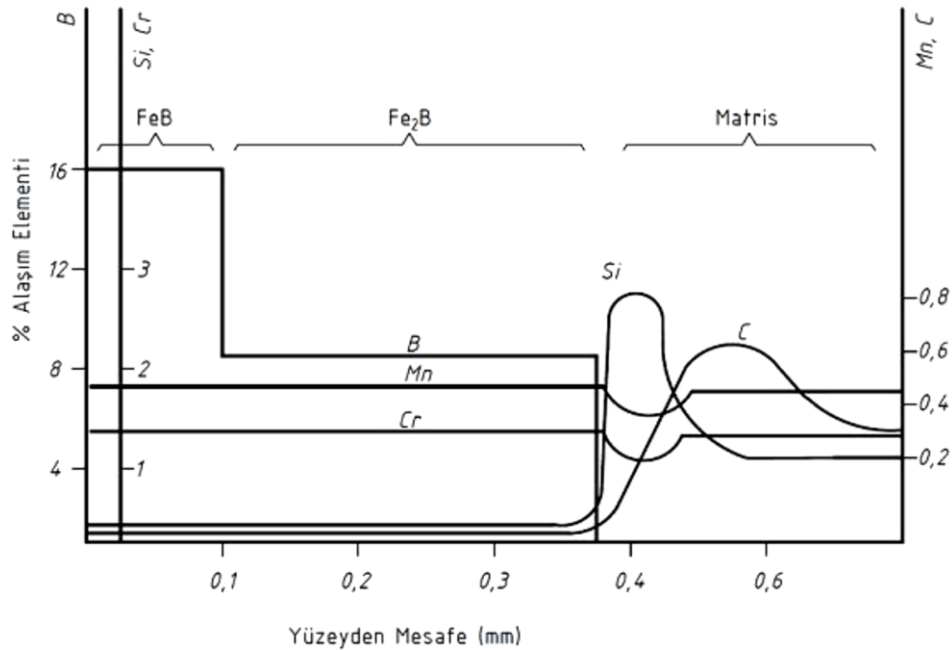
Bor atomlarının en büyük ara kesitli yapı olan ortogonal prizmatik yapıda yayılması kolaylaştırır. Bu yapıda, [001] doğrultusunda yayılan bor atomları, Fe_2B kristallerini oluştururken geçiş bölgesine doğru ilerlerler. Bu büyüme mekanizmasına "difüzyon kanallı büyüme" denir [55]. Bir diğer büyüme mekanizması "uçtan büyüme" olarak adlandırılır. Bu mekanizmada, bor kaynağı ve proses koşullarına göre ilk çekirdekleşen Fe_2B iğnesel olarak büyür ve bor doğrultusunda yönelir [55, 56]. Oluşan iğnesel bor tabakalarının uçlarında meydana gelen gerilmeler ve bükülmeler yeni tabakanın kolonsal olarak büyümesine neden olur.

FeB ve Fe_2B 'nin C ve Si çözünme özelliği olmadığından, bu alaşım elementleri borlama sırasında iş parçasının içeriğinde yüzeyden aşağı doğru baskılanır. Özellikle Fe_2B tane sınırları üzerinde silisyumca zengin bölgeler oluşur ve bu bölgeler yapıda kaba bir şekilde görünür [57]. Bu bölgelere "geçiş bölgesi" denir ve otoradyografik yöntemle yapılan çalışmalar, bu bölgelerin mikroyapıda görüldüğünden daha büyük bir alan kapladığını göstermektedir [57, 58].

İş parçasının kimyasal bileşiminde bulunan alaşım elementleri, borür tabakasının büyüme mekanizmasını ve tipini etkiler. Karbonun borlama üzerindeki etkisi, iş parçasındaki miktarına göre değişir. Düşük ve orta karbonlu çeliklerde dış kökü şeklinde büyüme gerçekleşirken, yüksek karbonlu çeliklerde büyüme düzlemseldir.

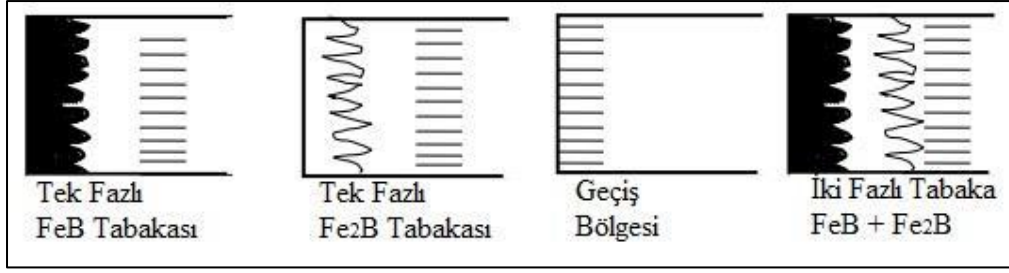
Kromun borür tabakasının büyümesi üzerine etkisi, matris malzemesinin kimyasal bileşimindeki varlığına bağlıdır. Artan krom miktarıyla borlama derinliği azalır ve yapı, kolonsal [59] ve düzlemsel [60] hale gelir. Nikelin etkisi ise kromun tersidir; nikel borür tabakasının yüzeyinde, krom ise iç kısımlarında bulunur. Manganın etkisi de krom gibidir; borür tabakası içine girer ve yüzeye doğru yayılır, böylece borür tabakalarının kalınlığını azaltır.

Alüminyum ve silisyumun borlama sırasındaki etkisi de incelenmiştir. Bu alaşım elementleri, borür tabakasının içinde çözünmez, bu nedenle yüzeye doğru baskılanır. Özellikle Fe_2B tane sınırları üzerinde silisyumca zengin bölgeler oluşur ve bu bölgeler yapıda kaba bir şekilde görünür. Mikroyapı görüntülerinde geçiş bölgesinde görülen ferrit fazının temel nedeni silisyumdur. Çeşitli alaşım elementlerinin borlama prosesine olan etkileri, **Şekil 4.2**'de verilmiştir.



Şekil 4.2: Borür tabakası boyunca alaşım elementlerinin dağılım şeması.

Borür tabakasının özelliklerini etkileyen birkaç önemli faktör vardır. Bu faktörler arasında iş parçasının bileşimi, borlama prosesi, ortamı, ısıtılma sıcaklığı ve süresi yer almaktadır. Borlanmış demir esaslı malzemelerin iç yapıları **Şekil 4.2**'de gösterilmiştir. Bu malzeme, FeB, Fe_2B veya FeB + Fe_2B ve geçiş bölgesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır [61, 62]. Çelik yüzeyinde oluşan her iki katmanın da difüzyon yönünde konumlanmış kolonsal görünümlü kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.3: Borür tabakaları ile geçiş bölgesi şematik gösterimi.

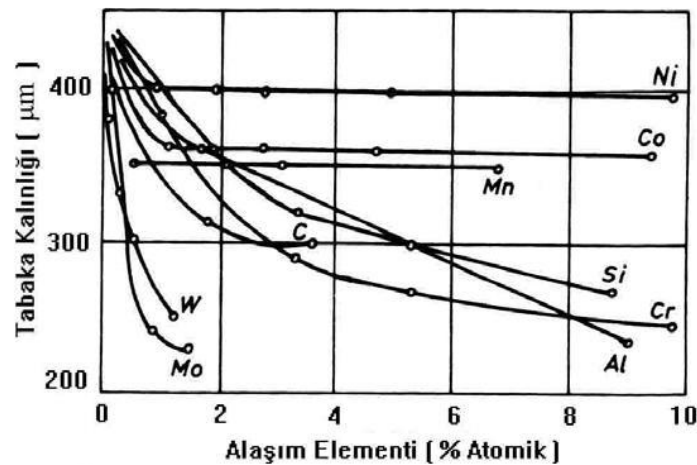
Borlama işlemi, genellikle iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak, borlama bileşenleri ve altlık malzemesi arasında kimyasal etkileşimler başlar. Bu etkileşimler sonucunda yüzeyde hızlı bir şekilde yoğun bir borür tabakası oluşur. Bu aşama, sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir ve genellikle 900 °C civarında yaklaşık 10 dakika sürer. Bu süre, toplam işlem süresine göre kısa olduğu için çoğu zaman göz ardı edilebilir. İlk tabakanın oluşumunu takiben, ikinci aşama devreye girer; bu aşama, difüzyon kontrolünde gerçekleşir ve borür fazları, aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak özellikle tane sınırları ve yüzey defektleri gibi reaktif noktalarda oluşmaya başlar. Bu aşama difüzyon kontrollüdür ve borür fazları, aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak daha reaktif noktalarda, örneğin tane sınırları, dislokasyonlar, yüzey pürüzlülükleri ve yüzey çatlakları etrafında oluşur. Yüksek saflıkta demir gibi, demir-bor reaktifliğinin düşük olduğu durumlarda bu noktaların yalnızca birkaçı reaksiyona girer ve rastgele dağılmış reaksiyon ürünü adacıkları meydana gelir. Ancak, ortamın bor potansiyelinin yüksek olduğu durumlarda, metal yüzeyindeki daha az reaktif alanlarda sürekli bir tabaka oluşumu gözlemlenir. Bu durum, bor potansiyelinin düşük olduğu ancak daha reaktif ortamlarda da geçerli olabilir [63].

Bor elementinin çelik içine difüzyonuyla demir borürleri (FeB, Fe₂B) oluşur ve borür katmanının kalınlığını işlem sıcaklığı ve süresi belirler. Her iki katmanda da difüzyon doğrultusunda konumlanmış kolon biçimli kristal yapılar bulunur. Ağırlıkça % 8,83 B içeren FeB fazı, genel olarak testere dişi morfolojisine sahip tek fazlı Fe₂B katmanının oluşmasına göre tercih edilir [64, 65], çünkü FeB fazı daha kırılgandır [49]. Bu nedenle, FeB + Fe₂B içeren çift fazlı bir katman oluşturulması tercih edilir. Borür tabakaları mikroskop altında diş köküne benzer morfolojik yapılar oluşturur. Yüzeye paralel olarak değil, diş kökü gibi yüzeyin derinliklerine nüfuz etmeleri, tutunma yüzey alanını artırarak yapısal mukavemetleri artırır. Ancak, literatüre göre, artan tabaka kalınlığı ve farklı ısı genleşme katsayıları (FeB/Fe₂B) nedeniyle borür

tabakalarında ve derinliklerinde kırılmalar artmaktadır [62, 65, 66]. Çift fazlı yapılar üzerinde yapılan aşınma çalışmalarında, aşınma yüzeylerinde meydana gelen pullanma görüntülerinin kaynağının, aşınma ile ortaya çıkan ısının tabakalar tarafından farklı oranlarda absorbe edilmesi ve FeB'nin çekme, Fe₂B'nin ise basınç gerilmelerine maruz kalması olduğu düşünülmektedir [62, 67]. Bu nedenlerle, tek tabakalı veya çift tabakada düşük FeB kalınlığına sahip yapılar hedeflenmektedir.

4.5. Alaşım Elementlerinin Borlama Davranışına Etkisi

Borlanmış alaşımların mekanik özellikleri ve morfolojisi, borür tabakasının bileşimi ve yapısıyla doğrudan ilişkilidir; borür tabakasının nitelikleri ise altlık malzemenin kimyasal yapısına bağlıdır. Demir esaslı malzemelerde borür tabakasının tipik dişli yapısı, saf demir, düşük karbonlu çelikler ve düşük alaşımlı çeliklerde görülmektedir. Ancak, alaşım elementi ve karbon miktarının artmasıyla birlikte genellikle bu dişli yapı kaybolur ve yüksek alaşımlı çeliklerde daha düz bir yapı ortaya çıkar. Gençer ve ekibinin yaptığı bir araştırmaya göre, diğer alaşım elementlerine kıyasla saf demire eklenen mangan (Mn), borür tabakasının morfolojisini ve kalınlığını etkilememektedir [68]. Çeliklerdeki alaşım elementlerinin artışı genellikle difüzyon bariyeri oluşturduğundan, borür tabakasının kalınlığını azaltır. Şekil 4.3'te, çeliklerde bulunan Ni, Co, Mn, Si, Cr, C, Al, W ve Mo gibi alaşım elementlerinin miktarlarının borür tabakasının kalınlığı üzerindeki etkileri sunulmaktadır.



Şekil 4.4: Borür tabakası kalınlığının çelikte artan alaşım elementi miktarına bağlı değişimi.

Silisyum ve alüminyum, borür tabakasında çözünmediğinden, bor atomları yüzeyden ana malzemeye doğru itilir. Bu sebeple demir silisyum-karbon bileşikleri ($\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$, Fe_5SiB_2) oluşturarak ana matrisle borür tabakası arasında ayrı bir tabaka oluşmasına neden olur. Bu tabaka, yumuşak ferrit bölgeleri içeren çeliklerde, borür tabakalarında kabarmalara ve borür tabakasının parçalanmasına yol açar [28].

Yüksek nikel içeren çelikler, borür tabakasının dişli yapısını düzleştirip derinliğini azaltırken, yüksek porozite ve zayıf mekanik özellikler de ortaya çıkarır. Nikel genellikle borür tabakasının altında birikmekte, bazen Fe_2B tabakasına veya FeB tabakasına girerek Ni_3B bileşikleri oluşumuna yol açmaktadır. [28]. Ayrıca, FeB ve Fe_2B arayüzeyinde şiddetli bir şekilde segregasyon olur. Bu segregasyon hem Fe-14Ni 'de hem de östenitik çeliklerde gözlenir. Bu nedenle, östenitik çeliklerin gaz ortamında borlama işlemi yapılması durumunda, elde edilen borür tabakası daha yoğun (düşük porozite), daha homojen ve gaz ortamında borlamanın düşük bor aktivasyonundan dolayı tek fazlı (Fe_2B) yapıda olacaktır [28].

Krom, demir borürlerin yapısını ve özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir alaşım elementidir. Ana malzemede bulunan krom miktarı, borür tabakasında kromca zengin bölgelerin oluşmasına, bor tabakası kalınlığının incelmeye ve ana malzeme ile borür tabakanın arasındaki yüzeyin düzleşmesine neden olur [28].

Tungsten, molibden ve vanadyum gibi alaşım elementleri, çeliklerde borür tabakasının kalınlığını azaltarak dişli yapının düz bir yapıya dönüşmesine yol açmaktadır [28].

Ancak, yapılan çalışmalarda çeliklerdeki alaşım elementlerinin borlamaya etkisinin gözlemlendiği ifade edilse de, elde edilen veriler karmaşık bir etkiye sahip olduğundan, bu alaşım elementlerinin borlamaya etkisi net bir şekilde belirlenmemektedir. Alaşım elementlerinin net etkisini belirlemek için, saf demir ile bu alaşımların ikili ve üçlü kombinasyonlarının oluşturulması ve borlama üzerindeki etkilerinin gözlemlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Fe-M ($\text{M}=\text{Cr, Ni, Mn, Ti, Co, Mo, Mn, Cu, W, V} \dots$) ikili demir esaslı malzemeler borlanarak alaşım elementinin etkisini ortaya çıkarmaya yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Nikelin borlamaya etkisini araştırmak için demirle %4 ve %14 oranlarında nikel içeren ikili alaşımlar hazırlanmış ve bu alaşımlar $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca borlanmıştır. Nikel, diğer alaşım elementlerinde olduğu gibi miktarı arttıkça, borür tabakasının testere dişi morfolojisinden düz bir yapıya dönüşmesine neden olur. Ayrıca, nikelin

borür tabakasında çok fazla gözenek oluşmasına ve dolayısıyla mekanik özelliklerin kötüleşmesine yol açar. Bunun yanı sıra, borlanan alaşımların FeB ve Fe₂B olmak üzere çift fazlı bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, nikelin bor tabakasının altında şiddetli bir şekilde ayrılma gösterdiği gözlemlenmiştir [69].

Manganın etkisi de Gençer tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. İkili Fe-Mn alaşımları, içerisinde %1 ila %16 arasında mangan bulunan, 1100 °C'de kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır [68]. Gençer'in çalışmasına göre, mangan borür tabakasının kalınlığını ve morfolojisini değiştirmemektedir. Saf demirde gözlenen çift fazlı borür tabakasındaki FeB ve Fe₂B fazları arasındaki termal genleşme katsayısı farkından kaynaklanan çatlaklar, %8 ma ve daha yüksek miktarda mangan içeren Fe-Mn alaşımlarında ortadan kalkmaktadır. Ayrıca, yapılan kesit XRD analizlerinde MnB'nin tespit edildiği belirtilmiştir.

Ayrıca, ikili alaşımlara ilaveten üçlü alaşımlar da üretilerek altlıktaki kimyasal bileşimin borlama davranışına etkisini ortaya çıkarmaya yönelik çalışmalarda literatürde raporlanmıştır.

Maçkan'ın yaptığı çalışmada, demir esaslı malzemelerdeki nikel ve krom elementlerinin borlanma davranışına etkilerini incelemek amacıyla, önce %1, 2, 4, 6 ve 8 atom nikel içeren Fe-Ni ikili alaşımları, ardından %8 atom nikel ile %1, 2, 4, 8 ve 16 atom krom içeren Fe-Ni-Cr üçlü alaşımları, ark ergitme yöntemiyle üretilmiştir. Bu alaşımlar, saf demirle birlikte, 1000°C sıcaklıkta 3 saat süreyle kutu borlama yöntemi ve Ekabor-II tozu kullanılarak borlanmıştır. Borlanmış numunelerin karakterizasyonu XRD, SEM, SEM-EDS ve Vickers mikrosertlik ölçümleri ile yapılmıştır. Saf demirde oluşan borür tabakası, artan nikel ve krom miktarlarıyla daha düz bir yapıya dönüşmüştür. Tüm borlanmış numunelerde FeB ve Fe₂B fazları tespit edilmiştir. Artan krom oranı ile birlikte kaplama altında iğnemsî (Fe,Cr)-B yapılar oluşmuş ve yüksek krom içeren numunelerde CrB fazı gözlenmiştir. Bu fazlar, ana borür tabakası ile altlık arasında geçiş bölgesi oluşturmuştur. Ayrıca, artan nikel ve krom miktarları borür tabakasının kalınlığını azaltırken, en yüksek krom içeriğine sahip numunelerde mikrosertlik değerleri artış göstermiştir [70].

4.6. YEA ve YEA Esaslı Kaplamalar

YEA'lar ve bor arasındaki ilişki dünya genelinde gerçekleştirilen akademik bilimsel çalışmalarla güçlendirilmiştir. Bu çalışmalarda, bor ilavesinin YEA'ların mikroyapısındaki değişimler üzerindeki etkileri ve mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, bor ilaveli YEA'lar ile ilgili kaplama, korozyon direnci, martenzitlik etkisi ve sertlik değerlerinin artırılmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Erdoğan'ın yaptığı çalışmada, toz metalurjisi ile üretilen $\text{CoCrFeNiAl}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}$ yüksek entropi alaşımları (YEA), mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla borlanmıştır. Sinterleme işlemi, 2 saat boyunca Ar ortamında 1200°C 'de gerçekleştirilmiş, borlama ise 90 ağırlıkça% B_4C + 10 ağırlıkça% NaBF_4 borlama tozu karışımı kullanılarak 2 saat boyunca 900 , 1000 ve 1100°C 'de yapılmıştır. Örneklerin mikroyapıları, yoğunlukları, yüzey pürüzlülükleri ve mekanik özellikleri (sertlik, kırılma tokluğu ve nanoindentasyon tepkileri) araştırılmıştır. Sinterleme sonrasında FCC, BCC ve sigma fazları gözlenirken, borlama sonrasında yüzeylerde kompleks metal borürler oluşmuştur. Gözlenen görelî yoğunluk değerleri %85 ile %90 arasında değişmektedir. Borlama sonrasında silisit içermeyen borür tabakalarının oluşması nedeniyle yüzey sertliğinde önemli sertlik artışları gözlemlenmiştir. Borür tabaka kalınlığı ve sertliği, borlama sıcaklığı arttıkça artmıştır. Sinterlenmiş örneklerin yüzeyinin elastik modülü (47.07 GPa), borlama işlemi ile $140\text{-}151\text{ GPa}$ aralığındaki değerlere yükselmiştir. Borlanmış örneklerde elde edilen kırılma tokluğu değerleri, 3.57 ile $4.25\text{ MPa m}^{1/2}$ arasında değişmiştir ve borlama sıcaklığının artması kırılma tokluğunu azaltmıştır [71].

Döleker'in yaptığı çalışma, borlama işlemine tabi tutulmuş $\text{CoCrFeNiAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ yüksek entropi alaşımlarının (YEA) yüksek sıcaklıkta korozyon ve oksidasyon davranışının detaylı bir şekilde incelenmesine odaklanmaktadır ve bunların gelişmiş mühendislik uygulamalarında kullanımını ele almaktadır. $\text{CoCrFeNiAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ YEA, ark eritme yöntemiyle üretilmiştir. Borlamadan önce yapılan XRD ve SEM-EDS analizleri, alaşımın farklı kimyasal bileşime sahip dört farklı fazdan oluştuğunu belirlemiştir. $\text{CoCrFeNiAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ YEA'nın kutu borlama işlemi, 1000°C 'de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Borlama işlemi sonucunda, yüzeyde $(\text{CoFe})\text{B}_2$, CrFeB , CoNbB , FeB ve NiB fazlarından oluşan kompleks borür tabakaları elde edilmiştir. Bu tabakaların kalınlığı $40\text{ }\mu\text{m}$, sertliği ise 3004 HV olarak belirlenmiştir. Borun YEA

mikroyapısına difüze olmasıyla boşlukları doldurarak mikroyapının karnabahar görünümünden başlayıp, yoğun ve gözeneksiz bir görünüme dönüştüğü belirlenmiştir. Daha sonra borlanmış ve borlanmamış YEA alaşımları, sırasıyla Na_2SO_4 ve V_2O_5 eriyik tuzlarda 900°C 'de döngüsel sıcak korozyon testine tabi tutulmuştur. Sıcak korozyon testleri sonrasında, her iki örnekte de aşırı korozyona bağlı olarak uzun çubuk şeklinde yapılar gözlemlenmiştir, ancak borlanmış alaşımlar sıcak korozyon hasarına daha dirençli olmuştur. Oksidasyon testleri sonrasında, YEA'nın daha iyi oksidasyon direnci sağlayan kompakt bir koruyucu alumina tabakası içerdiği, borlanmış YEA'da ise çatlaklarla dolu koruyucu olmayan karışık oksitlerin baskın olduğu belirlenmiştir [72].

Liu ve ekibinin yaptığı çalışmada, $\text{Al}_{5,5}\text{CoCrFeNi}$ yüksek entropi alaşımına bor ilavesinin mikroyapı, faz ve aşınma özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. YEA'nın altı farklı parametrede üretimi gerçekleştirilmiş olup, ilk parametre borsuz iken diğerleri %0,2-0,4-0,6-0,8 ve 1 oranında bor ilaveli dökümü içermiştir. Bor ilavesinin artmasıyla aşınma dirençleri ve aşınma dayanımlarında artış gözlemlenmiştir. 50 gram yük ile 15 saniye uygulanarak Vickers sertlik izleri oluşturulmuş ve bor ilavesiyle mikrosertlik değerlerinde artış olduğu raporlanmıştır. Bor ilavesi sonrasında kristal yapının temel FCC yapısında değişiklik olmamıştır. Gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları, borsuz üretilen YEA'ların tipik dendrit ve interdendrit yapısına sahip olduğunu, ancak bor ilavesi sonrasında bu yapının belirgin hale geldiğini göstermektedir [73].

Bir diğer çalışmada, Yizhu He ve arkadaşları tarafından, farklı bor oranlarında lazer kaplamanın $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Cu}_{0,7}\text{Si}_{0,1}\text{B}_y$ YEA'nın mikroyapı ve sertliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen YEA'lar FCC kristal yapıya sahiptir. Al oranı sabit (0,3) tutularak bor oranları değiştirilmiş ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Artan bor içeriğinin, $\text{Al}_{0,3}\text{B}_y$ bileşeninin kesitsel mikroyapısındaki etkisi gözlemlenmiştir. $\text{Al}_{0,3}\text{B}_{0,15}$ kaplamanın tipik bir dendritik mikroyapıya sahip olduğu, basit bir FCC fazından oluştuğu belirlenmiştir. $\text{Al}_{0,3}\text{B}_{0,3}$ kaplamasının ise daha büyük tane boyutlarına sahip interdendritik alan içeriği olan benzer bir dendritik mikroyapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. $\text{Al}_{0,3}\text{B}_{0,6}$ kaplamasında ise yumurta benzeri bir çekirdek kabuk yapısının görüldüğü belirtilmiştir. Ayrıca, mikroyapının nanometre ölçeğinde modüle edilmiş bir sepet örgüsü morfolojisine dönüştüğü belirlenmiştir. Yüksek entropi alaşımlarında, Al miktarı sabitken bor miktarının artmasıyla sertlik

değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Al miktarlarına göre karşılaştırıldığında, Al değeri yüksek olan YEA'ların daha yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu ifade edilmiştir [74].

Lee ve ekibinin yaptığı çalışmada, bor ilaveli $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$ YEA'nın 1N sülfürik asitteki korozyon direnci incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$ YEA, aynı koşullarda 304 paslanmaz çeliklerden daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğu raporlanmıştır. Borsuz $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ YEA, borlu $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ YEA'ya göre daha iyi korozyon direncine sahiptir. Bu alaşımlar lokal korozyonlara karşı duyarlı değildir. Yapılan EDS analizlerinden sonra, oluşan alaşım çökeltileri Cr, Fe ve B bakımından zengindir. Korozyona uğrama açısından, $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$ YEA, 304 paslanmaz çeliklerine göre daha zayıftır. Borsuz olarak elde edilen YEA'ya ilave edilen bor miktarlarının artmasıyla korozyon dirençlerinde düşüş gözlemlenmektedir [75].

CoCrFeNiMn yüksek entropi alaşımları, yüzey sertliğini ve aşınma direncini artırmak amacıyla kutu borlama işlemine tabi tutulmuştur. Borlama tabakasının kalınlığı zaman ve sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Daha sonra, YEA'daki B elementinin difüzyon davranışını incelemek için frekans faktörü D_0 ve difüzyon aktivasyon enerjisi Q hesaplanmıştır ve sırasıyla $9.15 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ve 206.93 kJ/mol olarak bulunmuştur. Borlama işlemi sırasında elementlerin difüzyon davranışı incelenmiş ve borür tabakasının metal atomlarının dışa doğru difüzyonu ile oluştuğunu, difüzyon tabakasının ise B atomlarının içeri doğru difüzyonu ile oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, CoCrFeNiMn YEA'nın yüzey mikrosertliği önemli ölçüde artırılarak $23.8 \pm 1.4 \text{ GPa}$ 'ya yükseltilmiş ve sürtünme katsayısı 0.86'dan 0.48-0.61 arasına düşürülmüştür [76].

Mingyu'nun yaptığı çalışmada CoCrFeNiMn YEA'lar, yüzey sertliğini ve aşınma direncini artırmak amacıyla tozla paket borlama işlemine tabi tutulmuştur. Borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak borür tabakası kalınlığındaki değişim incelenmiştir. Borlama sürecindeki elementlerin difüzyon davranışı gözlemlenmiş ve Pt etiketleme yöntemi ile metal atomlarının dışa doğru, bor atomlarının ise içe doğru difüze olarak borür tabakasının ve difüzyon katmanının oluştuğu gösterilmiştir. Ayrıca, CoCrFeNiMn YEA'nın yüzey mikrosertliği önemli ölçüde artarak $23.8 \pm 1.4 \text{ GPa}$ 'ya yükselmiş ve sürtünme katsayısı 0.86'dan 0.48~0.61 aralığına düşmüştür [77].

Chen'in yaptığı çalışmada yüzey merkezli kübik (FCC) yapıya sahip CoCrFeNi YEA'ına NbB₂ ilave edilerek (CoCrFeNi)_{100-x}(NbB₂)_x (x=0, 2, 4, 6, 8 at.%) alaşımları hazırlanmıştır. Alaşımların faz yapısı, mikro yapısı ve çekme mekanik özellikleri incelenmiş ve mekanizmalar tartışılmıştır. Sonuçlar, güçlendirilmiş tüm alaşımların mikro yapısının matris FCC fazı, Laves fazı ve (Cr₃Fe)B_x fazından oluştuğunu göstermektedir. Ötektik yapı ve (Cr₃Fe)B_x fazları, dendritler arası bölgede oluşmakta olup, ötektik yapı Laves ve FCC fazlarından meydana gelmektedir. Nb ve B elementlerinin artmasıyla birlikte, x değeri 0'dan 8'e çıktığında, Laves ve (Cr₃Fe)B_x fazlarının hacim oranları sırasıyla %0'dan %5.84'e ve %8.3'e kadar kademeli olarak artmaktadır. Çekme test sonuçları, alaşımların nihai mukavemetinin 409 MPa'dan 658 MPa'ya kadar kademeli olarak arttığını, ancak kopma uzamasının %75'ten %1.6'ya düştüğünü göstermektedir. Kırılma analizi, çatlağın (Cr₃Fe)B_x fazından kaynaklandığını ortaya koymuştur. CoCrFeNi alaşımları, esas olarak ikinci fazlar (Laves fazı ve borür fazı) ile güçlendirilmiştir [78].

Garip'in yaptığı çalışmada toz paket borlama işlemiyle borlanmış CoCrFe₂Ni_{0.5} YEA'nın oksidasyonu, 900 °C'de 120 saat boyunca incelenmiştir. 900 °C'de 6 saat süren borlama işlemi, iki katmanlı bir yapı oluşumuna yol açmıştır: En dış kısımda Ni₂Si tabakası bulunurken, iç kısım MB/M₂B tabakasından oluşmuştur. Borlanmış alaşım, 0.0383 (mgn cm⁻²n h⁻¹) gibi en düşük oksidasyon hız sabiti ile daha iyi oksidasyon direnci göstermiştir. Ayrıca, bu alaşım daha yoğun, kompakt ve daha az kusura sahip sürekli bir oksit tabakası oluşturmuş, bu da oksidasyon direncindeki iyileşmeyi doğrulamıştır. Borür tabakası ile Ni₂Si tabakası, borlanmış alaşımın artan oksidasyon performansını artırmıştır [79].

Wu'nun yaptığı çalışmaya göre tek fazlı yüzey merkezli kübik (FCC) yapıya sahip YEA'lar genellikle mükemmel plastisiteye sahiptir. Ancak, bu alaşımların oda sıcaklığındaki sınırlı dayanım ve sertlikleri, aşınma direncinin düşük olmasına yol açar ve bu durum tribolojik ve mühendislik uygulamalarını engeller. Bu çalışmada, Al_{0.1}CoCrFeNi YEA'larının tribolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla paket borlama yöntemi kullanılmıştır. Borlama işlemi sırasıyla 2, 4, 6 ve 8 saat süreyle 900 °C'de gerçekleştirilmiştir. Borlanmış alaşımların yapısı ve faz oluşumu incelenmiştir. Ayrıca, borlanmış alaşımların kuru ve deiyonize su içinde Si₃N₄ toplarına karşı karşılıklı kayma aşınma davranışı araştırılmıştır. YEA yüzeyinde toplam kalınlığı yaklaşık 17.3–58.5 µm olan çift katmanlı bir borlama tabakası oluşmuştur. Borlanmış

alaşımın aşınma mekanizması, borlama süresi arttıkça aşındırıcı ve ayrılma aşınmasından, cilalama etkisine dönüşmüştür. Buna karşılık, borlanmış alaşımların deiyonize su içinde aşınma mekanizması, borlama süresi ile birlikte iki vücut aşınmasından üç vücut aşınmasına doğru değişmiştir. Aynı zamanda, Si_3N_4 karşı yüzeyinin aşınma mekanizması da giderek üç vücut aşınmasına dönüşmüştür [80].

Ceylan'ın yaptığı çalışmada, CoCrFeNi orta entropili alaşımına farklı oranlarda Hf, Ti, Nb ve Zr elementleri ilave edilerek ötektik ve ötektik olmayan kompozisyondaki YEA'ların farkları kıyaslanmış ve bu alaşımlara nitrürlemenin etkisi incelenmiştir. Zr ve Hf elementleriyle zenginleştirilen $(\text{CoCrFeNi})_{88,85}(\text{Zr})_{11,15}$ ve $(\text{CoCrFeNi})_{90,5}(\text{Hf})_{9,5}$ alaşımlarında tamamen ötektik bir yapı görülürken, Ti ve Nb elementleriyle katılan alaşımlarda yalnızca kısmen ötektik bir yapı oluşmuştur. Nitrürleme işlemi sonrası tüm alaşımların yüzeylerinde yoğun ve sürekli bir nitrür tabakası oluşmuştur. CoCrFeNi alaşımına eklenen Nb, Ti, Hf ve Zr elementlerinin miktarındaki artışla beraber nitrür tabakasının kalınlığında genel bir azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Nitrürleme sonucunda, katı çözeltili formunda olan CoCrFeNi-XN (X=Nb, Zr, Ti, Hf) nitrür fazlarının yanı sıra, alaşıma eklenen elementin türüne ve miktarına bağlı olarak CrN, Fe₃N, Hf₃N₂, Nb₄N₅, Ti₂N, Zr₇O₁₁N₂ gibi nitrür ve oksinitrür fazların da oluştuğu belirlenmiştir. Alaşımlar içerisinde bu fazların da katı çözeltili şeklinde yer aldığı tespit edilmiştir. Sertlik değerleri açısından incelendiğinde, CoCrFeNi alaşımı en düşük sertliğe (258 HV) sahipken, Nb katkılı $(\text{CoCrFeNi})_{89,52}(\text{Nb})_{10,48}$ alaşımı en yüksek sertliğe (738 HV) ulaşmıştır. Nitrürleme işlemi sonrasında ise en düşük sertlik değeri CoCrFeNi alaşımında (1164,78 HV), en yüksek sertlik değeri ise $(\text{CoCrFeNi})_{88,85}(\text{Zr})_{11,15}$ alaşımında (1543,13 HV) elde edilmiştir. Genel anlamda sertlik artışı, katı çözeltili sertleşmesi ile nitrür fazlarının oluşumunun birlikte yarattığı etkilerden kaynaklanmaktadır [81].

Cengiz'in yaptığı çalışma, karmaşık kimyasal kompozisyona sahip yüksek entropi alaşımları (YEA) olan CoCrFeNi alaşımlarının borlama davranışı üzerinde refrakter elementlerin (Ti, Nb) içeriğinin etkisini araştırmayı amaçlamıştır. X-ışını Kırınımı (XRD) analizi, Ni₂Si, FeB, Fe₂B, Co₂B ve Cr₅B₃ fazlarını içeren borür tabakalarının oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, TiB₂ ve NbB₂ fazları sırasıyla CoCrFeNiTi ve CoCrFeNiNb alaşımlarında tespit edilmiştir. Alaşımlardaki Ti ve Nb içeriği, borür tabakasının kalınlığını azaltmıştır; CoCrFeNi için 70 µm, CoCrFeNiTi için 7 µm ve CoCrFeNiNb için 4,3 µm ölçülmüştür. Borür tabakasına yakın birikmiş olan Silisyum

(Si) atomlarının altlık alaşıma geçmediği gözlenmiş, bu da borür tabakasının Si atomlarının geçişini engellediğini göstermektedir. Borür tabakalarının arayüzeyleri tüm alaşımlarda düzgün bir morfoloji sergilemiştir [82].

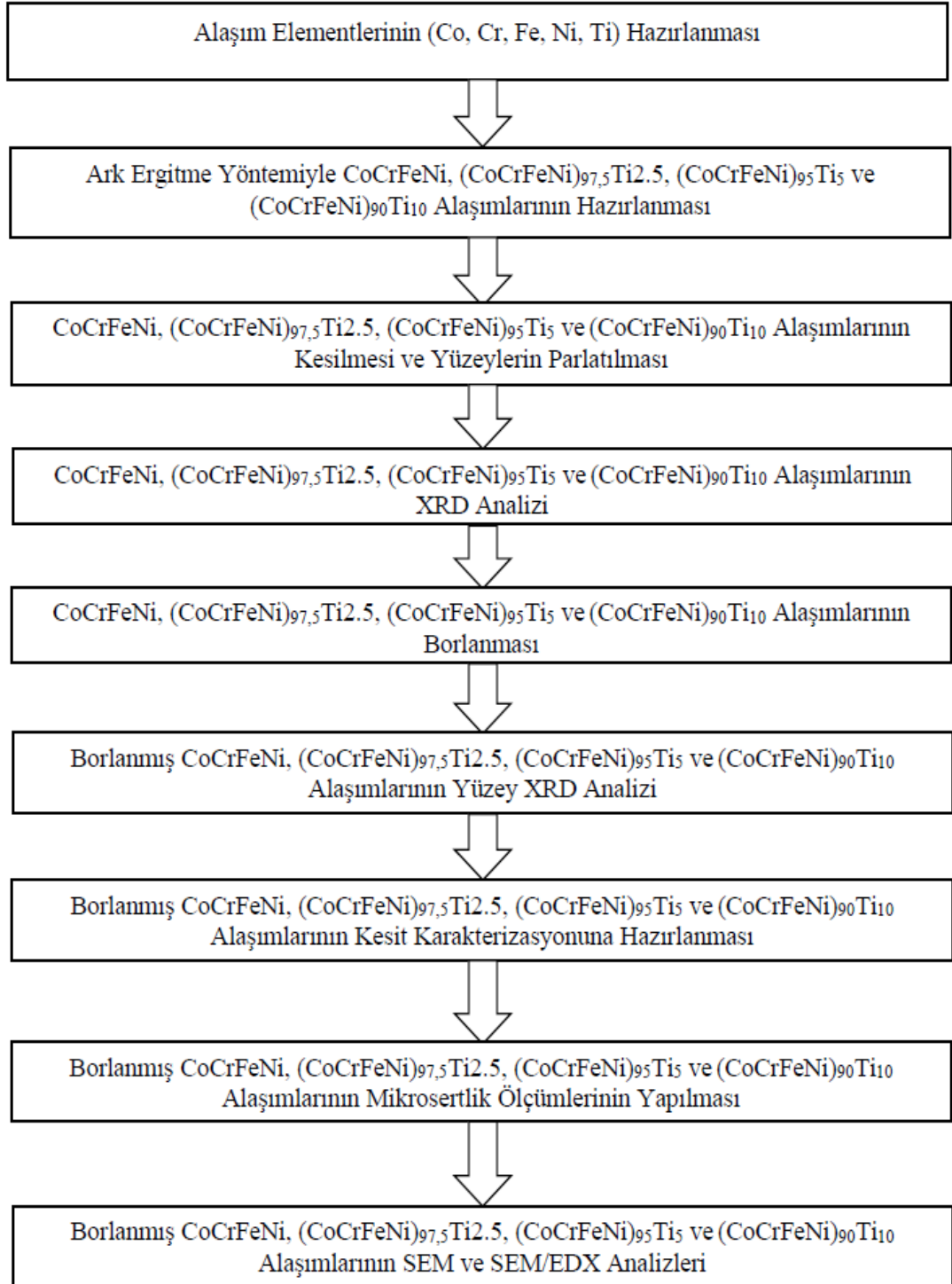
Cengiz'in yaptığı bir diğer çalışmada Nb ilavesinin (2, 5, 10 at. %) CoCrFeNiNb_x YEA'lar üzerindeki borosilisitleme etkileri araştırılmıştır. Vakum ark ergitme yöntemiyle elde edilen bu alaşımlar, YMK (FCC) ve Laves-C14 fazları içermektedir. Nb miktarındaki artış, YMK fazında azalmaya neden olurken, Laves fazının miktarında artış gözlenmiştir. Termokimyasal işlem sonrasında, çok fazlı bir borür tabakası ve silisyum açısından zengin bir tabaka ortaya çıkmış ve Ni₂Si, FeB, Fe₂B, Co₂B, Cr₅B₃, Nb₅Si₃ ve NbB₂ gibi fazların oluştuğu belirlenmiştir. Nb₅Si₃ ve NbB₂ fazlarının oluşumu, Nb ilavesinin bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Silisyum + Borür tabakalarının kalınlığı, Nb içeriği arttıkça belirgin şekilde azalmış, aynı zamanda geçiş/difüzyon bölgesi de benzer bir azalma göstermiştir. Alaşımlardaki Nb oranının artışı, Si ve B atomlarının içe doğru difüzyonunu engelleyerek, Si/B penetrasyon derinliğini azaltmıştır. Toplam tabaka kalınlıkları, Nb içeriği %2, %5 ve %10 olan alaşımlar için sırasıyla 45 µm, 27 µm ve 12 µm olarak ölçülmüştür. Yüzey işleminden sonra alaşımların yüzey sertlik değerlerinde belirgin bir artış tespit edilmiştir [83].

Cengiz'in yaptığı bir başka çalışmada, CoCrFeNiHf_{0.1-0.42} YEA'lar üzerinde borlama ve silisitleme işleminin etkisi incelenmiştir. CoCrFeNiHf_x alaşımına eklenen Hf miktarı arttıkça, alaşımların yapısı yavaş yavaş tek fazlı YMK'den önce Ni₇Hf₂ + YMK, ardından C15 Laves ve YMK fazlarına dönüşmüştür. Borlama/silisitleme işlemi, silisyum açısından zengin bir tabaka ve bir borür tabakası (BT) oluşmasına yol açmıştır. Alaşımlardaki Hf oranının artması, birleşik tabaka kalınlığının azalmasına neden olmuş ve bu kalınlıklar CoCrFeNi, CoCrFeNiHf_{0.1}, CoCrFeNiHf_{0.2} ve CoCrFeNiHf_{0.42} için sırasıyla 70 µm, 63 µm, 20 µm ve 15 µm olarak ölçülmüştür. Buna karşın, geçiş/difüzyon bölgesinin kalınlığı alaşımlardaki Hf miktarı arttıkça artış göstermiştir. Silisyum atomları, borür tabakasının yakınında toplanmış ancak CoCrFeNi altyapısına geçmemiştir. CoCrFeNi'de gözlemlenenin aksine, CoCrFeNiHf_x alaşımlarında Si atomları Ni bakımından zengin faz olan Ni₇Hf₂ boyunca geçiş yapmıştır. Ayrıca, kaplamadaki Cr ve B açısından zengin bölge (Cr₅B₃), Si'nin CoCrFeNiHf_x alaşımlarına taşınmasını sınırlamıştır. XRD analizleri, borür tabakasının Ni₂Si, FeB, Fe₂B, Co₂B ve Cr₅B₃ fazlarını içerdiğini göstermiştir [84].

Bor ilaveli YEA'ların incelenmesi, borun etkisinin oldukça belirgin olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalar, yeni malzemelerin doğuşunu ve mevcut malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır. Gelecekte, YEA'lara bor ilavesinin daha yaygın olarak kullanılması beklenmekte olup, bu alandaki gelişmeleri ve değişimleri farklı akademik ve bilimsel çalışmalarda görmek mümkün olacaktır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akış diyagramı **Şekil 5.1**'de görülmektedir.



Şekil 5.1: Deneysel çalışmaların akış şeması.

Yüksek saflıkta alaşım elementleri temine edilerek, CoCrFeNi, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımları ark ergitme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan silindirik çubuk şeklindeki alaşımlar dilimlenerek 10-12 cm çapında ve 3 mm kalınlığında numuneler elde edildi. Bu disk şeklindeki numunelerin metalografik olarak hazırlandıktan sonra SEM, SEM-EDS ve XRD ile karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra numuneler Ekabor tozu doldurulmuş 3 farklı potaya gömüldü. Borlama prosesi, 1000 °C'de önce 75 dakika, sonra 150 dakika ve daha sonra 300 dakika sürelerde ayrı ayrı gerçekleştirildi. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde borlama işleminden sonra fırında soğutma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına borlanmış numuneler potalardan çıkarıldı ve yüzeyleri mekanik olarak temizlendi. Daha sonra numuneler yüzeyden XRD ile karakterize edildi. Kesitten karakterizasyon için numunelerin kesiti açığa çıkacak şekilde kesildi, kalıba alındı, metalografik olarak hazırlandı ve kesitten mikro sertlik ölçümü, SEM, SEM-EDS incelemesi yapıldı.

