

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ENTROPİLİ AlCoCrFeNi ALAŞIMININ ÜRETİLMESİ
VE TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE BORLANMASI

EVİRİM BURKUT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ENTROPİLİ AlCoCrFeNi
ALAŞIMININ ÜRETİLMESİ VE
TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE
BORLANMASI

EVİRİM BURKUT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. YÜCEL GENCER

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION OF AlCoCrFeNi HIGH
ENTROPY ALLOY AND BORIDING
WITH THERMOCHEMICAL METHOD**

EVİRİM BURKUT
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. YÜCEL GENCER

GEBZE
2022



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/02/2022 tarih ve 2022/10 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/05/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Evrim BURKUT'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yücel Gençer

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Tarakçı

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Gökhan Özer

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle ark ergitme yöntemiyle atomik olarak eşit miktarda element içeren AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımı hazırlanmıştır. Bu alaşım borlama öncesi ön karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımı numuneleri 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C sıcaklıklarında, Ekabor-II bor tozu kullanılarak 3, 6 ve 9 saat süresince kutu borlama tekniği ile borlanmıştır.

Borlanan AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımların, SEM mikroyapısı, faz içeriği, mikrosertlik ve kimyasal kompozisyonu, X-Işınları kırınımı, SEM'i, SEM-EDS ve Vickers mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, borlanan tüm numunelerin yüzeyinde FeB ve Fe₂B fazları oluşmuştur. Bu borür fazlara ilaveten borlama süresine bağlı olmaksızın 800°C'de Al₇₅Fe₂₅ ve Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆, 900°C'de Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ ve AlB₂, 1000°C'de CrB ve AlB₂, 1100°C'de ise Co₂B ve Cr₅B₃ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Borlama sonucu Fe, Co ve Ni'in borür tabakasında, Cr ve Al'un matris bölgesinde, geçiş bölgesinde ise Si, Cr ve Fe elementlerinin yoğunlaştığı görülmüştür. Co elementinin borür tabakasından altlığa doğru arttığı belirlenmiştir. Borür tabakasının tipik testere dişi morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. Borlama şartlarına bağlı olarak geçiş bölgesinde testere dişi şeklindeki ara yüzey yapısı, daha düz bir yapıya dönüşmüştür. Artan sıcaklık ve borlama süresi ile bor tabaka kalınlığının doğrusala yakın bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Artan borlama sıcaklığı ve süresi ile altlık bölge sertliğinin azaldığı görülmüştür. 1100°C'de artan süre ile numunenin tamamına yakınının bor esaslı bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Yüksek entropili alaşımlar, AlCoCrFeNi alaşımı, çok bileşenli alaşımlar, borlama.

SUMMARY

In this study, AlCoCrFeNi high entropy alloy containing atomically equal amounts of elements was prepared by arc melting. This alloy was subjected to preliminary characterisation before boriding. These AlCoCrFeNi high entropy alloy samples were boronised at 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C for 3, 6 and 9 hours using Ekabor-II commercial powder by pack boronizing technique.

The microstructure, phase content, microhardness and chemical composition of the boronised AlCoCrFeNi high entropy alloys were characterised by X-ray diffraction, SEM, SEM-EDS and Vickers microhardness measurement.

When the results were evaluated, FeB and Fe₂B phases were formed on the surface of all borided samples. In addition to these boride phases, Al₇₅Fe₂₅ and Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ at 800°C, Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ and AlB₂ at 900°C, CrB and AlB₂ at 1000°C, Co₂B and Cr₅B₃ at 1100°C were formed regardless of the boriding time. As a result of boriding, it was observed that Fe, Co and Ni were concentrated in the boride layer, Cr and Al in substrate region, and Si, Cr and Fe in the transition region. It was determined that Co element increased from the boride layer towards the substrate. It was observed that the boride layer has a typical saw tooth morphology. Depending on the boriding conditions, the sawtooth shaped interfacial structure in the transition zone turned into a flatter structure. It was observed that the boron layer thickness increased almost linearly with increasing temperature and boriding time. It was observed that the underlay hardness decreased with increasing boriding temperature and time. It was observed that almost all of the sample turned into a boron-based structure with increasing time at 1100°C.

Keywords: High entropy alloys, AlCoCrFeNi alloy, multicomponent alloys, boriding, boronizing.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten; çalışmalarım sırasında değerli bilgi, fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yapıcı ve öğretici desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Yücel GENÇER'e ve katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Mehmet TARAKÇI' ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Deneylerimin yapılışı sırasında bana yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi K. Özgür GÜNDÜZ ve Ar. Gör. Dr. Sezgin CENGİZ ve cihazların kullanımı esnasındaki katkılarından dolayı Uzman Ahmet Nazım ve Uzman Adem Şen' e teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir özveriden kaçınmayarak bana destek olmakta tereddüt etmeyen saygıdeğer babam Adnan BURKUT ve annem Nesrin BURKUT'a sevgi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım süresince beni manevi olarak destekleyen ve bu süreçte bana yardımcı olan arkadaşım Ahmet ÖZBEY'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR	4
2.1. Giriş	4
2.2. Yüksek Entropili Alaşımlar	6
2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Gösterimi	8
2.4. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı	8
2.5. Çoklu Ana Element Etkisi (Çekirdek Etkileri)	11
2.5.1. Yüksek Entropi Etkisi	12
2.5.2. Kafes Distorsiyonu Etkisi	16
2.5.3. Yavaş Difüzyon Etkisi	18
2.5.4. Kokteyl Etkisi	20
2.6. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi	23
2.6.1. Ergitme ve Döküm Yöntemleri	23
2.6.2. Katı Hal Üretim Yöntemleri	27
2.6.3. YEA ve YEA-Esaslı Kaplamalar	28
2.7. YEA'nın Potansiyel Kullanım Alanları	29
2.8. Gelecek Beklentileri	31
3. BORLAMA	34
3.1. Borlama	34
3.1.1. Borlamanın Avantajları ve Dezavantajları	36