5.1. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Hazırlanması

Alfa Aesar'dan firmasından yüksek saflıktaki Co, Cr, Fe, Ni ve Ti metalik tozları, çapları 45 µm'den küçük (– 325 mesh) olacak şekilde tedarik edildi. Tozların saflıkları sırasıyla Co için %99,90, Cr için %99,00, Ni için %99,90, Fe için %99,97 ve Ti için %99,5'tir. Tozlar, CoCrFeNi, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ bileşiminde hazırlandı. Üretimi yapılan YEA'nın tasarımıda öngörülen kütleli bileşimleri **Tablo 5.1**'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Ark ergitme yöntemiyle alaşım hazırlamak için kullanılan Co, Cr, Fe, Ni ve Ti parçacıklarının ağırlıkça miktarları.

Alaşım	Bileşim (at. %)				
	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
CoCrFeNi	26,14	23,06	24,77	26,03	-
(CoCrFeNi) _{97.5} Ti _{2.5}	26,08	23,01	24,72	25,98	0,21
(CoCrFeNi) ₉₅ Ti ₅	26,03	22,96	24,66	25,92	0,43
(CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀	25,85	22,81	24,49	25,74	1,10

5.1.1. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Hazırlanması

Tablo 5.1'de verilen bileşime uygun olacak şekilde CoCrFeNi, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nı oluşturmak üzere, metaller verilen miktarlarda tartılarak karıştırılmış ve ark ergitme fırınının su soğutmalı bakır kalıbına yerleştirildi. Ark ergitme odasındaki vakum seviyesi 4×10^{-6} bar'a getirildikten sonra, ergitme odası yüksek saflıkta argon (700 mbar) ile dolduruldu. Metaller, vakum ark eritme fırını (Edmund Buhler GmbH, Almanya) kullanılarak ergitildi. Elektrik arkı için akım 500 A olarak ayarlandı. Alaşımların homojen bir beleşime sahip olmalarını sağlamak için alaşımlar çevrilerek ergitme beş kez tekrarlandı. Bۆylelikle 45-50 mm uzunluğunda ve 10-12 mm çapında silindirik şekle sahip bir CoCrFeNiTi alaşımları ۆretildi.

5.1.2 CoCrFeNiTi Alaşımlarının Karakterizasyonu

Hazırlanan ubuk şeklindeki alaşımlar, dűřük hızda bir elmas testeresi (Buehler IsoMet) ile dilimlenerek 10-12 cm çapında ve 3 mm kalınlığında disk şeklinde CoCrFeNi, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ metal altlıklar hazırlandı. Bu disk şeklindeki numunlerin yۆzeyi sırasıyla 60-1200 tane boyutuna sahip SiC zımpara kağıdı kullanılarak sulu olarak zımparalandı. Daha sonra numune yۆzeyleri alۆmina içeren solۆsyon kullanılarak parlatıldı, parlatılmış numuneler 5 dakika boyunca su ve etanol içerinde ultrasonik banyoda bekletildi.

Borlama ۆncesi bu altlık numunelerin Bruker Advance D8 Difraktometre kullanılarak Cu-K α ışınımı ile 20-80° 2 θ aralığında XRD analizi yapıldı. Alaşımların mikroyapısı ve elementel incelemesi, EDS dedektۆrű ile donatılmış bir Philips XL30 FEG SEM kullanılarak gerçekleştirildi.

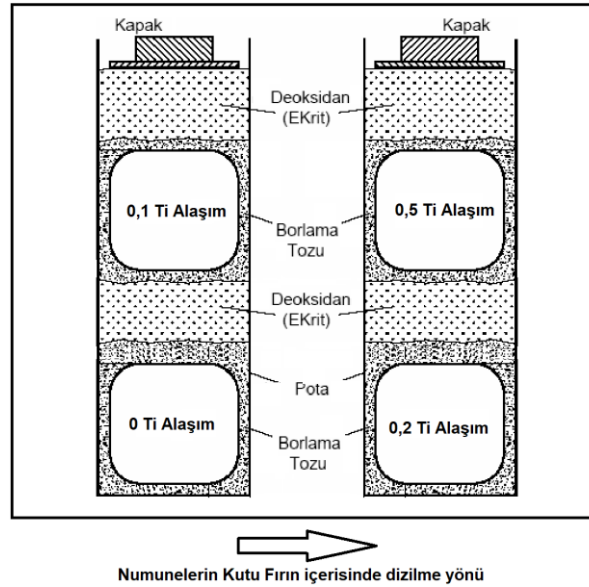
5.2. CoCrFeNiTi Alaşımlarının Borlanması

Borlama prosesi, Protherm marka 1200 °C'ye kadar ısıtabilen dijital kontrollű bir kutu fırında gerçekleştirildi. Borlama işlemi için, ticari Ekabor II (yaklaşık % 90 SiC, % 5 B₄C ve % 5 KBF) tozuyla doldurulmuş alۆmina potalar kullanıldı.

İki farklı pota fırın içerisinde bir potaya CoCrFeNi – (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, diğer potaya (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ – (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ konularak dizildi. Numunelerin arasına alümina parçalar konularak birbirleriyle temas etmesi engellendi.

Ekabor tozu içeren potaların üst kısmına, oksidasyonu önlemek amacıyla deoksidan bir madde olan Ekrit tozu ilave edildi ve potalar alümina kapakla sıkıca kapatıldı. Böylelikle altlık numuneleri içeren Ekabor tozuna gömülü 6 farklı pota hazırlandı. Kutu içerisinde borlama tekniğinin uygulanışı **Şekil 5.2**'de verilmiştir. Fırının sıcaklığı 5 °C/dk. artırıldı.

Birinci potadaki numuneler elektrikli bir kutu fırında 1000 °C'de 75 dk. süresince kutu borlama işlemine tabi tutuldu. Aynı şekilde ikinci pota içerisindeki numuneler 150 dk. ve üçüncü potadaki numuneler 300 dk. 1000 C 'de bekletilerek kutu borlama işlemi gerçekleştirildi. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde borlama işleminden sonra fırın kapağı yavaşça açılarak soğutma safhasına geçildi. Alümina potalar, termal şok yaşamayacak şekilde kontrollü bir biçimde soğutuldu. İşlem sonrasında, numuneler öncelikle saf etanol kullanılarak fırçalanıp yüzeye yapışmış muhtemel toz kalıntıları giderildi ve ardından su/alkol içerisinde ultrasonik banyoda 5-10 dk. bekletilerek yapışmış muhtemel tozlar temizlendi.



Şekil 5.2: Kutu borlama prosesinin şematik gösterimi.

5.3. Borlanmış YEA'ların Karakterizasyonu

5.3.1. Yüzey SEM Analizi

Philips XL30 SEM kullanılarak, borlanmış numunelerin yüzeyleri geri saçılımlı elektron dedektörü (Back Scattered Electron Dedector) BSED ile analiz edilmiştir. Bu analizler, borlanmış numunelerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesine yöneliktir. Numune yüzeyleri SEM mikroskobunda görüntülenmeden önce altınla kaplanmıştır.

5.3.2. Yüzey XRD Analizi

Borlama prosesinden sonra altlıkların yüzeyinde borlama sonucu oluşan fazları belirlemek için numunelerin yüzeylerinden XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz, altlık numunelerin analizinde olduğu gibi Brukers D8 marka cihaz kullanılarak Cu-K α radyasyonu altında 20° ile 80° arasında dakikada 1° tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Numunelerin Kesitten İncelenmesi

Borür tabakayı incelemek için disk şeklindeki borlanmış CoCrFeNi, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5}, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımları numunelerin kesiti açığa çıkacak yüzeylerine dik şekilde kesildi, reçine ve sertleştirici kullanılarak soğuk kalıba alındı. Ardından, numuneler sırasıyla 60, 120, 240, 300, 600, 800, 1000, 1200 ve 2400 numaralı SiC zımparalar kullanılarak sulu ortamda aşındırıldı. Daha sonra 1-3 μ m boyutunda alümina parçacık içeren solüsyon kullanılarak parlatıldı.

5.3.4. Kesit XRD Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), farklı bileşimlere sahip alaşımların içerdikleri fazları belirlemek ve daha sonra sabit sıcaklık ve sürelerde nitrülenmiş farklı kompozisyonlardaki alaşımların yüzeylerindeki faz değişimlerini tespit etmek için tercih edilmiştir. Borlama işlemi öncesi ve sonrasında, Bruker Advance D8 XRD cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, Cu-K α radyasyonu kullanılmış olup, 40 mA akım ve 40 kV jeneratör gerilimi altında 20°-80° tarama açısı aralığında 1°/dakika tarama hızıyla yapılmıştır.

5.3.5. SEM-EDS Analizi

SEM incelemesi, borlanmış numunelerin optik ışık mikroskobundan daha yüksek çözünürlüklerde kesitlerini görüntülemek amacıyla yapılmıştır. Analizde, kesit görüntüleri alınmış, beyaz tabaka kalınlıkları belirlenmiş, mikrosertlik izleri incelenmiş ve çeşitli morfolojiler görüntülenmiştir. Ayrıca, SEM-EDS analizi ile farklı bölgelerden örnekler alınarak kimyasal analiz yapılmış ve elementlerin dağılımı incelenmiştir. Bu analizler için, Philips XL30 SFEG marka bir elektron mikroskobu ve bu mikroskobun entegre çalıştığı EDAX marka bir EDS (enerji dağılımlı spektroskopisi) analiz cihazı kullanılmıştır. Görüntülemeler, farklı büyütme ölçeklerinde (250x, 500x, 1000x, 3500x) gerçekleştirilmiş ve dijital ortamda kayıt altına alınmıştır.

Borlama sonrası oluşan kaplamanın elementel analizi, Philips XL 30 SEM'e bağlı enerji dağılım spektroskopisi dedektörü (EDS) kullanılarak yapıldı. Bu analiz, borlanmış numunelerin farklı tabakaları üzerinde noktasal ve çizgisel olarak gerçekleştirildi. Amacı, kaplama içinde ve kaplama matris arayüzündeki çökeltilere benzer yapıların kompozisyonlarını belirlemektir.

5.3.6. Kaplama Kalınlığı Ölçümü

Alınan SEM görüntüleri ImageJ programı ile görüntülenmiştir ve her numune için en az 30 farklı noktadan kaplama kalınlığı ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçümler önce program hafızasına alınmış, daha sonra excell dosyasına aktarılmıştır ve ortalama kaplama kalınlıkları belirlenmiştir.

5.3.7. Mikrosertlik Ölçümü

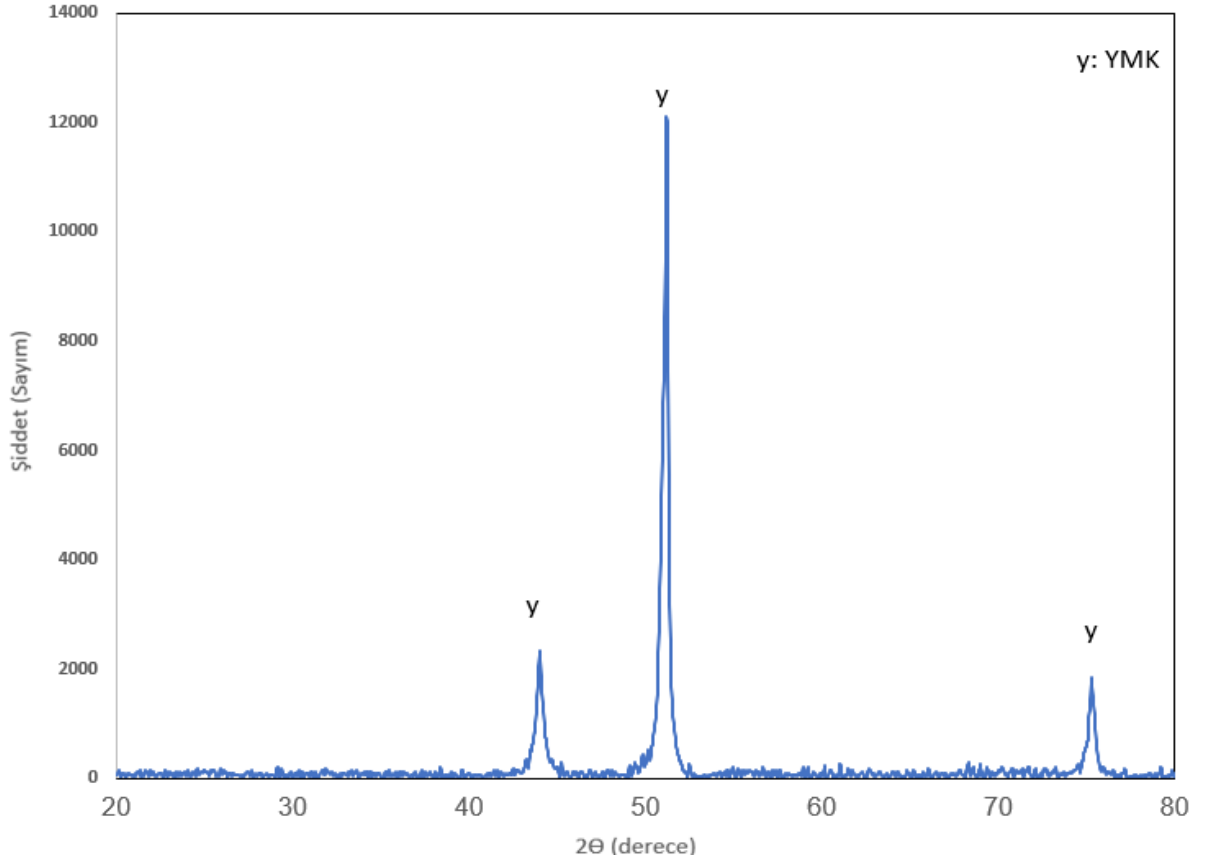
Borlama işleminden sonra soğuk kalıplama ile şekillendirilen numuneler, metalografik yüzey hazırlıklarının ardından mikrosertlik ölçümlerine tabi tutulmuştur. Numuneler, Mitutoyo HM112 model mikrosertlik cihazı kullanılarak kesitlerinden mikrosertlik analizlerine tabi tutulmuştur. Difüzyon tabakası ve altlık bölgesinde, yüzeye altlığa doğru 5 saniye süreyle 0,02 kg yük uygulanarak, kaplama tabakasındaki farklı bölgelerden mikrosertlik ölçümü yapılmıştır. Daha yüksek yüklerle uygulandığında, beyaz tabaka yakınında beyaz tabakanın kırılğan ve gevrek yapısından kaynaklı çatlaklar oluşmuştur. Sertlik ölçümü yapılan bölgelerin yüzeyden

mesafeleri ImageJ programı ile ölçülmüştür. Mikrosertlik izleri oluşturulduktan sonra, bu izlerin köşegen uzunlukları ImageJ programı kullanılarak ölçülerek Vickers sertlik değerleri hesaplanmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 XRD Analizleri

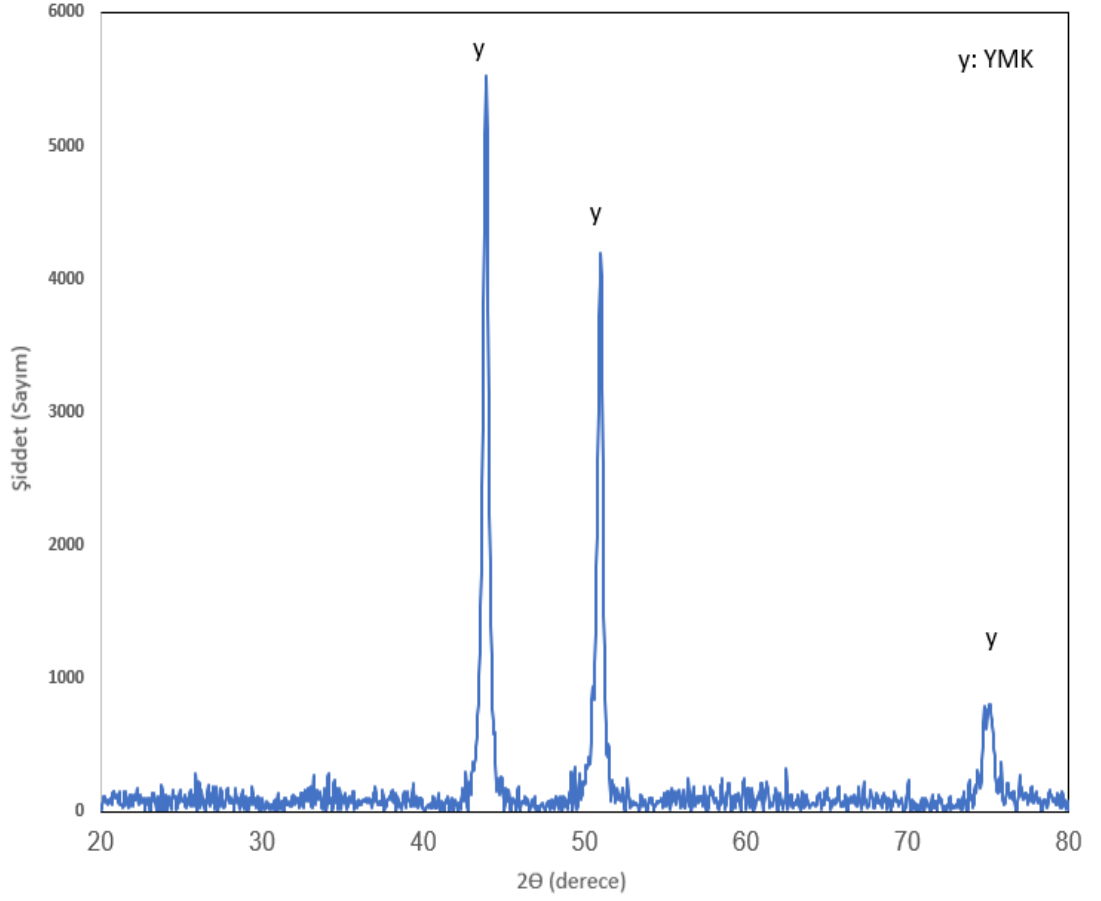
6.1.1 Borlanmamış Alaşımların XRD Analizi



Şekil 6.1: CoCrFeNi YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.

Şekil 6.1'de, borlama öncesi vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCrFeNi eşatomik YEA'a ait XRD deseni gösterilmektedir. XRD pikleri, veritabanındaki XRD desenleriyle eşleştirilerek hangi fazlara ait oldukları analiz edilmiştir. **Şekil 6.1'**deki piklerin yüzey merkezli kübik (YMK) CoCrFeNi fazına ait olduğu belirlenmiştir[85]. CoCrFeNi eşmolar YEA, tek fazlı YMK yapıya sahip katı çözelti olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımının borlama öncesinde tek fazlı YMK yapıda olduğu anlaşılmaktadır (**Şekil 6.1**).

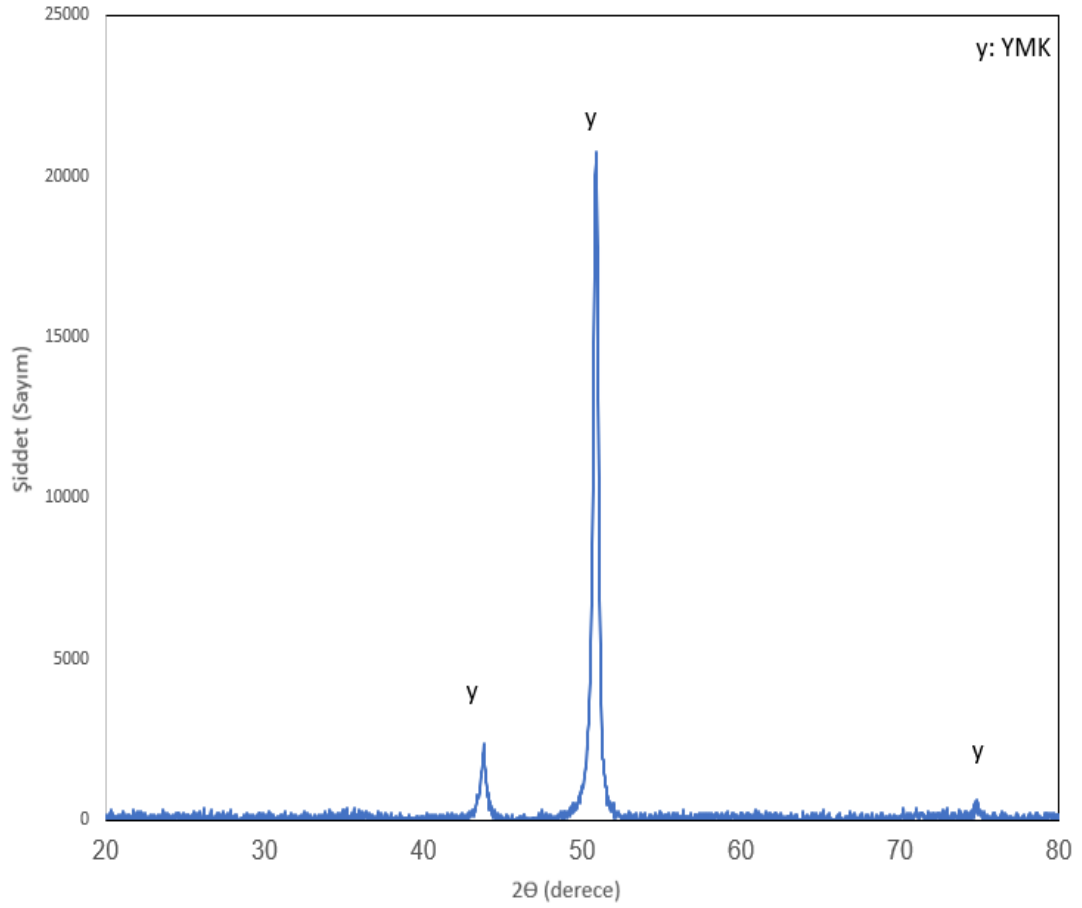
(CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın borlama işlemi öncesinde elde edilen XRD deseni ise **Şekil 6.2'**de sunulmuştur.



Şekil 6.2: $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.

$(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA'nın borlama öncesi XRD desenindeki pikler ilgili veri tabanındaki verilerle eşleştirildiğinde bu alaşımın tek fazlı YMK yapıda olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, XRD ile tespiti edildiğine göre Ti ilavesi farklı bir faz oluşumuna sebep olmamıştır.

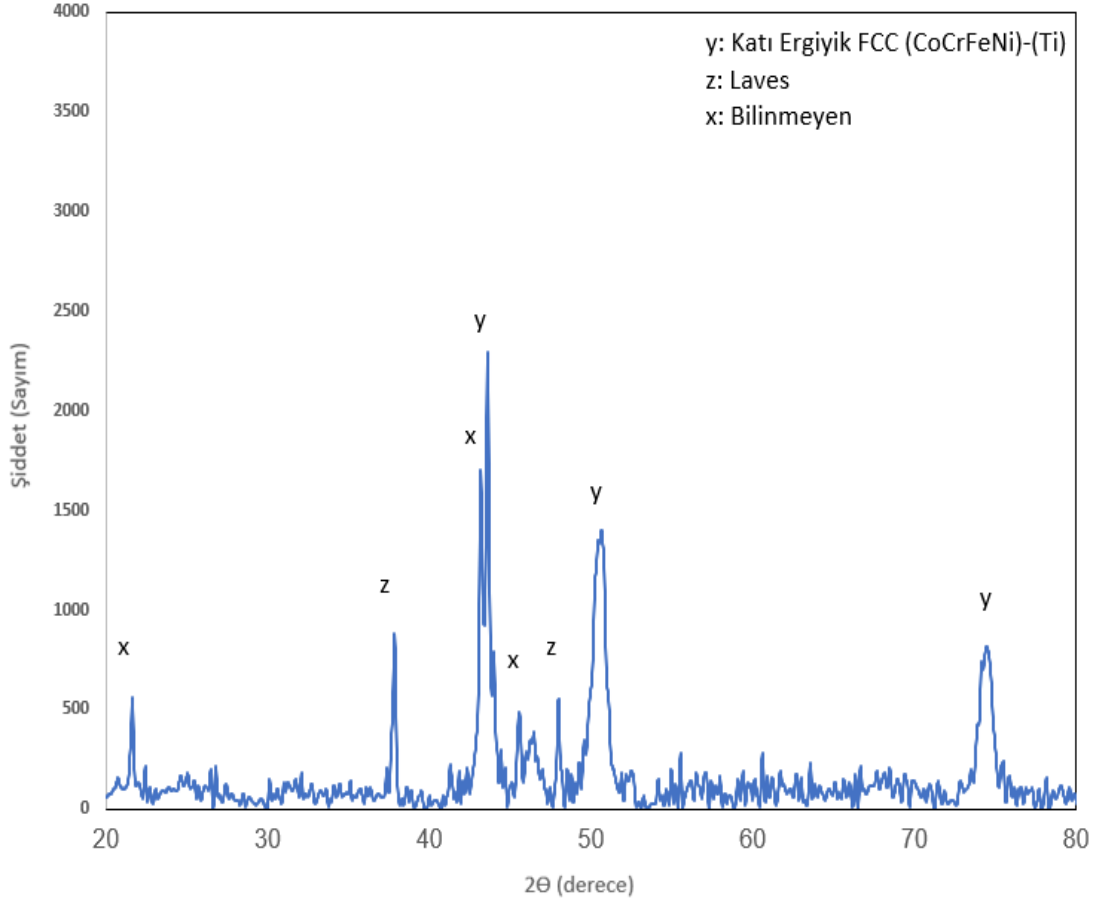
$(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ YEA'nın borlama işlemi öncesinde elde edilen XRD deseni ise **Şekil 6.3**'te sunulmuştur.



Şekil 6.3: (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.

(CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'nın borlama öncesi XRD desenindeki pikler, alaşımanın tek fazlı YMK yapıda olduğunu göstermektedir. Titanyum elementinin miktarı, ayrı bir faz oluşturacak kadar yeterli olmadığından, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} ve (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımları katı çözelti oluşturarak CoCrFeNi kafesindeki titanyum atomlarını difüze ederek çözmüş ve tek fazlı YMK yapısını korumuştur. Tespit edilen fazlar, literatür çalışmalarında elde edilen fazlarla uyumludur [85].

(CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın borlama işlemi öncesinde elde edilen XRD deseni ise Şekil 6.4'te sunulmuştur.

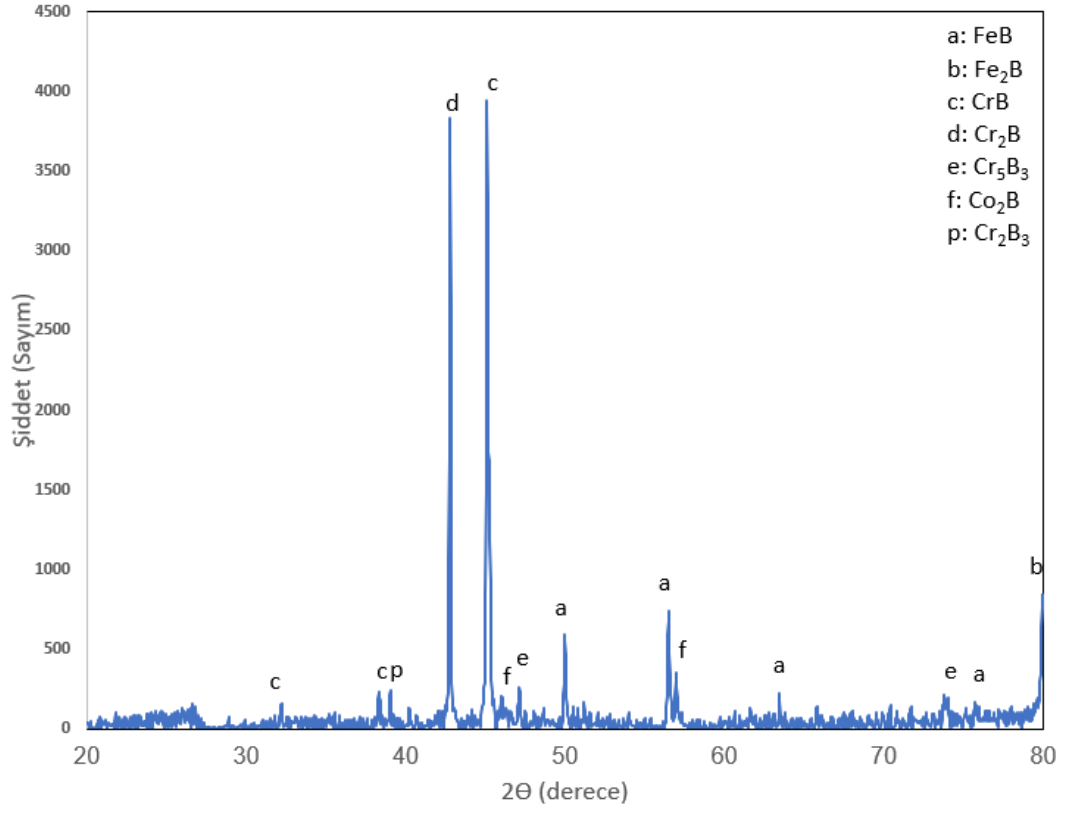


Şekil 6.4: (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın borlama öncesi XRD deseni.

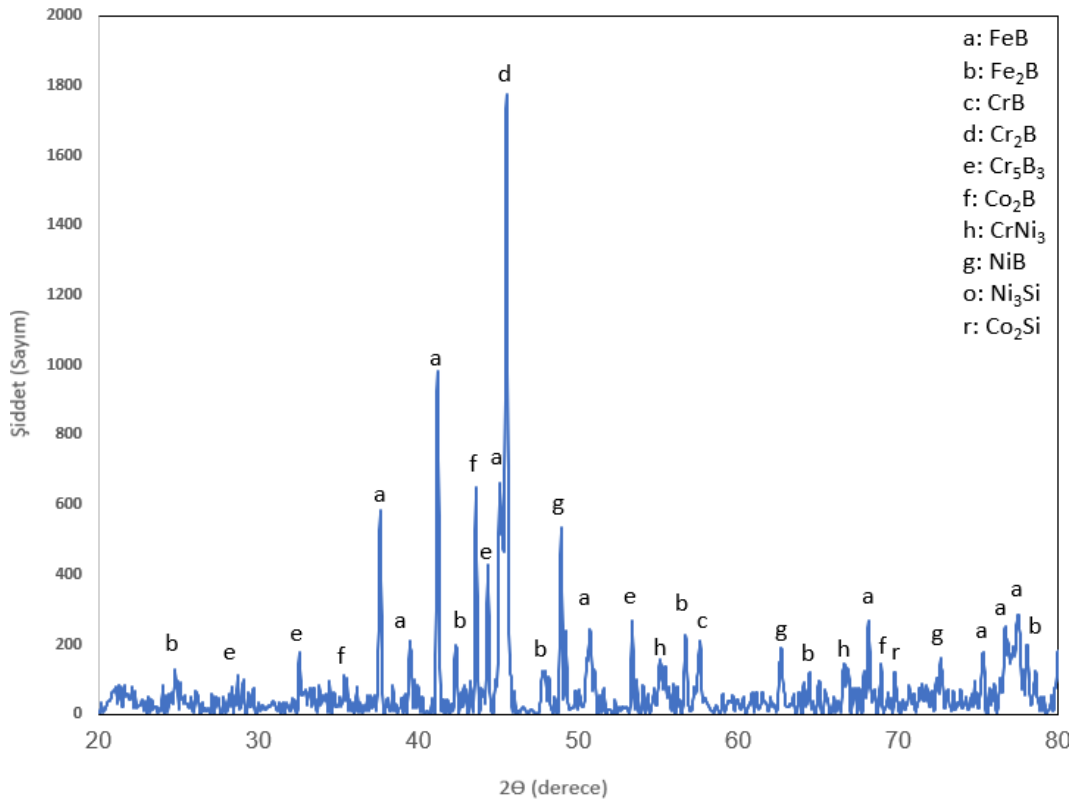
(CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın ise artan Titanyum elementi miktarına bağlı olarak Katı Ergiyik YMK (CoCrFeNi)-(Ti) ve Laves fazı gibi birden fazla fazın yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Bu durum, FCC kırınım piklerinin yanında başka fazların da oluştuğunu göstermektedir. Katı çözelti Ti atomlarının eklenmesine bağlı olarak, Ti atom yarıçapının (1,47 Å) diğer yapısal elementlerin (Co (1,25 Å), Cr (1,28 Å), Fe (1,26 Å) ve Ni (1,24 Å) atom yarıçaplarından daha büyük olması, bu kafes genişlemesini açıklar [85].

6.1.2 Borlanan Alaşımların XRD Analizi

Farklı oranlarda Ti içeren ve Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın 1000 °C sıcaklıkta ve farklı sürelerde borlanması sonrasında yapılan XRD analizinden elde edilen XRD desenleri **Şekil 6.5 – 6.8'**de verilmiştir.

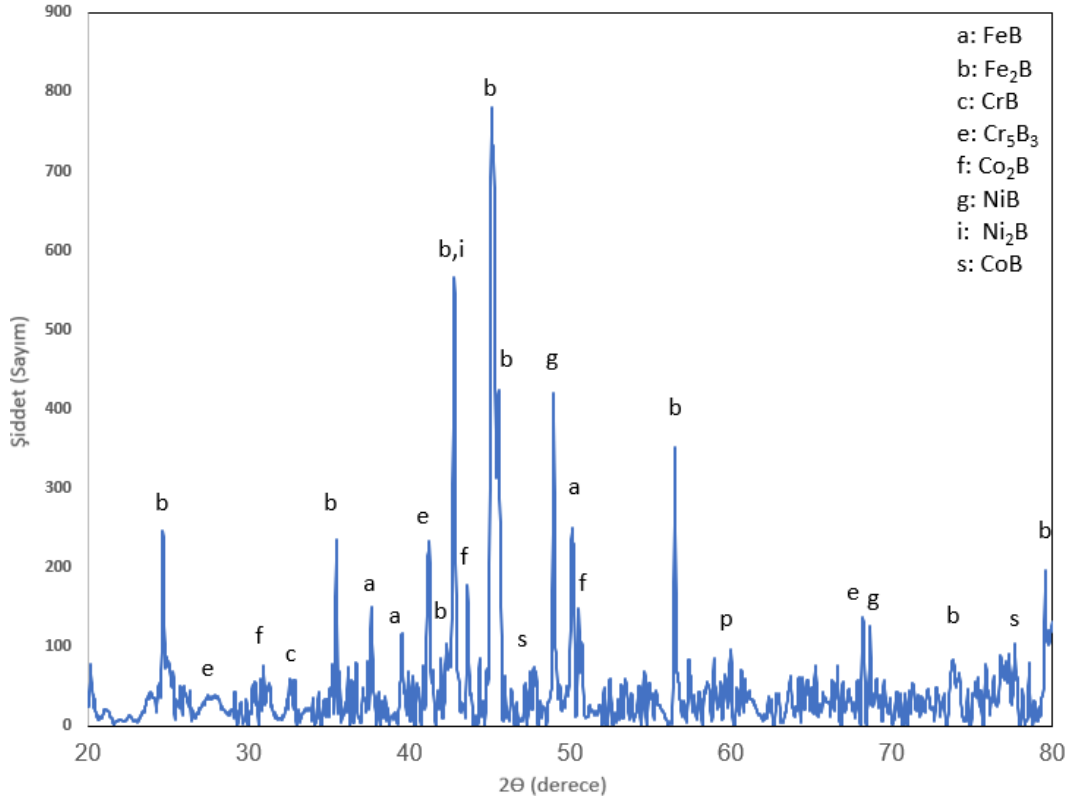


(a)



(b)

Şekil 6.5: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.



(c)

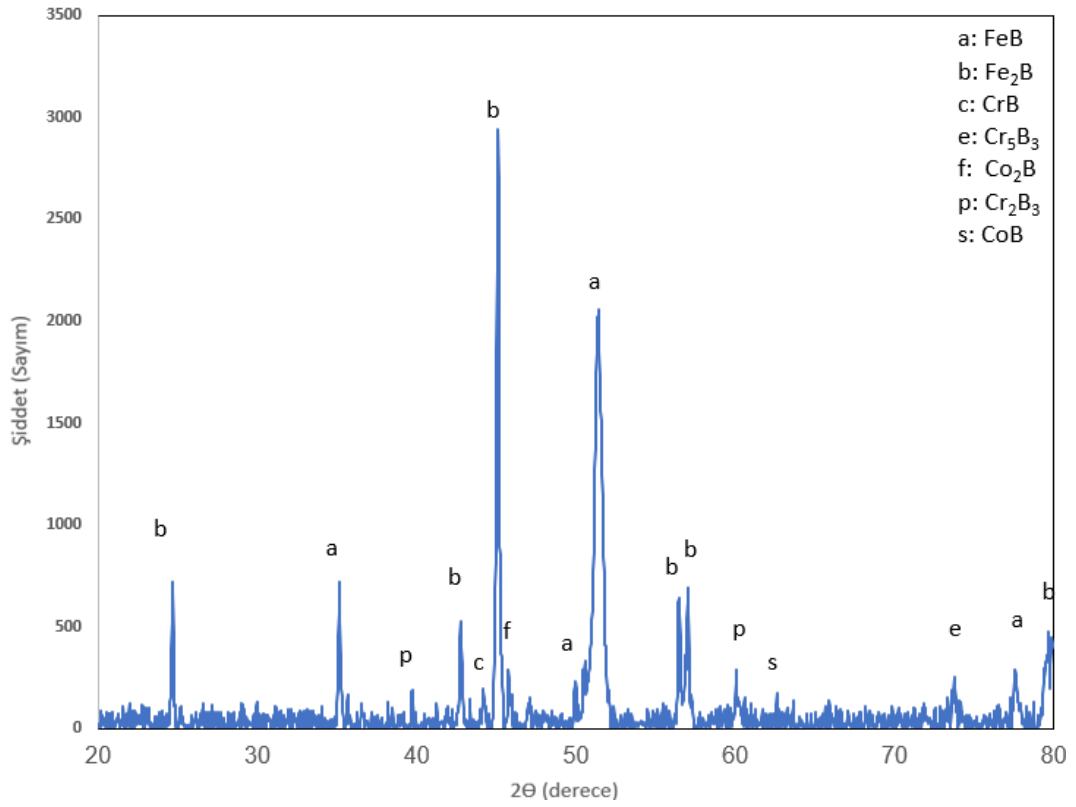
Şekil 6.6 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.

1000°C sıcaklıkta 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. sürelerde borlama işlemine tabi tutulan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA’nın yüzeyinden yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri **Şekil 6.5**’de verilmiştir. Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₅B₃ içeren fazların oluştuğu görülmektedir.

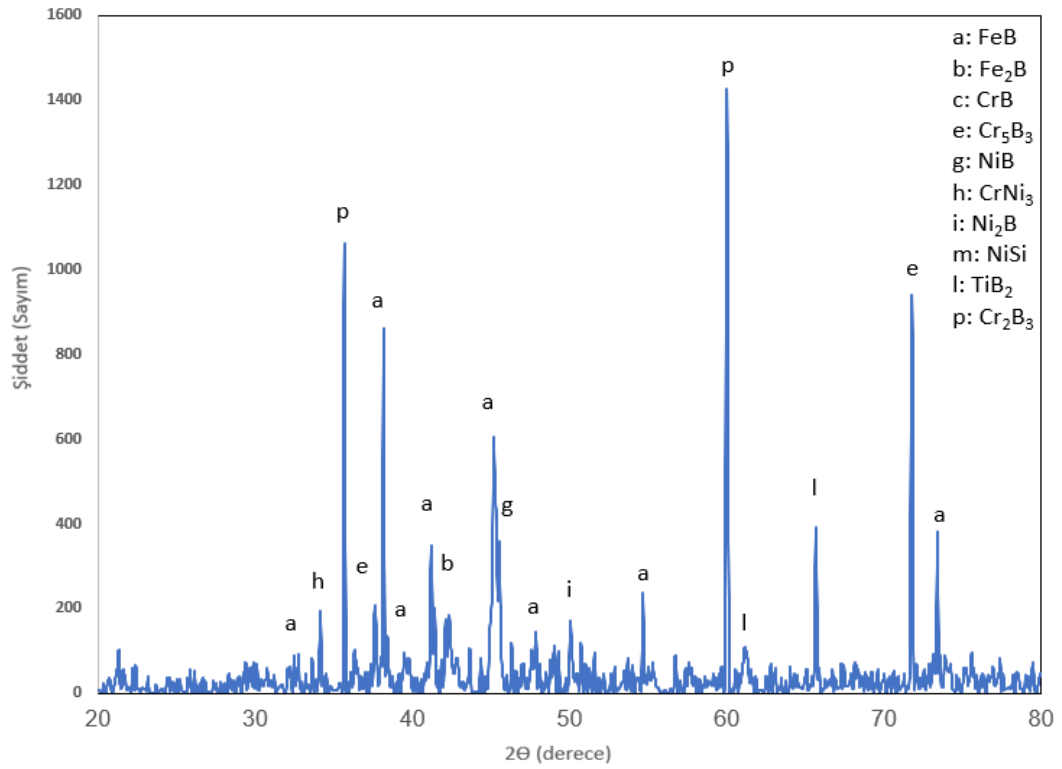
75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde Co₂B ve Cr₂B₃ fazının oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.5a**).

150 dk. borlama işlemine tabi Ti içermeyen CoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Cr₂B, Cr₅B₃, Co₂B, CrNi₃, NiB, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının da oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.5b**).

300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CoB, Co₂B, NiB ve Ni₂B fazlarının oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.5c**) [86–93].

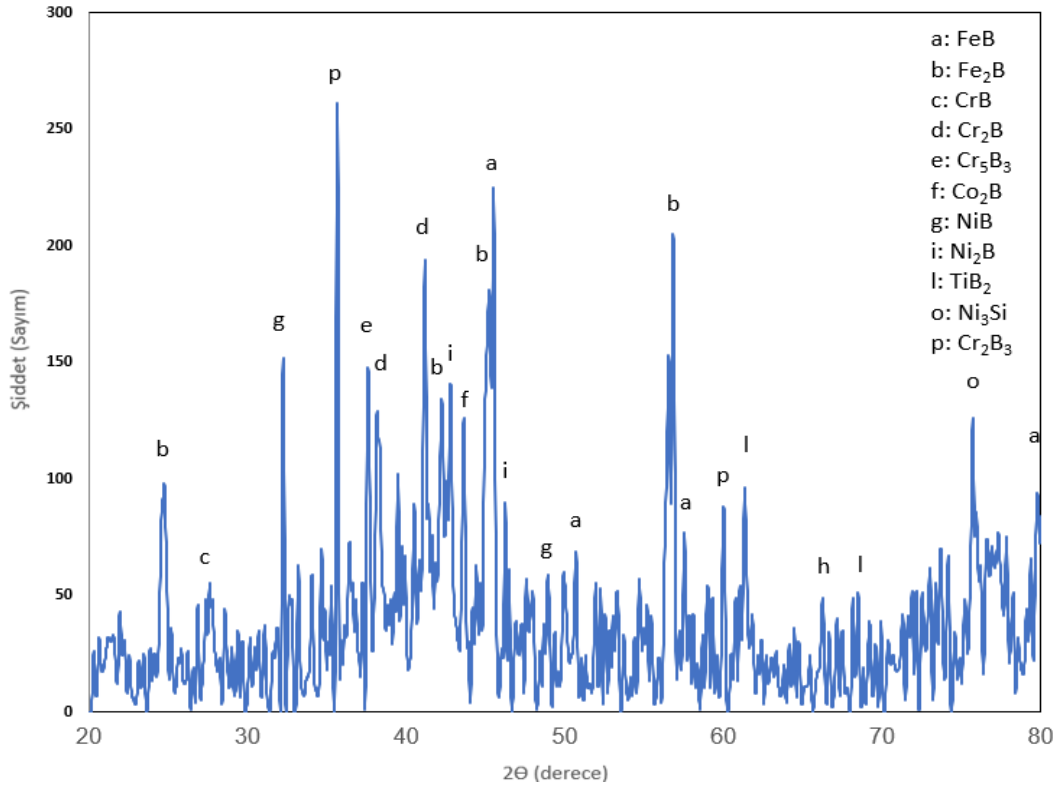


(a)



(b)

Şekil 6.7: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.



(c)

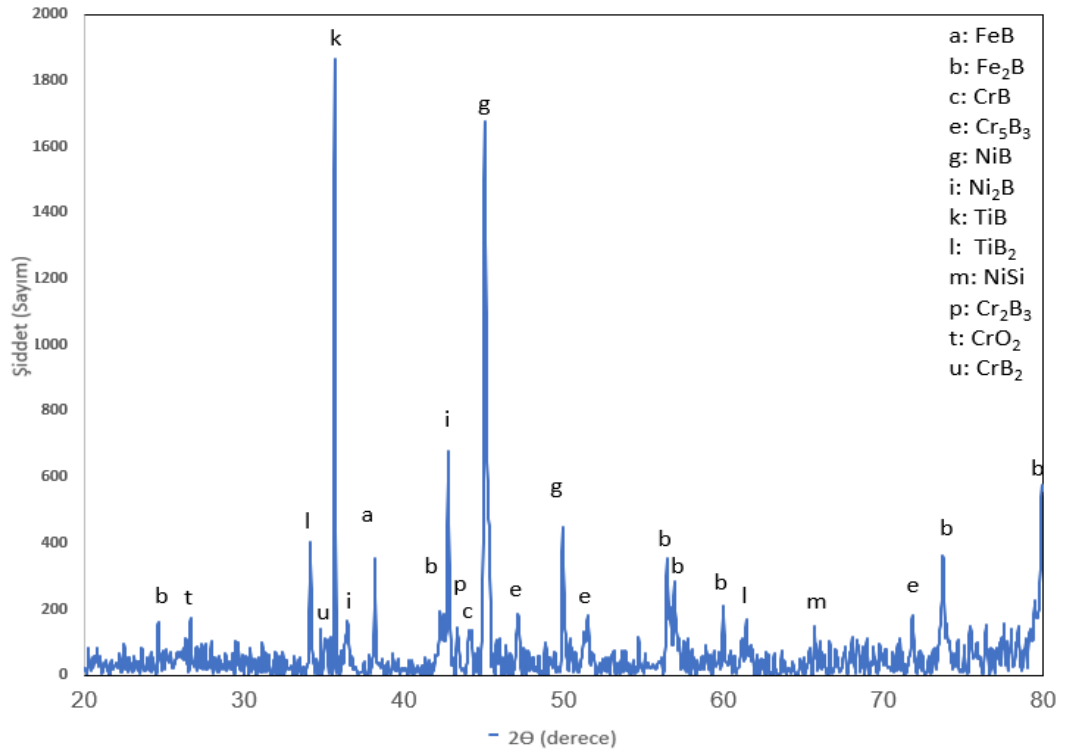
Şekil 6.8 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.

1000°C sıcaklıkta 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. sürelerde borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA’nın yüzeyinden yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri **Şekil 6.6**’da verilmiştir. Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, Cr₅B₃ ve Cr₂B₃ fazlarının oluştuğu görülmektedir.

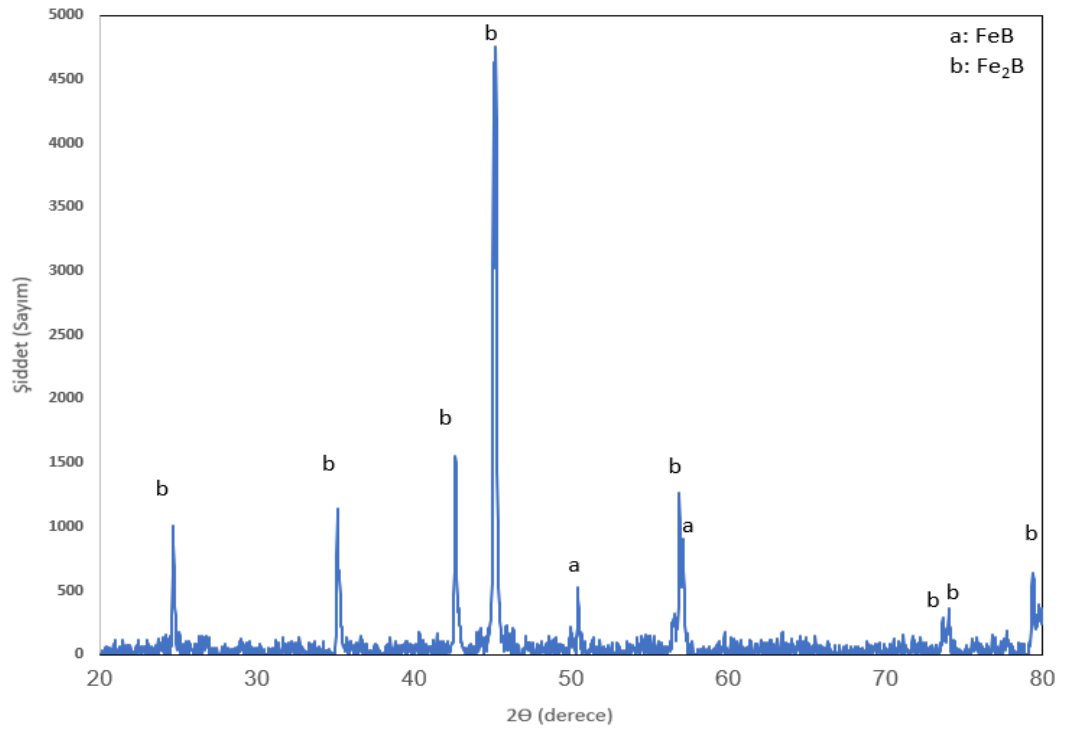
75 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA’nın yüzeyinde CrB ve Co₂B fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir (**Şekil 6.6a**).

150 dk. borlama işlemine tabi tutulan YEA’nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Cr₂B, NiB, CrNi₃, Ni₂B, NiSi ve TiB₂ fazlarının da oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.6b**)

300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CrB, Cr₂B, Co₂B, NiB, Ni₂B, TiB₂ ve Ni₃Si fazlarının oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.6c**) [86–93].

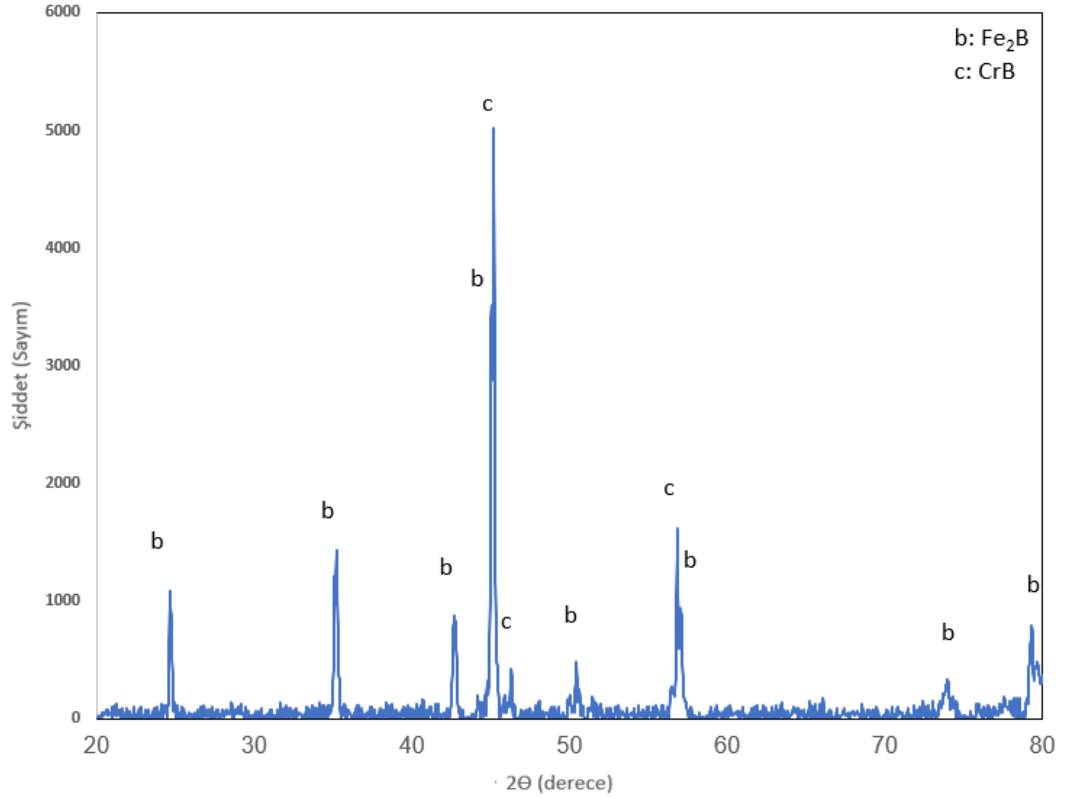


(a)



(b)

Şekil 6.9: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.



(c)

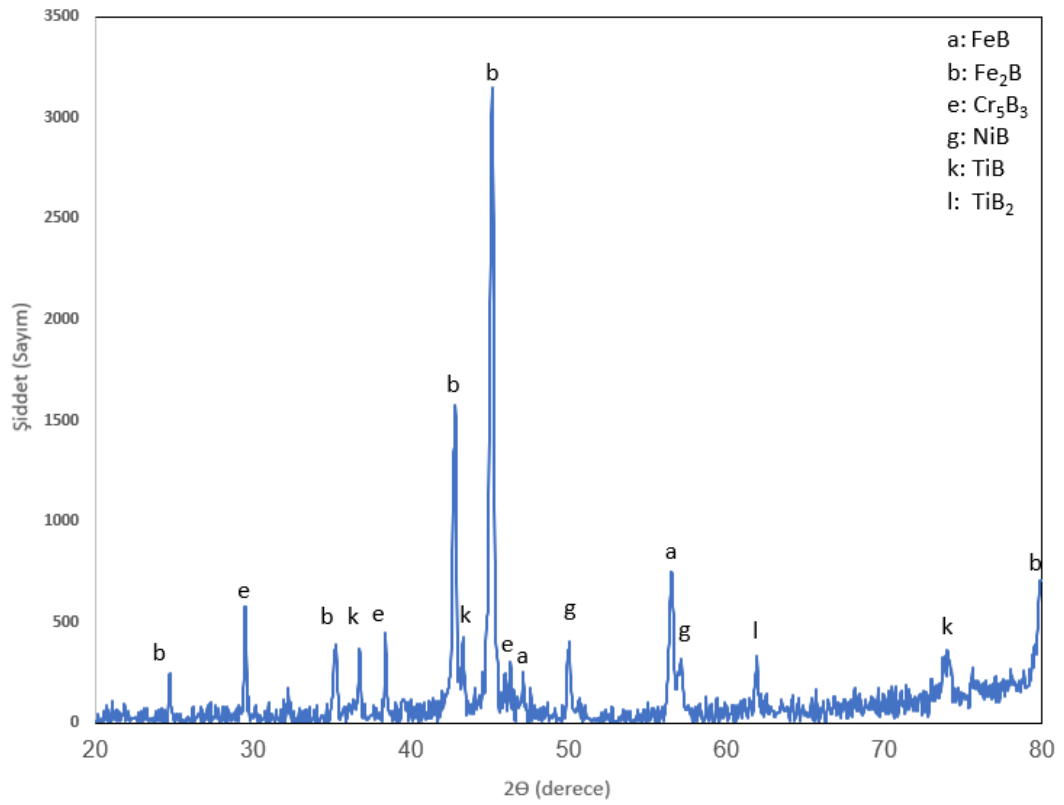
Şekil 6.10 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300dk.

1000°C sıcaklıkta 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. sürelerde borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA’nın yüzeyinden yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri **Şekil 6.7**’de verilmiştir. Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda Fe₂B fazlarının oluştuğu görülmektedir.

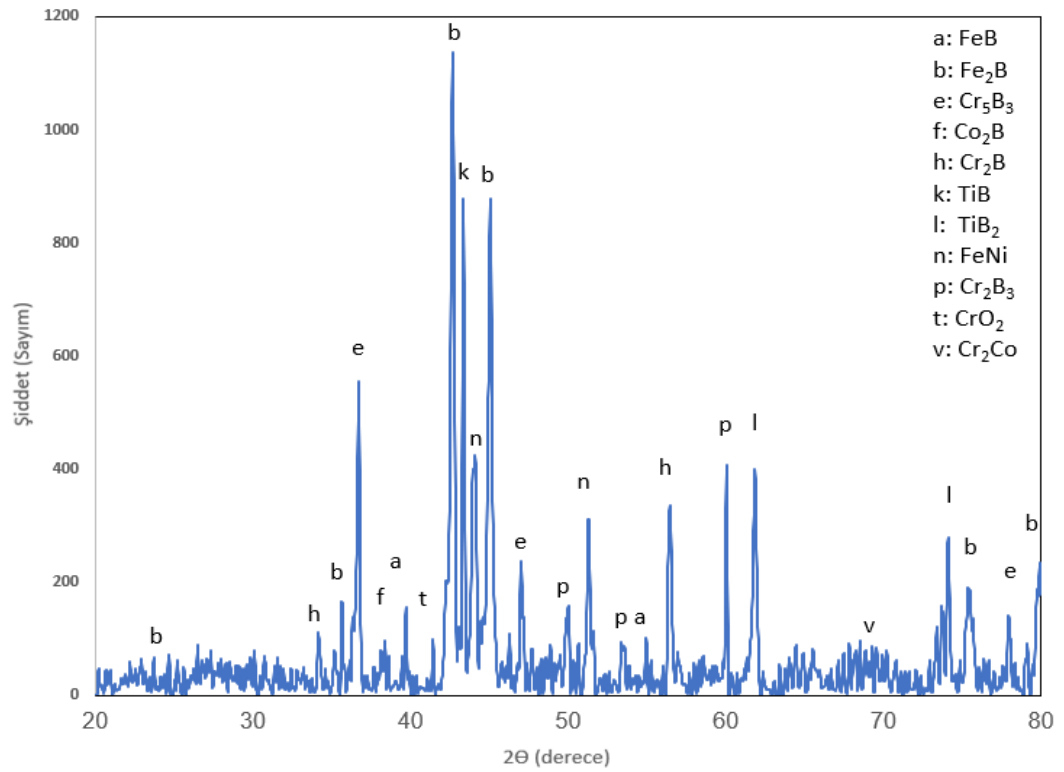
Bu faza ilaveten, 75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde FeB, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, CrB₂, NiB, Ni₂B, TiB, TiB₂, NiSi, ve CrO₂ fazlarının da oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.7a**)

150 dk. borlama işlemine tabi (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA’nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Fe₂B fazına ek olarak yalnızca FeB fazının oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.7b**).

300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise Fe₂B fazının yanında ayrıca CrB fazının da oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.7c**) [86–93].

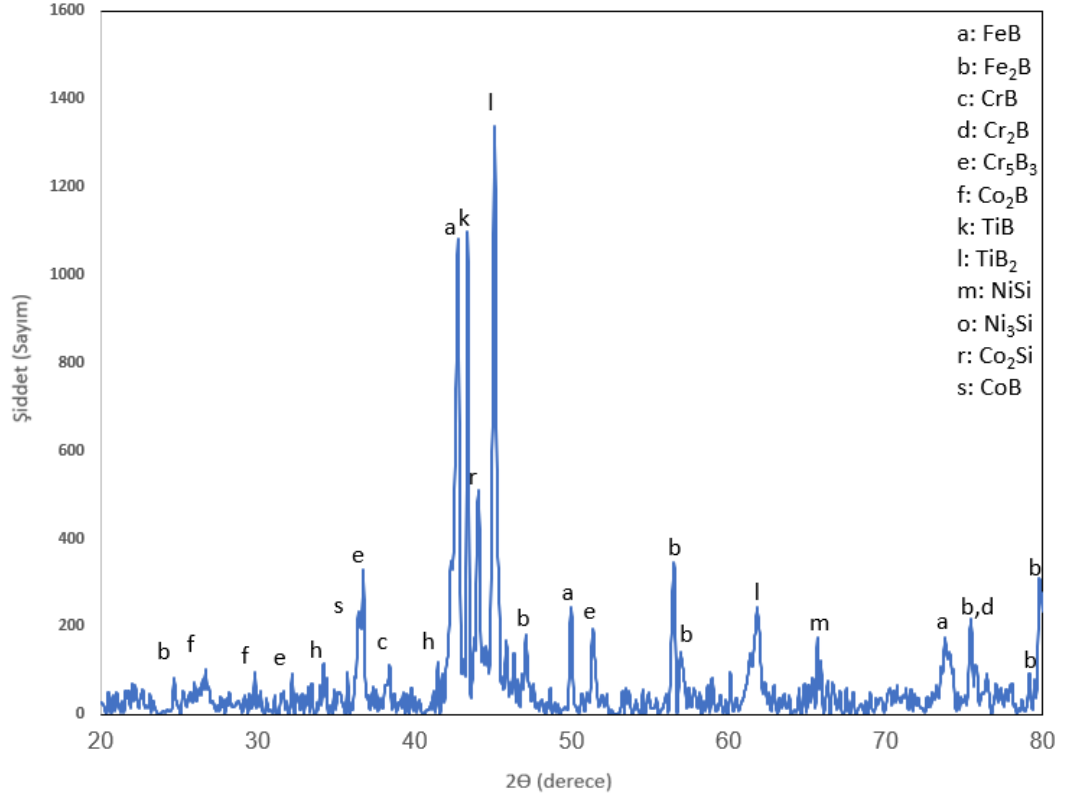


(a)



(b)

Şekil 6.11: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.



(c)

Şekil 6.12 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımının yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 75 dk., b) 150 dk. ve c) 300 dk.

1000°C sıcaklıkta 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. sürelerde borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA’nın yüzeyinden yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri **Şekil 6.8**’de verilmiştir. Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, Cr₅B₃, TiB ve TiB₂ fazının oluştuğu görülmektedir.

Bu faza ek olarak, 75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde NiB fazının oluştuğu tespit edilmiştir (**Şekil 6.8a**).

150 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA’nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Co₂B, Cr₂B, FeNi, Cr₂B₃, CrO₂ ve Cr₂Co fazlarının da oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.8b**)

300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CrB, Cr₂B, CoB, Co₂B, NiSi, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.8c**) [86–93].

Borlama öncesi ve borlama sonrası CoCrFeNi ve CoCrFeNi alaşımlarda oluşan ve XRD ile tespit edilen fazlar **Tablo 6.1**'de özetlenmiştir. Bu tablo incelendiğinde, borlama öncesi tüm numunelerde YMK yapının olduğu görülmektedir. Borlama sonrası numunelerde ise FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, Co₂B, NiB fazlarının olduğu ve bu fazların bulunması borlama süresi ve alaşımlara ilave edilen Ti oranı ile ilgili olduğu görülmektedir. YEA'lardaki Ti oranının artmasıyla birlikte TiB ve TiB₂ fazlarının olduğu dikkat çekmektedir. Kaplamadaki B içeren fazların yanında, bor kaynağı olarak kullanılan Ekabor tozunda bulunan Si varlığı nedeniyle NiSi, Ni₂Si, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının da olduğu anlaşılmaktadır.

Bunların yanında CrNi₃ ve Cr₂Co ikili alaşımlarının da olduğu göze çarpmaktadır.

Borlama öncesinde tüm numunelerde YMK yapının tespit edilmesi, CoCrFeNi alaşımlarının karakteristiği olan yüksek entropili yapıların tipik özelliğidir. Bu yapı, mekanik ve termal stabilite açısından alaşıma avantaj sağlamaktadır.

Borlama sonrasında FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, Co₂B ve NiB fazlarının tespit edilmesi, borlama işleminin başarılı bir şekilde bor içeren fazların oluşumunu sağladığını göstermektedir. Bu fazlar genellikle yüzey sertliği ve aşınma direncini artırmak için arzu edilir. Faz çeşitliliği, borlama süresi ve alaşıma ilave edilen Ti miktarı ile ilişkilendirilmiştir.

Ti ilavesiyle TiB ve TiB₂ fazlarının oluşması dikkat çekici bir sonuçtur. Ti'nin borla kolay reaksiyona girmesi ve termodinamik açıdan kararlı borür fazlarını oluşturma eğilimi, kaplamanın mekanik özelliklerini daha da geliştirebilir.

Borlama işleminde kullanılan Ekabor tozunun içerdiği Si elementi, NiSi, Ni₂Si, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının oluşumuna yol açmıştır. Bu fazlar, Si'nin yüzeye difüze olması ve alaşım elementleriyle reaksiyona girmesi sonucunda oluşmaktadır. Bu durum, borlama işleminde kullanılan bor kaynağının kimyasal içeriğinin yüzeydeki nihai fazlara doğrudan etki edebileceğini göstermektedir.

CrNi₃ ve Cr₂Co fazlarının oluşumu, işlem sırasında elementler arası difüzyon ve reaksiyonların karmaşıklığını ortaya koymaktadır. Bu tür ikili alaşımlar, genellikle mekanik veya tribolojik özelliklere katkı sağlayabilir.

XRD analizlerinin sonucu, borlama işleminin sadece yüzey sertliğini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda çok çeşitli fazların oluşumuna neden olarak yüzey özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir. Faz çeşitliliği, borlama parametreleri ve

kullanılan bor kaynağıyla doğrudan ilişkilidir. Ti içeriğinin artışıyla TiB ve TiB₂ fazlarının oluşumu, alaşımın özelliklerinin tasarımında önemli bir kontrol noktası olabilir. Si içeren fazların varlığı ise kullanılan bor kaynağının kimyasal saflığının optimize edilmesi gerektiğini işaret edebilir.

Bu sonuçlar, borlama işlemiyle elde edilen yüzey modifikasyonunun kompleks bir kimyasal ve yapısal dönüşüm süreci olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1: Borlama öncesi ve farklı sürelerde borlama sonrası YEA numunelerde oluşan fazlar.

S/N	NUMUNE / FAZ	XRD İLE TESPİT EDİLEN FAZLAR											
		CoCrFeNi			(CoCrFeNi) _{97,5} Ti _{2,5}			(CoCrFeNi) ₉₇ Ti ₃			(CoCrFeNi) ₉₀ Ti ₁₀		
		75 dk.	150 dk.	300 dk.	75 dk.	150 dk.	300 dk.	75 dk.	150 dk.	300 dk.	75 dk.	150 dk.	300 dk.
(a)	FeB	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
(b)	Fe ₂ B	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
(c)	CrB	x	x	x	x	x	x	x		x			x
(d)	Cr ₂ B	x	x				x						x
(e)	Cr ₃ B ₂	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x
(f)	Co ₂ B	x	x	x	x		x					x	x
(g)	NiB		x	x		x	x	x			x		
(h)	CrNi ₃											x	
(i)	Ni ₂ B			x		x	x	x					
(k)	TiB							x			x	x	x
(l)	TiB ₂					x	x	x			x	x	x
(m)	NiSi					x		x					x
(n)	Ni ₂ Si											x	
(o)	Ni ₃ Si		x				x						x
(p)	Cr ₂ B ₃	x			x	x	x	x				x	
(r)	Co ₂ Si		x										x
(s)	CoB			x	x								x
(t)	CrO ₂							x				x	
(u)	CrB ₂							x					
(v)	Cr ₂ Co											x	

6.2. Mikroyapı Analizleri

Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA'larının 1000°C'de çeşitli sürelerde borlanması ardından SEM ile farklı büyütme ölçeklerinde elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.9 – 6.11'de gösterilmektedir.

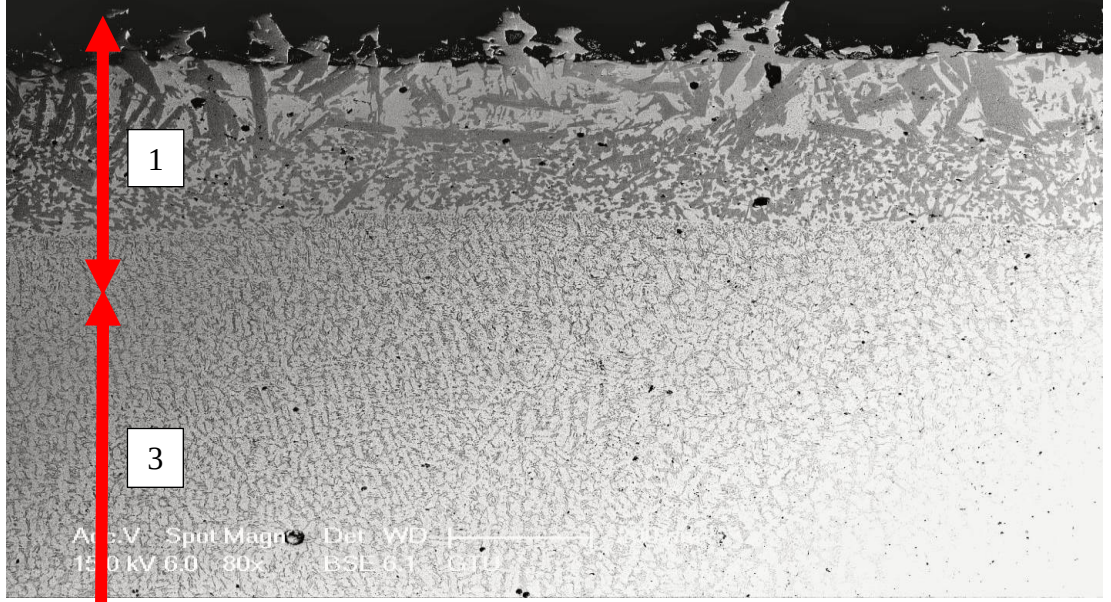
Şekil 6.9'da, Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın 1000°C'de farklı sürelerde borlanması sonucunda numunelerin kesitinden elde edilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Farklı sürelerde borlanan CoCrFeNi alaşımının yüzeyinde görece kompakt bir borür tabakası oluşmuştur. Görüntüde farklı bölgeler açıkça seçilebilmekte olup, bu bölgeler borlama işleminin yüzeyden iç kısımlara doğru etkisini yansıtmaktadır. Numunenin en üst kısmında, yani en dış yüzeyinde, gevşek ve düzensiz bir yapının varlığı da dikkati çekmektedir. Bu gevşek dış bölgenin, muhtemelen numunenin metalografik hazırlığı sırasında kısmen döküldüğü anlaşılmaktadır.

Borür tabakada ayrıca farklı boyutlarda gözeneklerin varlığı da söz konusu olup, altlıkta da benzer gözenekler görülmektedir. Borür tabakanın (1) açık renkli bir bölge ve belirli bir geometrik şekli olmayan koyu renkli çökelti benzeri yapılardan oluştuğu görülmektedir. Borür tabakanın dış kısmında bu çökelti benzeri yapılar daha az sayıda ve daha kaba bir yapıya sahipken, altlığa yakın bölgede çok sayıda ve daha ince bir yapıya sahiptir.

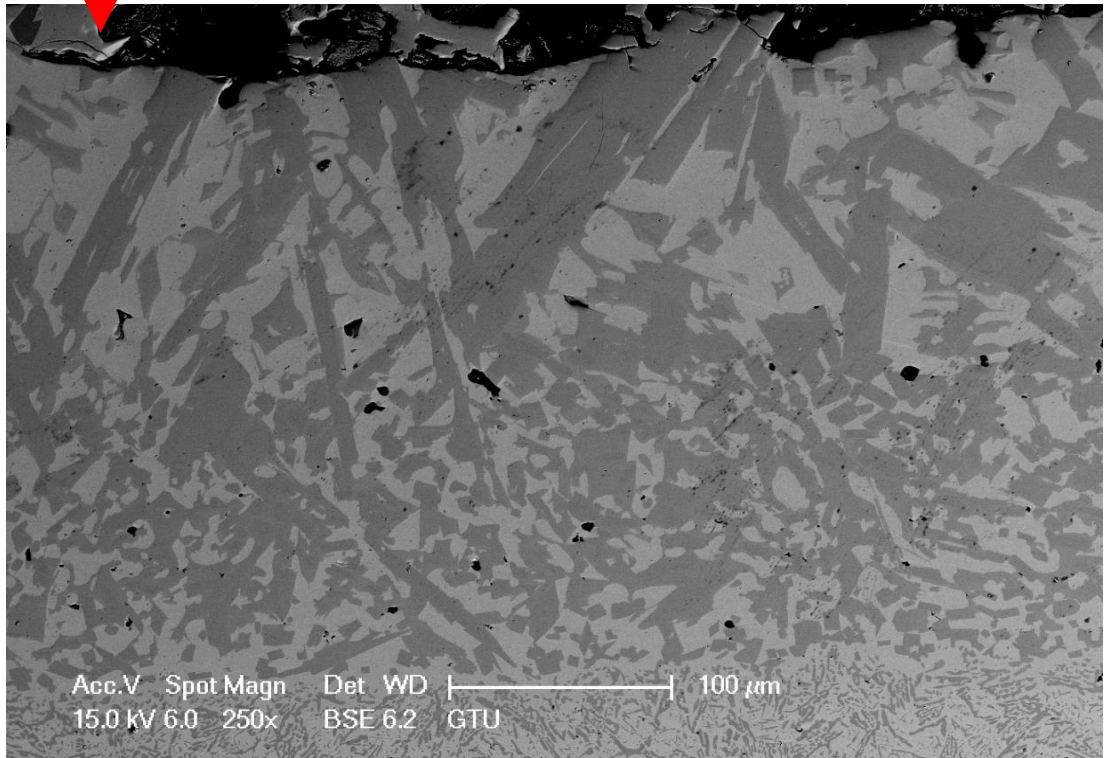
Borür tabakanın hemen altı yani altlık (3) incelendiğinde alaşımın dentritik olarak katılaştığı ve küresel ikincil fazlar oluştuğu görülmektedir. Altlık bölgesinde (3) borlama işleminden etkilenmemiş orijinal malzemenin mikroyapısı görülmektedir. Bu bölge, daha homojen bir yapıya sahiptir ve işlemin nüfuz etme derinliğini göstermektedir.

Borlama süresinin artışıyla birlikte, borür tabakasının dış bölgelerinde bulunan koyu renkli çökelti benzeri yapıların kaba bir görünüm kazandığı dikkat çekmektedir (Şekil 6.9c-f). Borlama süresi uzadıkça, borür tabakasının orta bölgesinde çökelti benzeri yapıların plaka benzeri morfolojilere dönüştüğü; iç bölgesinde ise nispeten dörtgen veya benzeri düzenli geometrik şekillere sahip yoğun çökelti yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Görüntüler iki boyutlu olsa da, plaka ve dörtgen benzeri bu yapılar, prizmatik çökelti olarak değerlendirilmektedir. Borlama süresine bağlı olarak bu yapılar kabalaşmakta ve daha düzgün şekilli hale dönüşmektedir.

Bu yapısal gelişim, borlama süresinin CoCrFeNi alaşımındaki borür tabakası üzerinde hem kalınlık hem de morfolojik açıdan belirgin bir etki yarattığını ortaya koymaktadır (Şekil 6.9c-f).

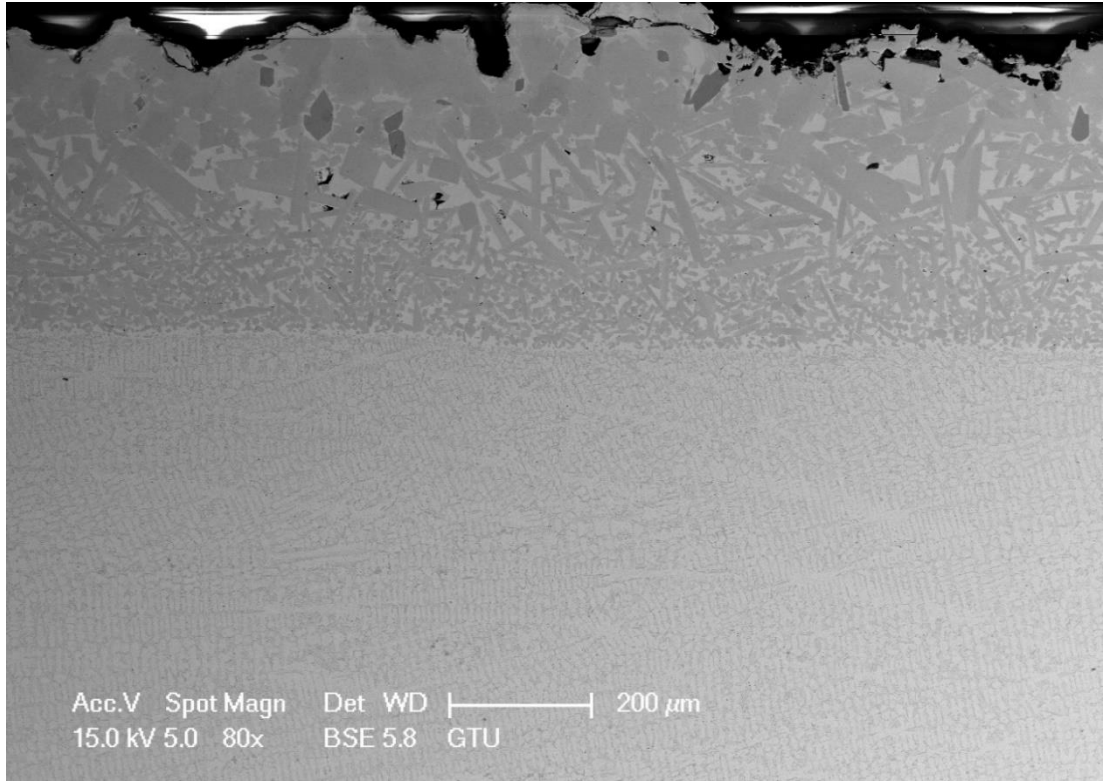


(a)

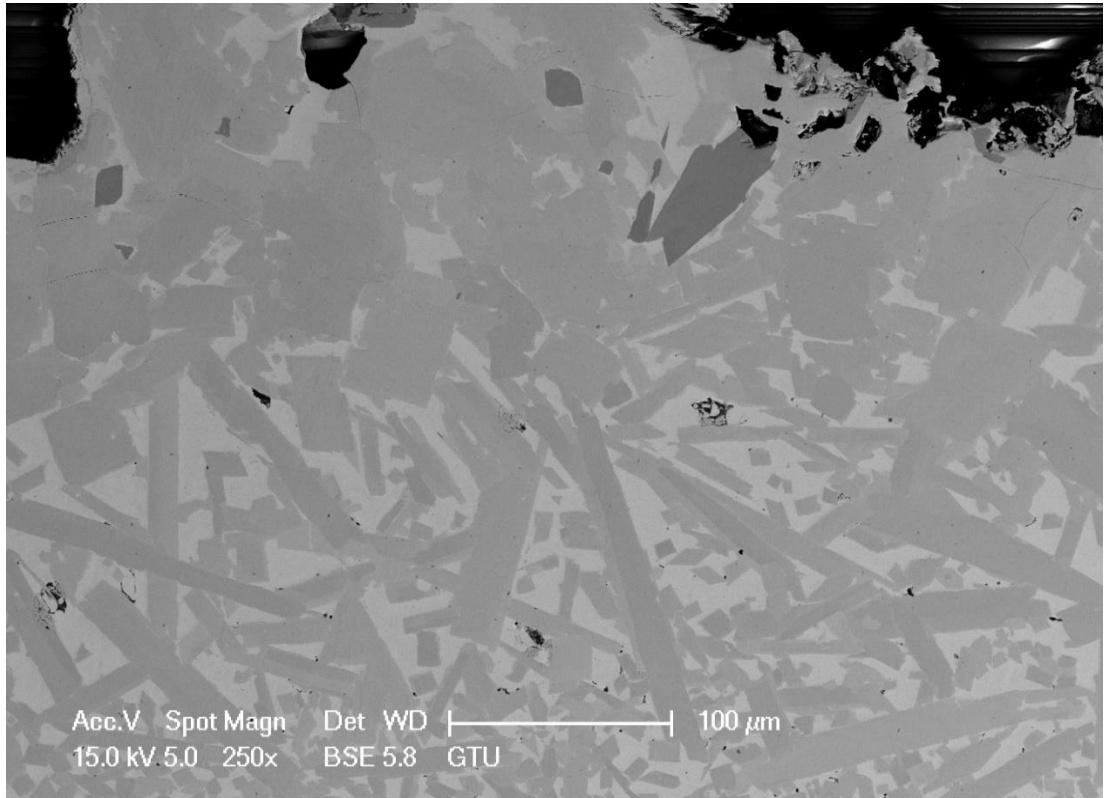


(b)

Şekil 6.13: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi YEA’nın kesitinden elde edilen SEM fotoğrafları; a-b)75, dk. c-d)150 dk., e-f)300dk.

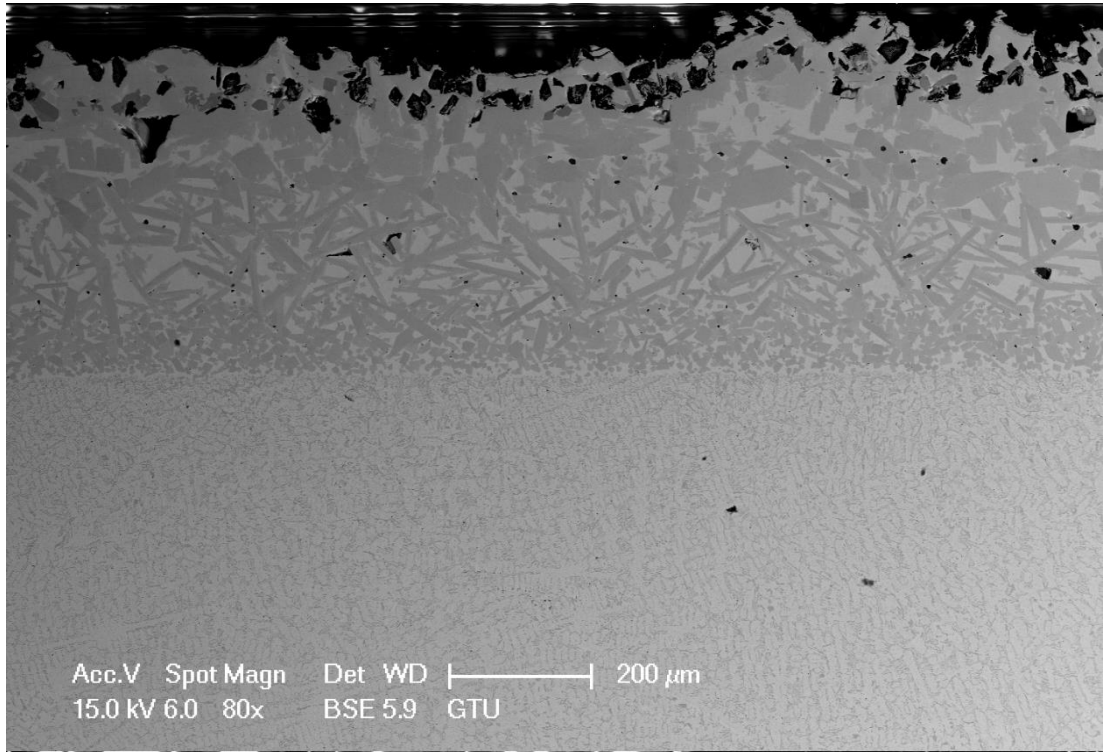


(c)

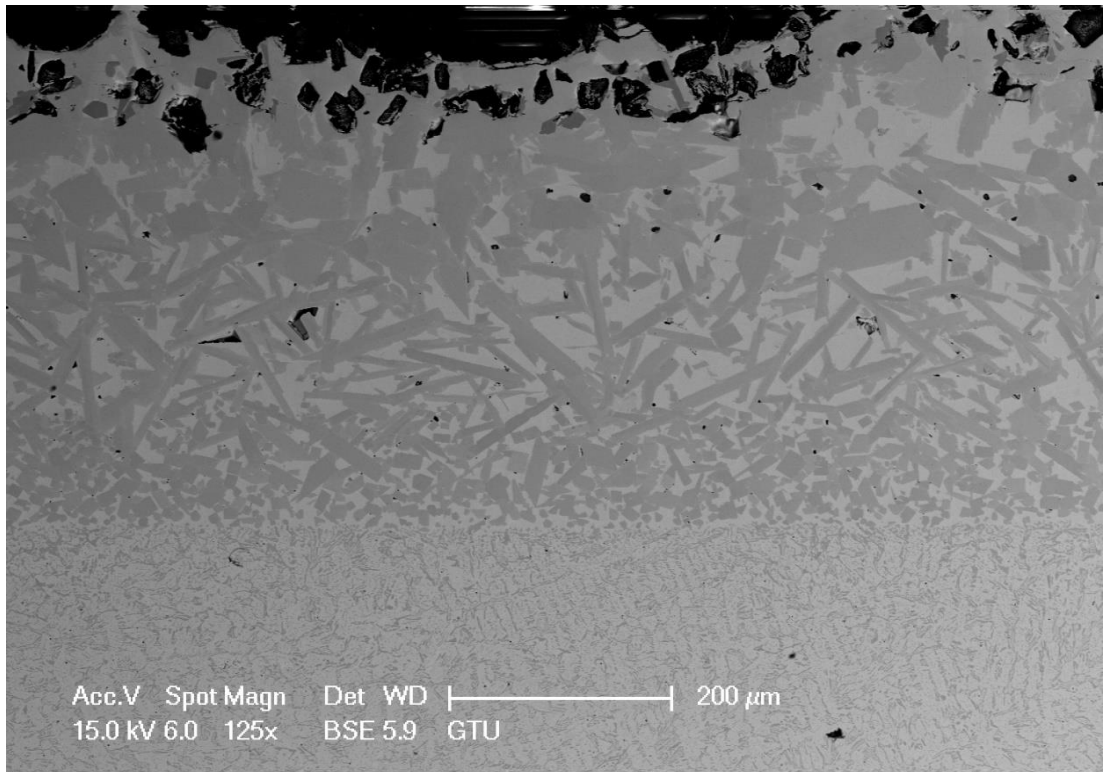


(d)

Şekil 6.14 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi YEA’nın kesitinden elde edilen SEM fotoğrafları; a-b)75, dk. c-d)150 dk., e-f)300dk.



(e)



(f)

Şekil 6.15 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi YEA’nın kesitinden elde edilen SEM fotoğrafları; a-b)75, dk. c-d)150 dk., e-f)300dk.

1000°C 'de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'ya ait numunelerin farklı büyütme ölçeklerinde kesitten alınan SEM görüntüleri **Şekil 6.10**'da verilmiştir.

Farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımının yüzeyinde görece kompakt bir borür tabaka görülmektedir. Mikrografta farklı bölgeler açıkça seçilebilmekte olup, bu bölgeler borlama işleminin yüzeyden iç kısımlara doğru etkisini yansıtmaktadır. Ti içermeyen numuneden (**Şekil 6.9**) farklı olarak borlanan bu alaşımın kesitini, borür tabaka (1), geçiş bölgesi (2) ve altlık (3) olmak üzere üç farklı bölgeye ayırmak mümkündür.