3.2. Borlama Yöntemleri	38
3.2.1. Kutu Borlama	38
3.2.2. Pasta Borlama	40
3.2.3. Sıvı Borlama	41
3.2.4. Gaz Borlama	44
3.2.5. Plasma Borlama	47
3.2.6. Akışkan Yataklı Fırınlarda Borlama	47
3.3. Borlamaya Uygun Malzemeler	48
3.3.1. Demir Dışı Malzemelerin Borlanması	50
3.3.2. Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması	50
3.4. Bor Tabakası Özellikleri	53
3.4.1. Borür Tabakası	53
3.4.2. Geçiş Bölgesi	57
3.5. Demir Esaslı Alaşım Elementlerinin Borür Tabakasına Etkisi	57
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
4.1. Amaç ve Deneysel Program	63
4.2. AlCoCrFeNi YEA'nın Üretilmesi	64
4.3. Altlık Malzemenin Metalografik Olarak Hazırlanması	65
4.4. Altlık Malzemelerin Borlama Öncesi Karakterizasyonu	65
4.5. Borlama İşlemi	65
4.6. Borlanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonu	67
4.6.1. XRD Analizi	67
4.6.2. Yüzeyden SEM Analizi	67
4.7. Borlanmış Numunelerin Kesitten Karakterizasyonu	67
4.7.1. Numunelerin Hazırlanması	67
4.7.2. Kesit Mikroyapı Analizi	68
4.7.3. Kaplama Kalınlığı Belirleme	68
4.7.4. Mikrosertlik Ölçümü	69
4.7.5. Kesit SEM-EDS Analizleri	70
5. DENEYSEL SONUÇLAR	71
5.1. XRD Analizi	71
5.2. Kaplama Kesit Mikroyapı Analizi	80
5.3. Kaplama Kalınlığı Analizi	92

5.4. Mikrosertlik Analizi	93
5.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları	98
6. DEĞERLENDİRME	106
7. GENEL SONUÇLAR	110
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	116
EKLER	117

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamaları</u>
%	: Yüzde
o	: Derece
μm	: Mikrometre
at	: Atomca
d	: Düzlemler Arası Mesafe
Δ	: Atomsal boyut farkı
Σ	: Sigma fazı
Θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
λ	: Kullanılan X-ışınının dalga boyu
$\Delta H_{\text{krş}}$	: Karışım entalpisi
$\Delta S_{\text{krş}}$	: Karışım entropisi
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
GPa	: Giga Paskal
H	: Entalpi
HV	: Vickers Sertlik
Mpa	: Mega Paskal
S	: Entropi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
VEC	: Valans elektron konsantrasyonu
YEA	: Yüksek Entropili Alaşımlar
YMK	: Yüzey merkezli kübik
XRD	: X-Işınları difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Malzemelerinin tarihsel evrimi.	1
2.1: (a) İkili alaşımlarda karışım entropisinin değişimi, (b) Faz diyagramlarının görelî bölgelerini gösteren üçlü sistem	9
2.2: Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir fonksiyonu olarak değişimi	10
2.3: A) Alaşımların sınıflandırılması B) Dünyadaki malzemelerin $\Delta S_{krş}$ 'e göre sınıflandırılması.	14
2.4: (a) HMK ve (b) YMK kristal kafes yapıları.	16
2.5: Bragg difraksiyonunda kafes distorsiyonunun etkisi. a) aynı atomlara sahip mükemmel kafes b) farklı boyutlarda atomlara sahip katı eriyiğın oluşturduğu kafes distorsiyonu c) sıcaklık ve kafes distorsiyonunun XRD piklerine etkisi.	18
2.6: CoCrCuNiFeAlx alaşımında sertlik ve kafes parametresinin farklı x değerlerine göre değişimi. A) CoCrCuNiFeAlx alaşımı sertliğı, B) YMK fazın kafes parametresi, C) HMK fazın kafes parametresi.	21
2.7: CoCrFeNiAlx alaşımında farklı x değerlerine bağılı olarak sertlik ve yapı değişimi.	22
2.8: Çeşitli HEA'ların 17-4 paslanmaz çelik, Hastelloy ve 316 paslanmaz çelik ile sertlik grafiğı.	22
2.9: Ark ergitme ile üretilen Al0.5CoCrCuFeNi alaşımının mikroyapısı.	25
2.10: Bridgman katılaşma yönteminin şematik görüntüsü.	25
2.11: LENS yönteminin şematik diyagramı.	27
2.12: Şematik olarak mekanik alaşımlama işlemi (Bilyalar ile tozlar arasındaki etkileşime bağılı olarak kırılma ve kaynak ikilemi).	28
2.13: DC ve RF püskürtme yöntemlerinin şematik diyagramı.	29
3.1: Bazı termokimyasal ve ileri teknoloji yüzey sertleştirme işlemlerinin karşılaştırılması.	35
3.2: Kutu (paket) borlama işleminin şematik görünüşü.	39
3.3: Gaz ortamda borlama ünitesinin temsili şekli.	45

3.4:	Akışkan yatakta borlama sistemi.	48
3.5	Demir-bor denge diyagramı.	52
3.6:	Borlama sonrası alaşımsız çelikte FeB ve Fe ₂ B fazlarının temsili ve metalografik görünüşü.	54
3.7:	Diş biçimli demirborür kristalleri (Fe ₂ B).	55
3.8:	Borür tabakası çeşitleri.	56
3.9:	Alaşım elementlerinin borlama sırasındaki hareket yönü.	60
3.10:	Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi.	60
4.1:	DeneySEL çalışmalara ait akış şeması.	63
4.2:	Borlama tozu ve numune içeren borlama potasının şematik gösterimi.	66
5.1:	AlCoCrFeNi YEA'nın borlama öncesi elde edilen XRD deseni.	71
5.2:	Farklı sürelerde 800°C' de borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.	73
5.3:	Farklı sürelerde 900°C' de borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.	75
5.4:	Farklı sürelerde 1000°C' de borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.	77
5.5:	Farklı sürelerde 1100°C' de borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.	79
5.6:	800°C' de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın kesit SEM görüntüleri; (a), (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 9 saat.	82
5.7:	900°C' de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın kesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.	85
5.8:	1000°C' de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın kesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.	88
5.9:	1100°C' de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA'nın kesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.	91
5.10:	Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kaplama kalınlığı değerlerinin borlama süresine bağlı olarak değişimi.	93
5.11:	Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kesitten alınan SEM mikrografları ile altlık, geçiş bölgesi borür tabakada oluşturulan Vickers sertlik izleri: a) 800°C (altlık), b) 1000°C (kaplama ve altlık) c) 1000°C (geçiş bölgesi).	95

5.12:	Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin altlık bölge (III) ortalama mikrosertlik değerlerinin borlama süresine bağlı olarak değişimi.	97
5.13:	Farklı sürelerde borlanan numunelerin altlık bölge (III) ortalama mikrosertlik değerlerinin borlama sıcaklığına bağlı olarak değişimi.	98
5.14:	1000°C’de 9 saat borlanan AlCoCrFeNi alaşımına ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları: (a) SEM görüntüsü, (b) A1, (c) A2, (d) A3, (e) A4, f) A5, (g) A6 noktalarına ait spektrumlar.	101
5.15:	Kesitten alınan SEM görüntüleri ve SEM-EDS alınan bölgeler: (a) Borlanmamış numune, (b) Borlanmış numune altlık bölgesi.	103
5.16:	(a) Haritalama SEM-EDS yapılan SEM görüntüsü, (b) Haritalama SEM-EDS analizi sonucu elementlerin % dağılımı.	104