Ayrıca numunenin en üst kısmında, yani en dış yüzeyinde, borlama süresi ile miktarı artan gevşek ve düzensiz bir yapının varlığı da dikkati çekmektedir. Bu gevşek dış bölgenin, muhtemelen numunenin metalografik hazırlığı sırasında kısmen döküldüğü anlaşılmaktadır. Borür tabakada ayrıca farklı boyutlarda gözeneklerin varlığı da söz konusu olup, altlıkta da benzer gözenekler görülmektedir.

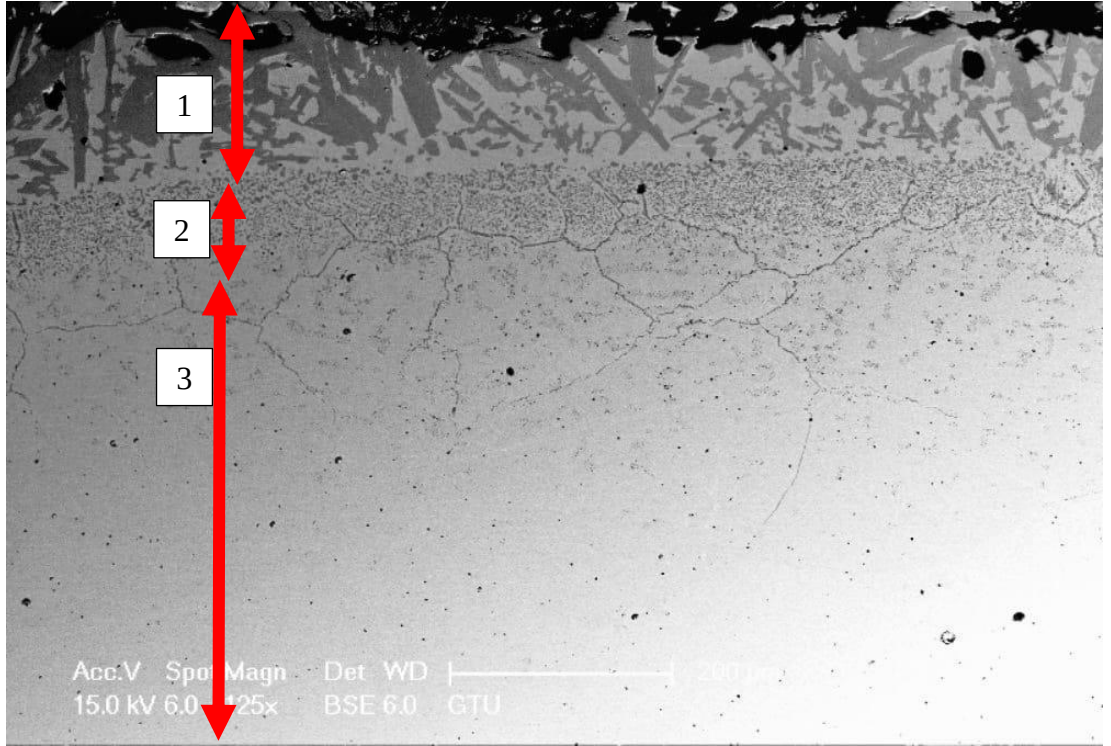
Borür tabakanın (1) açık renkli bir bölge ve belirli bir geometrik şekli olmayan koyu renkli çökelti benzeri yapılardan oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.10**). Borür tabakanın (1) Ti içermeyen alaşımdan farklı olarak içerdiği çökelti benzeri yapılar bakımından iç ve dış bölgesi benzer yapıda olduğu anlaşılmaktadır (**Şekil 6.10**). Borür tabaka ile altlık arasında 2 numaralı bölgede bir geçiş bölgesinin oluştuğu rahatlıkla mikrogarflardan görülmektedir (**Şekil 6.10**). Bu bölgedeki yapıların rastgele yönelmiş iğnemi ve/veya borür tabakaya göre çok daha ince karakterde çökelti olduğu özellikle büyük büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntülerinden (**Şekil 6.10b,d,f**) anlaşılmaktadır.

Geçiş bölgesinin hemen altı yani altlık(3) incelendiğinde alaşımın dentritik olarak katılaştığı ancak **Şekil 6.9** göz önünde bulundurulduğunda anlaşılmaktadır. Ancak, altlıkta tane sınırları açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, altlık bölgesinde (3) borlama işleminden etkilenmemiş orijinal malzemenin mikroyapısı görülmektedir. Bu bölge, daha homojen bir yapıya sahiptir ve işlemin nüfuz etme derinliğini göstermektedir.

Borlama süresinin artışıyla birlikte, önceki YEA'da olduğu gibi borür tabakasının dış bölgelerinde bulunan koyu renkli çökelti benzeri yapıların kaba bir görünüm kazandığı dikkat çekmektedir (**Şekil 6.10c-f**). Borlama süresi uzadıkça, borür tabakasının orta bölgesinde çökelti benzeri yapıların nispeten taraksı yapıya benzer morfolojilere

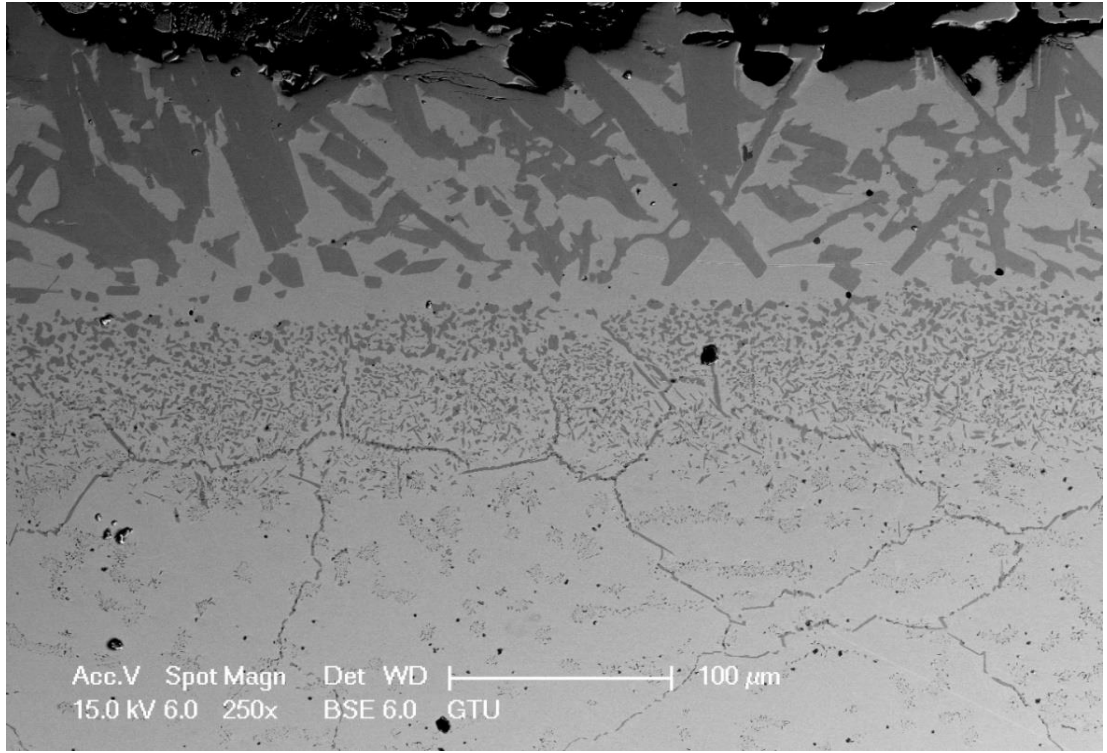
dönüştüğü; iç bölgesinde ise yine nispeten dörtgen veya benzeri düzenli geometrik şekillere sahip yoğun çökelti yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Görüntüler iki boyutlu olsa da, taraksı ve dörtgen benzeri bu yapılar, prizmatik çökelti olarak değerlendirilmektedir. Borlama süresine bağlı olarak bu yapılar kabalaşmakta ve daha düzgün şekilli hale dönüşmektedir.

Borlama süresi arttıkça, borür tabaka yapısının hem kalınlık hem de morfolojik olarak gözle görülür bir değişime uğradığı açıktır (Şekil 6.10c-f).

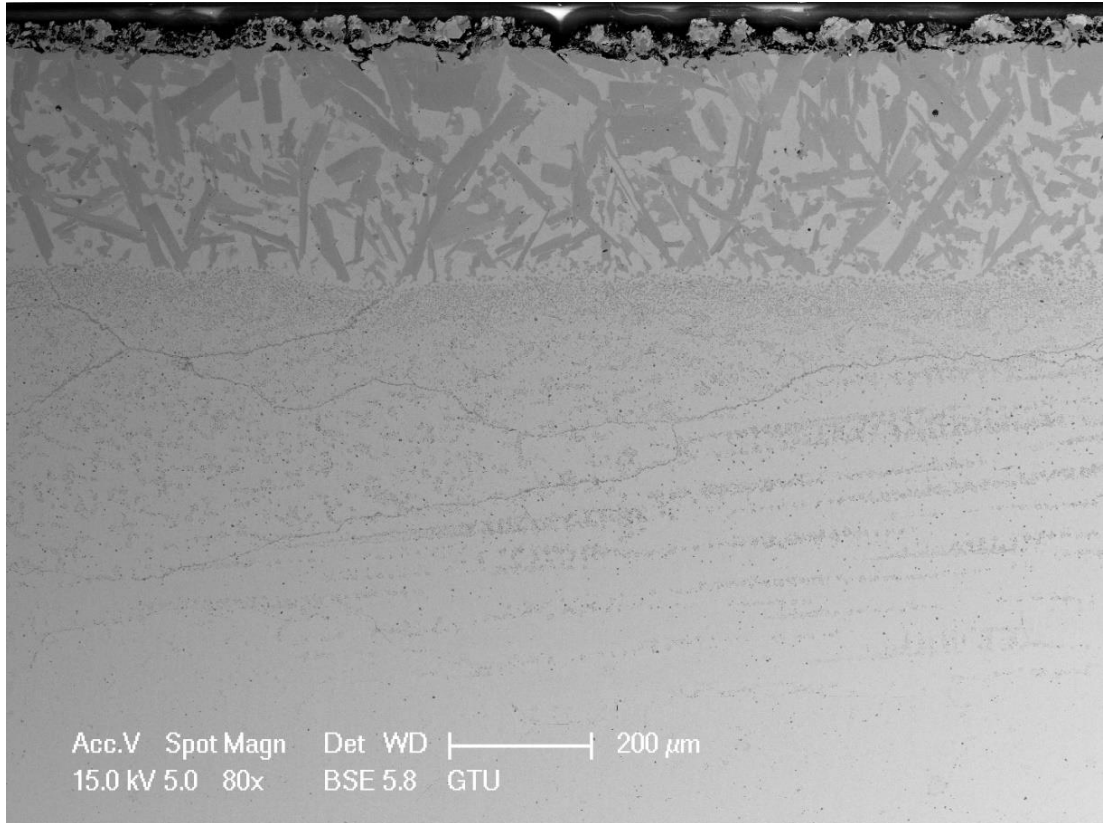


(a)

Şekil 6.16: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımının kesitinden elde edilen SEM görüntüleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

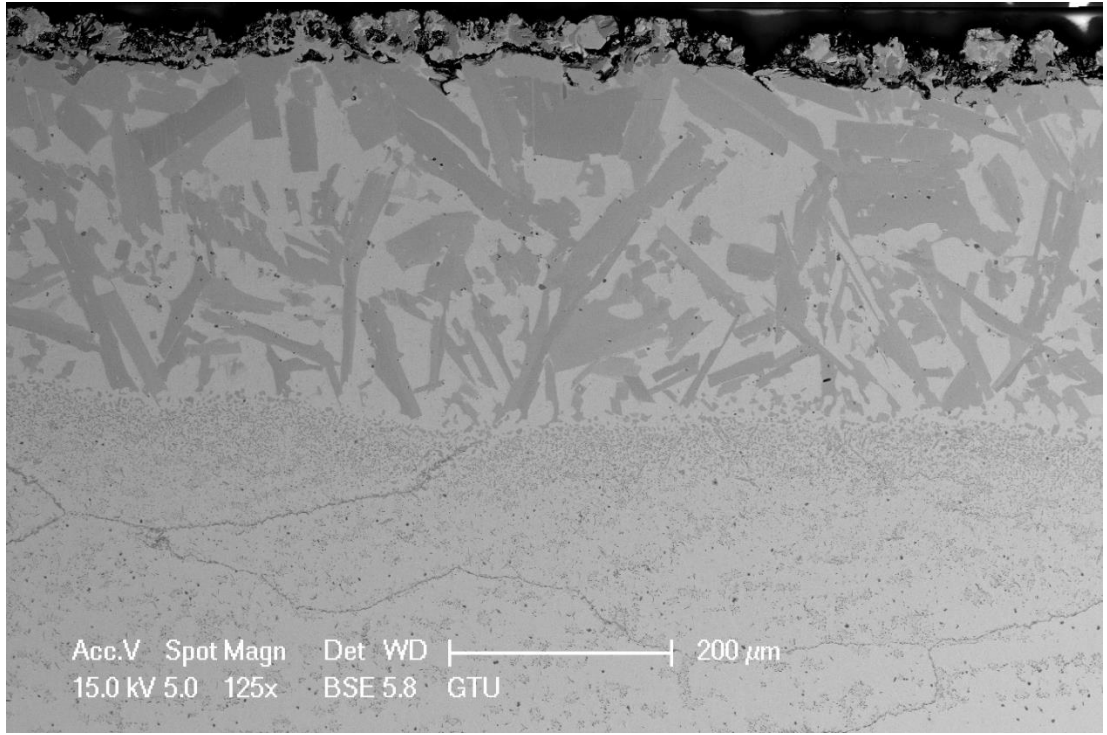


(b)

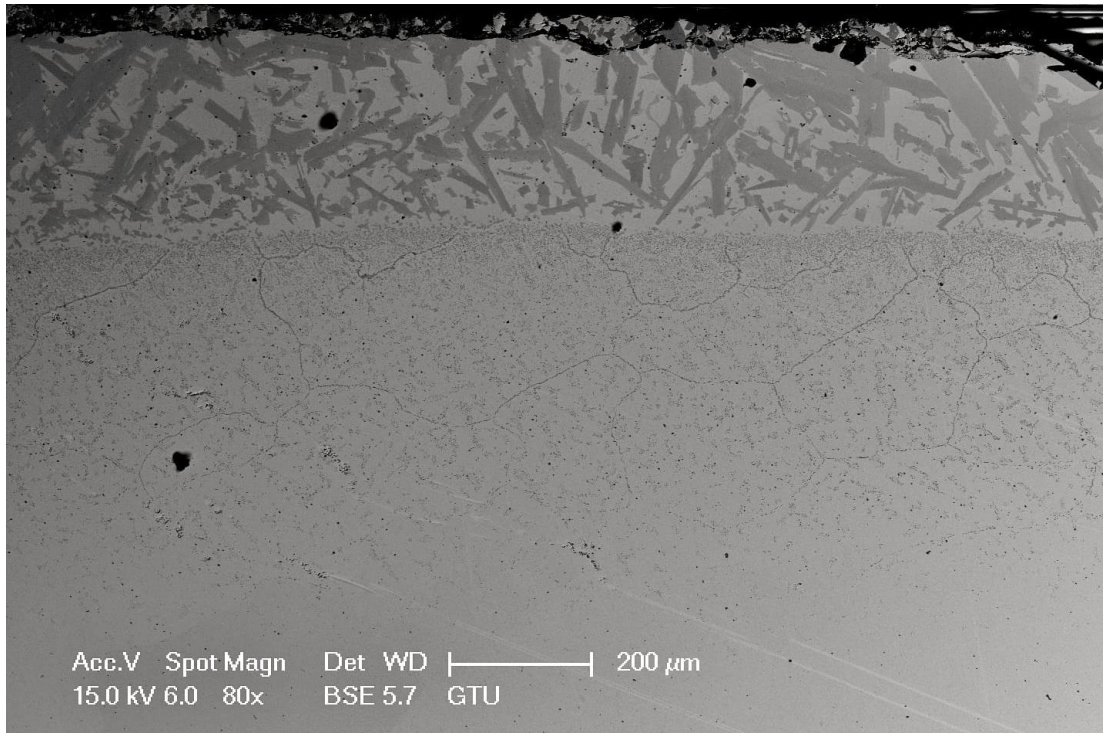


(c)

Şekil 6.17 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ alaşımının kesitinden elde edilen SEM görüntüleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

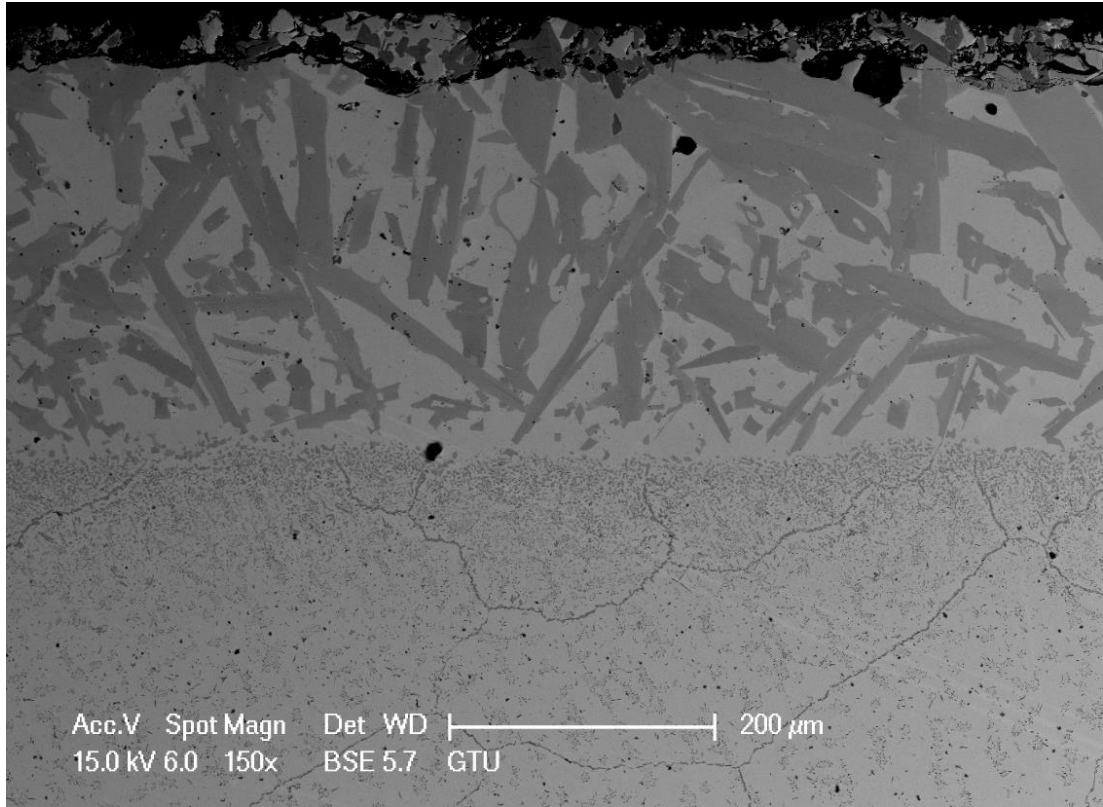


(d)



(e)

Şekil 6.18 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ alaşımının kesitinden elde edilen SEM görüntüleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.



(f)

Şekil 6.19 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımının kesitinden elde edilen SEM görüntüleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

1000°C ’de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA’ya ait numunelerin SEM görüntüleri **Şekil 6.11**’de verilmiştir.

Farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₅Ti₅ alaşımının yüzeyinde, önceki YEA’da olduğu gibi görece kompakt bir borür tabaka görülmektedir. Mikrografta farklı bölgeler açıkça seçilebilmekte olup, bu bölgeler borlama işleminin yüzeyden iç kısımlara doğru etkisini yansıtmaktadır. Ti içermeyen numuneden (**Şekil 6.9**) farklı olarak borlanan bu alaşımın kesitini, borür tabaka (1), geçiş bölgesi (2) ve altlık (3) olmak üzere üç farklı bölgeye ayırmak mümkündür.

Önceki YEA’da olduğu gibi, numunenin en üst kısmında, yani en dış yüzeyinde, borlama süresi ile miktarı artan gevşek ve düzensiz bir yapının varlığı da dikkati çekmektedir. Bu gevşek dış bölgenin, muhtemelen numunenin metalografik hazırlığı sırasında kısmen döküldüğü anlaşılmaktadır. Borür tabakada ayrıca farklı boyutlarda gözenek yoğunluğunun önceki YEA’ya oranla arttığı görülmektedir.

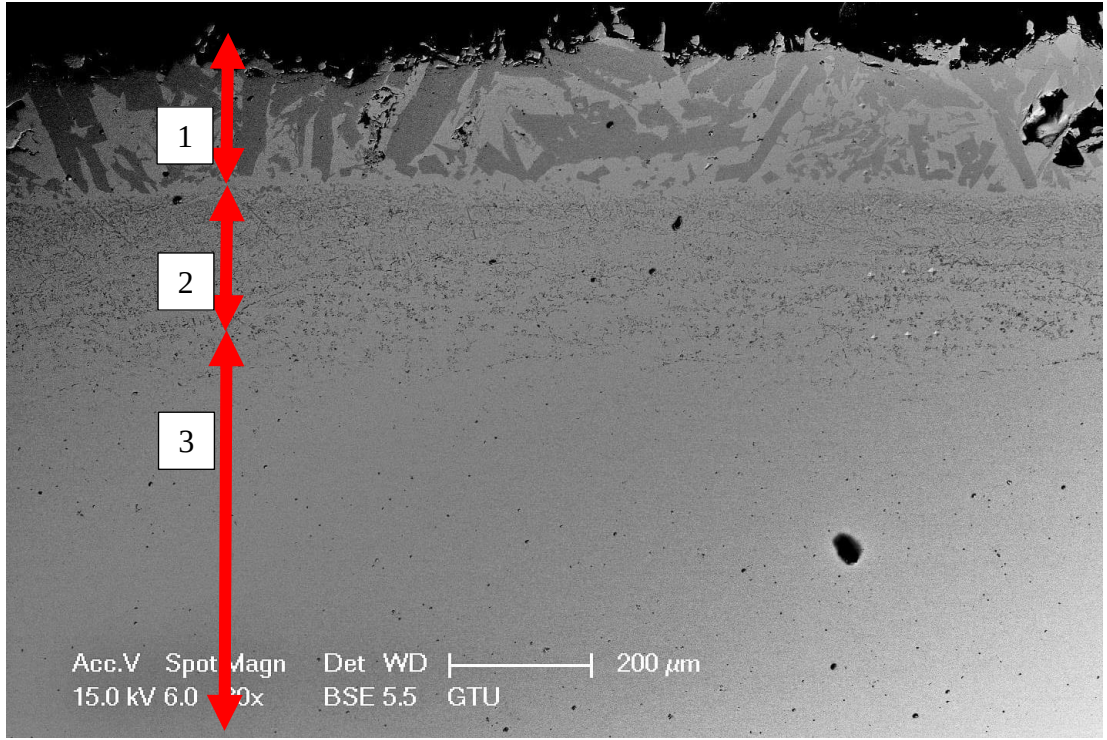
Borür tabakanın (1) açık renkli bir bölge ve belirli bir geometrik şekli olmayan koyu renkli çökelti benzeri yapılardan oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.11**). Borür tabakanın (1) $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ alaşımıyla benzer olarak içerdiği çökelti benzeri yapılar bakımından iç ve dış bölgesi benzer yapıda olduğu anlaşılmaktadır (**Şekil 6.10**).

Borür tabaka ile altlık arasında 2 numaralı bölgede bir geçiş bölgesinin oluştuğu rahatlıkla mikrogarflardan görülmektedir (**Şekil 6.11**). Bu bölgenin kalınlığı ise, bir önceki $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA'sına göre arttığı ve yapıların rastgele yönlenmiş iğnemsî ve/veya borür tabakaya göre çok daha ince karakterde çökelti olduğu özellikle büyük büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinden (**Şekil 6.11b,d,f**) anlaşılmaktadır.

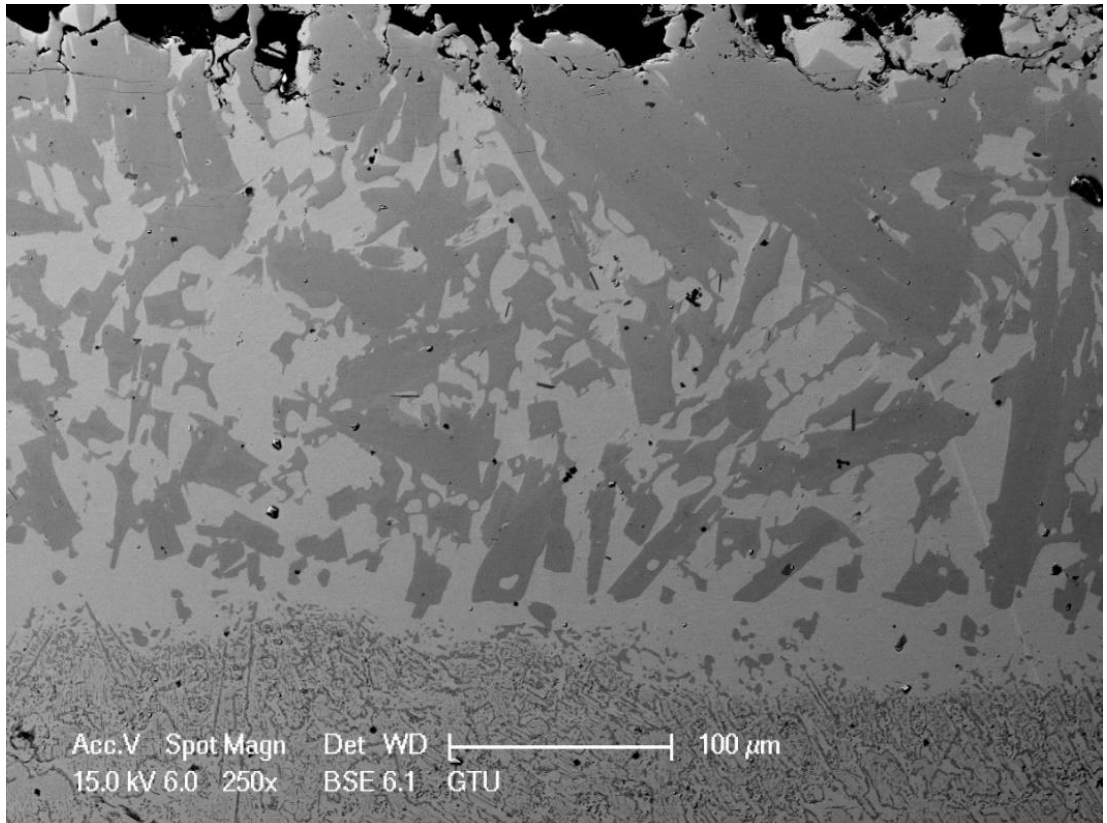
Geçiş bölgesinin hemen altı yani altlık (3) incelendiğinde, $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ alaşımında olduğu gibi dentritik olarak katılaştığı ancak **Şekil 6.9** göz önünde bulundurulduğunda anlaşılmaktadır. Ancak, altlıkta tane sınırları açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, altlık bölgesinde (3) borlama işleminden etkilenmemiş orijinal malzemenin mikroyapısı görülmektedir. Bu bölge, daha homojen bir yapıya sahiptir ve işlemin nüfuz etme derinliğini göstermektedir.

Borlama süresinin artışıyla birlikte, önceki YEA'da olduğu gibi borür tabakasının dış bölgelerinde bulunan koyu renkli çökelti benzeri yapıların kaba bir görünüm kazandığı dikkat çekmektedir (**Şekil 6.11c-f**). Borlama süresi uzadıkça, borür tabakasının orta bölgesinde çökelti benzeri yapıların kutu yapıya benzer morfolojilere dönüştüğü; iç bölgesinde ise yine nispeten dörtgen veya benzeri düzenli geometrik şekillere sahip yoğun çökelti yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Görüntüler iki boyutlu olsa da, taraksî ve dörtgen benzeri bu yapılar, prizmatik çökelti olarak değerlendirilmektedir. Borlama süresine bağlı olarak bu yapılar kabalaşmakta ve daha düzgün şekilli hale dönüşmektedir.

Borlama süresi arttıkça, borür tabaka yapısının hem kalınlık hem de morfolojik olarak gözle görülür bir değişime uğradığı açıktır (**Şekil 6.11c-f**).

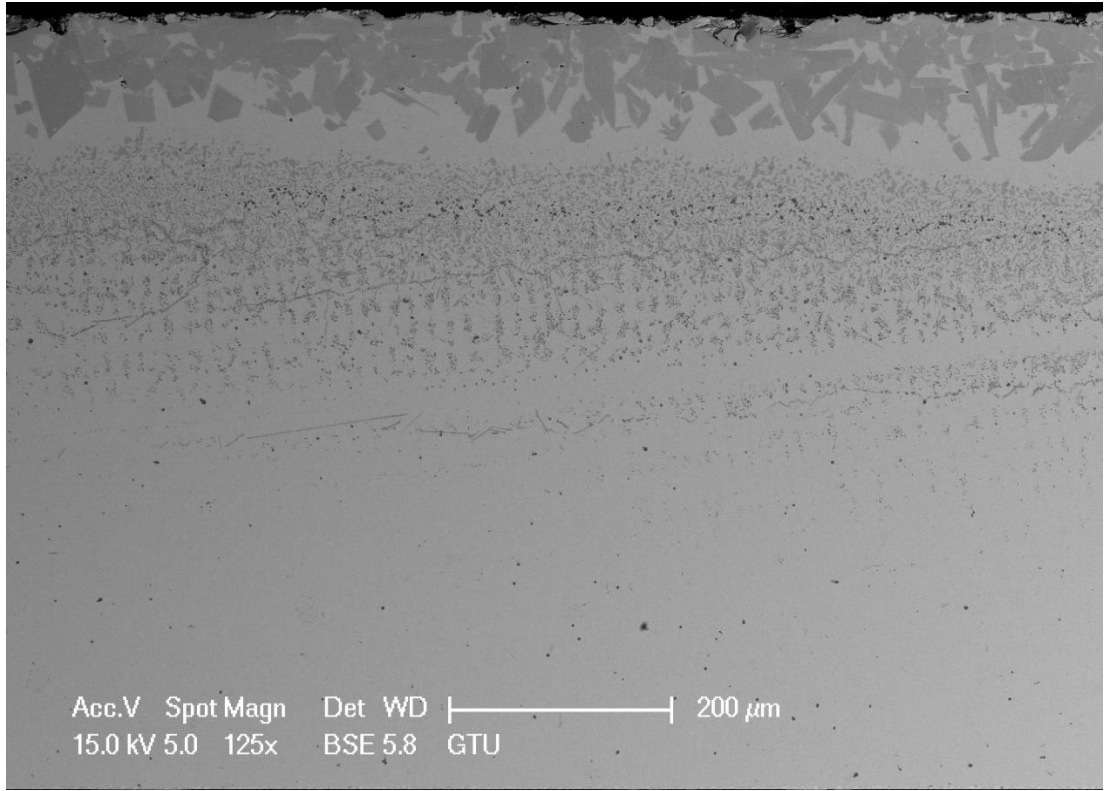


(a)

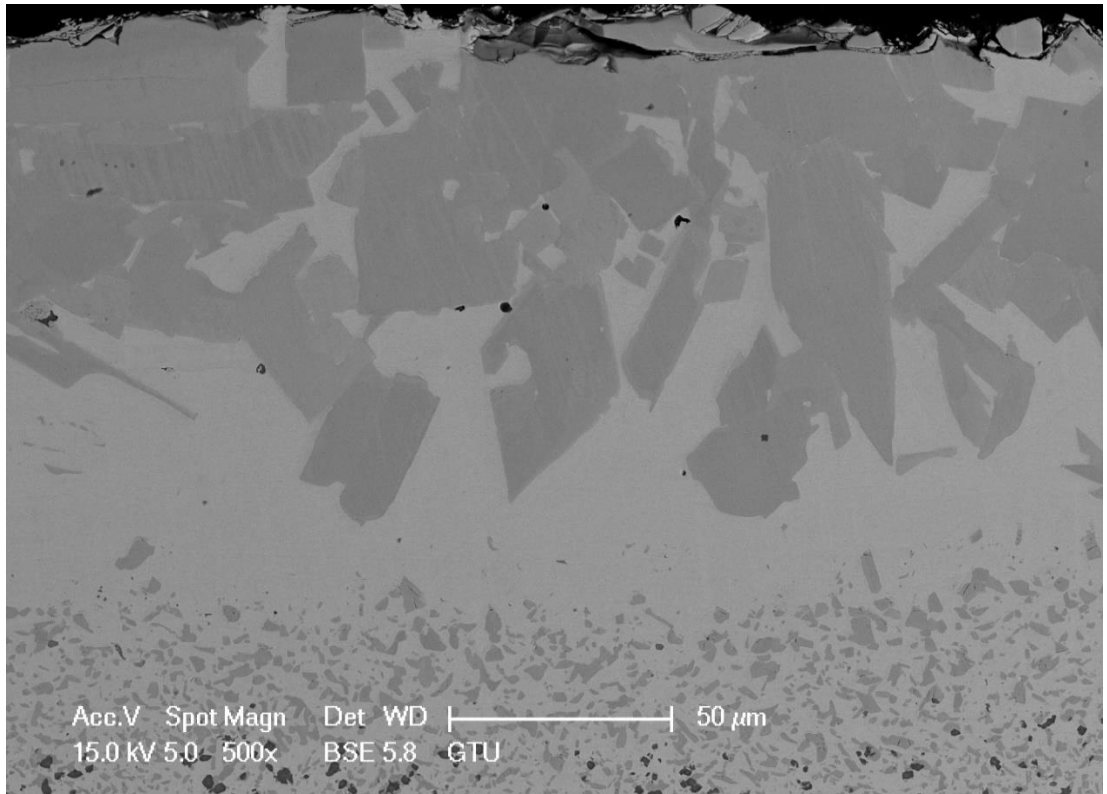


(b)

Şekil 6.20: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ alaşımasının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

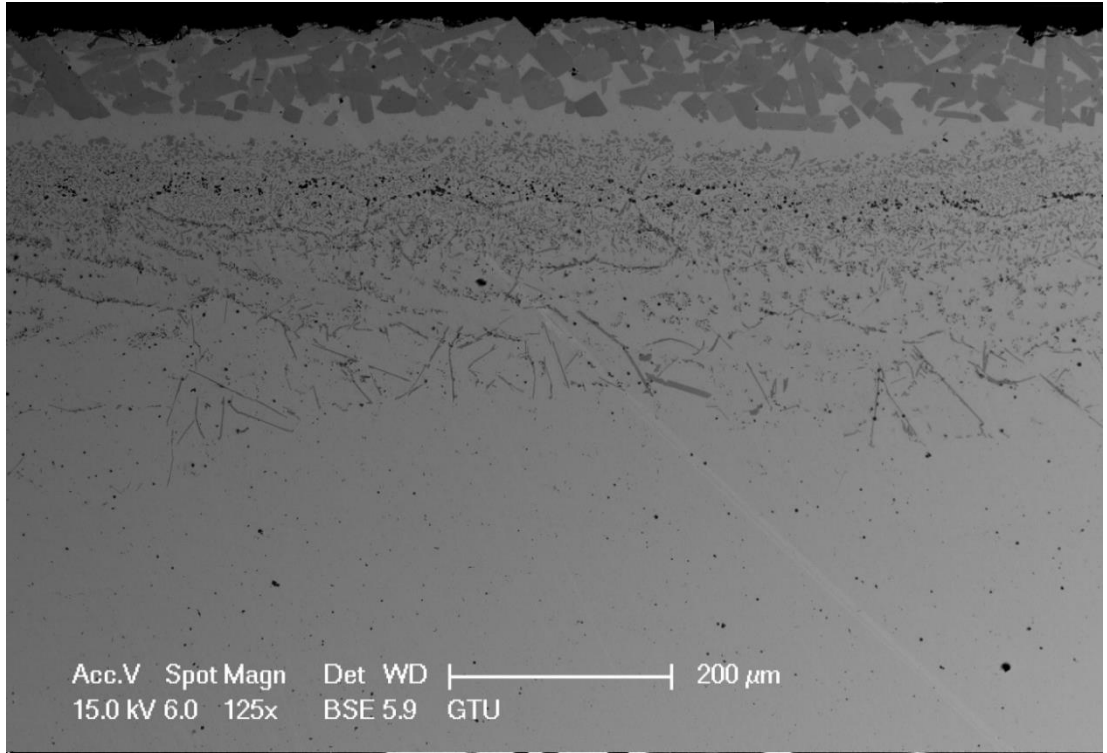


(c)

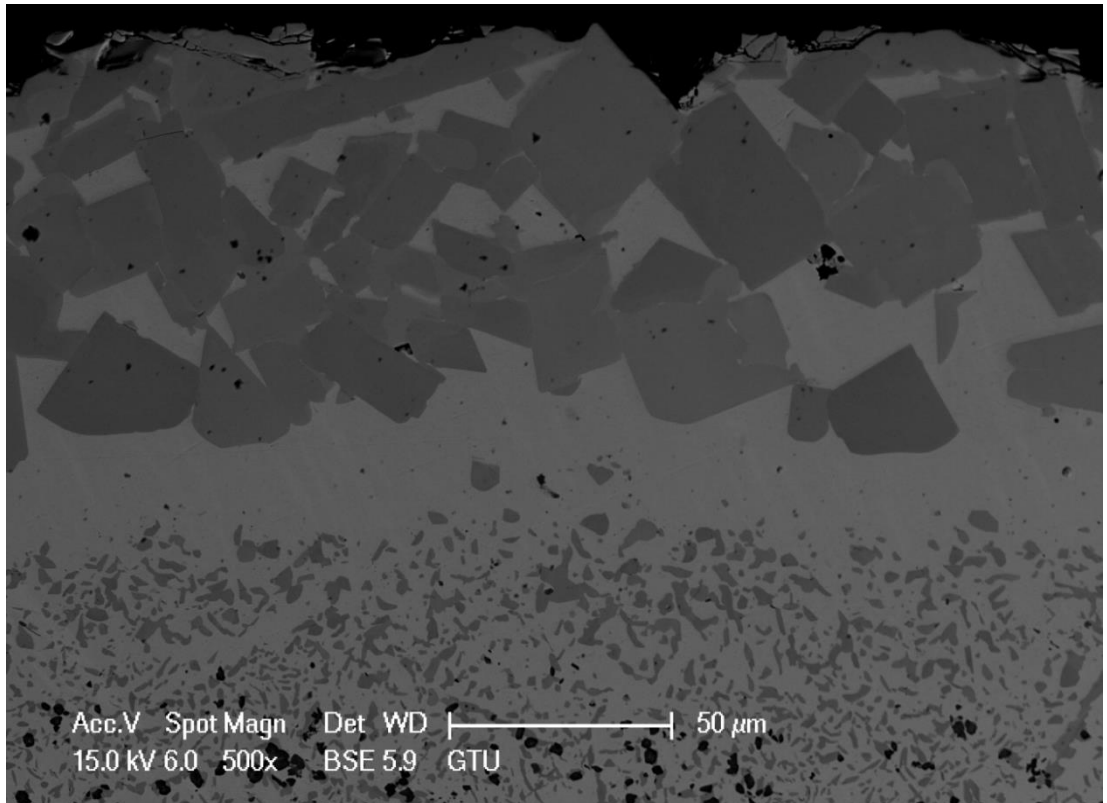


(d)

Şekil 6.21 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.



(e)



(f)

Şekil 6.22 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 75 dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

1000°C 'de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'ya ait numunelerin SEM görüntüleri **Şekil 6.12**'de verilmiştir.

Farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımının yüzeyinde, önceki YEA'larda olduğu gibi görece kompakt bir borür tabaka görülmektedir. Mikrografta farklı bölgeler açıkça seçilebilmekte olup, bu bölgeler borlama işleminin yüzeyden iç kısımlara doğru etkisini yansıtmaktadır. Ti içermeyen numuneden (**Şekil 6.9**) farklı olarak borlanan bu alaşımın kesitini, borür tabaka (1), geçiş bölgesi (2) ve altlık (3) olmak üzere üç farklı bölgeye ayırmak mümkündür.

Önceki YEA'larda olduğu gibi, numunenin en üst kısmında, yani en dış yüzeyinde, borlama süresi ile miktarı artan gevşek ve düzensiz bir yapının varlığı da dikkati çekmektedir. Bu gevşek dış bölgenin, muhtemelen numunenin metalografik hazırlığı sırasında döküldüğü anlaşılmaktadır. Borür tabakada ayrıca farklı boyutlarda gözenek yoğunluğunun önceki YEA'lara oranla arttığı görülmektedir.

Borür tabakanın (1) açık renkli bir bölge ve belirli bir geometrik şekli olmayan koyu renkli çökelti benzeri yapılardan oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.12**). Borür tabakanın (1) (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} ve (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımıyla benzer olarak içerdiği çökelti benzeri yapılar bakımından iç ve dış bölgesi benzer yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Ancak diğer YEA'lara oranla borür tabaka kalınlığı daha düşüktür. Kaplama tabakasındaki dökülmeler de diğer YEA'lara oranla daha fazladır ve kaplama tabakası yekpare bir yapıya sahip değildir (**Şekil 6.12**).

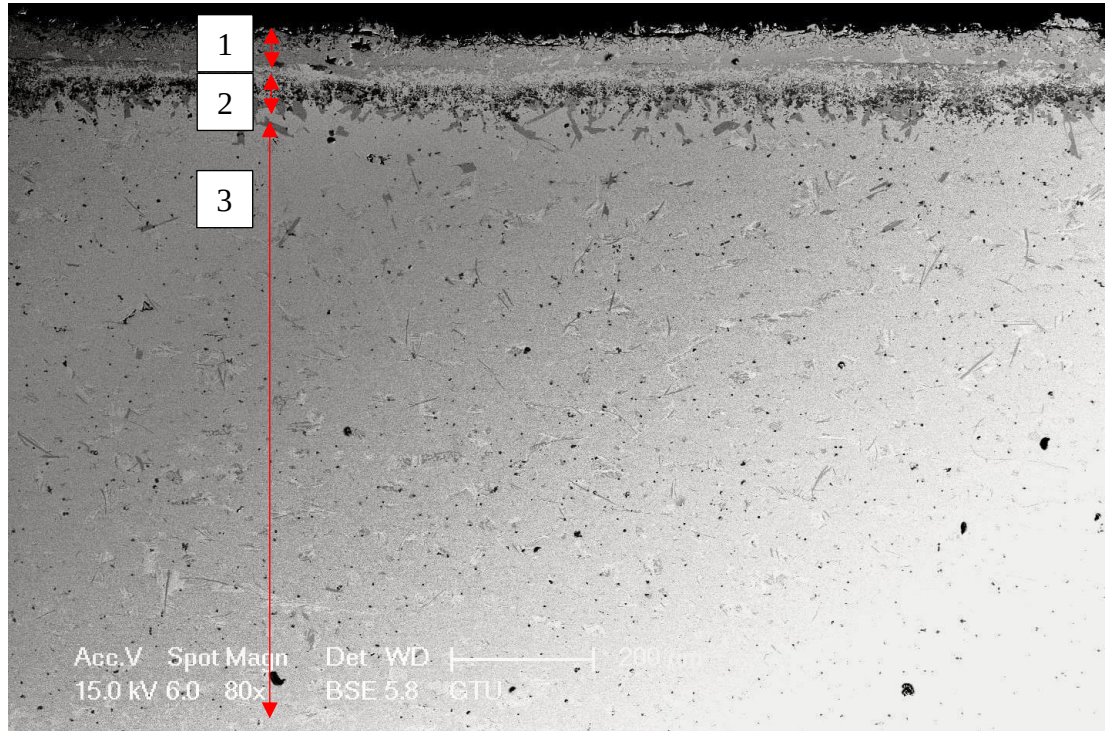
Borür tabaka ile altlık arasında 2 numaralı bölgede bir geçiş bölgesinin oluştuğu mikrogarflardan görülmektedir (**Şekil 6.12**). Kaplama tabakasının alt tarafında, diğer YEA'lara kıyasla daha geniş bir alana yayılmış ve borür tabakaya göre çok daha ince karakterde çökeltiiler olduğu özellikle büyük büyütmelelerde alınan SEM görüntülerinden (**Şekil 6.12b,d,f**) anlaşılmaktadır. Bu çökeltiiler altlıkla geçiş bölgesi arasında düzensiz bir şekilde dağılmıştır. Çökeltiilerin alt kısmında ise kaplama tabakasındaki yapıya benzer kaba taneli fazlar görülmektedir.

Geçiş bölgesinin hemen altı yani altlık (3) incelendiğinde, (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} ve (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımından farklı olarak yeni faz yapılarının oluştuğu anlaşılmaktadır. Altlıkta oluşan fazlar düzensiz dağılmış ve kaba taneli yapıdadır. Ayrıca, altlık bölgesinde (3) borlama işleminden etkilenmemiş orijinal malzemenin

mikroyapısı ile kaplamada ve çökelti bölgesinde bulunan boşluklara benzer yapılar da görülmektedir (Şekil 6.12b,d,f).

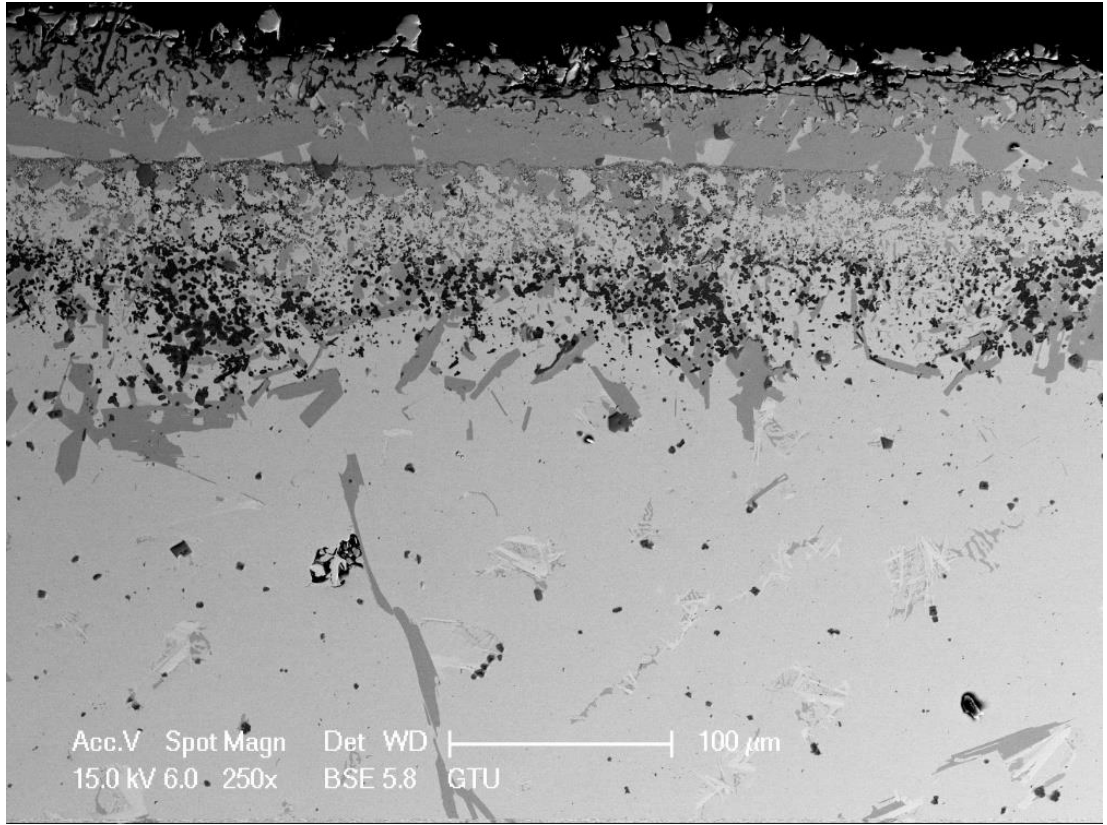
Borlama süresinin artışıyla birlikte, önceki YEA’da olduğu gibi borür tabakasının dış bölgelerinde bulunan koyu renkli çökelti benzeri yapıların kaba bir görünüm kazandığı dikkat çekmektedir (Şekil 6.12c-f). Borlama süresi uzadıkça, borür tabakasının orta bölgesinde çökelti benzeri yapıların kaba taneli yapıya benzer morfolojilere dönüştüğü; iç bölgesinde ise yine nispeten düzensiz geometrik şekillere sahip yoğun çökelti yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Borlama süresi arttıkça, borür tabaka yapısının hem kalınlık hem de morfolojik olarak gözle görülür bir değişime uğradığı açıktır (Şekil 6.12c-f).

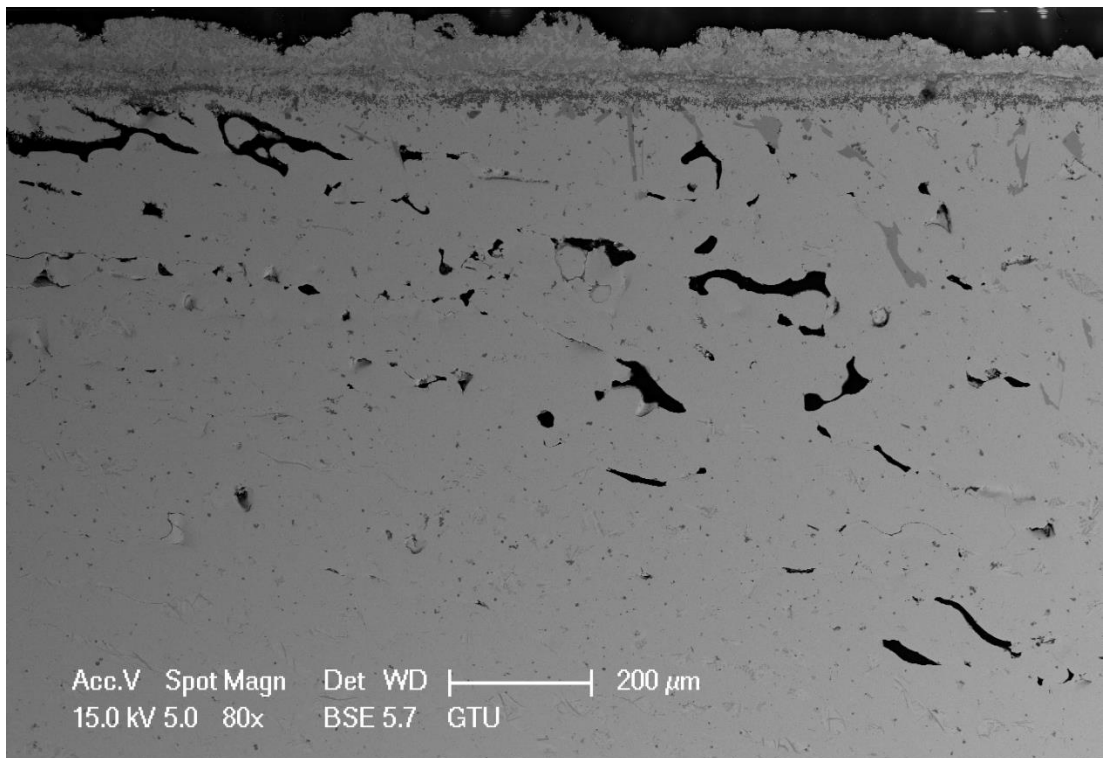


(a)

Şekil 6.23: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 7 5dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

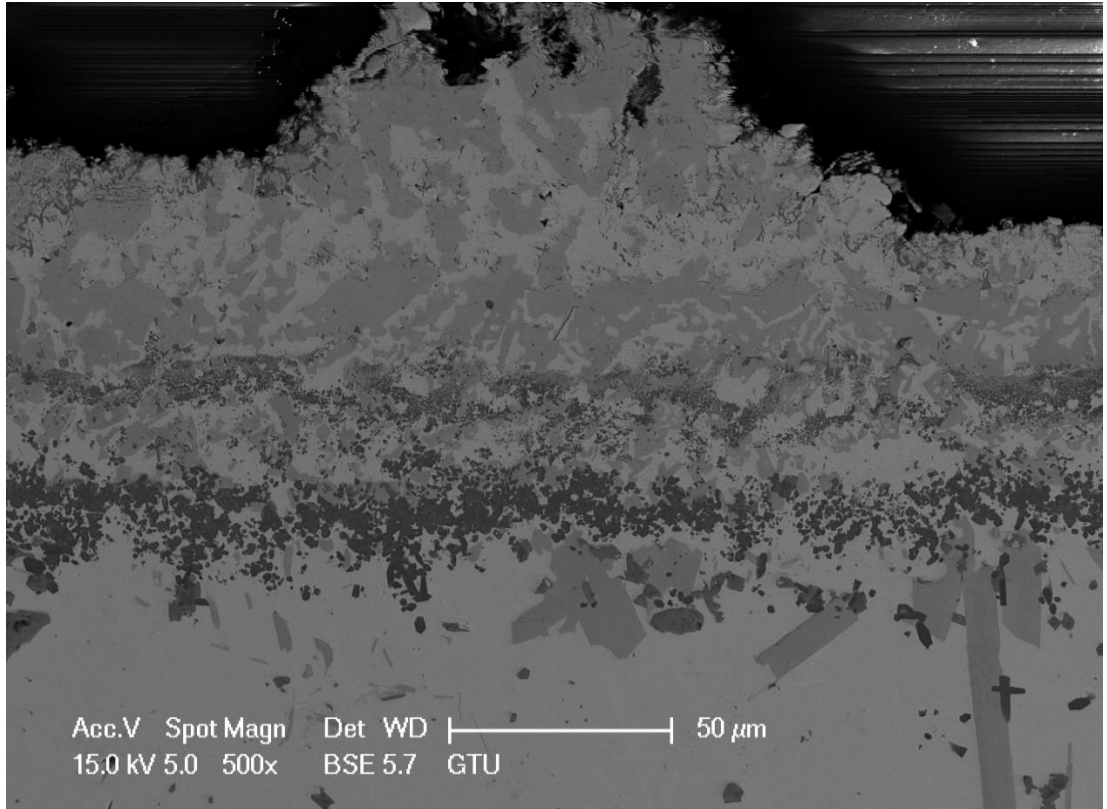


(b)

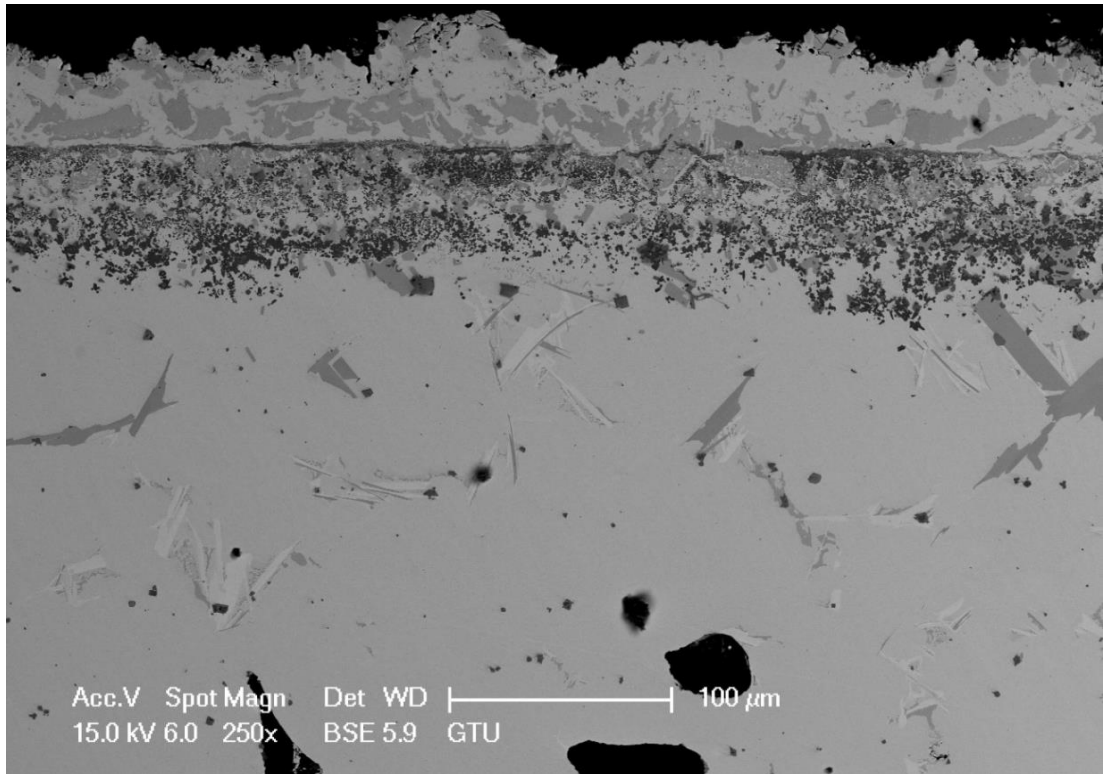


(c)

Şekil 6.24 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 7 5dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

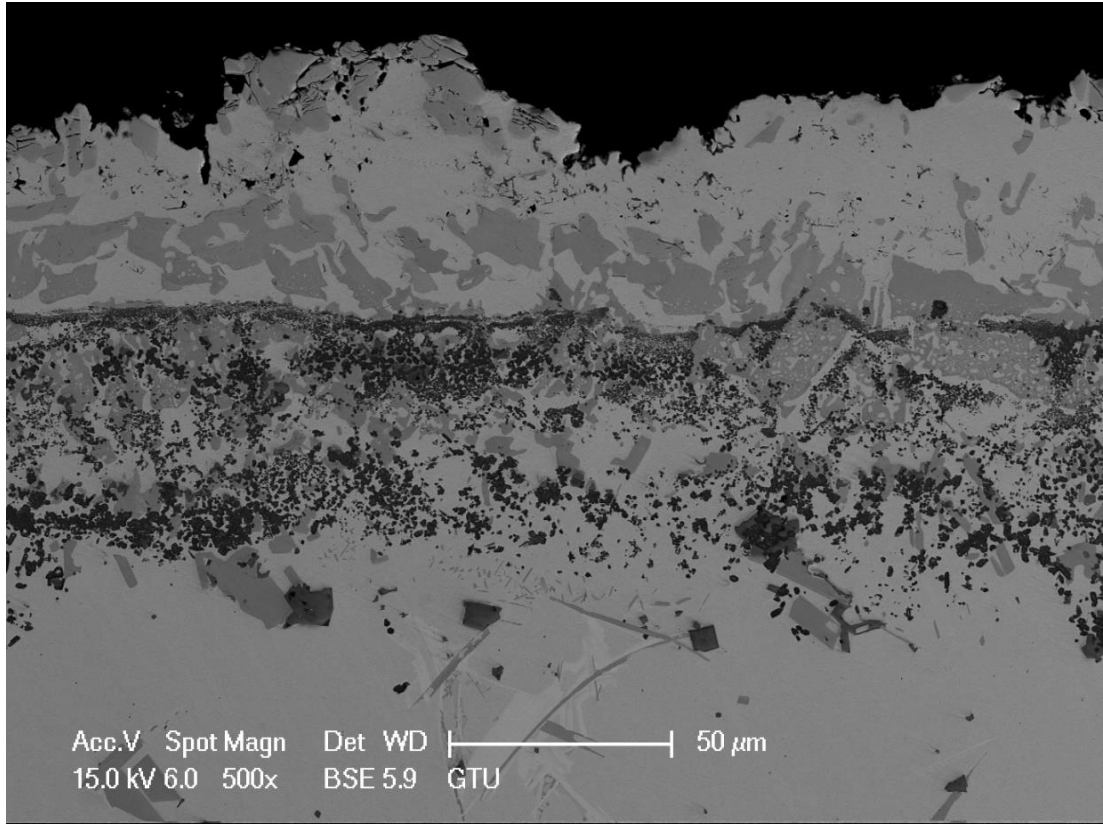


(d)



(e)

Şekil 6.25: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 7 5dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.



(f)

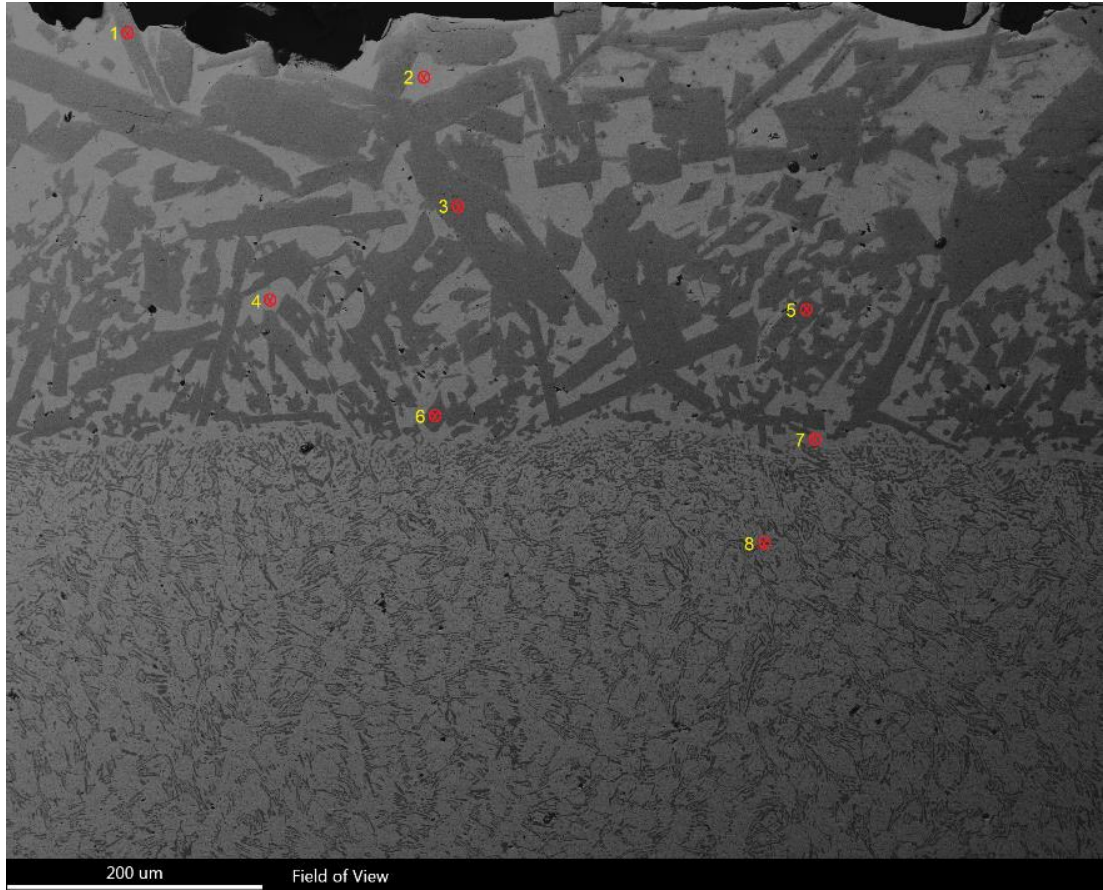
Şekil 6.26 Devamı: Farklı sürelerde 1000°C’de borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımının kesitinden elde edilen XRD desenleri: a-b) 7 5dk., c-d) 150 dk., ve e-f) 300dk.

6.3. SEM-EDS Analizleri

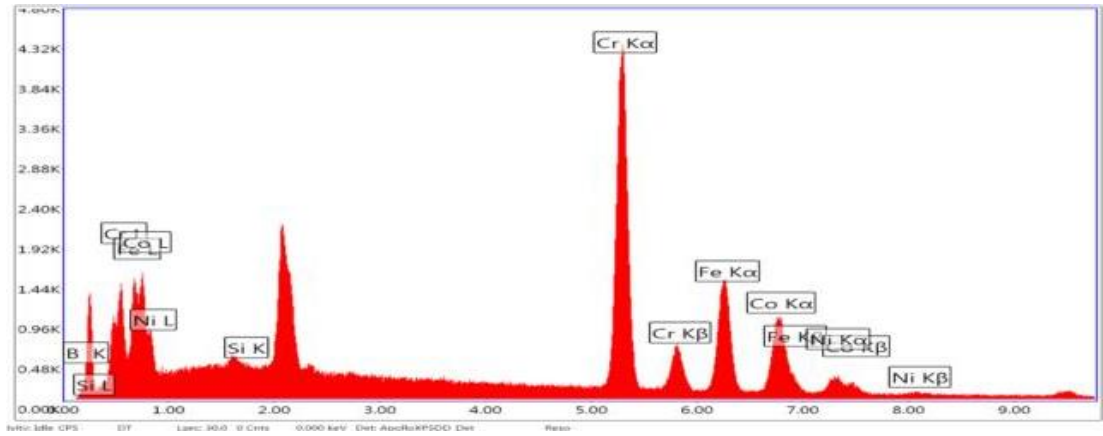
6.3.1. 75 dk. Borlama Sonrası

1000°C’de 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA’ya ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.13**’te verilmiştir.

Şekil 6.13-a’da işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu noktalarda elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.13-(b.i)**’de verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.2**’de belirtilmiştir.

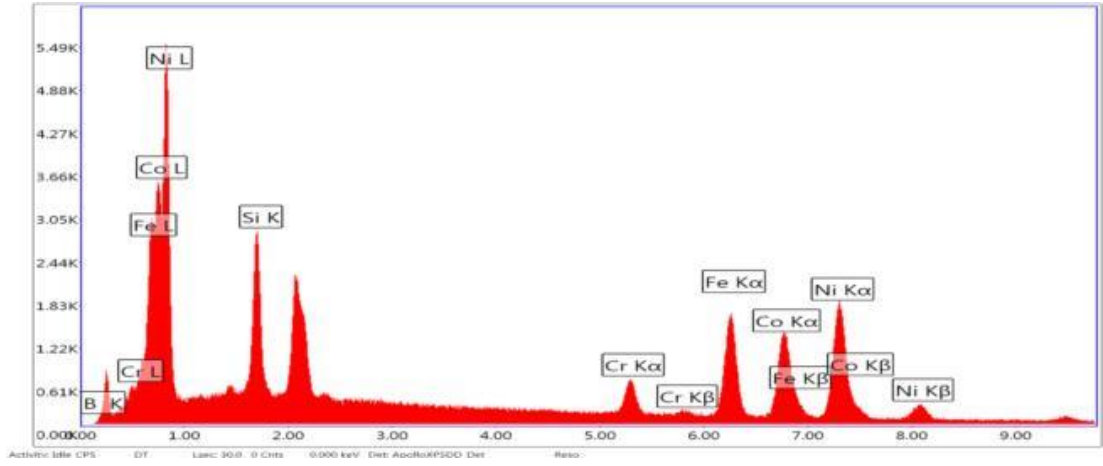


(a)

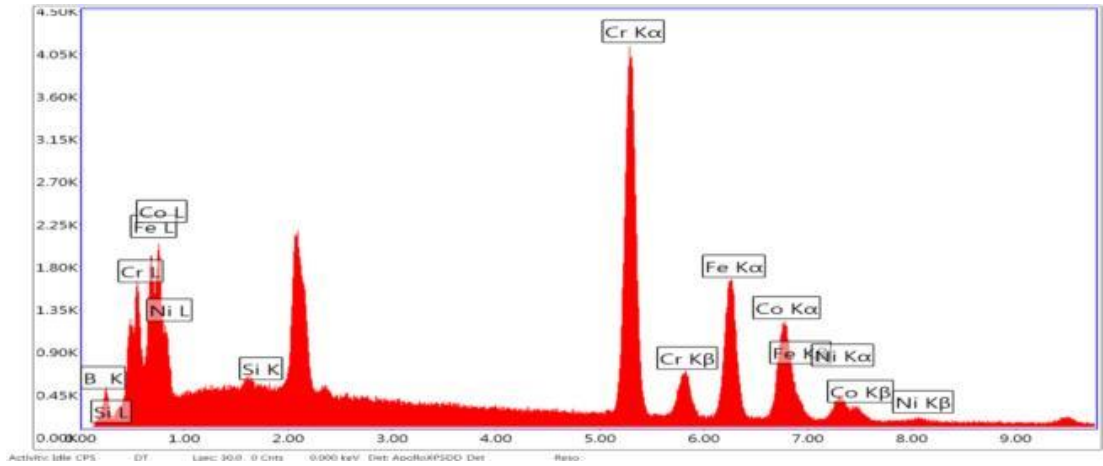


(b)

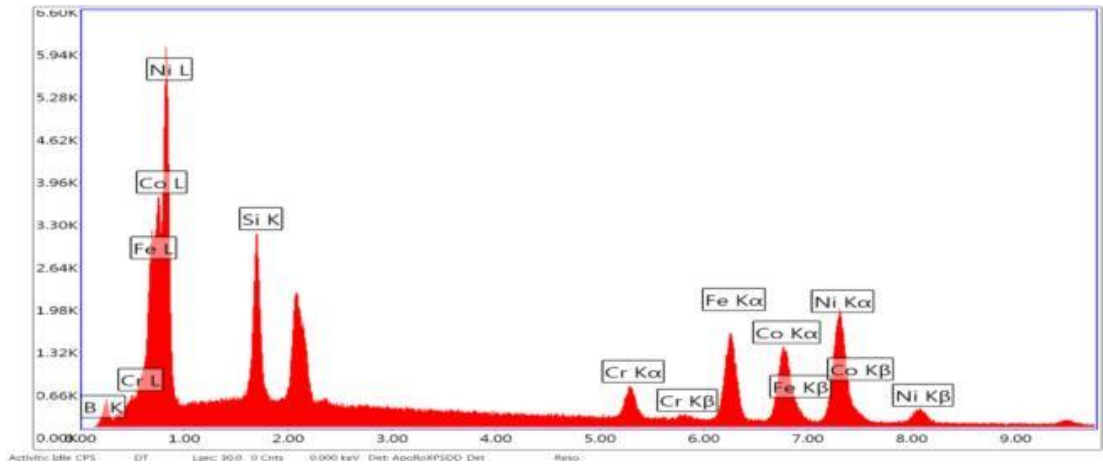
Şekil 6.27: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7 ve i)8 noktalarına ait spektrumlar.



(c)

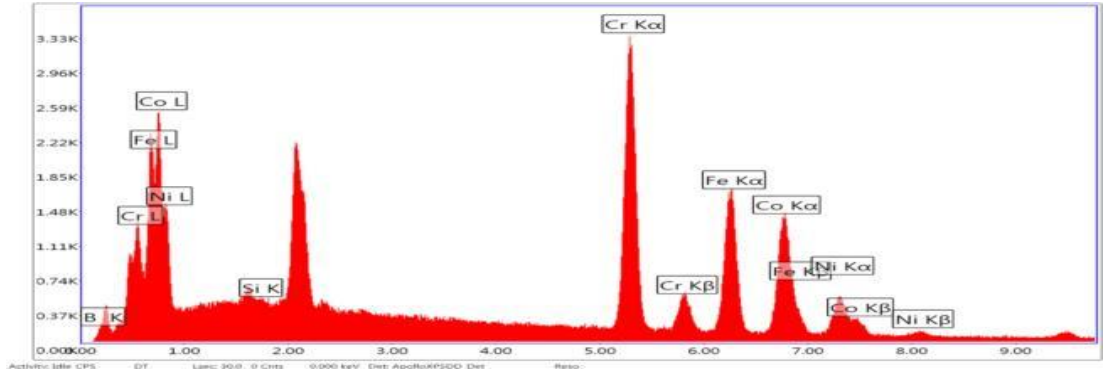


(d)

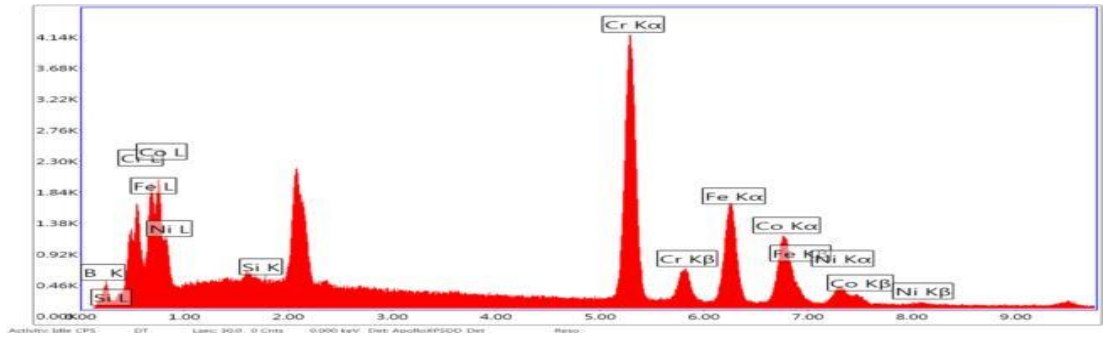


(e)

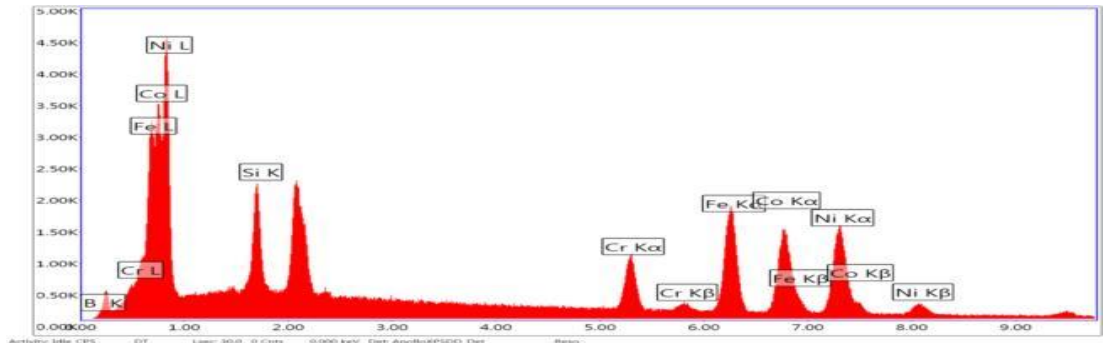
Şekil 6.28 Devamı: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7 ve i)8 noktalarına ait spektrumlar.



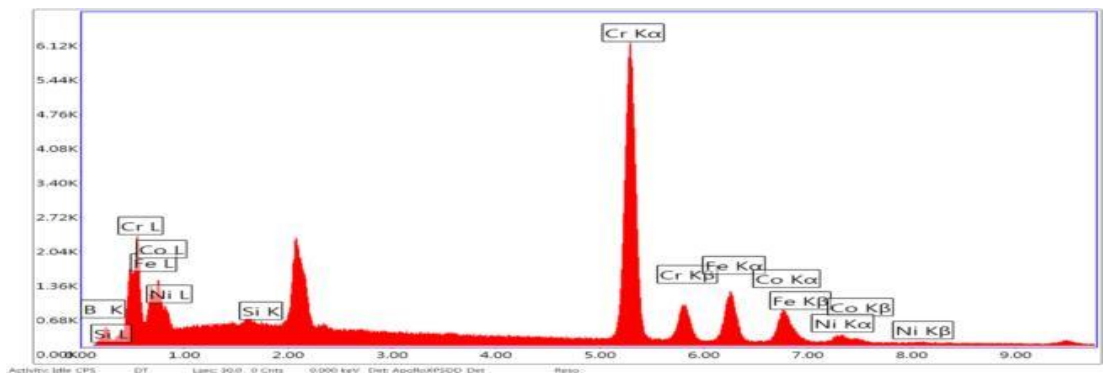
(f)



(g)



(h)



(i)

Şekil 6.29 Devamı: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7 ve i)8 noktalarına ait spektrumlar.

Tablo 6.2: 75 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına (Şekil 6.13.a-i) göre tespit edilen elementlerin oranları.

Bileşim (% Atomik)						
Noktalar	B	Si	Cr	Fe	Co	Ni
1	71,89	0,16	13,04	7,35	5,91	1,64
2	65,76	3,63	1,46	6,93	8,02	14,20
3	57,93	0,32	17,84	11,38	9,68	2,85
4	58,96	4,84	1,77	7,67	9,03	17,73
5	58,64	0,41	13,41	11,42	11,47	4,65
6	57,97	0,37	17,89	11,43	9,29	3,03
7	58,34	3,35	3,07	10,19	10,50	14,56
8	55,02	0,38	28,96	7,88	6,03	1,72

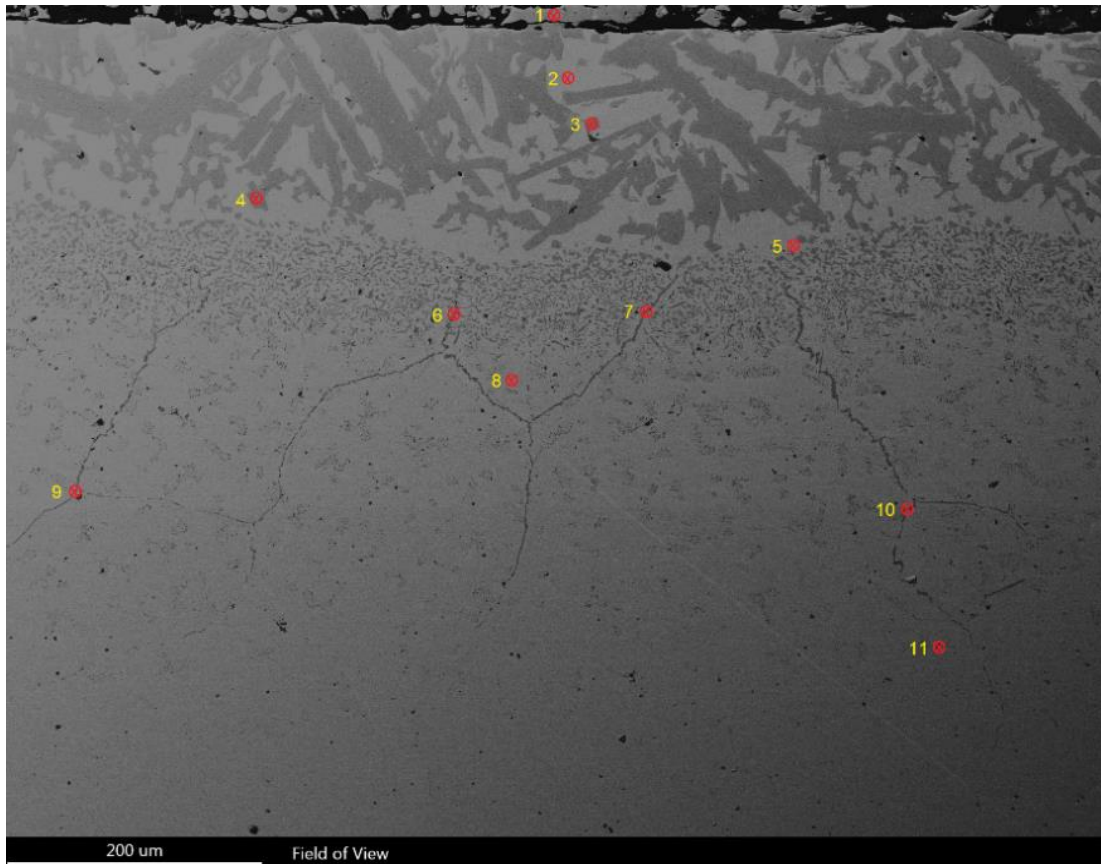
Şekil 6.13 ve Tablo 6.2 birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 noktasal alanında B, Cr, Fe ve Co elementlerinin miktarlarının dikkate değer şekilde fazla olduğu görülmektedir. Borlamanın en kuvvetli olarak görüldüğü bu noktada %71,89 B, %13,04 Cr, %7,35 Fe ve %5,91 oranında Co tespit edilmiştir. Bu noktada alaşım elementlerinden Cr ve Fe'nin yoğunlaştığı anlaşılmaktadır. Bununla beraber, yine borür tabakasının en dış yüzeyine yakın bölgede yine borlamanın etkisi ile B elementinin %65,76 oranında olduğu ve alaşım elementlerinden olan Fe ve Cr'nin miktarlarının azalırken, buna karşılık Co'nun oranının %8,02'ye yükselirken Ni oranının da ciddi şekilde artarak %14,20 oranında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 1 noktasal alanında çok düşük tespit edilen Si'nin bu noktada %3,63 oranında olduğu görülmüştür. Tespit edilen bu Si'nin borlama işlemi sırasında kullanılan borlama tozundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Altlık ile borür tabakası sınırında bulunan bölgede, borür tabakasına kıyasla B oranının azaldığı ve borür tabakasından farklı olarak Cr, Fe, Co miktarlarının oldukça yüksek olduğu, buna karşılık Ni elementinin miktarının ciddi şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Buna göre, tespit edilen B miktarı %57,93, alaşım elementlerinden Ni miktarı %2,85 olarak görülmüştür. Geçiş bölgesi içerisinde belirlenen 4 noktasal alanında da borlama kaynaklı B elementinin yüksek miktarda olduğu görülmüştür. Ayrıca alaşım elementlerinden Fe ve Co'nun bu bölgeden atomik olarak daha homojen

dağıldığı ancak Ni elementinin ciddi oranda artarken Cr elementinin ciddi oranda düştüğü görülmüştür.

Altlık bölgesine yakın bölgedeki 5, 6, ve 7 noktasal alanlarında da B'nin 1000°C'de 75 dk. borlama işlemine tabi tutulan CoCrFeNi YEA'da yeterince difüze olduğu % atomik miktarlardan net bir şekilde anlaşılabilir. Altlıktan alınan 8 noktasında ise B'nin %55,02 seviyesinde olduğu, Cr'nin de %28,96 seviyesinde olduğu görülmüştür.

1000°C'de 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'ya ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.14**'de verilmiştir. **Şekil 6.14**'de işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.14**'de verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.2**'de belirtilmiştir.



Şekil 6.30: 75dk. Borlama yapılan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.

Tablo 6.3: 75dk. Borlama yapılan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS (şekil 6.14) sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları

Elementler (% Atomik)							
Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	53,59	0,39	0,07	22,64	11,77	9,08	2,45
2	55,57	5,07	0,09	1,97	8,83	10,78	17,69
3	55,14	0,46	0,12	19,09	12,10	9,79	3,29
4	54,76	0,54	0,09	19,75	12,25	9,89	2,73
5	53,99	4,25	0,11	3,31	10,89	11,91	15,53
6	53,99	0,39	0,54	6,23	12,36	12,98	13,51
7	52,04	0,41	0,22	36,04	6,58	3,68	1,03
8	52,44	0,41	0,63	11,29	11,99	11,86	11,38
9	52,65	0,37	0,88	9,22	12,05	12,17	12,66
10	54,27	0,34	0,62	20,57	9,24	7,93	7,04
11	54,67	0,48	1,06	10,63	11,08	11,14	10,95

Şekil 6.14 ve **Tablo 6.3** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en düş yüzeyine yakın olan 1 noktasal alanında B, Cr, Fe ve Co elementlerinin miktarlarının dikkate değer şekilde fazla olduğu görülmektedir. Bu noktada %53,59 B, %22,64 Ni, %11,77 Cr ve %9,08 oranında Co tespit edilmiştir. Bu noktada alaşım elementlerinden Ni'nin yoğunlaştığı anlaşılmaktadır. Bununla beraber, yine borür tabakasının en dış yüzeyine yakın diğer bir noktasal alan olan 2 alanında yine borlamanın etkisi ile B elementinin %55,57 oranında olduğu ve alaşım elementlerinden olan Ni'nin yanı sıra Fe ve Co'nun da miktarlarının yüksek olduğu, Cr'nin ise ciddi oranda düştüğü görülmüştür. Ayrıca bu noktada tespit edilen %5,07 Si'nin borlama işlemi sırasında kullanılan borlama tozundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Yüzeye yakın olan bu 1 ve 2 noktasal alanlarında alaşıma ilave edilen Ti'nin yok denecek kadar az olduğu da tespit edilmiştir.

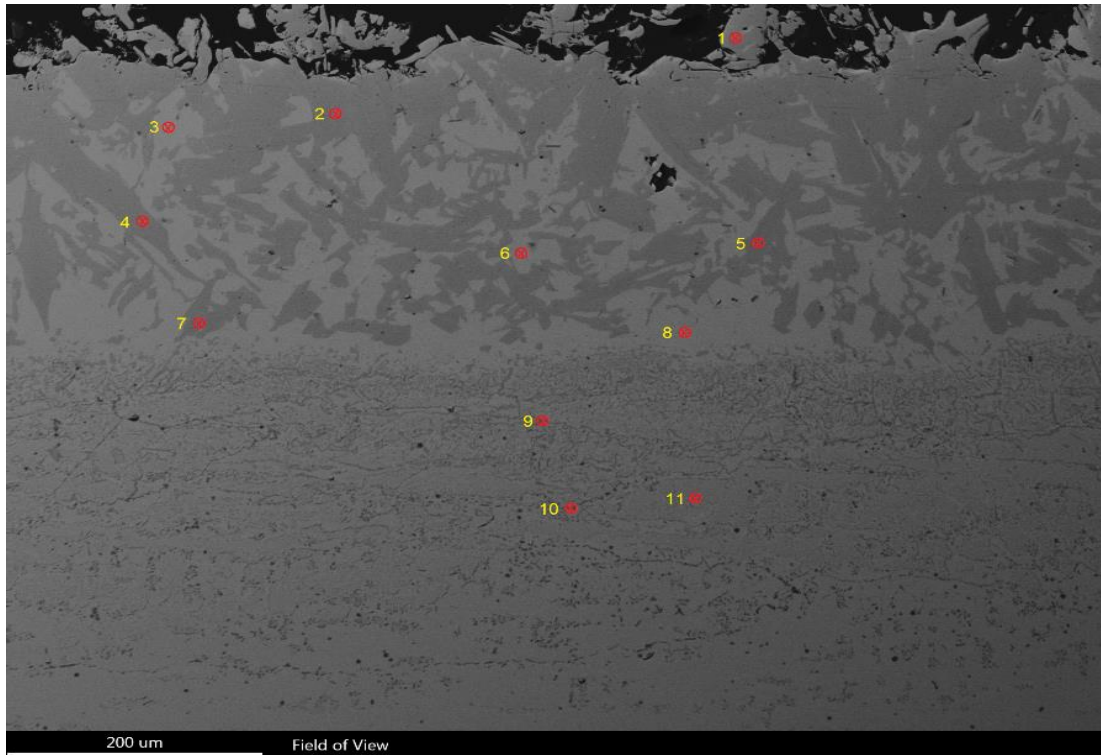
Borür tabakası ile altlık bölgenin sınırında bulunan 3, 4 ve 5 noktasal alanlarında, borür tabakasına benzer şekilde yüksek miktarda (%55,14 %54,76 ve %53,99) B tespit edilmiştir. Bu bölgedeki 3, 4 ve 5 noktasında alaşım elementlerinden Fe ve Co neredeyse eşit miktarlarda dağılmıştır. Bu noktalarda Cr ve Ni ters orantılı ilerlemektedir. Cr oranının 3 ve 4 noktasında yüksekken 11 noktasında düştüğü, Ni oranının ise 3 ve 4 noktasında düşükken 5 noktasında yükseldiği görülmektedir.