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına göre karışım entropisinin değişimi.	14
2.2: Tipik geleneksel alaşımların hesaplanmış ergiyik haldeki karışım entropileri.	15
2.3: Nikel için farklı YMK matrislerde difüzyon parametreleri.	20
3.1: Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilebilecek sertlik değerleri.	36
3.2: Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri.	39
3.3: Ticari borlama karışımlarının bileşimleri.	40
3.4: Sıvı ortam borlamasında kullanılan ana bor kaynakları ve özellikleri.	42
3.5: Gaz halindeki borlayıcı bileşikler ve bazı özellikleri.	46
3.6: Çeşitli altlık malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime noktaları ve mikrosertlik değerleri.	49
3.7: Fe-B faz diyagramında bulunan önemli noktalar.	53
3.8: Fe ₂ B ve FeB fazlarının tipik özellikleri.	54
4.1: YEA hazırlamak için kullanılan element miktarları.	64
5.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde borlanan YEA yüzeyinde oluşan borür tabaka kalınlıkları.	92
5.2: AlCoCrFeNi YEA numunelerin altlık kısmından alınan mikrosertlik değerleri.	96
5.3: 1000°C'de 9 saat borlanmış AlCoCrFeNi alaşımının belirli noktalarından (Şekil 5.14-a) elde edilen SEM-EDS sonuçları.	103
5.4: Borlanmış ve borlanmamış AlCoCrFeNi YEA numunelerin altlık bölgesindeki elementlerin miktarı (atomik %).	104

sağlayabilen özellikleriyle malzemeye ilişkin sorunların pek çoğu için çözüm oluşturmaktadır [Erdoğan, 2018].

Birçok endüstriyel uygulamada malzemelerin ömürleri yüzey özellikleri ile belirlenmektedir. Malzemeye ait sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özelliklerin yüzey işlemleriyle geliştirilmesi mümkün ilen; sürtünmeye ve aşınmaya dayanımlarının yanı sıra korozyona ve oksidasyona karşı dirençleri de geliştirilmektedir [Tozan, 2004]. Bu avantajlarından dolayı yüzey işlemleri son birkaç yılda önemli hale gelmiş ve endüstriyel uygulamalardaki kullanım alanları genişleyerek çalışılmıştır. Söz konusu çalışmaların başında, malzemelerin yüzeyinde oluşturulan kaplamalar gelmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon ışın destekli biriktirme (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition) ve bunların plazma varyasyonları en önemli gaz hali prosesleridir. Kimyasal çözelti biriktirme, elektrokimyasal biriktirme ve sol jel prosesi ise çözelti hali prosesleridir. Ergimiş ya da yarı ergimiş hal prosesleri; lazer, termal spre ve kaynak prosesleri ile bu proseslerin plazma varyasyonları olup; katı hal prosesleriyse önceki proseslerden daha kalın kaplamalar gerçekleştirilen difüzyon temelli uygulamalar olarak karşımıza çıkmaktadır [Holmberg, 1994].

Bugün hem tasarımcılara hem kullanıcılara son derece zengin bir yelpaze sunan yüzey işlemlerinde, uygulanmakta olan yüzey işlemleri yöntemine göre, altlık malzeme özelliklerinin 3 farklı yolla değiştirebilmesi mümkündür. Bunlar:

- i) Malzeme yüzeyi farklı metal ve bileşikler ile kaplanarak (PVD, CVD, plazma püskürtme ve benzeri yöntemler ile metalik, seramik ve organik kaplamalar gerçekleştirmek),
- ii) Yüzeyin kimyasal bileşimi değiştirilerek, bir diğer deyişle başka bir elementin difüzyonuyla altlık malzeme yüzeyinde bileşik meydana getirilerek (nitürleme, borlama, karbürleme, karbonitrürleme, borsilisyumlama vb.),
- iii) Altlık malzemedan kaynaklı oksit tabakası kalınlaştırılarak (alüminyum, titanyumun anodizasyonu vb.), farklı maddeler ile reaksiyona sokularak (fosfatlama, kromatlama vb. [Ürgen, 1997] ya da yüzeydeki mikro-yapı (indüksiyonla sertleştirme, alevle sertleştirme vb.) değiştirilerek [James ve diğ., 1975] gerçekleştirilmektedir.

Ulaşılan sertlik değ erlerindeki artış başta olmak üzere; korozyona, erozyona ve oksidasyona karşı yüksek direnç kazanımı, yorulma dayanımlarındaki artış termokimyasal bir yüzey işlemi olan borlamayı alaşımlarda kullanım yerlerine göre avantajlı ve başarılı kılmıştır. Bu avantajlarından dolayı YEA'ın borlanması son yıllarda dikkati üzerine çeken bir çalışma alanı olmuştur. Borlama sıcaklığı, borlama süresi, borlama metodu borlamayı etkileyen temel faktörlerdir. Bunun yanında altlık malzemenin kimyasal içeriği de borlamayı etkileyen önemli bir parametredir. YEA elementlerinin borlanma özellikleri üzerindeki etkileri üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Literatürde yüksek entropili alaşım olan AlCoCrFeNi'nin borlanma özelliklerine etkisi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olsa da eşit miktarda kullanılan elementlerin karışımı ile oluşturulan AlCoCrFeNi alaşımının borlanması ile ilgili hiçbir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez çalışması ile literatürdeki bu bo lu u doldurmak hedeflenmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak Al, Co, Cr, Fe, Ni elementleri ile, her biri alaşımın %20'sini oluşturacak şekilde AlCoCrFeNi YEA'ı üretilmiştir. Daha sonra farklı sıcaklık ve sürelerde karakterize edilerek borlama davranışı incelenmiştir.

2. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

2.1. Giriş

Son yıllarda çok bileşenli eşmolar alaşımlara ve türevlerine olan ilgi kayda değer derecede artmaktadır. Literatürde, bu alaşımlardan genellikle YEA olarak bahsedildiği görülmektedir. İdeal katı eriyikler için, karışım entropisi ve alaşım elemanı sayısı doğru orantılı bir şekilde artış göstermektedir. Alaşım elemanlarının beş veya daha fazla olduğu durumlarda; karışım entropisinin toplam serbest enerjiye katkısı artan bir önem kazanacağı, bu şekilde bileşik oluşumuna ve faz bölünmelerine karşı gelecek büyüklüğe erişeceği, böylece katı eriyiklere kararlı bir hal kazandıracağı ifade edilmiştir. Buradan yola çıkılarak, alaşımları, diğer sınıflandırmalardan farklı olarak entropi değerleri doğrultusunda sınıflandırmak mümkündür. Dolayısıyla, 5 veya daha fazla sayıda elementin oluşturduğu alaşımlara; alaşım içerisinde her elementin %5-35’lik bir orana sahip olması koşuluyla, yüksek entropili alaşımlar adı verilmektedir. Tek bir ana elementi bulunan alaşımlara düşük entropili, 2-4 esas alaşım elementinden meydana gelen alaşımlara ise orta entropili alaşımlar denmektedir. Tüm çoklu elementli alaşımlarda, element oranlarının eşit konsantrasyonlarda olduğu durumlarda, karışım entropisi maksimum seviyede ulaşır. Genel itibariyle, YEA araştırmalarının birçoğunda, eşit oranlarda bileşenlerden meydana gelen alaşımlarla çalışılmaktadır [Gali ve George, 2013].

Günümüze kadar olan sürede; Fe, Cu, Al, Ni, Ti ve Mg esaslı çok sayıda pratik alaşım sistemi ortaya konmuştur. Temel olarak bir ana elemente dayalı bu alaşımlarda, diğer alaşım elementleri, küçük miktarlarda olacak şekilde, özelliklerin modifiye edilmesi amacıyla eklenir. Günümüzde kullanılmakta olan yüksek performanslı alaşımların önemli bölümü 1970’lerde, geleneksel alaşımların doygunluğa ulaştığı dönemde geliştirilmiş olup; özelliklerin gelişimine ve teknolojik uygulamalardaki ilerlemelere bağlı malzeme gereksinimini yanıtlayabilmek adına farklı yollara başvurulmuştur. Bunlardan bir tanesi yeni üretim yöntemleri olup; bir diğeri metal matrisli kompozitler, nano boyutlu malzemeler, intermetalik bileşikler ve alaşımları, metalik camlar, kurşunsuz lehimler, Al-Li alaşımları gibi alaşım kompozisyonları ile oynamak olmuştur [Yeh, 2006].

Yeni bir malzeme üretilirken, kullanılacak alaşım için istenilen özellikler şöyle sıralanmaktadır:

- Yüksek dayanım ve tokluk
- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek sıcaklık dayanımı
- Farklı ortamlara karşı dayanım
- Düşük ağırlık
- Şekillenebilirlik
- Manyetiklik
- Doğa dostu malzemeler
- Bunların istenilen talebe göre kombinasyonu

Yukarıda sıralanmış olan amaçlar her ne kadar yeterli görünüyor olsa da kimi uygulamalarda malzemelere ilişkin ilerlemeye halen gereksinim bulunmaktadır. Bu örneklerden bazıları şöyle sıralanabilir:

- Motor malzemeleri- daha iyi yüksek sıcaklık, oksidasyon ve sıcak korozyon dayanımı
- Fonksiyonel kaplamalar- daha iyi aşınma dayanımı, yapışmaz, parmak izi bırakmaz, anti-bakteriyel
- Nükleer malzemeler- daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı ve düşük nötron absorpsiyonu
- Yüksek frekans iletişim malzemeleri- yüksek elektriksel dayanım ve manyetik geçirgenlik (3GHz üzerinde)
- Takım malzemeleri- daha iyi yüksek sıcaklık, aşınma, darbe dayanımı, düşük sürtünme, korozyon ve oksidasyon dayanımı
- Atık yakma- daha iyi yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon ve oksidasyon dayanımı
- Refrakter bina kaplama- yangın sırasında daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı

- Hafif nakliye malzemeleri- iyi dayanım, tokluk, sürünme dayanımı ve işlenebilirlik
- Süper iletkenler- yüksek kritik sıcaklık ve kritik akım
- Hidrojen depolama malzemeleri – düşük maliyet, hidrojenin yüksek tersinir hacimsel ve ağırlık olarak yoğunluğu [Erdoğan, 2018].

Tipik olarak 1 ya da en fazla 2 elemente dayalı geleneksel alaşımların ihtiyaçlara verdiği daha az tatmin edici yanıtlar vermesi nedeniyle, “yüksek entropili alaşımlar” adı verilen çoklu ana elementli alaşımlara odaklanan araştırmalar yürütülmeye başlamıştır. Başlangıçta, bahsi geçen yeni çoklu ana elemente sahip alaşımlar kimyasal bileşim bakımından ve mikroyapı açısından karmaşık ve analizi güç görülmüş olsa da, devam eden araştırmaların ardından sentezlenme, proses ve analiz yönünden elverişli olduğu anlaşılan bu alaşımlar, araştırmacılara ve ticari uygulamalara yeni alaşım tasarımı adına yeni kapılar açmıştır. Hem yüksek entropili alaşımların mekanik davranışlarını mikroyapısal evrimleriyle ilişkilendirmeye hem de çeşitli uygulamalar için geliştirmelerine artan bir ilgi vardır [Yeh, 2006].

2.2. Yüksek Entropili Alaşımlar

YEA’lar ya da çok bileşenli alaşımlar son yıllarda eşsiz kompozisyonları, mikroyapıları ve ayarlanabilir özellikleriyle, oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur. Bunlar, eşit ya da eşite yakın atomik oranlarda en az 5 temel elementin katı eriyik halinde oluşturduğu alaşımlardır [Erdoğan, 2018]. Yüksek karışım entropisine yol açan sağlayan bu durum, intermetalik faz oluşumunu önleyerek, yerine basit yüzey merkezli kübik (YMK) ya da hacim merkezli kübik (HMK) veya karışım katı eriyiklerin oluşmasına yol açmaktadır. Geleneksel alaşımlarla kıyaslandığında, bilhassa yüksek dayanım değeri gibi mekanik özellikleri bakımından, son 15 yıl içerisinde araştırmacılar tarafından YEA’ların önemle üzerinde durulmuştur [Erdoğan, 2018].