Ayrıca 11 noktasında tespit edilen %4,25 Si'nin borlama işlemi sırasında kullanılan borlama tozundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Kaplama tabakasının altından alınan 7 ve 10 nolu noktalarda ise yüksek miktarda Cr (%36,04 ve %20,57) olduğu, Ni oranının ise ciddi şekilde azaldığı (%1,03 ve %7,04) göze çarpmaktadır.

Altlık bölgesine yakın olan 6, 8, 9 ve 11 noktalarında B oranının %52-%54 seviyesinde olduğu, Cr, Fe, Co ve Ni oranının homojen dağıldığı görülmektedir. Ti oranı altlık bölgesinde aşağılara gittikçe artmıştır. 1000°C'de 75 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'da B'nin yeterince difüze olduğu % atomik miktarlardan net bir şekilde anlaşılabilmektedir.

1000°C'de 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'ya ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.15**'te verilmiştir. **Şekil 6.15**'de işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.15-(b.1)**'de verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.4**'de belirtilmiştir.



Şekil 6.31: 75dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.

Tablo 6.4: 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS (Şekil 6.15) sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

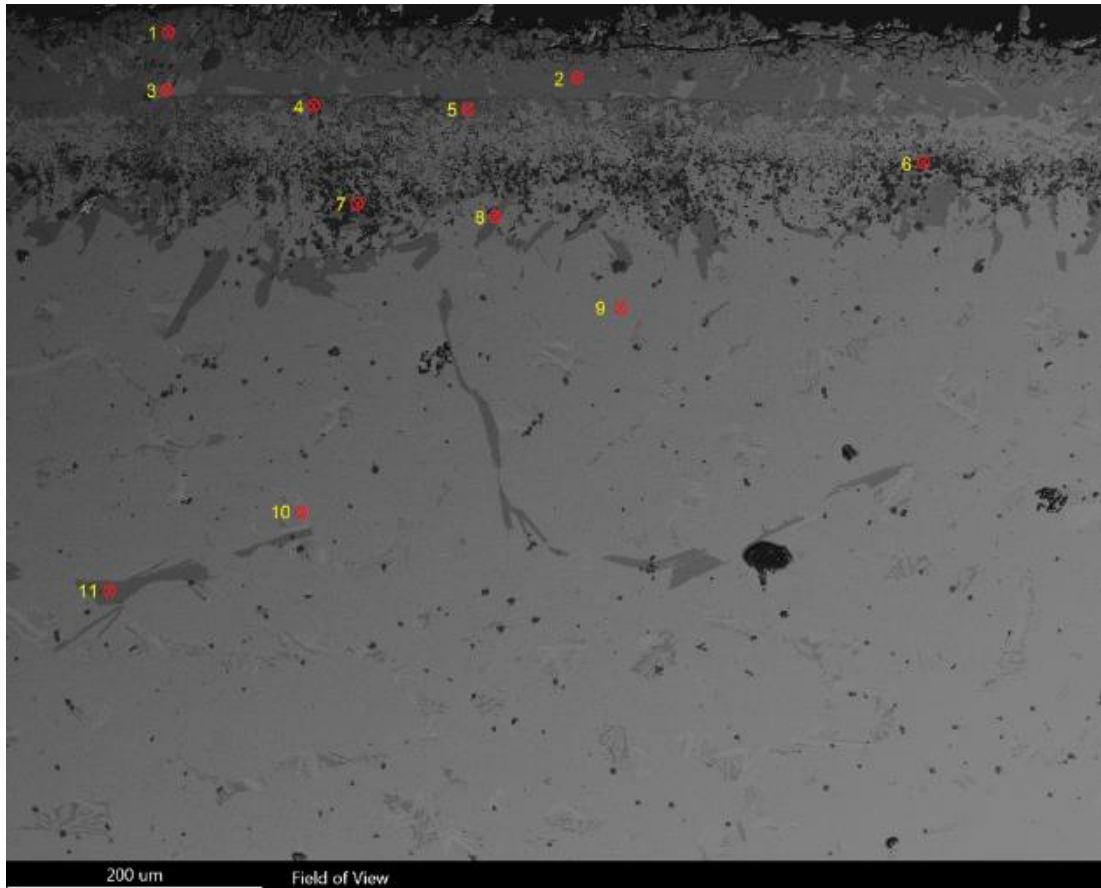
Elementler (% Atomik)							
Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	55,39	0,46	0,12	21,28	11,51	8,69	2,54
2	53,54	0,44	0,48	24,60	11,18	7,84	1,92
3	55,06	4,83	0,10	2,00	9,21	10,72	18,08
4	54,36	0,43	0,04	15,63	13,19	12,29	4,06
5	54,61	0,33	0,05	21,40	11,98	9,13	2,50
6	55,31	4,03	0,07	2,56	10,50	11,56	15,98
7	54,94	0,51	0,14	23,04	10,95	8,06	2,37
8	54,25	3,94	0,07	2,74	11,26	11,77	15,98
9	59,20	0,32	2,91	24,08	6,29	4,67	2,53
10	53,08	0,36	0,71	9,86	11,66	12,04	12,30
11	52,77	0,42	1,71	11,00	11,90	11,36	10,84

Şekil 6.15 ve **Tablo 6.4** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 ve 2 noktasal alanında B, Cr, Fe ve Co elementlerinin miktarlarının dikkate değer şekilde fazla olduğu görülmektedir. Borlamanın en kuvvetli olarak görüldüğü bu noktalarda sırasıyla %55,39 ve %53,54 B, %21,28 ve %24,60 Cr, %11,51 ve 11,18 Fe ve %8,69 ve %7,84 oranında Co tespit edilmiştir. Ti oranı ise 1 noktasında %0,12 iken 3 noktasında %0,48'e yükselmiş, Ni oranı ise 1 noktasında %2,54 iken 3 noktasında %1,92 oranına düşmüştür. 2 noktasına paralel ancak farklı bir faz üzerinden alınan 3 noktasında ise B oranının yine %55,06 ile yüksek olduğu, Co oranının %10,72 ve Ni oranının %18,08'e yükselmesine karşın Cr oranının %2,00'a ve Fe oranının da %9,21'e düştüğü dikkat çekmektedir. Bu durum, kaplama tabakasında iki farklı fazın oluşmasıyla açıklanabilir. Yine 3 noktasında tespit edilen % 4,83 Si'nin ise borlama işlemi sırasında kullanılan borlama tozundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Kaplama tabakasının altında bulunan 7 ve 8 noktalarından alınan ölçümler aynı düzlemde olmasına rağmen, oranlardaki farklılık göze çarpmaktadır. İki noktada B oranı %54 civarındayken Ni oranının %2,37'den %15,98'e yükseldiği ancak Cr oranının %23,04'ten %2,74'e, düştüğü gözlenmiştir.

Altlık bölgesindeki üst kısmında bulunan 9 noktasında B oranının %59,20 ile çok yüksek olduğu görülmektedir. Yine bu noktada Cr oranının %24,08'e yükseldiği, Ti oranının da kayda değer bir artışla %2,91 seviyesine çıktığı görülmektedir. Fe, Co ve Ni oranı ise düşmüştür. 10 ve 11 noktasal alanlarında Ti oranının yine yüksek olduğu ve B'nin miktarlarının da arttığı görülebilmektedir. Cr, Fe, Co ve Ni fazları ise homojen şekilde dağılmıştır. 1000°C'de 75 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'da B'nin yeterince difüze olduğu % atomik miktarlardan net bir şekilde anlaşılabilmektedir.

1000°C'de 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'ya ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.16**'da verilmiştir. **Şekil 6.16**'da işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.16**'da verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.5**'te belirtilmiştir.



Şekil 6.32: 75dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.

Tablo 6.5: 75 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

Elementler (% Atomik)							
Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	58,18	0,68	2,62	15,00	9,67	10,05	3,80
2	54,02	0,48	0,17	23,07	11,74	8,58	1,94
3	54,37	4,39	0,31	3,14	10,72	11,74	15,32
4	53,74	0,71	43,23	0,76	0,53	0,63	0,40
5	55,35	0,47	0,43	22,29	11,08	8,23	2,16
6	57,14	0,57	12,70	20,56	5,21	2,97	0,86
7	58,80	2,02	17,15	3,69	4,50	5,82	8,02
8	50,93	0,47	0,46	39,93	5,41	2,24	0,56
9	52,44	0,89	2,83	9,46	11,51	11,40	11,47
10	51,07	0,86	9,65	2,31	4,37	11,60	20,13
11	49,90	0,52	0,31	42,23	4,87	1,82	0,36

Şekil 6.16 ve **Tablo 6.5** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 noktasında B oranının %58,18 olduğu görülmektedir. %15,00 Cr, %9,67 Fe ve %10,05 Co'nun yanında %2,62 oranında Ti varlığı da göze çarpmaktadır. Yüzeyden aşağıda bulunan 2 noktasında alınan ölçümde ise B oranının %54,02 çıktığı görülmektedir. Ti, Co ve Ni oranının düştüğü, Cr oranının ise %23,07 oranına çıktığı görülmektedir.

Kaplama bölgesinin alt kısmında yer alan 3 noktasında ise 2 noktaya kıyasla B oranının değişmediği, Cr oranının ise % 3,14'e düştüğü görülmektedir. Fe, Co ve Ni'nin homojen olarak dağıldığı, Si'nin ise borlama işleminde kullanılan borlama tozundan kaynaklı olarak %4,39'e çıktığı görülmektedir.

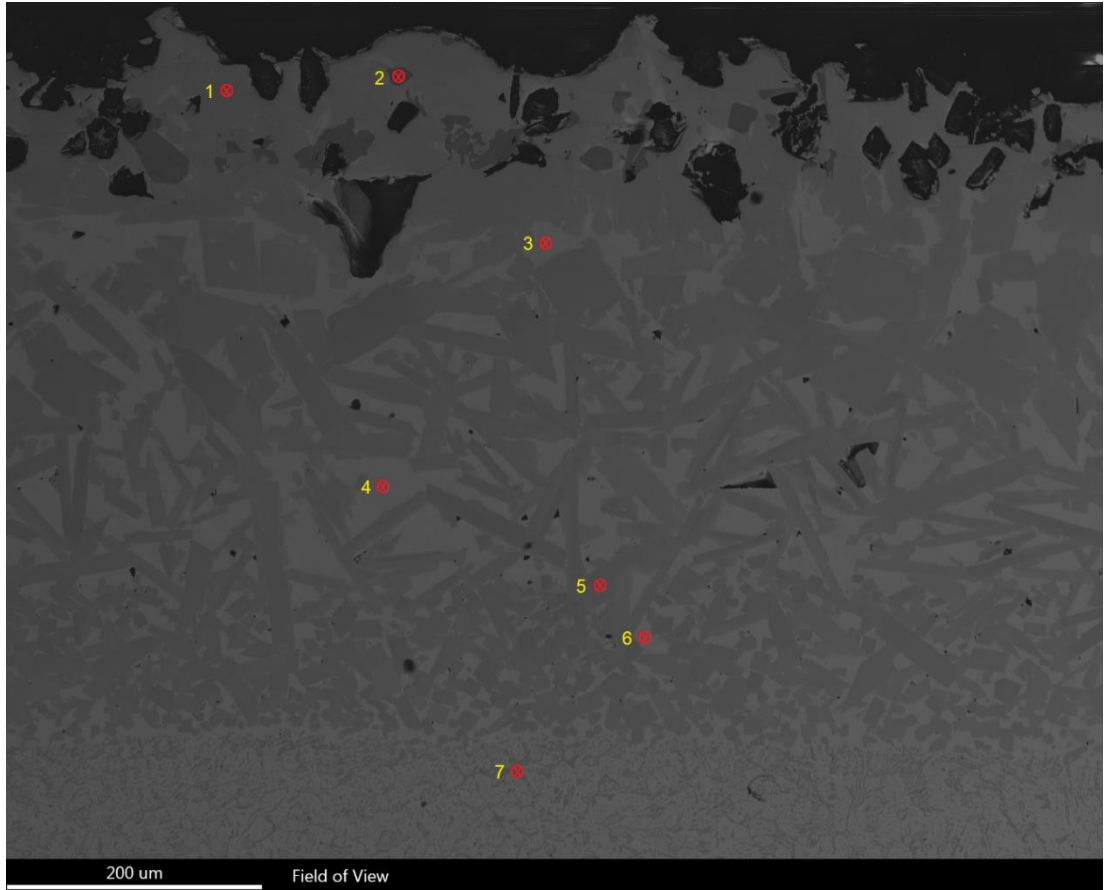
Altlık bölgesinin üst kısmından alınan 4 noktasında ise B oranı yine yüksek iken (%53,74) Ti'nin %43,23'e çıktığı ve Cr, Fe, Co ve Ni'nin %1'in altına düştüğü görülmüştür. 5 noktasında alınan ölçümlerde B oranı %55,35 çıkmıştır. Ti oranı %0,43'e düşerken Cr %22,29'a, Fe %11,08'e, Co %8,23'e ve Ni %2,16'ya yükselmiştir. 7 noktasından alınan ölçümler de 4 noktaya benzerdir. Ti'nin oranı %17,15'e düşmüşken Cr, Fe ve Co homojen olarak dağılmaktadır. Ni oranı ise

%8,02'ye çıkmıştır. Ayrıca Si'nin de borlama işleminde kullanılan borlama tozundan kaynaklı olarak %2,02'ye çıktığı görülmektedir. 6 noktasından alınan ölçümlerde B oranı %57,14 iken Ti'nin %12,70 oranında olduğu görülmektedir. Cr oranı %20,56'ya çıkmış, Ni oranı ise %0,86'ya düşmüştür. Ti oranının yüksek olmasına bağlı olarak geçiş bölgesi içerisinde belirlenen 4, 5, 6 ve 7 noktasal alanında alaşıma ilave edilen Ti'nin çökelti oluşturduğu ve bundan dolayı da B miktarı altlığa difüze ettiği halde altlıkta bulunan diğer alaşım elementlerinin daha düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Altlık bölgesine yakın olan bölgedeki 8, 9 ve 10 noktasal alanlarında B oranı %51 civarındadır. Cr oranı 8 noktasında %39,93 iken sırasıyla %9,46 ve %2,31'e, düşmüştür. Fe oranı %2,24'ten %11,51'e çıkmış ardından %4,37'ye düşmüştür. Co oranı sırasıyla %2,24'ten %11,40'a ve %11,60'a, Ni oranı %0,56'dan %11,47'ya ve %20, 13'e ve Ti oranı da %0,46'dan %2,83'e ve %9,65'e yükselmiştir. Altlık bölgesinde oluşan farklı faz yapılarına bağlı olarak elementel ölçümlerde de gözle görülür farklılıklar dikkat çekmektedir. 11 noktasında ise B oranı %49,90 seviyesine düşmüşken Cr oranı %42,23 çıkmıştır.

6.3.2. 300 dk. Borlama Sonrası

1000°C'de 300 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'ya ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.17'**de verilmiştir. **Şekil 6.17'**de işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.17'**de verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.6'**da belirtilmiştir.



(a)

Şekil 6.33: 300 dk. borlama yapılan Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.

Tablo 6.6: 300 dk. borlama yapılan CoCrFeNi YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

Elementler (% Atomik)						
Noktalar	B	Si	Cr	Fe	Co	Ni
1	46,41	0	10,91	17,12	16,67	8,88
2	40,19	5,44	6,14	12,32	14,31	21,60
3	42,60	0	22,45	15,93	14,10	4,92
4	40,84	3,14	8,80	14,13	15,00	18,09
5	44,73	0	22,41	15,15	13,10	4,61
6	39,37	5,41	5,50	12,90	14,08	22,74
7	41,39	0	5,67	16,26	17,72	18,96

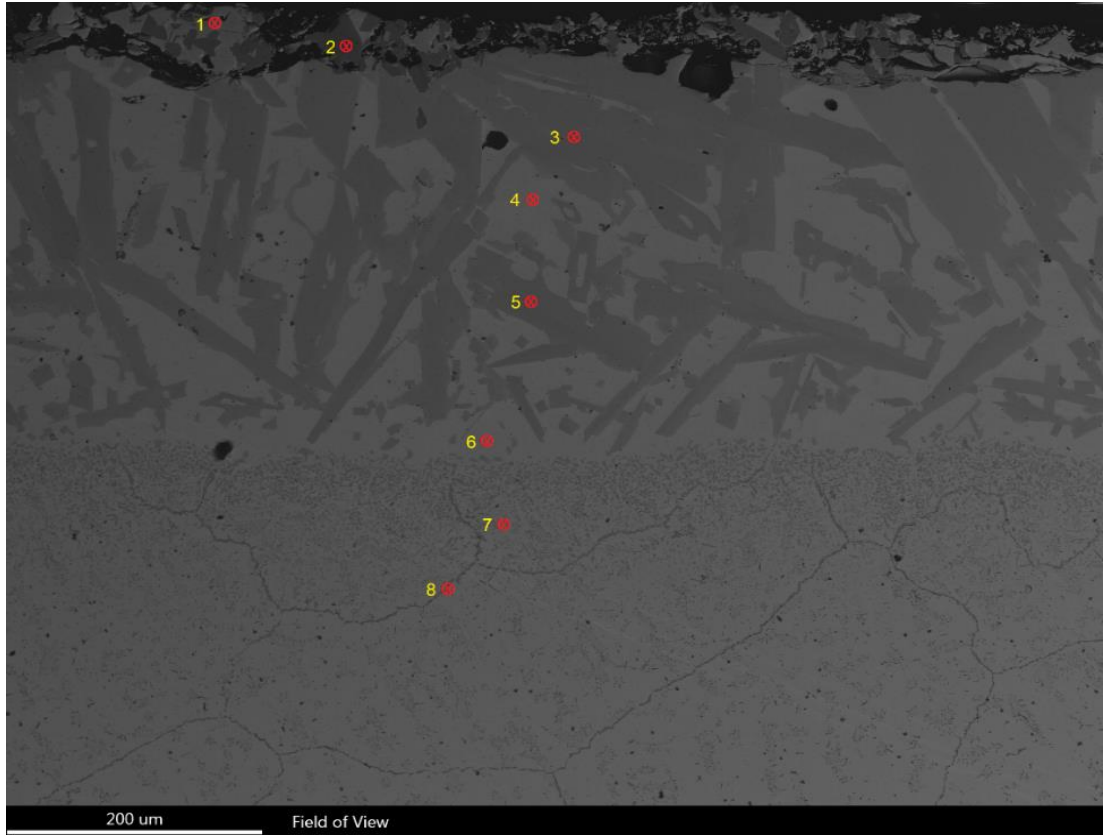
Şekil 6.17 ve **Tablo 6.6** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 noktasında B oranının yoğun olduğu görülmektedir. Bu noktada alaşım elementlerinden %10,91 Cr ve %8,88 Ni ile %17,12 Fe ve %16,67 Co birbirine yakın oranlarda yer almaktadır. Borür tabakası içerisindeki kontrast farkına bağlı olarak tespit edilen diğer fazdaki 2 noktasında ise borlama tozu kaynaklı Si %5,44, alaşım elementlerinden Ni ise %21,60 oranında olduğu anlaşılmıştır. Bu noktadaki B oranı ise 1 noktasına göre biraz daha düşük olup %40,19 olarak görülmüştür.

Borür tabakasının orta kısmında bulunan 3 noktasında B oranı %42,60 ölçülürken, Cr oranının %22,45'e yükseldiği ancak Ni'nin %4,92'ye düştüğü görülmektedir. 4 noktasında ise B oranı %40,84'e düşerken Cr oranı %8,80'e düşmüştür. Fe, Co ve Ni oranları homojen dağılırken, borlama tozundan kaynaklandığı tahmin edilen Si'nin oranı %3,14 olarak görülmektedir.

Borür tabakasının alt kısmında bulunan 5 noktası ile 3 noktası ve 6 noktası ile 4 noktasındaki oranların benzer olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak ve kontrast farklılığını da göz önünde bulundurarak, iki bölgede de benzer fazlar bulunduğu sonucu çıkarılabilir.

Altlık bölgesinden alınan 7 numaralı noktasal alanda B oranı %41,39 olarak ölçülürken, Cr oranının %5,67'ye düştüğü görülmektedir. Fe, Co ve Ni fazları homojen bir dağılım göstermektedir.

1000°C'de 300 dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ alaşımına ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.18**'de verilmiştir. **Şekil 6.18**'de işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.18-(b.i)**'de verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.7**'de belirtilmiştir.



Şekil 6.34: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi işaretli noktalar.

Tablo 6.7: 300 dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	42,11	0	0	15,02	19,75	17,02	6,09
2	45,35	0	0	48,35	4,73	1,29	0,27
3	41,90	0	0	29,61	14,89	11,00	2,60
4	35,69	16,52	0	0,45	3,28	9,22	34,83
5	40,93	0	0	25,06	16,92	13,43	3,67
6	36,42	7,35	0	2,46	12,93	15,55	25,29
7	39,23	0,01	0,37	12,10	15,53	16,43	16,33
8	43,99	0,01	2,16	12,42	13,87	13,90	13,65

Şekil 6.18 ve **Tablo 6.7** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 noktasında B oranının %42,11 gözlemlenmiştir. Bu noktada alaşım elementlerinden Cr, Fe ve Co homojen dağılım gösterirken Ni'nin %6,09 oranında

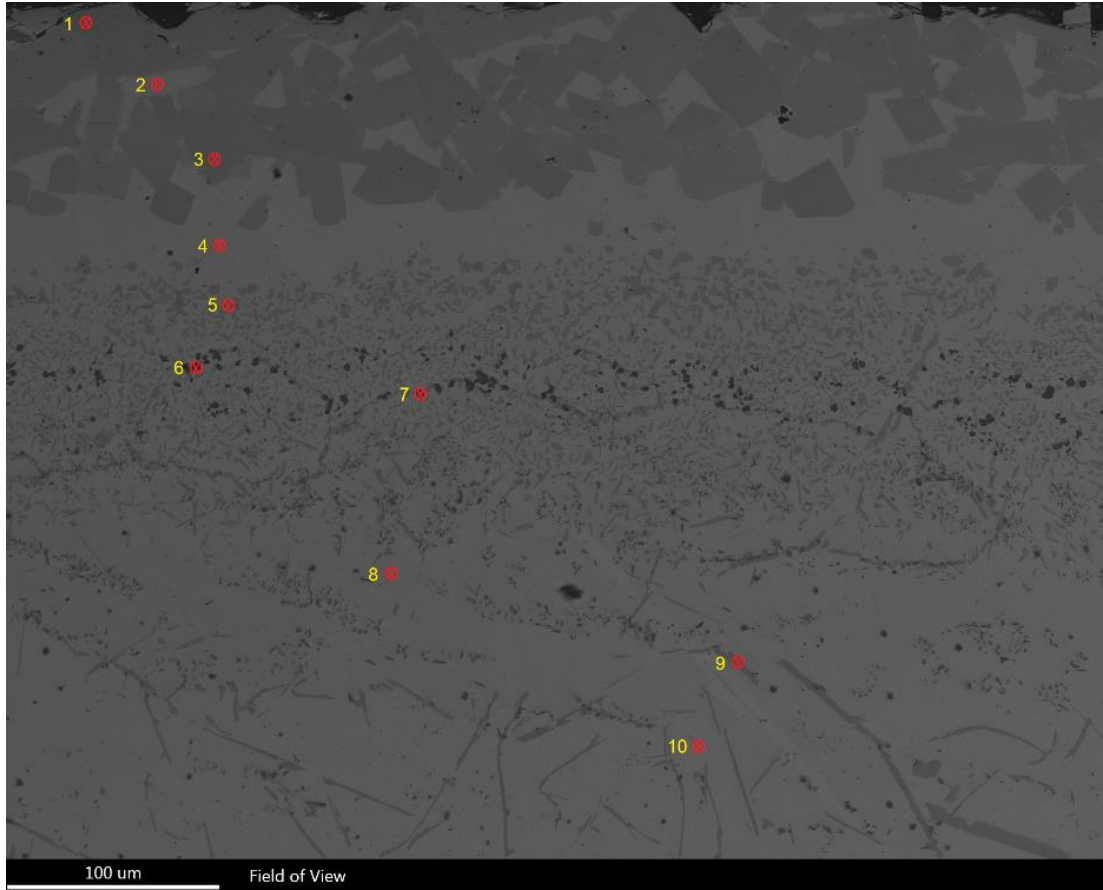
olduğu görülmüştür. Borür tabakası içerisindeki bir diğer nokta olan 2 noktasında ise B oranı %45,35 olurken Cr oranının ciddi bir sıçrama göstererek %48,35'e çıktığı göze çarpmaktadır. Fe'nin oranı %4,73'e, Co'nun oranı %1,29'a ve Ni'nin oranı da %0,27'ye düşmüştür.

Borür tabakasının orta kısmında bulunan 3 ve 5 noktası ile 4 ve 6 noktası arasında benzer oranlar görülmektedir. 3 ve 5 noktasında B'nin %41 seviyesinde olduğu, Cr oranının %29,61 ve %25,06'ya yükselirken Ni oranının %2,60 ve %3,67'ye düştüğü görülmektedir. Fe ve Co oranı birbirine yakın seyretmektedir. 4 ve 6 noktalarında ise B'nin %36 seviyelerine indiği göze çarpmaktadır. Borlama tozunda geldiği düşünülen Si'nin %16,52 ve %7,35 oranında ölçüldüğü görülmektedir. Bu noktalarda Fe ve Co oranları birbirine yakın seyrederken Cr'nin %0,45 ve %2,46'ya düştüğü, Ni'nin ise %34,83 ve %25,29'a çıktığı göze çarpmaktadır.

Altlığın üst kısmından alınan 7 noktasında ise B oranı %39,23 ölçülmüştür. Bu nokta %0,37 oranı ile Ti varlığı görülürken, Cr, Fe, Co ve Ni'nin benzer oranlarda olduğu ve homojen olarak dağılım gösterdiği görülmektedir.

Altlık bölgesindeki mikro çatlak üzerinden alınan 8 noktasında ise B oranı %43,99'a çıkmıştır. Ti oranı %2,16'ya yükselirken Cr, Fe, Co ve Ni'nin yine benzer oranlarda olduğu ve homojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür.

1000°C'de 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımına ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.19**'da verilmiştir. **Şekil 6.19**'da işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.19**'da verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.8**'de belirtilmiştir.



Şekil 6.35: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan işaretli noktalar.

Tablo 6.8: 300 dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

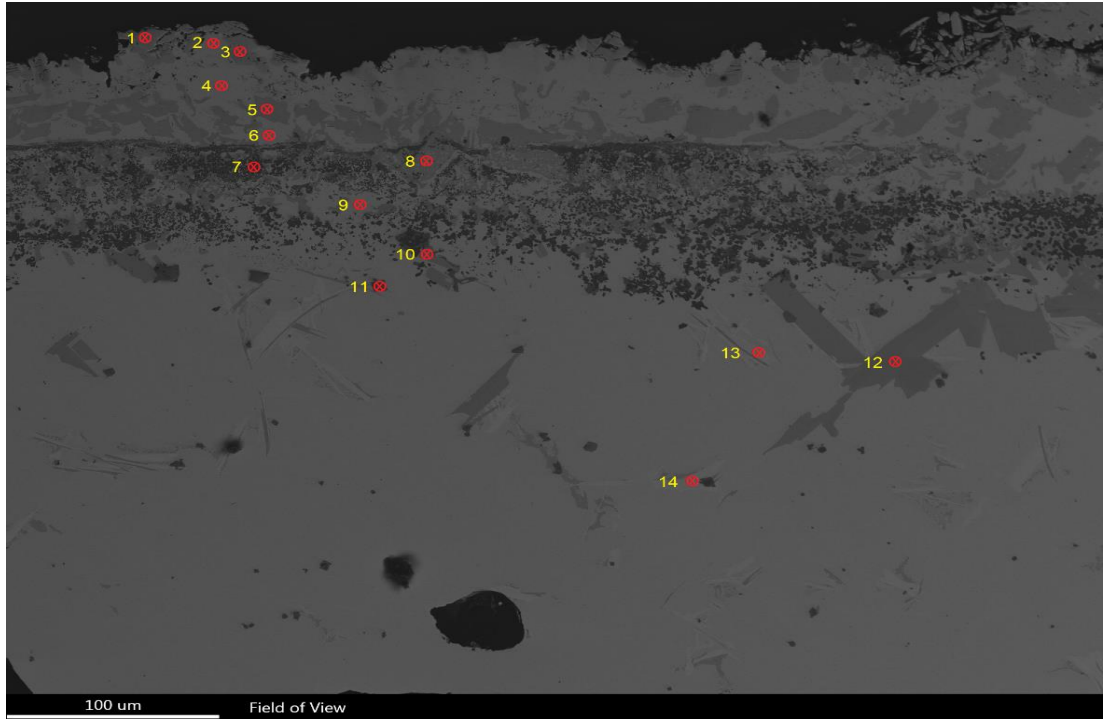
Elementler (% Atomik)							
Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	37,30	0,02	0,16	27,50	16,69	14,10	4,22
2	37,13	6,93	0,26	2,40	11,51	12,60	29,18
5	38,28	0,34	0,35	31,22	14,42	10,99	4,41
6	34,02	0,27	0,52	37,65	12,45	9,27	5,82
7	40,01	0,16	1,61	7,62	15,81	16,92	17,87
8	38,63	0	1,84	14,36	15,26	15,38	14,54
9	38,39	0	0,58	51,13	6,34	2,80	0,77
10	39,38	0	2,84	11,75	15,41	15,46	15,15

Şekil 6.19 ve **Tablo 6.8** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan noktalarda B oranının diğer numunelere göre daha düşük olduğu ve %40'ın altına düştüğü, %37-39 seviyelerinde seyrettiği gözlemlenmiştir. 1 ve 2 noktalarında tespit edilen Cr ve Ni ters orantılıdır. 1 noktasında Cr %27,50 iken 3 noktasında %2,40'a düşmüş, Ni ise %4,22 iken %29,18'ye çıkmıştır. Bu iki noktada %0,16 ve %0,26 oranında Ti tespit edilmiştir, Fe ve Co homojen dağılım göstermektedir. Yalnızca 2 noktasında borlama tozundan geldiği tahmin edilen %6,93 oranında Si tespit edilmiştir. 5 noktasından alınan ölçümlerde de borlama tozundan geldiği tahmin edilen %5,47 oranında Si tespit edilmiştir.

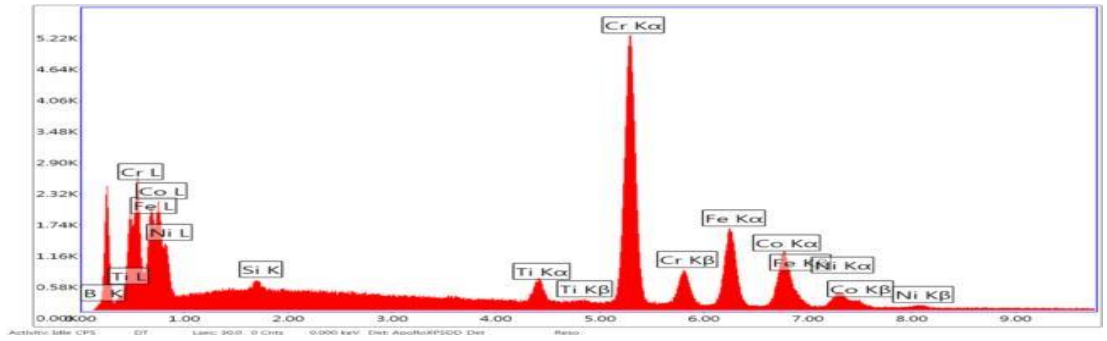
Altılığın üst bölgesinden alınan 5 ve 6 noktalarından alınan ölçümlerde %0,35 ve %0,52 oranında Ti'ye rastlanmıştır. %31,22 ve % 37,65 olarak ölçülen Cr oranı da diğer noktalara kıyasla yükselmiştir. Fe ve Co oranı birbirine yakın seyrederken, Cr artışının tersine Ni oranının %4,41 ve %5,82'ye düştüğü görülmektedir. Geçiş bölgesindeki çökeltilerin üzerinden alınan 7 noktasındaki ölçümlerde Cr oranı %7,62'ye gerilemiştir. Buna karşın Ti oranının %1,61 seviyesine yükseldiği görülmektedir. Fe, Co ve Ni'nin ise homojen bir dağılım gösterdiğini söylemek mümkündür.

Altılık bölgesinden alınan 8 ve 10 noktalarından alınan ölçümler de birbiriyle örtüşmektedir. Ti oranı sırasıyla %1,84 ve %2,84 oranında ölçülmüştür. Cr, Fe, co ve Ni'nin de homojen olarak dağıldığı görülmektedir. 9 noktasından alınan ölçümde ise Ti oranı %0,58 olarak ölçülürken, Cr oranının %51,13 seviyesine ulaştığı, buna karşın Ni oranının da %0,77'e gerilediği görülmektedir.

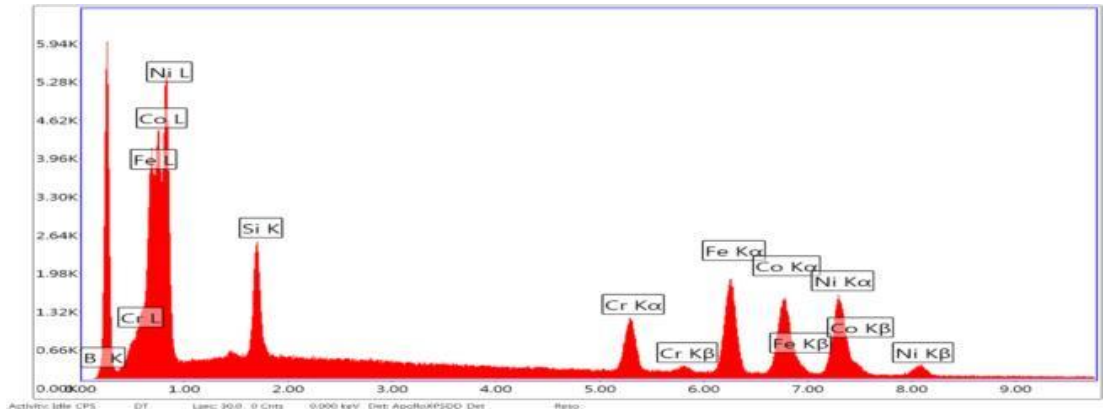
1000°C'de 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımına ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları **Şekil 6.20**'de verilmiştir. **Şekil 6.20-a**'da işaretlenen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 15, 16 ve 17 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla **Şekil 6.20-(b.o)**'da verilmiştir, ayrıca bu noktalarda tespit edilen element miktarları da **Tablo 6.9**'da belirtilmiştir.



(a)

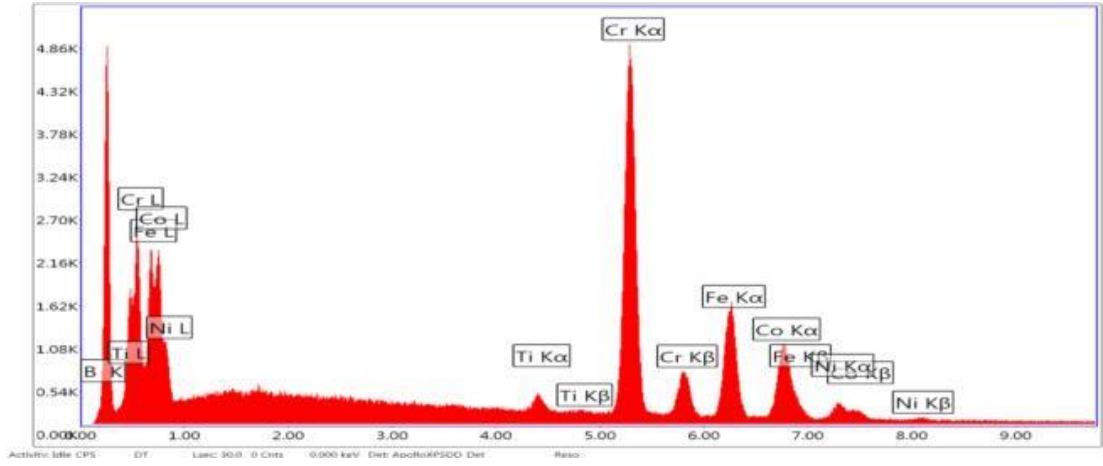


(b)

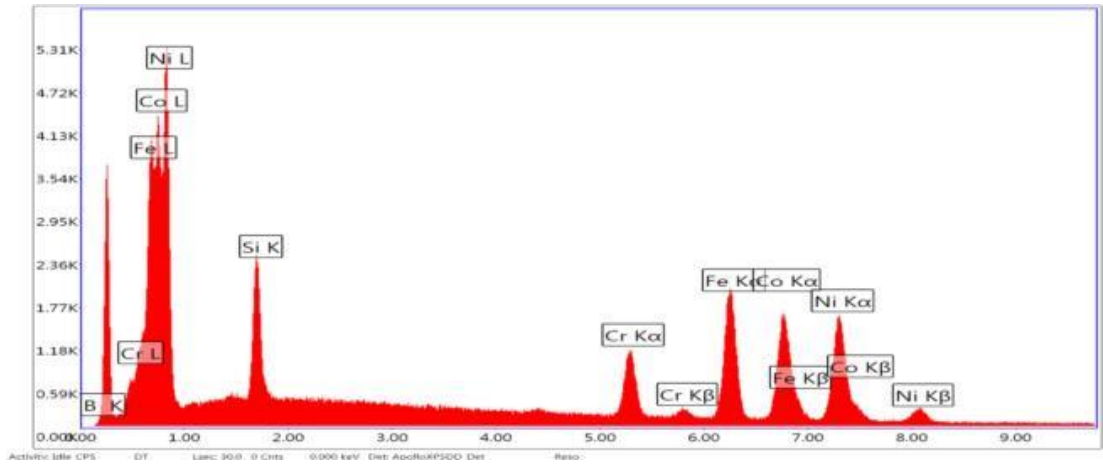


(c)

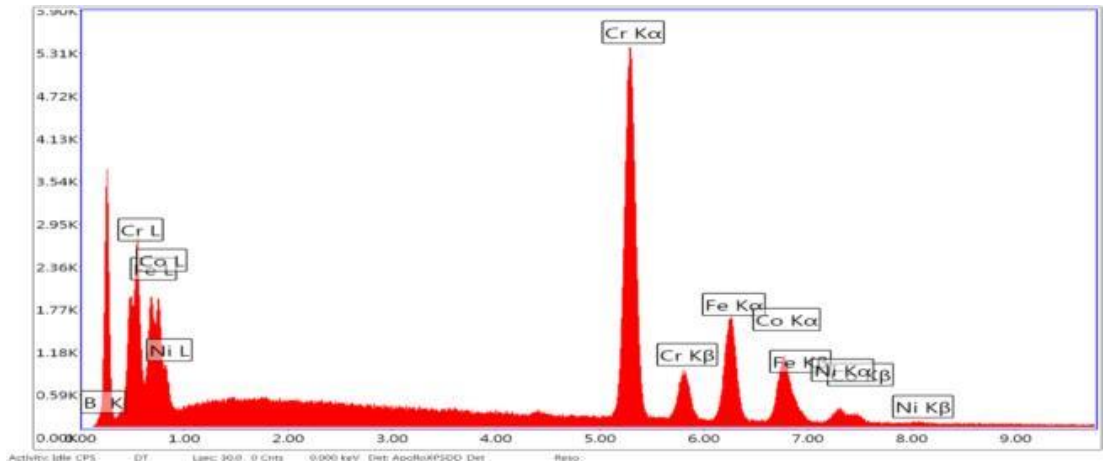
Şekil 6.36: 300dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.



(d)

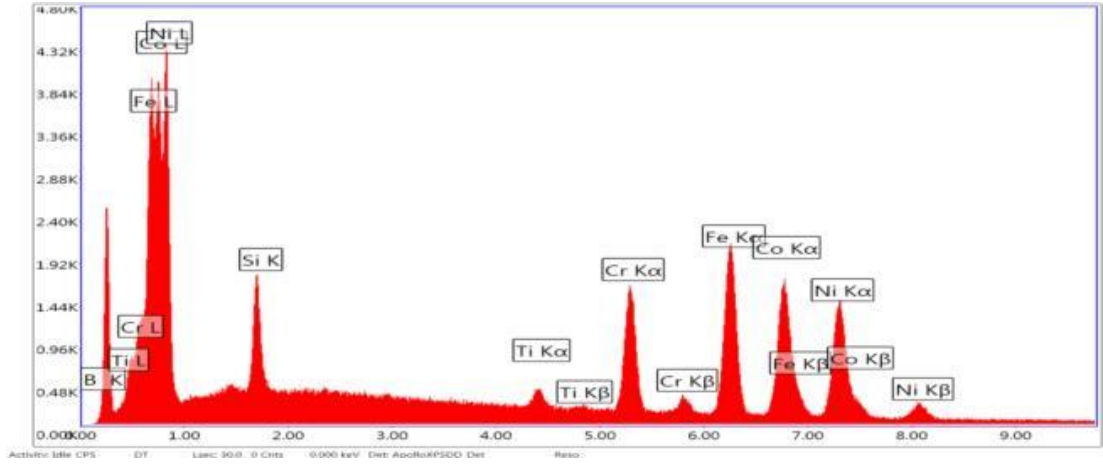


(e)

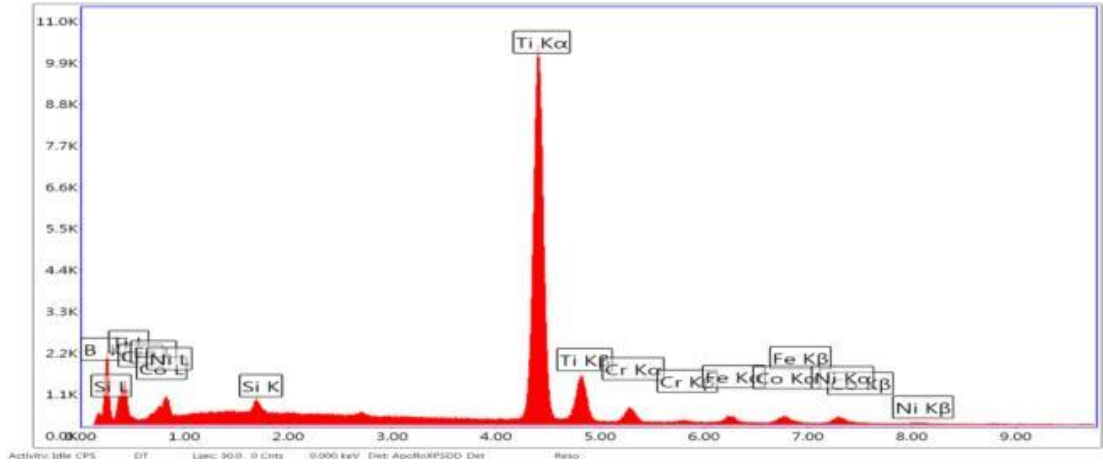


(f)

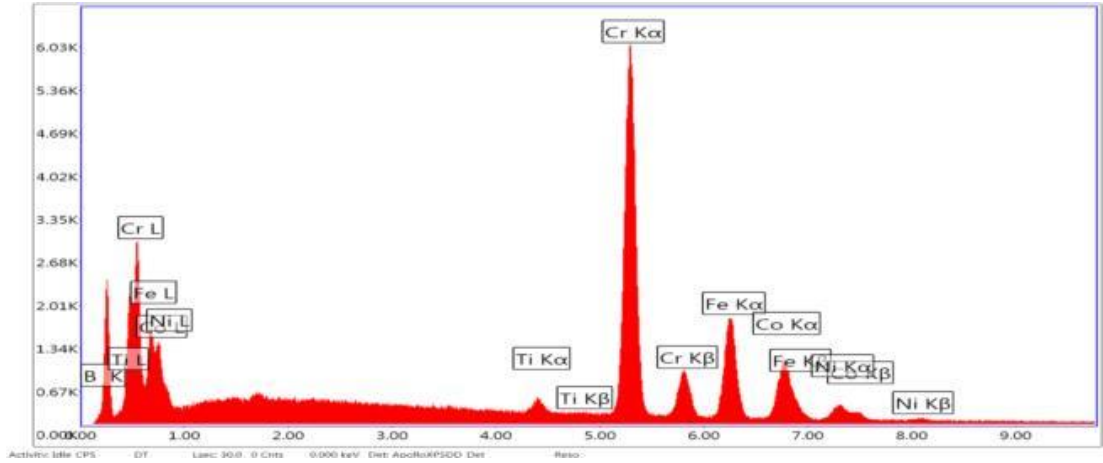
Şekil 6.37 Devamı: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.



(g)

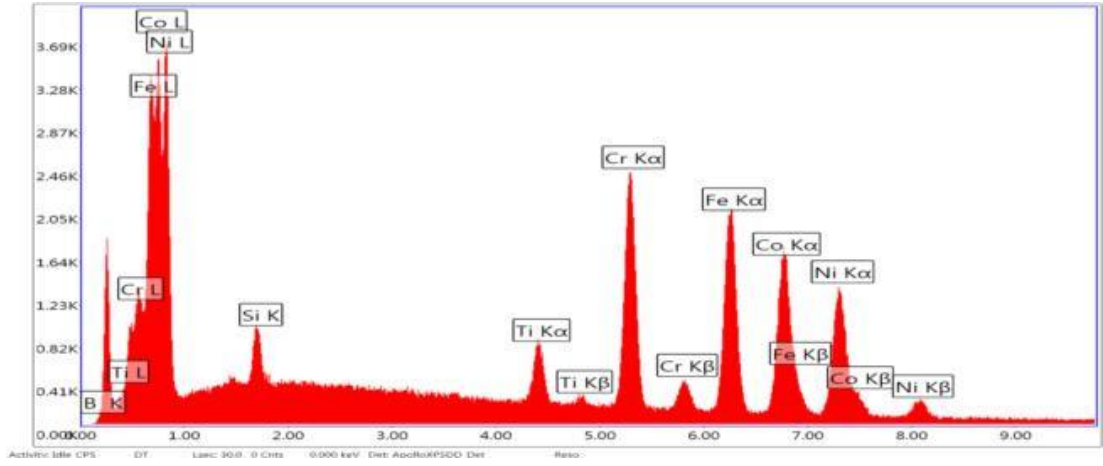


(h)

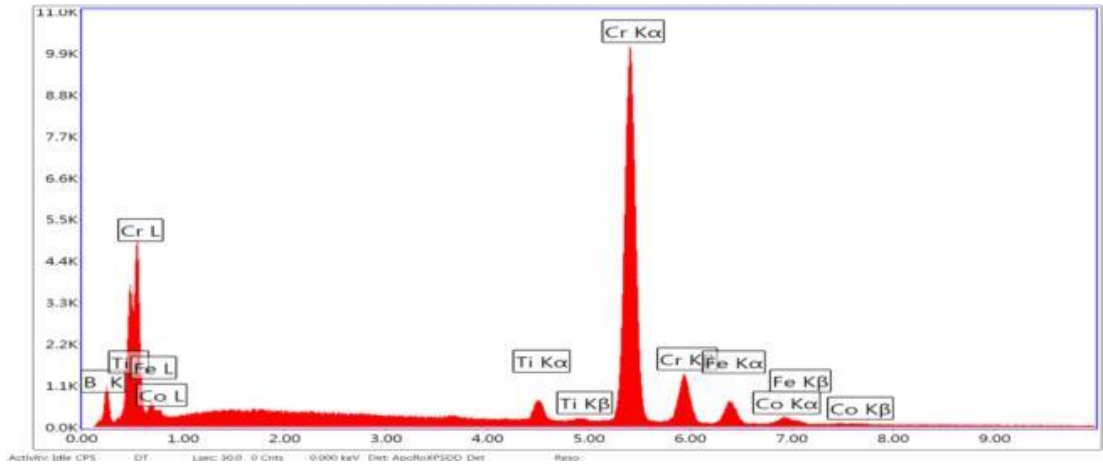


(i)

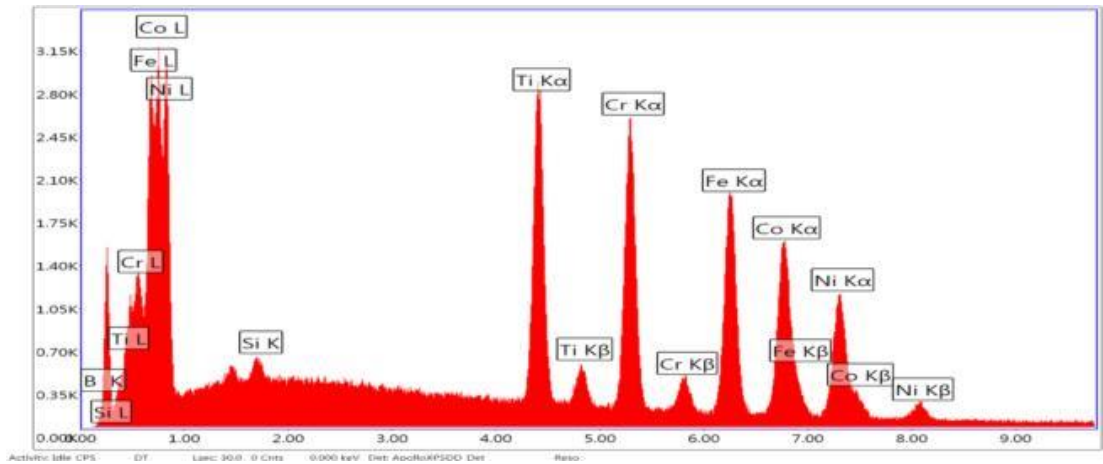
Şekil 6.38 Devamı: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.



(j)

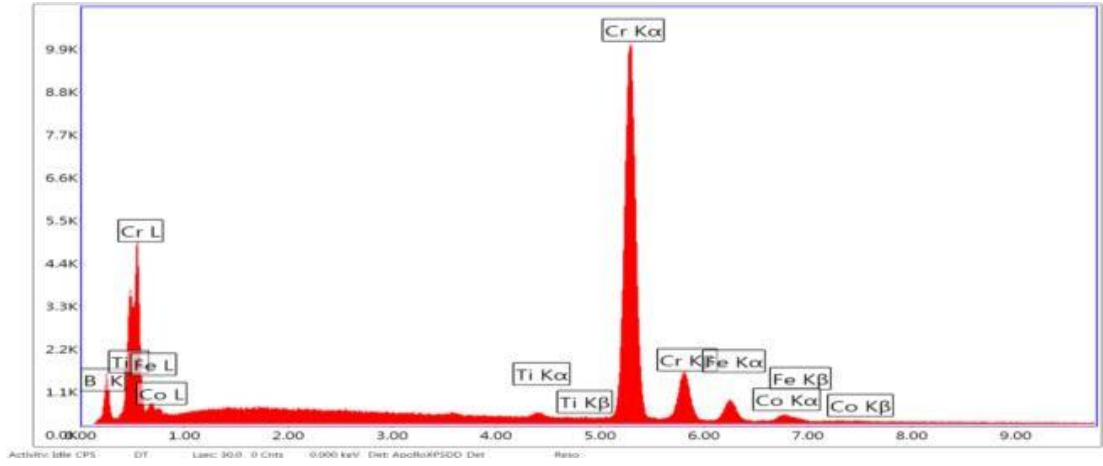


(k)

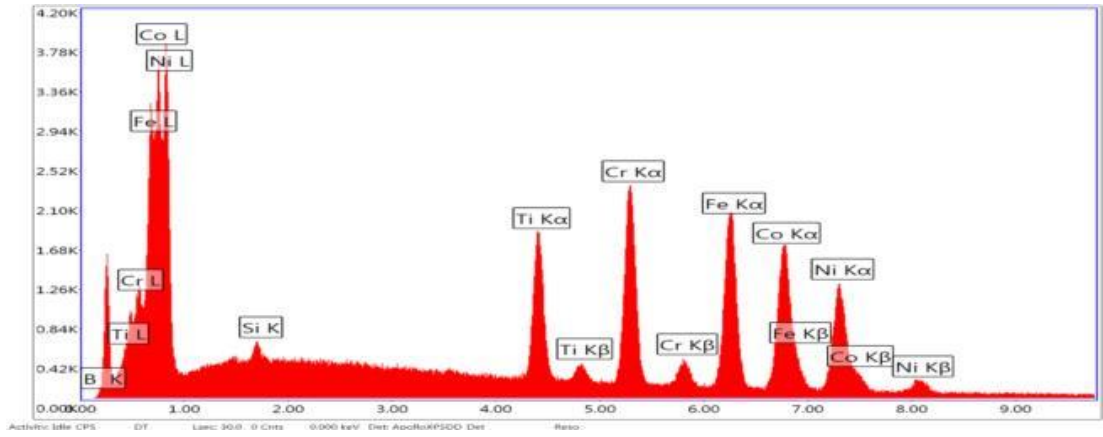


(l)

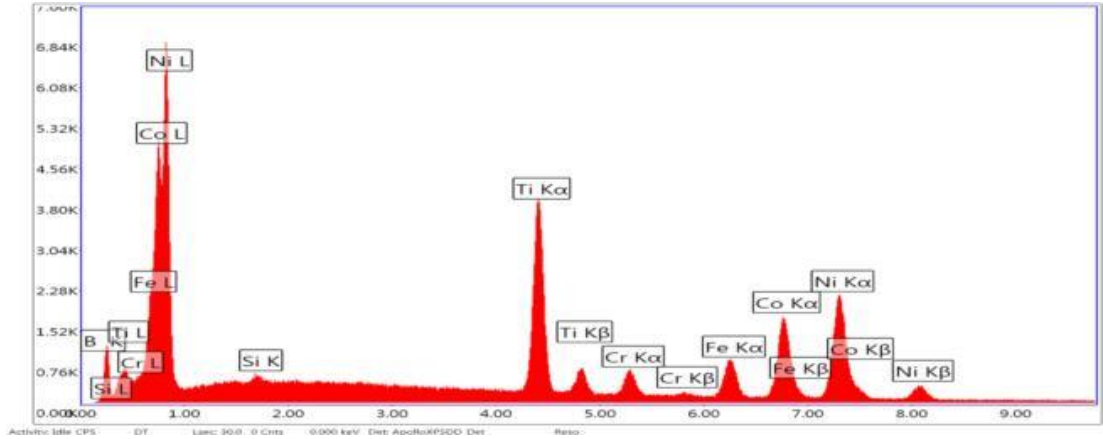
Şekil 6.39 Devamı: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.



(m)



(n)



(o)

Şekil 6.40 Devamı: 300dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{90}\text{Ti}_{10}$ YEA'ya ait SEM görüntüsü ve işaretli noktaların spektrumları. a)SEM görüntüsü. b)1, c)2, d)3, e)4, f)5, g)6, h)7, i)8, j)10, k)11, l)13, m)15, n)16 ve o)17 noktalarına ait spektrumlar.

Tablo 6.9: 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın belirli noktalarındaki SEM-EDS sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin oranları.

Elementler (% Atomik)							
Noktalar	B	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	75,82	0,10	0,62	11,64	5,51	4,59	1,70
2	88,01	0,81	0	1,05	2,89	3,09	4,15
3	87,84	0	0,23	5,87	3,02	2,42	0,62
4	83,19	1,13	0	1,34	4,16	4,46	5,72
5	84,89	0	0	8,00	3,67	2,73	0,71
6	78,56	0,88	0,33	2,50	5,60	5,70	6,42
7	73,54	0,41	21,59	1,30	0,91	1,04	1,21
8	79,01	0	0,32	11,07	5,01	3,46	1,13
10	71,20	0,48	1,03	5,11	7,28	7,41	7,49
11	66,11	0	0,87	29,11	2,89	1,02	0
13	65,58	0,14	5,08	6,29	7,94	7,94	7,03
15	69,12	0	0,25	27,38	2,43	0,82	0
16	63,40	0,07	7,94	1,45	3,18	8,94	15,03
17	60,30	0,17	2,59	8,62	9,71	9,51	9,10

Şekil 6.20 ve **Tablo 6.9** birlikte incelendiğinde borür tabakasının en dış yüzeyine yakın olan 1 noktasında B oranı %75,82 oranındadır. Cr oranı da %11,64 ile yüksek çıkmıştır. Fe ve Co'nun oranı %5,51 ve %4,59'dür, ayrıca %0,62 oranında da Ti çıkmıştır. 2 ve 3 noktasından alınan ölçümlerde B'nin oranı %88 seviyesine yükselmiştir. Fe ve Co oranları birbirine yakın olarak homojen dağılmışken Cr ve Ni ters orantılı olarak seyretmektedir. 2 noktasından alınan Cr oranı %1,05 iken 3 noktasında %5,87'ye yükselmiş ancak Ni oranı %4,15'ten %0,62'ye düşmüştür. Ek olarak 2 noktasından alınan ölçümde borlama tozundan geldiği tahmin edilen %0,81 Si tespit edilmiştir. 3 noktasında da %0,23 oranında Ti tespit edilmiştir. Yine 4 ve 2 noktası ile 5 ve 3 noktasından alınan ölçümler birbirine benzer çıkmıştır. 4 ve 5 noktalarından ölçülen B oranı %83,19 ve %84,89'dur. Fe ve Co oranları yine birbirine yakın olarak homojen dağılmışken Cr ve Ni yine ters orantılı olarak seyretmektedir. 4 noktasından alınan Cr oranı %1,34 iken 5 noktasında %8,00'e yükselmiş ancak Ni oranı %5,72'den %0,71'e düşmüştür. Yine 4 noktasında, borlama tozundan geldiği düşünülen %1,13 oranında Si varlığı görülmektedir.

Geçiş bölgesi ile kaplama bölgesinin arasındaki kısımdan alınan 6 noktasında B oranı %78,56'dır. %0,33 oranında Ti tespit edilmiştir. Cr oranı %2,50'ye düşmüştür. Ayrıca borlama tozundan geldiği düşünülen Si'nin oranı %0,88 çıkmıştır. Fe, Co ve Ni oranları ise homojen dağılmaktadır.

Geçiş bölgesinin üstündeki çökeltiden alınan 7 noktasında B'nin oranı 73,54'dür. Ti oranı 21,59'a yükselmiştir. Borlama tozundan gelen %0,41 Si'nin yanında Fe, Co, Cr ve Ni'nin oranı %1 seviyesindedir. Aynı düzlemdeki 8 noktasından alınan ölçümlerde ise B oranı %79,01 çıkmıştır. Ti oranı %0,32'ye ve %Ni oranı da %1,13'e düşmüştür. Cr oranı ise %11,07'ye yükselmiştir. Fe ve Co ise homojen dağılmaktadır.

Geçiş bölgesinin altındaki 10 noktasından alınan ölçümlerde B'nin oranı %71,20'dir. Ti oranı %1,03 çıkmıştır. Yine borlama tozundan geldiği düşünülen Si'nin oranı ise %0,48'dir. Cr oranı %5,11 iken Fe, Co ve Ni'nin oranları ise homojen dağılmıştır.

Geçiş bölgesinin hemen altındaki 11 noktasından ve altlıkta oluşan faz bölgesinden alınan 13 noktasındaki ölçümler ise birbirine yakın çıkmıştır. B'nin oranı %66,11 ve %69,12'dir. Ti oranı 11 noktasında %0,87 iken 12 noktasında %0,25'e düşmüştür. Cr oranı sırasıyla %29,11 ve %27,38 olarak yüksek değerlerde ölçülmüştür. Ni oranı ise iki noktada da 0'dır. Fe oranları %2,89 ve %2,43, Co oranları ise %1,02 ve %0,82 çıkmıştır. Yine geçiş bölgesinin hemen altındaki 13 noktasından ve altlık bölgesindeki 15 noktasından alınan ölçümler birbiriyle benzerlik göstermektedir. B oranı sırasıyla %65,58 ve % %63,40 çıkmıştır. Ti oranı ise 13 noktasında %5,08 iken 17 noktasında %7,94 olarak ölçülmüştür. 13 noktasında Cr, Fe, Co ve Ni homojen olarak dağılırken 15 noktasında Cr ve Ni arasında ters oranlı bir dağılım göze çarpmaktadır. Cr oranı %6,29'dan %1,45'e düşmüşken Ni oranı %7,03'ten %15,03'e çıkmıştır.

Altlık üzerinden alınan 17 noktasında B oranı %60,30'dur. Ti oranı %2,59 olarak ölçülmüştür. Cr, Fe, Co ve Ni oranları ise homojen bir dağılım göstermektedir.

6.4. Borür Tabaka ve Geçiş Bölgesi Kalınlıkları

Ti içermeyen ve farklı oranlarda Ti içeren CoCrFeNi YEA'lar aynı sıcaklıkta farklı sürelerde borlama işlemine tabi tutulduktan sonra oluşan borür tabaka kalınlıkları SEM incelemesi sırasında ölçülmüştür. Kalınlık değerleri aynı bölgeden en az 5 olmak üzere toplamda en az 30 ölçüm yapılarak elde edilen kalınlıkların aritmetik ortalamaları hesaplanmış ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Şekil 6.9.a, Şekil 6.10.a, Şekil 6.11.a ve Şekil 6.12.a'da 1000°C borlama işlemi uygulanan YEA'ların kesitinden elde edilen borür tabaka (1) ve geçiş bölgeleri (2) tipik olarak gösterilmiştir.

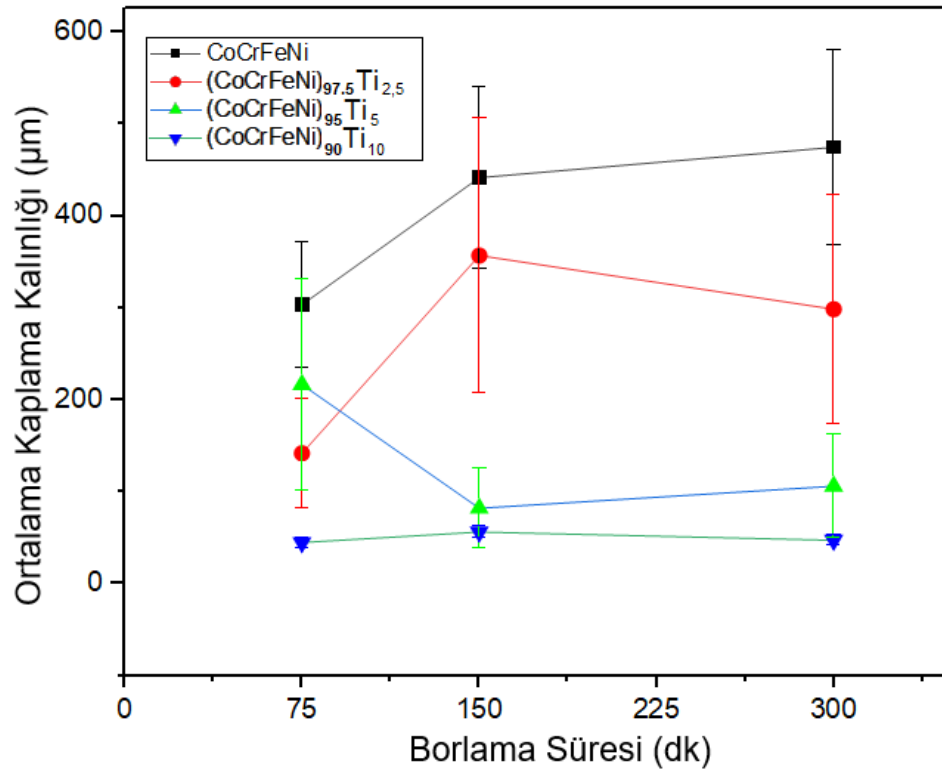
Alınan ölçüm değerleri incelendiğinde 75 dakika borlanan CoCrFeNi YEA'nın $303,63 \mu\text{m} \pm 40,1$ ile en düşük kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. 150 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $441,68 \mu\text{m} \pm 58,3$ değerine çıkmış, 300 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı da $474,79 \pm 62,7$ değerine ulaşmıştır. Borlama süresi arttıkça kaplama kalınlığı artmış ve altlık ile homojen bir tutunma sağlanmıştır.

(CoCrFeNi)_{97,5}Ti_{2,5} YEA'ya bakıldığında 75 dakika borlanan YEA'nın $142,06 \mu\text{m} \pm 28,6$ ile en düşük kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. Çökelti bölgesi kalınlığı $70,17 \mu\text{m} \pm 9,41$ olarak ölçülmüştür. 150 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $357,8 \mu\text{m} \pm 47,2$ değerine çıkmış, çökelti bölgesi kalınlığı $54,01 \mu\text{m} \pm 7,97$ olarak ölçülmüştür. Ancak 300 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $298,8 \mu\text{m} \pm 39,5$ değerine düşmüştür, çökelti bölgesi kalınlığı ise $52,67 \mu\text{m} \pm 5,89$ olarak tespit edilmiştir. Kapsama kalınlığının düşmesinin sebebi olarak 300 dakika borlanan YEA'daki kaplama tabakasının dökülmesi gösterilebilir.

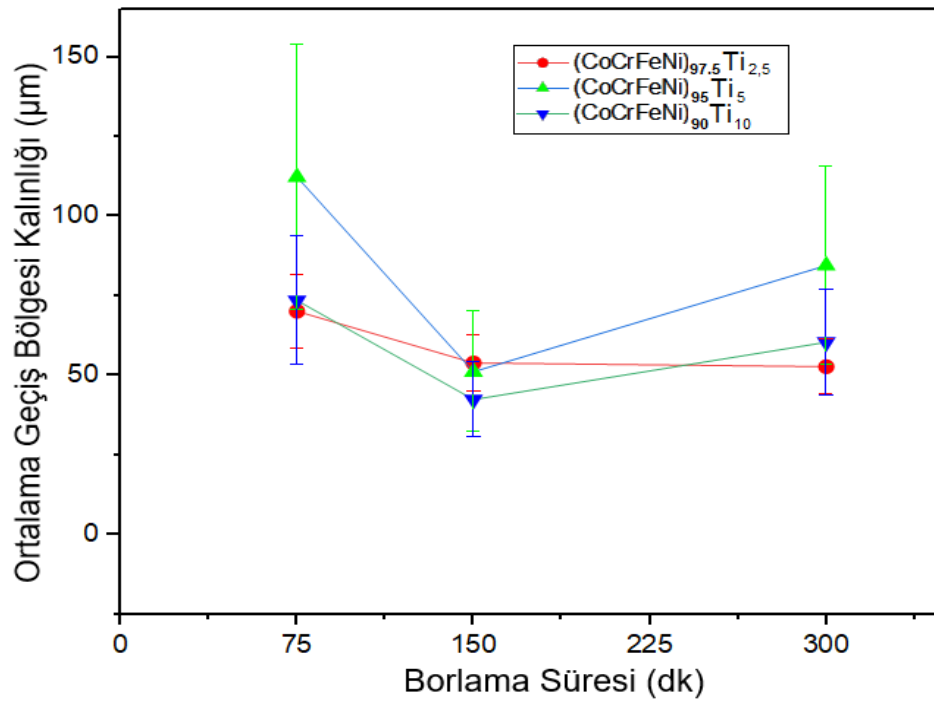
(CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'ya bakıldığında 75 dakika borlanan YEA'nın $216,65 \mu\text{m} \pm 27,8$ ile en düşük kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir, çökelti bölgesinin kalınlığı $112,42 \mu\text{m} \pm 14,42$ olarak ölçülmüştür. 150 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $82,29 \mu\text{m} \pm 11,7$ değerine düşmüş, çökelti kalınlığı $51,20 \mu\text{m} \pm 10,51$ olarak ölçülmüştür. 300 dakika borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $106,21 \mu\text{m} \pm 15,3$ değerine, çökelti bölgesi kalınlığı ise $84,64 \mu\text{m} + 10,51$ değerine yüklemiştir.

(CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımına bakıldığında 75 dk. borlanan YEA'nın $45,09 \mu\text{m} \pm 4,83$ ile en düşük kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. Borlama tabakasının altında bulunan çökelti bölgesi kalınlığı $73,60 \mu\text{m} \pm 8,11$ olarak ölçülmüştür. 150 dk. borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $56,62 \mu\text{m} \pm 5,07$ değerine çıkmıştır. Borlama tabakasının altında bulunan çökelti bölgesi kalınlığı $41,53 \mu\text{m} \pm 4,61$ olarak ölçülmüştür. 300 dk. borlanan YEA'nın kaplama kalınlığı $47,53 \mu\text{m} \pm 8,15$ değerine düşmüştür. Borlama tabakasının altında bulunan çökelti bölgesi kalınlığı $60,53 \mu\text{m} \pm 5,24$ olarak ölçülmüştür. Bunu sebebi olarak 300 dk. borlanan YEA'daki kaplama tabakasının dökülmesi gösterilebilir.

Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA'larının 1000°C'de çeşitli sürelerde borlanmasının ardından meydana gelen ortalama kaplama tabakası ve geçiş bölgesi kalınlıklarının grafikleri Şekil 6.21 – 6.22'de gösterilmektedir.



Şekil 6.21: Farklı oranlarda Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA'ların borlama süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlık değişim grafiği.



Şekil 6.412: Farklı oranlarda Ti içeren CoCrFeNiTi YEA'ların borlama süresine bağlı olarak geçiş bölgesi kalınlık değişim grafiği.

Şekil 6.21 ve Şekil 6.22 beraber değerlendirildiğinde Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımı, tüm borlama sürelerinde (75, 150 ve 300 dakika) en yüksek borür tabaka kalınlığına sahip olmuştur. Ti içeriği arttıkça, borür tabaka kalınlığı azalmıştır. Bu, Ti'nin eklenmesinin borür tabaka oluşumunda bir engelleyici rol oynadığını işaret etmektedir.

(CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımı, Ti içeriği en düşük olan Ti alaşımlı grup içinde en yüksek borür tabaka kalınlığına ulaşmıştır. Orta seviyede Ti içeren (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımı, borlama sürelerine bağlı olarak (özellikle 75 ve 300 dakikada) orta düzeyde bir tabaka kalınlığı göstermiştir. Ti içeriği en yüksek olan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımı, en düşük borür tabaka kalınlığına sahiptir.

Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımında geçiş bölgesi hiç gözlemlenmemiştir. Bu durum, Ti'nin geçiş bölgesi oluşumunda önemli bir role sahip olduğunu göstermektedir. Geçiş bölgesi kalınlığı, Ti içeriğine bağlı olarak belirgin bir şekilde değişim göstermiştir. Ti içeriği en düşük olan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımı en kalın geçiş bölgesine sahiptir. (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ ve (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımında geçiş bölgesi kalınlıkları birbirine yakın olup, Ti oranı artsa da geçiş bölgesi kalınlığı açısından önemli bir fark yaratmamıştır.

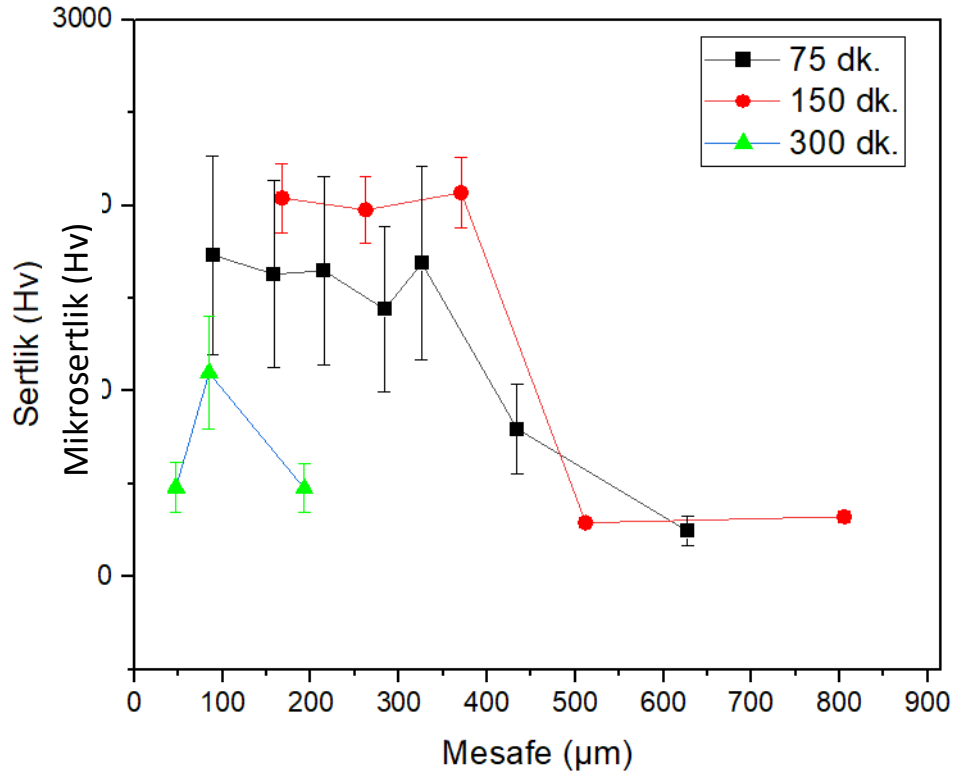
Borlama süresi uzadıkça (75 dakikadan 300 dakikaya), borür tabaka kalınlığında benzer eğilimler gözlemlenmiştir. Ancak Ti içeriği arttıkça, kaplama kalınlığı her durumda azalmıştır.

Ti içeren alaşımlar arasında $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$, geçiş bölgesinde üstünlük göstermiştir. Diğer iki alaşımda geçiş bölgesi kalınlıkları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.

Sonuç olarak, Ti içeriğinin artışı borür tabaka kalınlığını azalttığı, ancak geçiş bölgesi oluşumunu desteklediği görülmektedir. Ti içeriği yüksek alaşımlar, ince borür tabakası ve sabit bir geçiş bölgesi kalınlığı ile öne çıkarken, Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımı, yüksek borür tabakası kalınlığı ve geçiş bölgesi olmamasıyla dikkat çekmektedir.

6.5. Mikrosertlik

1000°C’de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama yapılan CoCrFeNi YEA’nın mesafeye bağlı mikrosertlik değişimi Şekil 6.23’de gösterilmiştir.



Şekil 6.23: 1000°C’de farklı sürelerde borlama işlemi uygulanan CoCrFeNi alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.

Şekil 6.23'deki 1000°C'de farklı sürelerde borlanan CoCrFeNi YEA'ların sertlik değerlerine bakıldığında, 75 dk. borlanan alaşımanın sertlik profili, kaplama yüzeyinden 100–300 µm mesafede 1800–1600 HV gibi yüksek değerlere ulaşmıştır. Sertlik değeri, mesafe arttıkça düşerek 420 µm'de 1000 HV'nin altına, 600 µm'de ise 500 HV'nin altına inmiştir. Bu, Ti içermeyen alaşımanın nispeten kalın ve yüksek sertlikte bir borür tabakası oluşturduğunu göstermektedir.

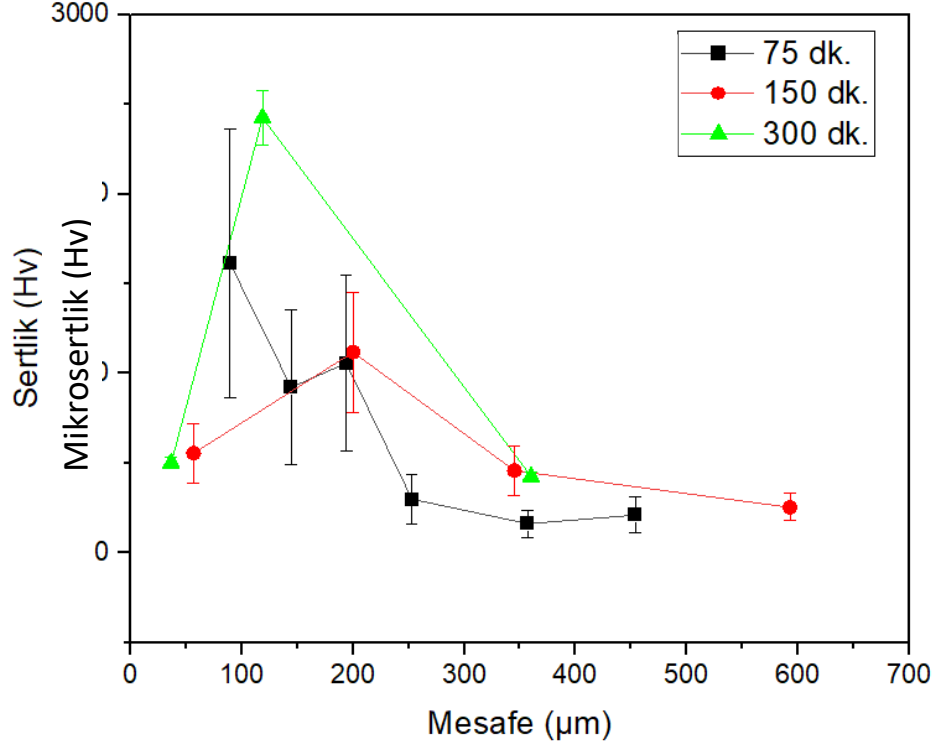
150 dk. borlanan alaşımanın kaplama yüzeyinden 150–400 µm mesafeye kadar yaklaşık 2000 HV sertlik değerine ulaşmıştır. Mesafe arttıkça, 500 µm'den sonra sertlik 500 HV'ye kadar düşmüş ve bu değer 800 µm'ye kadar korunmuştur. Bu süre boyunca borlama, kalın bir kaplama tabakası ve derinlemesine bir sertlik profili sağlamıştır.

300 dk. borlanan numunede ise sertlik profili önemli ölçüde değişmiştir. Borlama tabakası çok dar bir alanda kalmış, yüzeyden 50 µm mesafede sertlik 500 HV'nin altında ölçülmüştür. Sertlik, yüzeyden 90 µm mesafede 1100 HV'ye ulaşmış ve daha sonra 200 µm mesafede 500 HV'nin altına düşmüştür. Bu, uzun süreli borlamanın sertlik profili üzerinde olumsuz bir etkisi olduğunu ve borür tabakasının azalmasına yol açtığını göstermektedir.

Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımı, borlama sürelerinden bağımsız olarak, daha geniş bir sertlik profili sunmuş ve yüksek sertlik değerlerini daha derin mesafelere taşıyabilmiştir. Bu durum, Ti'nin varlığının sertlik profili üzerinde engelleyici bir etkisi olduğunu düşündürmektedir. Borlama süresi uzadıkça (300 dakikaya kadar), kaplama tabakası daralmış ve sertlik değerleri yüzeye yakın bölgelerde yoğunlaşmıştır. Bu durum, Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımında sertlik profilinin optimal sürelerin ötesinde zayıfladığına işaret eder.

Sonuç olarak, Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımı, borlama süresine bağlı olarak sertlik profillerinde güçlü bir performans göstermiştir. Ancak uzun borlama sürelerinde (300 dk), aşırı difüzyon sertlik profilini daraltmış ve kaplama tabakasını zayıflatmıştır. Bu, optimal borlama süresinin 150 dakika civarında olduğunu ve sertlik performansı açısından Ti içermeyen alaşımların daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

1000°C'de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın mesafeye bağlı mikrosertlik değişimi **Şekil 6.24**'de gösterilmiştir.



Şekil 6.24: 1000 °C’de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaışımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.

Şekil 6.24’deki 1000°C’de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA’nın sertlik değerlerine bakıldığında, 75 dakika borlanan numunenin sertlik değerleri yüzeyden 100 μm mesafede sertlik değeri yaklaşık 1600 HV olarak ölçülmüştür. 150–200 μm mesafede sertlik 1000 HV’ye düşmüş, 250–450 μm aralığında sertlik değeri 400 HV civarına gerilemiştir. Düşük Ti içeriği, sertlik değerlerini yüzeyde tutmayı başarmıştır, ancak sertlik derinlik boyunca hızla azalmıştır. Sertlik profilinin hızlı bir şekilde daralması, düşük Ti içeriğinin borlama tabakası içinde homojen bir yapı oluşturamadığını göstermektedir.

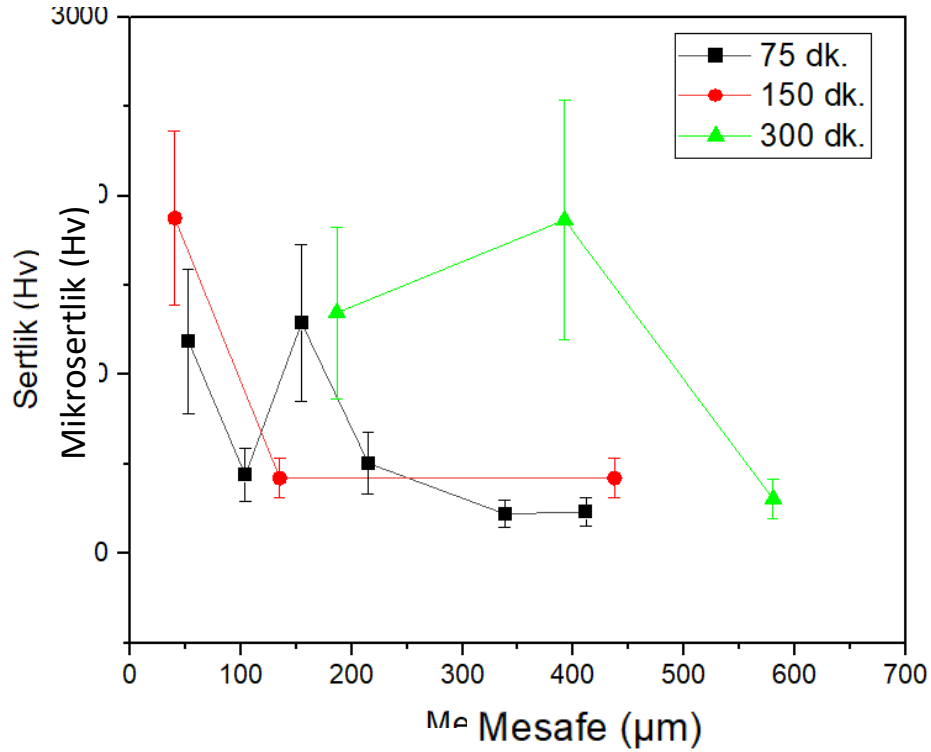
150 dk. borlanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaışımının kaplama yüzeyinden 50 μm mesafede yaklaşık 500 HV sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Daha sonra kaplama yüzeyinden 200 μm mesafede 1000 HV sertlik değerinin üzerine çıkmış, 350 μm - 600 μm mesafe aralığında ise 500 HV değerinin altına düşmüştür. 150 dakikalık borlama süresi, düşük Ti içeriğine rağmen kaplama yüzeyinde ve 200 μm’ye kadar olan bölgede sertlik değerlerini artırmıştır. Sertlik profili daha homojen hale gelirken, kaplama tabakası derinliği orta seviyede kalmıştır.

300 dk. borlanan numunede, önceki YEA’da olduğu gibi kaplama tabakası çok dar bir mesafede olduğu için yüzeyden 50µm mesafede 500 HV değerinin altında sertlik değeri ölçülmüştür. Sertlik değeri yüzeyden 110 µm mesafede 2400 HV değerine kadar ulaşmış, daha sonra yüzeyden 350 µm mesafede 500 HV değerinin altına düşmüştür. Uzun süreli borlama, düşük Ti içeriğine rağmen çok yüksek sertlik değerleri oluşturabilmiştir. Ancak bu sertlik dar bir bölgede kalmış ve kaplama derinliği sınırlandırılmıştır. Uzun süreli borlama, düşük Ti oranının borlama tabakasında aşırı difüzyona sebep olduğunu göstermektedir.

Ti oranının düşük olması, borlama sonrası yüksek sertliklerin oluşmasını sağlamış, ancak bu sertlik profili daha sınırlı bir derinlikte kalmıştır. Ti içeriği az olduğunda borür fazlarının oluşumu daha kolaydır. Bu, sertlik değerlerinin 2400 HV’ye kadar çıkmasını sağlamıştır. Düşük Ti içeriği, borlama sonrası derinlemesine bir sertlik profili sağlamada yetersiz kalmıştır. Sertlik derinliği genelde 450–600 µm aralığında sınırlı kalmıştır.

75 ve 150 dakikalık borlama süreleri, düşük Ti içeriğiyle uyumlu sonuçlar vermiş, yüzeyde daha homojen bir sertlik profili oluşturmuştur. 300 dakikalık borlama, Ti içeriği az olduğu için aşırı difüzyon etkisi yaratmış ve sertlik profili yüzeye daha yakın kalmıştır. $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_{2.5}$ YEA için en uygun borlama süresi 150 dakika olarak değerlendirilebilir. Bu süre, hem sertlik değerlerini optimize etmiş hem de daha geniş bir sertlik profili sağlamıştır.

1000°C’de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama yapılan $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Ti}_5$ YEA’nın mesafeye bağlı mikrosertlik değişimi **Şekil 6.25**’de gösterilmiştir.



Şekil 6.25: 1000 °C’de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.

Şekil 6.25’deki 1000°C’de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA’nın sertlik değerlerine bakıldığında, 75 dk. borlanan alaşımın kaplama yüzeyinden 50 μm mesafede yaklaşık 1200 HV sertliğe ulaşılmıştır. Daha sonra sertlik değeri 100 μm mesafede yaklaşık 500 HV değerinin altına düşmüş, 150 μm mesafede ise yaklaşık 1250 HV değerine ulaşmıştır. 200 μm – 400 μm mesafede 500 HV değerine inmiştir. %5 Ti içeriği, borlama sonrası sertlik profilinde dengesiz bir dağılıma yol açmıştır. Sertlik değerleri yer yer artarken, yüzeye yakın bölgede homojen bir sertlik profili elde edilememiştir. Bu durum, orta seviyedeki Ti oranının borür fazlarının homojenliğini sınırladığını göstermektedir.

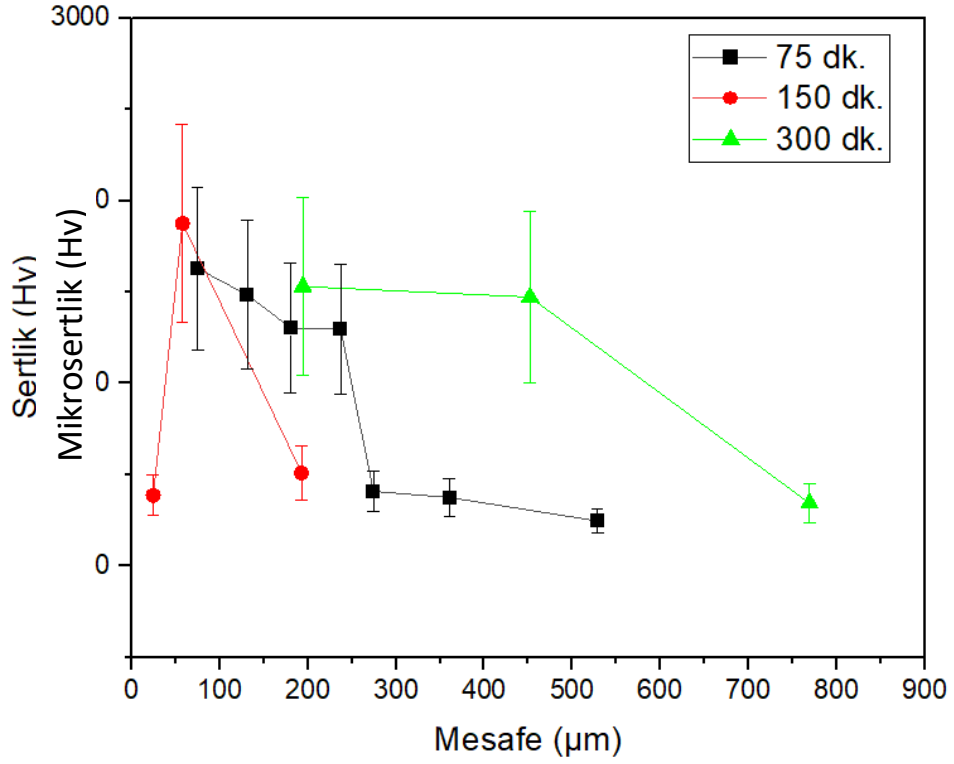
150 dk. borlanan alaşımının kaplama yüzeyinden 40 μm mesafede yaklaşık 1900 HV sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Daha sonra kaplama yüzeyinden 100 μm mesafede 500 HV sertlik değerine düşmüş ve bu değer 450 μm mesafeye kadar korunmuştur. Bu borlama süresi, %5 Ti içeriği için yüzeye yakın bölgede yüksek sertlik sağlamış, ancak geçiş bölgesi boyunca sertlik değerlerinde belirgin bir düşüş yaşanmıştır. 450 μm’ye kadar sabit bir sertlik değeri korunmuştur, bu da orta Ti oranının uzun süreli sertlik stabilitesine katkıda bulunduğunu göstermektedir.