YEA’lardaki ana alaşım elementlerinin her birinin konsantrasyonu, %5-35 aralığındadır. Ana elementler ile, YEA’ların yapısında %5’in altında olma koşuluyla düşük oranlarda diğer elementler de bulunabilir. Bu alaşımlara YEA denmesinin sebebi, sıvı ya da katı eriyik durumlarının geleneksel alaşımlara kıyasla kayda değere

derecede yüksek karışım entropisine sahip olmasıdır. Entropinin etkileri, YEA'lara ilişkin sıklıkla değinilen konulardandır. Mevcut fiziksel metalurji bilgisi ve ikili/üçlü faz diyagramları; bu tür çoklu elementlerin kompleks ve kırılğan mikroyapıdaki, analiz, güç, sınırlı pratik uygulama değerine sahip birçok faz ve intermetalik bileşik elde edilebileceğini gösterir niteliktedir. Deneysel çalışmalarda ise, aksine, yüksek karışım entropisinin, bu alaşımlarda (YEA) katı eriyik faz oluşumunun kolaylaşmasının beraberinde basit yapıların da oluştuğuna ve bunun faz sayısının azalmasına yol açtığına işaret edilmektedir [Erdoğan, 2018].

Çoklu ana element kompozisyonundan dolayı, YEA'lar; dayanım/sertlik, aşınma dayanımı, sıcaklık dayanımı, yapı kararlılığı, korozyon ve oksidasyon dayanımı gibi değerler oldukça önemli derecede yükselmektedir. Bu önemli özelliklerin bir bölümünün geleneksel alaşımlarda elde edilememesi, YEA'ların birçok alan için ilgi çekici hale gelmesinin başlıca sebeplerindendir. Bunların beraberinde, YEA üretiminde özel tekniklere ya da araçlara gereksinim duyulmuyor olup, var olan ekipman ve teknoloji sayesinde YEA'ların seri üretimi gerçekleştirilmektedir. 300'den fazla YEA'nın hazırlanmasında, 30'un üzerinde elementin kullanıldığı bilinmektedir [Tsai ve Yeh, 2014; Erdoğan, 2018].

Pratik uygulamalarda, 30'a yakın konvansiyonel alaşım sisteminden yararlanılmakta olup; bunlar alaşımlar demir, alüminyum ve titanyum temelli olabileceği gibi, tek bir temel element üzerine de kurulabilmektedir [Grosso ve ark., 2012; Erdoğan, 2018].

YEA'ların birçok işlevsel ve yapısal uygulama için kullanılma alanı mevcuttur. Taşımacılık (uzay çalışmaları dahil) ve enerji sektörlerine bakılacak olduğunda, bunlara ilişkin uygulamaların yüksek dayanımı, yüksek çalışma sıcaklıklarını ve düşük yoğunluk özelliklerini gerektirir. Bu özellikleri üç alaşım ailesin karşılamaktadır. Alüminyum alaşımları düşük yoğunlukta olmalarına karşılık çalışma sıcaklıkları düşüktür. Ortalama yoğunlukta olan titanyum alaşımları yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilen nikel esaslı süper alaşımlar yüksek yoğunluğa sahiptir. İstenilen özelliklerde alaşımların istenilen şekilde ayarlanabildiği YEA'larla, tek bir alaşımla birden fazla özellik elde edilebilmektedir [Miracle ve ark., 2014].

2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Gösterimi

YEA'lar tek bir ana elemente dayalı kurulmadığından, bileşenlerin kimyasal formülle gösterimlerinde farklar söz konusudur. Kolay tanımlayabilmenin yanı sıra, aynı ya da farklı sistemlere ait alaşımların karşılaştırılabilmesi adına, önce birincil elementlerin alfabetik sıralanışıyla yazılması ve ardından yine minör elementlerin alfabetik sıralanışıyla yazılması ortak yöntem sayılabilir. Her ne kadar uygun olsa da bu yöntem bilgi sağlama bakımından yetersizdir. Elementler Mendeleev numarasına ya da atomik numaralarına göre de sıralanabilecek ve bu sayede daha önemli hale gelebilecek olsalar da bu şekilde de kolaylıktan yoksundurlar. Konsantrasyon atomik orana ya da atomik yüzdeye bağlı olarak alt simge şeklinde belirtilebilir. Örneğin; iki eşatomik alaşım için CoCrCuFeMnMoNiZr ve AlCoCrFeNiTi gösterimi bu kurala uygun olup; aynı gösterimin $\text{Al}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ ve $\text{CoCr}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Mo}_{0,3}\text{NiZr}_{0,4}$ eşatomik olmayan alaşımlarda da uygun olduğu bilinmektedir. Söz konusu alaşımlar, yüzde atomik oranlarına bakılarak $\text{Co}_{17,5}\text{Cr}_{8,8}\text{Cu}_{8,8}\text{Fe}_{26,3}\text{Mn}_{8,8}\text{Mo}_{5,3}\text{Ni}_{17,5}\text{Zr}_{7,0}$ ve $\text{Al}_{18,3}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{16,7}\text{Fe}_{16,7}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{8,3}$ şeklinde gösterilmektedir.

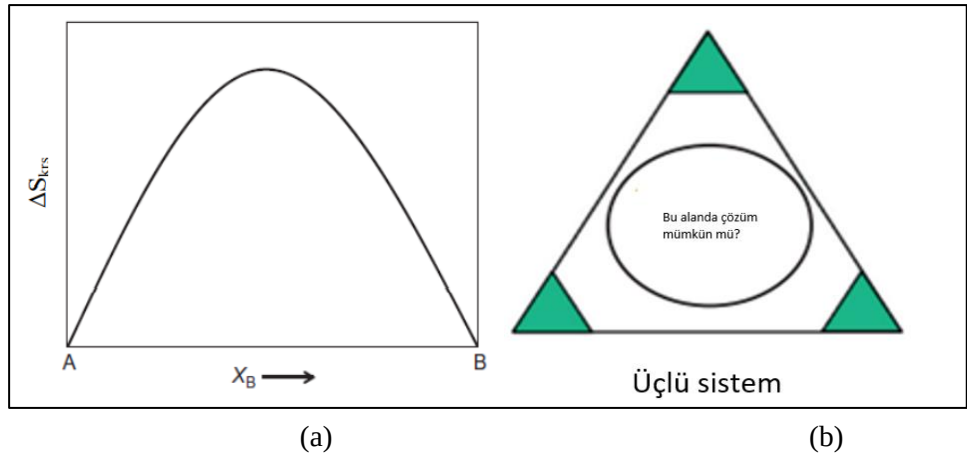
Literatürde, molar oranın da yüksek entropili alaşımlarda kolaylıkla kullanıldığı görülür; çünkü molar oran atomik orana eşittir (yüksek entropili alaşımlarda bir mol atomda Avagadro sayısı kadar atom bulunur). Fakat, kompozisyonlara ait kimi özelliklerin vurgulanmasına ihtiyaç varsa, bu kurala kati surette uyulmalıdır. Özelliğin ortaya çıkarılmasına yönelik uygun bir ifade kullanılabilir [Erdoğan, 2018].

2.4. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı

Metallerin ve alaşımların uzun bir geçmişe vardır ve insan uygarlığının ilerlemesinde yeri doldurulamaz bir rol oynamaktadırlar. Çözenin ve çözünenin karşılıklı çözünülebilirliklerini belirlemiş olan Hume-Rothery kuralları; kristal yapısı, atomik boyut farkı, valans ve elektronegatiflik olarak sıralanabilir. Çeşitli elementlerin birbirleriyle etkileşimini etki eden bu faktörler; karışım entalpisinin negatif (intermetalik oluşumu kolaylaştır), pozitif (segregasyon ve ayrışma kolaylaştır) ya da yaklaşık sıfır (düzensiz katı eriyik oluşumu kolaylaştır) oluşumu sağlamaktadır. Karışım entalpisinin ve karışım entropisi değerlerinin arasında söz konusu rekabet, iki

bileşenin karşılıklı çözünabilirliğine etki eder. Çözünürlüğün sınırlı olduğu durumlarda, faz diyagramında her bileşeni temel alan terminal katı çözelti sağlanabilir. Katı eriyik oluşumunun her kompozisyonda gerçekleşmesi durumuna, izomorf sistem denmektedir. Fakat sürekli katı eriyikler ikili sistemlerde pek yaygın olduğu söylenemez. Bunun sebebi ise oluşumları için gereken şartların yerine getirilmesinin son derece sınırlayıcı oluşudur [Michael ve ark., 2016].

İkili, üçlü ve dörtlü alaşım sistemleri içinde iyi bilinen bu terminal çözeltilere ilişkin merak edilmekte olan asıl nokta, yüksek dereceli faz diyagramlarının merkezinde katı çözelti fazlarının sağlanıp sağlanamayacağıdır. Esasen, faz diyagramı merkezinde bu tür katı eriyiklerin oluşumunu araştıran çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Konvansiyonel alaşım metodlarından farklı şekilde, Cantor vd. ve Yeh vd. bağımsız olarak eşit veya eşite yakın çok bileşenli alaşımların hazırlanması düşüncesini öne sürmüştür. Yeh vd. bu alaşımları termodinamik bir gerçek olan “ikili alaşımlarda elementlerin eşmolar oranlarda katıldığında karışım entropisi maksimum değerini alır (Şekil 2.1) ve bileşen element sayısının artmasıyla entropi artar” ilkesinden yola çıkılarak, YEA adıyla ünlendirmiştir. Yüksek entropinin; faz oluşum kinetiği, bileşen fazlar, kafes gerinimi ve özellikler üstünde büyük etkiye sahip olduğuna vurgu yapmışlardır. Bilhassa yüksek karışım entropisi, bileşenler arası karşılıklı çözünürlüğün artmasına yol açarken, beklenmeyen basit fazların ve mikroyapıların ortaya çıkmasına da yol açar [Erdoğan, 2018].



Şekil 2.1: (a) İkili alaşımlarda karışım entropisinin değişimi, (b) Faz diyagramlarının göreceli bölgelerini gösteren üçlü sistem.

Bir termodinamik sistem içerisinde, sistem izotermal ve izobarik koşullarda Gibbs serbest enerjisi (G) en aza indirgenmeye çalışılır. “G” en düşük değere

ulaştığında denge sağlanmaktadır. Bundan dolayı, bir sistemin serbest enerjisi şu eşitlikle ifade edilir:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

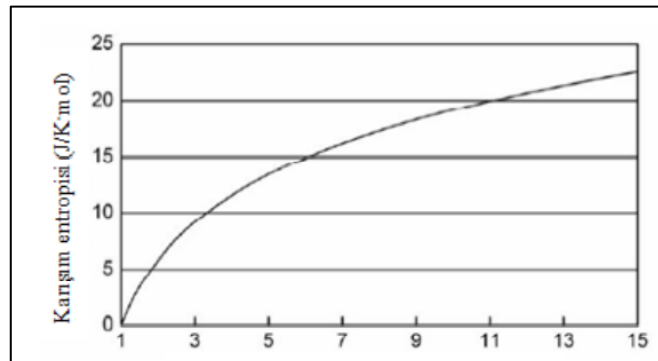
Bu eşitlikte, “H” entalpi, “S” entropi, “G” serbest enerji ve “T” sıcaklığı göstermektedir. Verili sıcaklık için sistem entalpisi ve entropisinin denge durumunun belirlenmesiyle direkt ilişkili olduğu görülmektedir. Bir alaşımın denge fazının öncesinde belirlenmesi adına elementel halden başka bir hale geçiş esnasındaki serbest enerji değişimi karşılaştırılır ve hangi fazın karışım serbest enerjisinin düşük olduğu saptanır. 2.1 nolu eşitlik serbest enerjide, entalpide ve entropide meydana gelen değişikliklere ilişkin, elementel ve karışım haller arasında şöyle ilişkilendirilmektedir:

$$\Delta G_{krş} = \Delta H_{krş} - T\Delta S_{krş} \quad (2.2)$$

Verilen Boltzman hipotezi doğrultusunda, elementel halden eriyik hale geçiş halinde, n-elementli bir eşmolar alaşıma ait karışım entropisi şu eşitlikle hesaplanmaktadır:

$$\Delta S_{krş} = R \ln(n) \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3’teki “R” (8,31 J/K mol) gaz sabitidir Şekil 2.2, 2.2’nolu eşitliğe göre karışım entropisinin eşmolar alaşımlarda element sayısının bir fonksiyonu olduğunu gösterir. 2 ve 5 elementli eşmolar alaşımda, eriyiğin karışım entropisi sırayla 5,76 ve 13,37 J/K mol’dür [Yeh, 2006].



Eşmolar alaşımlarda element sayısı

Şekil 2.2: Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir fonksiyonu olarak değişimi.