300 dk. borlanan numunede, önceki YEA'lerden farklı olarak kaplama tabakası çok kırılgan olduğu için yüzeyden yaklaşık 200µm mesafede ölçüm alınabilmiş ve yaklaşık 1300 HV değerinde ölçülmüştür. Sertlik değeri yüzeyden 400 µm mesafede 1900 HV değerine kadar ulaşmış, daha sonra yüzeyden 600 µm mesafede 500 HV değerinin altına düşmüştür. Uzun süreli borlama, orta düzey Ti içeriğiyle kaplama tabakasının kırılgan hale gelmesine yol açmıştır. Yine de 400 µm mesafede sertlikte belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu durum, Ti oranının yüksek sertlik değerlerini sağlayabildiğini ancak uzun süreli borlama ile sertlik profillerini daha dengesiz hale getirdiğini göstermektedir.

(CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımı, borlama sonrası sertlik değerlerinde yüzeyden iç bölgelere kadar daha karmaşık bir dağılım göstermiştir. Kaplama tabakasındaki sertlik profili, yer yer artış ve düşüşlerle dengesiz bir yapı sergilemiştir.

150 dakika borlama, (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ için en iyi sonucu vermiştir. Sertlik profili, yüzeye yakın bölgelerde yüksek değerler sağlarken, 450 µm derinliğe kadar sabit bir sertlik sunmuştur. 75 dakika borlama, sertlik profilinde inişli çıkışlı bir yapı oluşturmuş, yüzeyde homojen sertlik sağlanamamıştır. 300 dakika borlama, kaplama tabakasının kırılgan hale gelmesine yol açmış, sertlik profili dengesizleşmiştir.

1000°C'de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama yapılan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın mesafeye bağlı mikrosertlik değişimi **Şekil 6.26**'da gösterilmiştir.



Şekil 6.26: 1000 °C’de 75 dk., 150 dk. ve 300 dk. borlama işlemi uygulanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımasının mikrosertliğinin mesafeye bağlı değişimi.

Şekil 6.26’deki 1000°C’de farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA’nın sertlik değerlerine bakıldığında, 75 dk. borlanan alaşımın kaplama yüzeyinden 60 μm mesafede yaklaşık 1600 HV sertliğe ulaşılmıştır. 150 μm mesafede 1500 HV, 200 μm – 250 μm mesafede ise 1400 HV değerine düşmüştür. 250 μm – 550 μm mesafede 500 HV değerinin altına inmiştir. %10 Ti içeriği, borlama sonrası yüzeyde nispeten homojen bir sertlik profili sağlamış ancak kaplama derinliği sınırlı kalmıştır. Yüksek Ti içeriği, kaplama kalınlığını azaltmış ve sertlik profilinde bir denge oluşturamamıştır. Bu durum, Ti’nin yüksek oranlarda kullanıldığında kaplama performansını olumsuz etkilediğini göstermektedir.

150 dk. borlanan alaşımının kaplama yüzeyinden 20 μm mesafede yaklaşık 500 HV değerinin altında sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Kaplama yüzeyinden 50 μm mesafede 1900 HV sertlik değerine çıkmış, 200 μm mesafede ise 500 HV değerine düşmüştür. Bu durum kaplama tabaka kalınlığının çok düşük olmasından kaynaklanmış olabilir. %10 Ti içeriği, borlama sonrası yüzeyde nispeten homojen bir sertlik profili sağlamış ancak kaplama derinliği sınırlı kalmıştır. Yüksek Ti içeriği, kaplama kalınlığını azaltmış ve sertlik profilinde bir denge oluşturamamıştır. Bu

durum, Ti'nin yüksek oranlarda kullanıldığında kaplama performansını olumsuz etkilediğini göstermektedir.

300 dk. borlanan numunede, önceki YEA'lerden farklı olarak kaplama tabakası çok kırılgan olduğu için, $(\text{CoCrFeNi})_{97.5}\text{Ti}_5$ alaşımında olduğu gibi yüzeyden yaklaşık 200 μm mesafede ölçüm alınabilmiş ve yaklaşık 1500 HV değerinde ölçülmüştür. Bu sertlik değeri yüzeyden 450 μm mesafede korunmuş, daha sonra yüzeyden yaklaşık 750 μm mesafede 500 HV değerinin altına düşmüştür. Uzun süreli borlama, %10 Ti içeriğinde kaplama tabakasını kırılgan hale getirmiştir. Bununla birlikte, 1500 HV sertlik değerleri belirli bir derinlikte korunmuştur. Ancak, kaplama tabakasının sınırlı kalınlığı ve kırılganlığı nedeniyle sertlik performansı düşük olmuştur.

Ti oranı %10'a çıkarıldığında, borlama sonrası kaplama tabakası önemli ölçüde incelmıştır. Yüksek sertlik değerleri belirli bölgelerde elde edilmiş olsa da, yüzeyden içe doğru sertlik profili düzensiz hale gelmiştir.

%10 Ti içeriği ile borlama sonrası sertlik derinliği, diğer alaşımlara göre daha düşük kalmıştır. 300 dakika borlama süresinde, belirli derinlikte (200–450 μm) sertlik korunmuş ancak kaplama kırılganlaşmıştır.

Yüksek Ti oranı, borlama sonrası sertlik değerlerini artırsa da, kaplama performansını olumsuz etkileyerek yüzey ve geçiş bölgelerinde düzensiz bir yapı oluşturmuştur. Kaplama tabakası kırılgan hale gelmiş ve daha kısa mesafede sertlik kaybı yaşanmıştır. %10 Ti içeriği için 75 dakika borlama süresi, homojen bir sertlik profili elde etmek adına daha uygundur. Ancak, sertlik derinliği düşük kalmıştır.

7. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada farklı oranlarda Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA'larının vakum ark ergitme yöntemiyle üretilerek borlama öncesi karakterize edilmiştir. Sonrasında 1000°C'de 75 dakika, 150 dakika ve 300 dakika kutu borlama prosesi ile borlanarak incelemeye tabi tutulmuştur. Alaşımlar borlama öncesi ve sonrasında XRD, SEM, SEM-EDS, mikrosertlik cihazı kullanılarak karakterize edilmiş ve bu karakterizasyon teknikleri ile elde edilen deneysel sonuçlar altıncı bölümde detaylı olarak verilmiştir. Bu bölümde bu sonuçlar ilgili literatürde raporlanan benzer çalışmalarla beraber değerlendirilmiştir.

Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın yüzeyinde borlama öncesinde YMK yapıda fazın olduğu gözlenmektedir. Bununla beraber XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, CrB ve Cr₅B₃ içeren fazların olduğu görülmektedir. 75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde Co₂B ve Cr₂B₃ fazının olduğu görülmektedir (**Şekil 6.5a**). 150 dk. borlama işlemine tabi Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Cr₂B, Cr₅B₃, Co₂B, CrNi₃, NiB, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının da olduğu belirlenmiştir (**Şekil 6.5b**). 300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CoB, Co₂B, NiB ve Ni₂B fazlarının olduğu görülmektedir (**Şekil 6.5c**).

(CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın yüzeyinde de borlama işlemi öncesinde tek fazlı YMK yapı gözlemlenmiştir. Aynı alaşımın XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, Cr₅B₃ ve Cr₂B₃ fazlarının olduğu görülmektedir. 75 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'nın yüzeyinde CrB ve Co₂B fazlarının olduğu tespit edilmiştir (**Şekil 6.6a**). 150 dk. borlama işlemine tabi tutulan YEA'nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Cr₂B, NiB, CrNi₃, Ni₂B, NiSi ve TiB₂ fazlarının da olduğu belirlenmiştir (**Şekil 6.6b**). 300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CrB, Cr₂B, Co₂B, NiB, Ni₂B, TiB₂ ve Ni₃Si fazlarının olduğu görülmektedir (**Şekil 6.6c**).

(CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'nın yüzeyinde de borlama işlemi öncesinde tek fazlı YMK yapı gözlemlenmiştir. Aynı alaşımın Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda Fe₂B fazlarının olduğu

görülmektedir. Bu faza ilaveten, 75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde FeB, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, CrB₂, NiB, Ni₂B, TiB, TiB₂, NiSi, ve CrO₂ fazlarının da oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.7a**). 150 dk. borlama işlemine tabi (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Fe₂B fazına ek olarak yalnızca FeB fazının oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.7b**). 300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise Fe₂B fazının yanında ayrıca CrB fazının da oluştuğu görülmektedir (**Şekil 6.7c**) Buna ek olarak, 75dk. borlama sonucunda SiO ve CoO fazları, 300 dk. borlama sonucunda Cr₂B fazının oluştuğu görülmüştür.

(CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın ise artan Titanyum elementi miktarına bağlı olarak Katı Ergiyik YMK (CoCrFeNi)-(Ti) ve Laves fazı gibi birden fazla fazın yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Bu XRD desenlerinde oluşan pikler, ilgili veri tabanı ile eşleştirildiğinde her üç borlama süresi sonucunda da FeB, Fe₂B, Cr₅B₃, TiB ve TiB₂ fazının oluştuğu görülmektedir. Bu faza ek olarak, 75 dk. borlanan numunenin yüzeyinde NiB fazının oluştuğu tespit edilmiştir (**Şekil 6.8a**). 150 dk. borlama işlemine tabi tutulan (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'nın yüzeyinde ilgili veri tabanındaki eşleştirme sonucu Co₂B, Cr₂B, FeNi, Cr₂B₃, CrO₂ ve Cr₂Co fazlarının da oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 6.8b**) 300 dk. borlama prosesi sonrasında yapılan XRD analizi sonucunda ise CrB, Cr₂B, CoB, Co₂B, NiSi, Ni₃Si ve Co₂Si fazlarının oluştuğu görülmektedir

Borlama öncesi CoCrFeNi alaşımlarında tespit edilen YMK yapı, yüksek entropili alaşımların mekanik ve termal stabilitesini artıran tipik bir özelliktir. Borlama sonrası oluşan FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, Co₂B ve NiB fazları, yüzey sertliği ve aşınma direncini artıran bor içeren fazların başarılı bir şekilde oluşturulduğunu gösterirken, Ti ilavesiyle oluşan TiB ve TiB₂ fazları ise Ti'nin borla kolay reaksiyona girerek kaplamanın mekanik özelliklerini daha da geliştirebileceğini ortaya koymaktadır.

Literatürde de rapor edildiği üzere genellikle Fe₂B fazı yüzeyde önce oluşmakta ve daha sonra yüzeyde artan bor potansiyeline bağlı olarak bu fazın borür tabakasının dış kısmından başlamak üzere FeB fazına dönüştüğü bilinmektedir. Yani, borür tabakasının dış bölgesinde FeB fazı iç bölgesinde ise Fe₂B fazı bulunmaktadır. En şiddetli pikin tüm sıcaklık ve sürelerde yapılan borlama işlemlerinde Fe₂B fazına ait olduğu görülmektedir. Demir esaslı malzemelerde yapılan borlama işlemleri ile ilgili literatürleri incelediğimizde, demir esaslı olan çift fazların (Fe₂B, FeB) CoCrFeNiTi YEA'da da benzer şekilde tüm borlanan numunelerde olduğu görülmektedir. Bu

durum demirin bor ile bileşik oluşturma eğiliminde olmasından kaynaklıdır [28]. Kaplama kısmındaki, geçiş bölgesindeki ve matris bölgesindeki ağırlıklı fazların belirlenmesi adına borür tabakanın en dış bölgesinden başlanarak altlığın iç kısmına kadar çeşitli noktalardan SEM-EDS analizi yapılmıştır.

SEM görüntülerinde, genel olarak Ti içermeyen borlanmış numunelerde 2 bölge gözükmemektedir; kaplama bölgesi ve altlık (matris) bölgesi. Ti içeren YEA'larda ise kaplama bölgesi ve altlık bölgesine ek olarak geçiş bölgesi de bulunmaktadır. Kaplama bölgelerini incelediğimizde iki belirgin faz bölgesi görülmektedir. Bunun sebebi YEA'da bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan süreyle kaplama tabakasındaki kaba taneli yapı da artmaktadır.

Ek olarak Ti içeren numunelerde difüzyon miktarı arttığından artan süre ve sıcaklıklarda, altlık bölgesine doğru borlamadan kaynaklı çökelti benzeri yapılar açıkça görülmektedir. Sıcaklığın ve sürenin artması sebebiyle kaplama tabakası ve altlık bölgesi arasındaki boşlukların ve gözenekli yapının arttığı gözlemlenmektedir. FeB ve Fe₂B fazlarının sahip olduğu farklı termal genleşme katsayıları nedeniyle, borlama işleminin ardından yapılan hava ortamında soğutma işlemi bu iki faz arasında çatlak oluşumuna ve zaman zaman kaplamada dökülmelere sebep olmaktadır [45, 94].

Artan süreyle kaplama kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir. Sürenin artması ile artan difüzyon miktarından kaynaklı kaplama kalınlığının arttığı anlaşılmaktadır. Demir miktarının alaşımdaki atomik miktarı yüksek olmamasına rağmen bu durum demir esaslı malzemelerin borlanması ile ilgili olan literatür ile paralellik göstermektedir [54].

Literatüre bakıldığında borlama öncesi Ti içermeyen CoCrFeNi YEA'nın mikrosertlik değerinin ortalama 151 HV olduğu tespit edilmiştir [95]. (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} YEA'ya ait sertlik değeri borlama öncesinde 310 HV olarak [96], (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ YEA'ya ait sertlik değeri borlama öncesinde 184 HV olarak [97], (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ YEA'ya ait sertlik değeri borlama öncesinde 515 HV olarak raporlanmıştır [98]. **Şekil 6.23-6.26'**daki Mikrosertlik(Hv)-Mesafe(μm) grafiklerine bakıldığında, mikrosertlik değerlerinin borlama işleminden sonra arttığı görülmektedir.

Artan süre ile bor difüzyonunun artması, altlık numunesindeki sertliğin azalmasına neden olmuştur. Bunun sebebi, yüzeyde oluşan borlu fazların artması, yüzeyde

sertliğin artmasına sebebiyet verirken, altlık kısmında difüzyon ile elementlerin yüzeye çıkması, sertliğin azalmasına neden olmuştur. Benzer literatür çalışmalarının sonuçlarını incelediğimizde, kaplama kısmındaki sertlik değeri artan sıcaklık ve süre ile artarken, matris bölgesinin sertlik değerinin sertliği sağlayan elementlerin numune yüzeyine difüzyonu sebebiyle azaldığını tespit edilmiştir [29].

SEM-EDS analizi ile elementlerin mikroyapıya etkisi açıkça görülmektedir. Bor tabakasının yüzeye en yakın alanlarında bor (B) oranı oldukça yüksektir (%53–%71 aralığında). Bu, bor atomlarının yüzeyde yoğunlaştığını ve borlama işleminin burada en etkili olduğunu gösterir. Yüzeye yakın bölgede Cr, Fe ve Co elementleri borür fazlarının oluşumunu desteklerken Ni oranı artma eğilimi gösterir. Borlama sırasında oluşan CrB, FeB gibi sert borür fazları, yüzey sertliğini ve aşınma direncini artırır. Ni ve Co oranlarındaki artış, yüzeyin tokluk özelliklerini korumasına katkı sağlayabilir.

Geçiş bölgesinde bor miktarı yüzeye kıyasla azalır, ancak yine de belirgin düzeyde kalır (%53–%57 aralığında). Cr ve Fe elementleri genellikle borür fazında yoğunlaşırken, Ni elementinin yüzeyden altlığa doğru artış gösterdiği görülür. Geçiş bölgesi, sert borür fazları ile alaşımın çekirdek yapısı arasında bir tampon bölge görevi görür. Bu yapı, hem aşınma direncini artırır hem de kırılmalık oluşumunu engeller.

Altlık bölgesinde bor oranı azalsa da (%49–%55), hala belirgin düzeydedir. Cr oranı bu bölgede genelde yüksek olup (%23.04 gibi), sert borür fazlarının oluşumuna devam ettiği görülür. Ancak diğer elementler (ör. Fe, Co ve Ni) daha homojen dağılmıştır. Ti ilaveli alaşımlarda, Ti'nin borür tabakasının altında çökelti oluşturduğu görülmüştür (%43.23 gibi yüksek Ti konsantrasyonları). Bu durum, Ti'nin borürleşme sırasında reaktif olmayan bir fazda kaldığını veya bor atomlarının difüzyonuna engel olduğunu düşündürmektedir. Altlık bölgesinde bor difüzyonunun azalması, daha homojen bir mikroyapı ve yüzey ile uyumlu mekanik özellikler sağlar. Ti varlığı, altlıkta sertleşme mekanizmalarını artırabilirken, borun daha yüzey odaklı kalmasına neden olabilir.

Yüzeye yakın bölgelerde CrB, FeB, CoB gibi borür fazlarının oluştuğu açıkça belirtilmiştir. Bu fazlar sert, aşınmaya dayanıklı ve kimyasal olarak karardır. Ni oranının yüzeyden altlığa doğru artması, Ni'nin bor ile sınırlı bir reaksiyon gösterdiğini ve daha homojen bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Ti ilavesi, alaşımın farklı fazlar oluşturmaya yol açmış; bu fazların borür tabakasının altında çökelti olarak biriktiği gözlenmiştir. Borlama, yüzey sertliğini ve aşınma direncini artırır. Ti

ilavesiyle oluşan fazlar, özellikle geçiş bölgesinde ve altlıkta farklı mikrosertlik seviyelerine neden olabilir. Cr ve Fe'nin bor ile yoğun şekilde reaksiyona girmesi, borlama sonrası tabakaların yüksek aşınma direnci sergilemesine yol açar.

XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde, borlama işleminin elementlerin dağılımını önemli ölçüde etkilediğini ve bu değişimlerin mikroyapı ile mekanik özelliklerde belirgin iyileşmeler sağladığını ortaya koymaktadır. Bor tabakası ve geçiş bölgesinde sertlik ve aşınma direnci artarken, altlık bölgesinde mekanik uyum ve tokluk özellikleri korunmaktadır. Ti ilavesi, borlama sırasında oluşan faz yapısını ve bor atomlarının difüzyon davranışını etkileyerek farklı sertlik ve kompozisyon bölgeleri oluşturmuştur.

Artan süre ile borlanan numunelerin yüzeyindeki porozite içeren boşluklu gevrek yapıların artması ve yüksek sıcaklarda borun difüzyonun artan süre ile neredeyse numunenin tamamını kapsaması borlamanın YEA zerindeki önemli etkilerindendir. Bu da malzemenin yüzeyinin mekanik özelliklerini geliştirmek istediğimizde, istenilen uygulamaya göre optimum bir sıcaklık ve süre belirlemenin, bu yüzey geliştirme işleminde alacağımız verimin artmasındaki önemini göstermektedir.

8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı oranlarda Ti içeren ve içermeyen CoCrFeNi YEA'larının vakum ark ergitme yöntemiyle üretilerek kutu borlama prosesi ile 1000°C'de 75 dakika, 150 dakika ve 300 dakika borlanarak mikroyapı ve sertlik davranışları incelemeye tabi tutulmuştur. Alaşım borlama öncesi ve sonrasında XRD, SEM, SEM-EDS, mikrosertlik cihazı kullanılarak karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- SEM-EDS sonuçları ve XRD sonuçları, oluşan fazlar ve elementel dağılımları açısından birbirleri ile tutarlıdır.
- CoCrFeNi alaşımı tek fazlı YMK kristal yapıya sahip bir katı çözeltilidir.
- CoCrFeNi alaşımına katılan Ti elementleri alaşımın kristal yapısını değiştirmeden CoCrFeNi alaşımı ile katı çözeltili oluşturmuştur.
- Katılama sonucunda YMK fazına ek olarak Laves fazlarının da oluştuğu tespit edilmiştir.
- Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımının 1000°C'de farklı sürelerde borlanmasıyla kompakt bir borür tabakası oluşmuş, tabakanın kalınlığı ve morfolojisi borlama süresine bağlı olarak belirgin şekilde değişmiştir. Borlama süresi arttıkça, çökelti daha düzenli hale gelmiş ve tabaka boyunca farklı geometrik şekiller gözlemlenmiştir.
- Farklı sürelerde borlanan (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} ve (CoCrFeNi)₉₅Ti₅ alaşımı, Ti içermeyen numuneden farklı olarak borür tabaka, geçiş bölgesi ve altlık olmak üzere üç bölgeye ayrılmış, borlama süresiyle birlikte bu bölgelerdeki çökelti yapılarının düzenliliği ve kalınlığı artmıştır. Borlama süresi uzadıkça, borür tabakasının orta kısmında taraksı morfolojiler, iç kısmında ise prizmatik çökelti oluşmuş ve yapı daha belirgin geometrik özellikler kazanmıştır.
- (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımında borür tabaka kalınlığı daha düşük ve dökülme oranı daha yüksek bir yapıya sahiptir. Borlama süresiyle birlikte çökelti kaba taneli morfolojilere dönüşmüş, altlık bölgesinde ise yeni faz yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir.
- Alaşımına Ti ilavesi, altlık bölgesinde çökelti (geçiş bölgesi) oluşturarak bor difüzyonunu engellemiştir.

- Borlama süresi arttıkça, yüzeyde daha fazla çeşitlilikte borür fazları oluşmuştur. Kısa süreli borlama işlemleri, daha homojen ve az sayıda borür fazı oluştururken, uzun süreli işlemlerde, daha farklı borür fazları (özellikle daha kararlı olanların) yüzeyde oluşmuştur. Borlama sonrası yüzey sertliği artarken, altlık bölgesindeki sertlik azalmakta, Ti içeren alaşımlarda ise sertlik farklı faz yapıları nedeniyle değişmiştir.
- Borlama süresi arttıkça FeB ve Fe₂B gibi temel borür fazlarının yanı sıra daha karmaşık borürler (örneğin, CrB, Cr₂B₃, Cr₅B₃, NiB, vb.) de oluşmuştur. Ti içeren alaşımlar söz konusu olduğunda, uzun süreli borlama işlemiyle TiB ve TiB₂ gibi fazlar da oluşmuştur.
- Borlama süresi, sadece bor elementinin yüzeydeki difüzyonunu değil, aynı zamanda alaşım elementleri (örneğin Ti, Cr, Si) ile etkileşimlerini de etkilemiştir. Ti ilavesiyle TiB ve TiB₂ fazlarının oluşumu, borlama süresi arttıkça daha belirgin hale gelmiştir.
- Si içeren bor kaynakları kullanıldığında, uzun süreli borlama işlemleri sırasında NiSi, Ni₂Si, Ni₃Si ve Co₂Si gibi fazların oluşumu gözlemlenir. Bu fazların varlığı, borlama süresi ve Si'nin yüzeye difüze olma miktarı ile ilişkilendirilmiştir.
- Borlama süresi arttıkça, Ti içeriği düşük olan alaşımlar daha geniş ve derin sertlik profilleri sunarak yüksek sertlik değerleri elde ederken, Ti oranı arttıkça kaplama tabakası inceler ve sertlik profili düzensizleşir. Sürenin artmasıyla borür tabakasının kalınlığı artmış, ancak yüzeydeki porozite ve gevrek yapı da artmıştır.
- 75 dakika borlama, genellikle daha homojen sertlik profilleri sağlarken, 300 dakika borlama uzun süreli difüzyon etkisiyle sertlik değerlerinin dar bir bölgede yoğunlaşmasına neden olmuştur. En optimal sertlik performansı, Ti içeriği düşük olan alaşımlar için yaklaşık 150 dakika borlama süresinde elde edilmiştir.
- Ti içeriği arttıkça, borür tabaka kalınlığı azalırken geçiş bölgesi kalınlığı artmaktadır; Ti içermeyen CoCrFeNi alaşımı ise en kalın borür tabakasına sahip olup geçiş bölgesi oluşmamıştır. (CoCrFeNi)_{97.5}Ti_{2.5} alaşımı, Ti içeriği en düşük olan alaşım olup en kalın borür tabakasına ve geçiş bölgesine sahipken, (CoCrFeNi)₉₀Ti₁₀ alaşımında borür tabakası en ince ve geçiş bölgesi daha az belirgindir. Borlama süresi uzadıkça borür tabaka kalınlığı artmakta ancak Ti içeriği arttıkça bu kalınlık azalır.

KAYNAKLAR

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. 2004, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes." *Advanced Engineering Materials*. vol. 6, no. 5, 299–303.
- [2] E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie. 2019, *High-entropy alloys*. *Nature Reviews Materials*. vol. 4, no. 8, 515–534.
- [3] B. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. Bhattacharjee. 2019, *High Entropy Alloys, 2nd Edition*, Elsevier.
- [4] J. W. Yeh. 2006, "Recent progress in high-entropy alloys." *Annales de Chimie: Science des Materiaux*. vol. 31, no. 6, 633–648.
- [5] A. Gali, E. P. George. 2013, "Tensile properties of high- and medium-entropy alloys." *Intermetallics*. vol. 39, 74–78.
- [6] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang. 2016, *High-Entropy Alloys*. Springer International Publishing, Cham.
- [7] E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie. 2019, *High-entropy alloys*. *Nature Reviews Materials*. vol. 4, no. 8, 515–534.
- [8] J.W. Yeh. 2011, "Recent progress in high-entropy alloys." *Presentation at Changsha meeting*.
- [9] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh. 2014, "High-Entropy Alloys: A Critical Review." *Materials Research Letters*. vol. 2, no. 3, 107–123.
- [10] S. Alotaibi. 2017, *Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy*. <https://escholarship.org/uc/item/5z15m9jf>.
- [11] J. W. Y. S. R. B.S. Murty. 2014, *High Entropy Alloys*. Elsevier.
- [12] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent. 2004, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys." *Materials Science and Engineering: A*. vol. 375–377, 213–218.
- [13] J. -W. Yeh, S. -K. Chen, S. -J. Lin, J. -Y. Gan, T. -S. Chin, T. -T. Shun, C. -H. Tsau, S. -Y. Chang. 2004, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes." *Advanced Engineering Materials*. vol. 6, no. 5, 299–303.
- [14] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu. 2014, "Microstructures and properties of high-entropy alloys." *Progress in Materials Science*. vol. 61, 1–93.

- [15] V. Duran, A.-D. Popescu. 2014, “The Challenge of Multicultural Communication in Virtual Teams.” *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. vol. 109, 365–369.
- [16] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu. 2014, “Microstructures and properties of high-entropy alloys.” *Progress in Materials Science*. vol. 61, 1–93.
- [17] J.-W. Yeh, S.-Y. Chang, Y.-D. Hong, S.-K. Chen, S.-J. Lin. 2007, “Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements.” *Materials Chemistry and Physics*. vol. 103, no. 1, 41–46.
- [18] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. 2004, “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes.” *Advanced Engineering Materials*. vol. 6, no. 5, 299–303.
- [19] S. Q. Wang, H. Q. Ye. 2011, “First-Principles Studies on the Component Dependences of High-Entropy Alloys.” *Advanced Materials Research*. vol. 338, 380–383.
- [20] H. Arslan, A. Dogan. 2016, “Thermodynamic investigations on the component dependences of high-entropy alloys.” *Russian Journal of Physical Chemistry A*. vol. 90, no. 12, 2339–2345.
- [21] Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh, H. C. Shih. 2005, “Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel.” *Corrosion Science*. vol. 47, no. 9, 2257–2279.
- [22] F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, J. Shen, L. Vitos. 2015, “Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness.” *Intermetallics*. vol. 58, 1–6.
- [23] W. H. Liu, J. Y. He, H. L. Huang, H. Wang, Z. P. Lu, C. T. Liu. 2015, “Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys.” *Intermetallics*. vol. 60, 1–8.
- [24] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw. 2008, “Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys.” *Advanced Engineering Materials*. vol. 10, no. 6, 534–538.
- [25] M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang, Ed. 2016, *High-Entropy Alloys*. Springer International Publishing, Cham.
- [26] A. A. Murthy, A. Subiantoro, S. Norris, M. Fukuta. 2019, “A review on expanders and their performance in vapour compression refrigeration systems.” *International Journal of Refrigeration*. vol. 106, 427–446.

- [27] M. A. Hemphill, T. Yuan, G. Y. Wang, J. W. Yeh, C. W. Tsai, A. Chuang, P. K. Liaw. 2012, "Fatigue behavior of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys." *Acta Materialia*. vol. 60, no. 16, 5723–5734.
- [28] A. K. Sinha. 1991, "Boriding(boronizing)." *SM International, ASM Handbook*. 4 . 437–447.
- [29] A. Çalık, A. Özsoy. 2022, "Termal Çevirimli Borlama İşleminin Ç1010 Çeliğine Etkileri." *1. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, İstanbul* .
- [30] R. M. German. 1998, "Powder Metallurgy of Iron and Steel." *John Willy & Sons, New York*.
- [31] M. Usta. 2005, "The characterization of borided pure niobium." *Surface and Coatings Technology*. vol. 194, no. 2–3, 251–255.
- [32] I. Özbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A. H. Ucisik. 2000, "The characterization of borided 99.5% purity nickel." *Surface and Coatings Technology*. vol. 126, no. 2–3, 166–170.
- [33] N. Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto. 2000, "Boriding of nickel by the powder-pack method." *Surface and Coatings Technology*. vol. 126, no. 1, 25–30.
- [34] K. G. Anthymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar, D. N. Tsipas. 2003, "A comparative study of boride coatings obtained by pack cementation method and by fluidized bed technology." *Materials Letters*. vol. 57, no. 16–17, 2399–2403.
- [35] A. Işıtan, A. Ç. Can. 2006, *Çeliklerin Borlanması*. www.boren.gov.tr.
- [36] M. Barış. 2007, *Farklı borlama sürelerinin transmisyon çeliğinde abrasiv aşınma davranışlarına etkisinin incelenmesi*.
- [37] A. Turhan. 2008, "Borlamanın paslanmaz çeliğin radyasyon zırhlama özelliğine etkisinin araştırılması ."
- [38] S. Baştürk, M. Erten. 2006, *Borlama ile yüzey sertleştirme çalışmaları*. <https://www.researchgate.net/publication/333669790>.
- [39] W. Fichtl, N. Trausner, A.G.von Matuschka. 1987, "Boronizing with Ekabor." *Elektroschmelzwerk Kempten GmbH*.
- [40] R.Chatterjee-Fischer. 1986, "Boriding and diffusion metallizing." *Harterei teknik: bremen*.
- [41] F. Unuvar. 2013, "Saf Kobaltın Borlama Özelliklerinin İncelenmesi."
- [42] N. Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto. 2000, "Boriding of nickel by the powder-pack method." *Surface and Coatings Technology*. vol. 126, no. 1, 25–30.

- [43] S. Kaner, Y. Kaplan, Ö. Pamuk, S. Aksöz. 2023, “Production and Tribological Investigation of Cr Borides by Boriding of Powder Metallurgy Pure Chromium Surface.” *Journal of Materials Engineering and Performance*. vol. 32, no. 3, 1017–1024.
- [44] K. Ö. Gündüz. 2011, “İkili Fe-V Alaşımlarında Artan Vanadyum Miktarının Borlanma Özelliklerine Etkisi.”
- [45] Y. Gencer, M. Tarakci, A. Calik. 2008, “Effect of titanium on the boronizing behaviour of pure iron.” *Surface and Coatings Technology*. vol. 203, no. 1–2, 9–14.
- [46] R. A. Cutler. “Ceramics and Glasses.” *Engineering Materials Handbook volume 4* .
- [47] H. Yokota, T. Kudoh, T. Suzuki. 2003, “Oxidation resistance of boronized MoSi₂.” *Surface and Coatings Technology*. vol. 169–170, 171–173.
- [48] J. Rus, C. Luis De Leal, D. N. Tsipas. 1985, “Boronizing of 304 steel.” *Journal of Materials Science Letters*. vol. 4, no. 5, 558–560.
- [49] B. Galibois, B. A., V. O. 1980, “Mecanisme De Formation Des Couches Borurees Sur Les Aciers A Haut Carbone Technique Des Pates,” .” *Acta Met.*, vol. 28. 1753.
- [50] U. Yapar. 2003, *Düşük Ve Orta Karbonlu Çeliklerin Termokimyasal Borlama İle Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi*.
- [51] M. Carbuicchio, R. Reverberi, G. Palobarini, G. Sambogna. 1989, “On the early stages of oxidation of iron borides.” *Hyperfine Interactions*. vol. 46, no. 1–4, 473–479.
- [52] C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer. 1989, “Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; Boride-layer growth kinetics.” *Journal of Materials Research*. vol. 4, no. 6, 1354–1370.
- [53] S. C. Singhal. 1977, “A hard diffusion boride coating for ferrous materials.” *Thin Solid Films*. vol. 45, no. 2, 321–329.
- [54] N. Turku, Ş. Doğan, N. Uçar, A. Çalık. 2014, “Borlama Süresinin Düşük Karbonlu Mikro Alaşımlı Çeliklerin Sertlik Değerleri Üzerine Etkisi.” *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*. vol. 9, no. 2, 147–151.
- [55] Y. Soydan. 1996, *Katı ortamda bor yayınımlı ile sertleştirilen çelik yüzeylerinin kuru kayma halinde sürtünme ve aşınma davranışları*.
- [56] G. Palombarini, M. Carbuicchio. 1984, “On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces.” *Journal of Materials Science Letters*. vol. 3, no. 9, 791–794.

- [57] N. Bozkurt. 1994, “Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme.”
- [58] V. M. Berzina, G. I.G., E.B. Fedina, F. G.N. 1984, “Investigation Of Boron Diffusion During Boronizing Of Engineering Steel 45.” *Phys. Met.* 81–84.
- [59] A. Özsoy. 1991, *Çeliğin borlanması borür tabakası, geçiş zonu ve ana matriksin özelliklerinin iyileştirilmesi.*
- [60] M. Carbucicchio, G. Palombarini. 1987, “Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings.” *Journal of Materials Science Letters.* vol. 6, no. 10, 1147–1149.
- [61] Ş. Şen. 1998, “Termokimyasal borlama işlemiyle AISI 5140, AISI 4140 ve AISI 4340 çeliklerinin yüzey performanslarının geliştirilmesi.”
- [62] M. Tabur. 2007, “Bor karbür kaplanmış AISI 8620 ve Hardox 400 çeliklerinin abrasiv aşınma davranışlarının incelenmesi.”
- [63] C. Badini, D. Mazza. 1988, “Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation.” *Journal of Materials Science.* vol. 23, no. 9, 3061–3066.
- [64] O. Ozdemir, M. Usta, C. Bindal, A. H. Ucisik. 2006, “Hard iron boride (Fe₂B) on 99.97wt% pure iron.” *Vacuum.* vol. 80, no. 11–12, 1391–1395.
- [65] V. Jain, G. Sundararajan. 2002, “Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel.” *Surface and Coatings Technology.* vol. 149, no. 1, 21–26.
- [66] S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindal. 2001, “Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel.” *Surface and Coatings Technology.* vol. 135, no. 2–3, 173–177.
- [67] İ. Özbek. 2000, “Borlama yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performanslarının geliştirilmesi.”
- [68] Y. Gencer. 2011, “Influence of manganese on pack boriding behaviour of pure iron.” *Surface Engineering.* vol. 27, no. 8, 634–638.
- [69] P. Goeuriot, R. Fillit, F. Thevenot, J. H. Driver, H. Bruyas. 1982, “The influence of alloying element additions on the boriding of steels.” *Materials Science and Engineering.* vol. 55, no. 1, 9–19.
- [70] N. B. Maçkan. 2019, “Fe-Cr-Ni Üçlü Alaşımlarının Borlanması ve Karakterizasyonu.”
- [71] A. Erdogan, A. Günen, M. S. Gök, S. Zeytin. 2021, “Microstructure and mechanical properties of borided CoCrFeNiAl_{0.25}Ti_{0.5} high entropy alloy produced by powder metallurgy.” *Vacuum.* vol. 183, 109820.

- [72] K. M. Döleker, Y. Özgürlük, O. Gokcekaya, A. Günen, A. Erdoğan. 2023, “High-temperature corrosion and oxidation properties of borided CoCrFeNiAl_{0.5}Nb_{0.5} HEA.” *Surface and Coatings Technology*. vol. 470, 129856.
- [73] L. Xiaotao, L. Wenbin, M. Lijuan, L. Jinling, L. Jing, C. Jianzhong. 2016, “Effect of Boron on the Microstructure, Phase Assemblage and Wear Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy.” *Rare Metal Materials and Engineering*. vol. 45, no. 9, 2201–2207.
- [74] Y. He, J. Zhang, H. Zhang, G. Song. 2017, “Effects of Different Levels of Boron on Microstructure and Hardness of CoCrFeNiAl_xCu_{0.7}Si_{0.1}By High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding.” *Coatings*. vol. 7, no. 1, 7.
- [75] H. C. Shih, C. P. Lee, Y. Y. Chen, C. H. Wu, C. Y. Hsu, J. W. Yeh. 2007, “Effect of Boron on the Corrosion Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x High Entropy Alloys in 1N Sulfuric Acid.” *ECS Transactions*. vol. 2, no. 26, 15–33.
- [76] M. Hu, X. Ouyang, F. Yin, X. Zhao, Z. Zhang, X. Wang. 2023, “Effect of Boronizing on the Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy.” *Materials*. vol. 16, no. 10, 3754.
- [77] M. Hu, X. Ouyang, F. Yin, X. Zhao, Z. Zhang, X. Wang. 2023, “Effect of Boronizing on the Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy.” *Materials*. vol. 16, no. 10, 3754.
- [78] X. Chen, G. Qin, X. Gao, R. Chen, Q. Song, H. Cui. 2022, “Strengthening CoCrFeNi high-entropy alloy by Laves and boride phases.” *China Foundry*. vol. 19, no. 6, 457–463.
- [79] Y. Garip. 2024, “Improving the Oxidation Behavior of CoCrFe₂Ni_{0.5} High Entropy Alloy Through Powder-Pack Boriding.” *High Temperature Corrosion of Materials*. vol. 101, no. 3, 549–571.
- [80] Y. H. Wu, H. J. Yang, R. P. Guo, X. J. Wang, X. H. Shi, P. K. Liaw, J. W. Qiao. 2020, “Tribological behavior of boronized Al_{0.1}CoCrFeNi high-entropy alloys under dry and lubricated conditions.” *Wear*. vol. 460–461, 203452.
- [81] S. C. K. Ö. G. Y. G. M. T. Doğançan Ceylan. 2022, “Yüksek Entropili CoCrFeNiX (X= Ti, Nb, Hf, Zr) Alaşımlarının Üretilerek NH₃ Gazı Ortamında Nitrülenmesi ve Karakterizasyonu.” *GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu*.
- [82] S. Cengiz. 2021, “Effect of refractory elements on boronizing properties of the CoCrFeNi high entropy alloy.” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. vol. 95, 105418.
- [83] S. Cengiz, Y. Azakli, D. Ceylan, G. Tarakci, M. Tarakci, Y. Gencer, M. Thuvander. 2023, “Effects of Nb on borosiliciding of CoCrFeNiNb_x high-entropy alloy.” *Vacuum*. vol. 207, 111677.

- [84] S. Cengiz, M. Thuvander. 2022, “The Effect of Hf Addition on the Boronizing and Siliciding Behavior of CoCrFeNi High Entropy Alloys.” *Materials*. vol. 15, no. 6, 2282.
- [85] T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu. 2012, “Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys.” *Materials Science and Engineering: A*. vol. 556, 170–174.
- [86] S. Kaner, Y. Kaplan, Ö. Pamuk, S. Aksöz. 2023, “Production and Tribological Investigation of Cr Borides by Boriding of Powder Metallurgy Pure Chromium Surface.” *Journal of Materials Engineering and Performance*. vol. 32, no. 3, 1017–1024.
- [87] I. Yildiz. 2022, “Surface Characterization and Boriding of Nickel and Cobalt Alloys.” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. vol. 58, no. 4, 772–778.
- [88] A. CALIK, M. S. KARAKAŞ, N. UÇAR, F. ÜNÜVAR. 2021, “Boriding kinetics of pure cobalt.” *Metallic Materials*. vol. 52, no. 02, 107–112.
- [89] L. KARTAL. 2023, “Cobalt Boride (Co₂B) Particle Synthesis by One-step Carbothermic Reduction.” *Hittite Journal of Science and Engineering*. vol. 10, no. 3, 229–235.
- [90] İ. GİRİŞKEN, G. ÇAM. 2022, “Kobalt Esaslı Haynes 25/L605 Süperalaşımının Borlanması.” *JOURNAL OF CHARACTERIZATION*. vol. 3, no. 3, 206–219.
- [91] M. Tarakçı, Y. Gençer. 2017, “Boronizing of 50Fe-50Co alloy and its characterization.” *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*. vol. 23, no. 8, 1000–1003.
- [92] İ. Yıldız, İ. Güneş. %10 Co İçeren Cr-Co Alaşımının Borlama Özelliklerinin İncelenmesi.
- [93] D. Mu, C. Yang, B. Shen, H. Jiang. 2009, “Oxidation resistance of borided pure cobalt.” *Journal of Alloys and Compounds*. vol. 479, no. 1–2, 629–633.
- [94] A. Kaouka, K. Benarous. 2019, “Electrochemical boriding of titanium alloy Ti-6Al-4V.” *Journal of Materials Research and Technology*. vol. 8, no. 6, 6407–6412.
- [95] X. J. Wang, M. Xu, N. Liu, L. X. Liu. 2021, “The formation of sigma phase in the CoCrFeNi high-entropy alloys.” *Materials Research Express*. vol. 8, no. 7, 076514.
- [96] X. Wang, Q. Liu, Y. Huang, L. Xie, Q. Xu, T. Zhao. 2020, “Effect of Ti Content on the Microstructure and Corrosion Resistance of CoCrFeNiTi_x High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding.” *Materials*. vol. 13, no. 10, 2209.

[97] J. Yue, Z. Guangtai, X. Li, S. Cheng. 2019, *Effects of annealing treatment on microstructure and properties of CrFeCoNiTi 0.2 high-entropy alloys prepared by powder metallurgy*.

[98] P. Kratochvíl, F. Průša. 2022, “CoCrFeNiTi High Entropy Alloy Prepared via Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering.” *Manufacturing Technology*. vol. 22, no. 4, 423–428.

ÖZGEÇMİŞ

Beytullah KURNALI, lisans eğitimini 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde tamamladı. 2022 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2017 yılından bu yana Bursa’da Otomotiv sektöründe çalışmaktadır.