Önerilen asgari limit 5 elementtir. Birçok alaşım sisteminde, karışım entropisinin katı eriyik fazların oluşumunda karışım entalpisini dengelemek için yeterli değer olduğu düşünülmektedir. Şekil, 13 elementten sonra eğrinin düzleştiğini ve daha fazla sayıdaki elementle düşük fayda sağlanacağını göstermektedir. Her elementin konsantrasyonu eşmolar oranda olmalıdır, ancak YEA'ların genişlemesi adına %5-35 aralığında da olabilmektedir. Bunun beraberinde, YEA'larda geleneksel alaşımlarda olduğu gibi, hiçbir element %50 üzerinde konsantrasyona sahip olamaz. Birçok alaşımın bu YEA kriteri doğrultusunda oluşturulması mümkündür. Örneğin; 13 rastgele element seçilerek, beşliden on üçlüye kadar 7099 alaşım sistemi elde edilebilir. Yine alaşımın eşmolar olup olmadığına göre, diğer küçük elementlere ait kimi özellikleri modifiye etme amaçlı katılmasıyla, mümkün olan alaşım sistemi sayısı daha da artabilir. Yukarıda bahsi geçen tanımlamalar doğrultusunda, alaşımlar 3 grup altında incelenir:

- i) düşük entropili (geleneksel) alaşımlar 1 veya 2 ana elemente sahiptir,
- ii) orta entropili alaşımlar 2-4 ana elemente sahiptir
- iii) yüksek entropili alaşımlar en az 5 ana elemente sahiptir.

Bunun yanısıra; katı eriyik fazlar, sıvı eriyikler ve yüksek sıcaklık katı eriyik fazlar şeklinde tanımlanmakta olup, bunlar termal enerji farklı elementlerin yapısı içinde rastgele pozisyon almaları adına yeterli olmaktadır Bundan dolayı; çoklu ana elementli alaşımlara rastgele eriyik fazların yüksek entropisinden ötürü yüksek entropili alaşımlar da denmektedir [Yeh, 2006].

2.5. Çoklu Ana Element Etkisi (Çekirdek Etkileri)

Daha önce yürütülen çalışmalardan yola çıkılarak, YEA'larda çekirdek etkilerini şöyle sıralanabilir.

- i) Yüksek entropi,
- ii) Kafes distorsiyonu,
- iii) Yavaş difüzyon
- iv) Kokteyl etkileri

Kısaca, yüksek entropi mikro-yapıyı basitleştirdiğinden dolayı, prensipte YMK ve HMK katı eriyiklerinin elde edilmesinde başlıca role sahiptir. Kafes distorsiyonu mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere etki etmektedir. Yavaş difüzyon etkisi, amorf ya da nanokristalin yapı oluşumuna olumlu katkıda bulunduğu bilinmektedir. Nihayet, kokteyl etkisi çeşitli element etkileşimleriyle kompozit etkisi yaratmada mühim bir role sahiptir. Bahsi geçen bütün faktörler YEA'ların sayısız özelliğe sahip olmasında ve çok sayıda uygulamaya uygun oluşunda etkilidir [Erdoğan, 2018].

2.5.1. Yüksek Entropi Etkisi

Çoklu ana elementli alaşımların oluşturacağı mikroyapıların karışık ve kırılğan olacağı yönündeki düşünce; bahsi geçen alaşımlar üzerine çalışmaların kısıtlı olmasına yol açmıştır. Aksine, YEA'lar kimyasal açıdan uyumlu elementlerden ya da az sayıda hatta kimi zaman tek fazdan oluşmaktadırlar. Söz konusu durum, yüksek karışım entropisi ile ilişkilendirilmektedir. Faz sayısı, Gibbs fazlar kuralında önceden belirlenmiş maksimum faz sayısına kıyasla oldukça düşüktür. HEA'nın çok ana elemanlı karakteri, geleneksel alaşımlarda çok daha az belirgin olan bazı önemli etkilere yol açar. Yüksek entropi etkisi, YEA'lardaki daha yüksek karıştırma entropisinin (esas olarak konfigürasyonel) katı çözelti fazlarının serbest enerjisini azalttığını ve özellikle daha yüksek sıcaklıklarda bunların oluşumunu kolaylaştırdığını belirtir. Bileşen elementler arasındaki bu gelişmiş karşılıklı çözünürlük nedeniyle, YEA'larda bulunan fazların sayısı açıkça azaltılabilir. Yüksek karışım entropisi karşılıklı çözünmeyi geliştirerek fazların bölünmesine ve intermetalik bileşik oluşumunu engeller. YEA'larda kimi elementler arasında kuvvetli bağlanma meydana gelmesi sonucunda intermetalik fazlar oluşabilse de diğer elementlerden bol miktarlarda bulunan bu fazlarda, düzen derecesinde önemli ölçüde azalma söz konusudur. Katı hal termodinamiğinde; karışım entropisi, sıcaklığın etkisiyle artış gösteren boşluk konsantrasyonu oluşumu ve zayıf bağlı çözünen atomların artan çözünürlüğünün hesaplanması adına iyi bilinen faktörlerdendir. Ayrıca, karışım entropisi, intermetalik bileşiklerde diğer elementlerin çözünürlüğünü genişletme özelliğiyle bilinmektedir [Yeh, 2006; Erdoğan, 2018].

Yüksek entropinin etkisini ilk araştıran kişi Yeh (2011) olmuştur. Yüksek entropili ve katı eriyik fazları kararlı hale getirir. Bu etki biraz karmaşık olup; bunun

sebebi daha ziyade faz diyagramının merkezindeki eşmolar ya da eşmolarlara yakın intermetalik bileşiklerin oluşumunun beklenmesidir. Gibbs Faz Kuralı gereğince, sabit basınçta verilen bir alaşımda faz sayısını ifade eden (P);

$$P = C + 1 - F \quad (2.4)$$

Eşitliği ile hesaplanır. Bileşen sayısı “C”, serbest değişken sayısı ise “F” ile belirtilmektedir. 6 bileşenli bir sistem içerisinde, sabit basınç durumunda en fazla 7 denge fazı oluşabilir. İşte bu noktada şaşırtıcı olan, YEA’larda intermetalik fazların yerine katı eriyik fazlar meydana gelmesidir. Bu, tüm eşmolar oranlı bileşenlerin katı eriyik oluşturacağı anlamına gelmemelidir. Titizlikle seçilen kompozisyonlarda, genellikle intermetalik fazlardan ziyade katı eriyik faz oluşması beklenir. Katı eriyik faz, esasında bir element üzerine kurulur. Bu, katı eriyik fazın bir çözücüyü ve diğer çözünen elementleri içerdiği anlamına gelir. Bu ayrımın yapılması eşmolar oranlarından ötürü YEA’larda pek olanaklı olmamaktadır [Zhang ve ark., 2014].

Öte yandan, bu noktada, YEA’lardaki faz sayısının fazlar kuralına göre belirlenmiş azami faz sayısından büyük ölçüde düşük olduğunun belirtilmesi önem taşımaktadır. Çünkü karşılıklı çözünürlüğü destekleyen yüksek karışım entropisi, katı eriyik oluşumunu güçlendirerek çok sayıda fazın oluşumunu sınırlandırır. Bunun yanı sıra, YEA’ların birden fazla ana elemente sahip olması, atomların difüzyivitelerini azaltmakta ve bunun bir sonucu olarak söz konusu alaşımlarda fazların oluşumu kinetik yönden kısıtlanmaktadır. Bir diğer ifadeyle, YEA’larda faz oluşumunun az sayıda oluşu yalnızca yüksek karışım entropisiyle değil, eş zamanlı olarak atomların düşük difüzyiviteleriyle de sağlanmaktadır. Pratik uygulamalarda mikroyapının ve özelliklerin kontrol edilmesi bakımından bu esaslar kullanışlıdır [Murty ve ark., 2014].

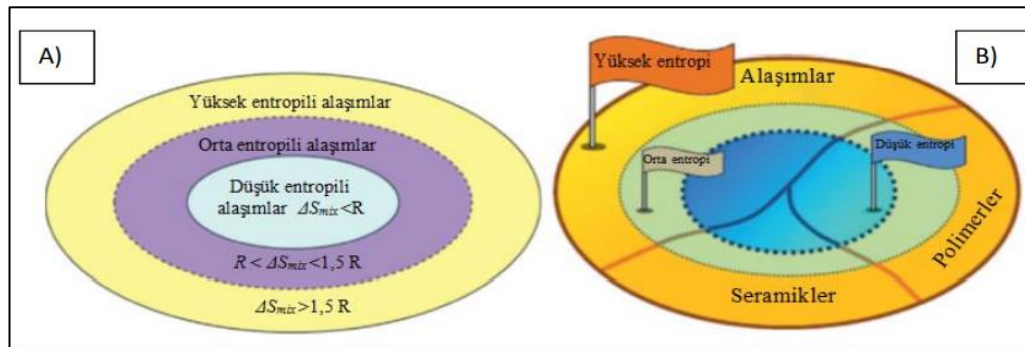
Karışım entropisinin biçimsel, manyetik dipol, titreşimsel ve elektronik rastgelelik olmak üzere 4 elemanı bulunmasını karşın, biçimsel entropinin katkısının diğer üçüne göre daha baskın olduğu belirtilmelidir. Diğer 3 eleman arasında, aşırı titreşimsel entropi yüksek sıcaklıklarda karışım sebebiyle Debye sıcaklıklarından hesaplanabilmektedir. Aşırı titreşimsel entropi toplam karışım entropisine negatif katkıda bulunabilir, fakat birbirine benzemeyen atomlar arası etkileşimle bunun geliştirilmesi mümkündür. Artan element sayısına paralel olarak entropide artış görülür. Richard Kuralı gereğince, $\Delta H_f / T_m = \Delta S_f - R$ mol başına entropi değişimi, ΔS_f , katıdan sıvıya geçişte ergime esnasındaki bir gaz sabiti, mol başına entalpi

değişimi veya gizli ısı, ΔH_f , ise $R T_m$ üzerinden hesaplanır. ΔH_f katıdaki tüm bağların koparılması adına gereken enerji olarak kabul edilebilir ve rasgele katı eriyik içinde mol başına R 'nin karışım entropisi, karışım serbest enerjisinin düşürülmesi adına son derece büyüktür. Bu tür bir karışım serbest enerjisi düşüşü, intermetalik bileşiklere kıyasla, katı eriyik fazların yüksek oluşum yeteneği taşımasını sağlamaktadır. Böylece, bileşen elementlerin karışım eğiliminin, yüksek sıcaklıklarda artış gösteren karışım entropisiyle artacağını gösterir. Tablo 2.1'de eşmolar alaşımlarda artış gösteren element sayısı doğrultusunda karışım entropisi ($\Delta S_{krş}$) değerlerine yer verilmektedir [Murty ve ark., 2014, Michael ve ark., 2016].

Tablo 2.1: Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına göre karışım entropisinin değişimi.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{krş}$	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 2.1'e göre; üçlü eşmolar alaşımlarda karışım entropisi $1R$ 'nin biraz üzerindeyken, dördü eşmolar alaşımlarda karışım entropisi $1R$ 'nin %61 oranında üzerindedir. $\Delta S_{krş}$ 'in $1,5R$ değerinin (daha önce değinilmiş diğer karışım entropisi bileşenleri haricinde) yüksek ve orta entropili alaşımlar arasında sınır kabul edilmesi önerilmiştir. Orta ve düşük entropili alaşımlar arasındaki sınır olaraksa, kuvvetli bağlarla rekabet edecek yeterliğe sahip olmadığı için, $1R$ ve altındaki değerler önerilmiştir. Şekil 2.3'te, dünya üzerinde kullanılmakta olan alaşımların ve malzemelerin $\Delta S_{krş}$ 'e bağlı olarak sınıflandırmasına yer verilmektedir [Murty ve ark., 2014, Michael ve ark., 2016].



Şekil 2.3: A) Alaşımların sınıflandırılması B) Dünyadaki malzemelerin $\Delta S_{krş}$ 'e göre sınıflandırılması.

Tablo 2.2’de, tipik geleneksel alaşımlara ait karışım entropilerine yer verilmektedir [Yeh, 2013]. Buna göre; birçok alaşım düşük (1R’den küçük) entropiye sahiptir. Bunun yanı sıra, kimi Ni veya Co bazlı süper alaşımlar ve metalik A) B)20 camlarda orta entropi sahipken (1R ile 1,5R arasında); görülmektedir ki, geleneksel alaşımların hiçbirinde karışım entropisi 1,5R’den daha yüksek değildir [Murty ve ark., 2014].

Tablo 2.2: Tipik geleneksel alaşımların hesaplanmış ergiyik haldeki karışım entropileri.

Sistem	Alaşımlar	Ergiyik halde $\Delta S_{krş}$
Düşük alaşımlı çelik	4340	0,22R
Paslanmaz çelik	304	0,96R
	316	1,15R
Yüksek hız 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
BMG (metalik cam)	$Cu_{47}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8$	1,17R
	$Zr_{53}Ti_5Cu_{16}Ni_{10}Al_{16}$	1,30R

Karışım entropisi hesabından, elementin konsantrasyonu %5’in altında olan karışım entropisine katkısı $0,05R \ln 0,05 = 0,15R$ olup; bu yüksek entropili olabilmesi adına gereken en küçük değer olan 1,5R’nin yalnızca %10’unu karşılamaktadır. Bundan dolayı, konsantrasyonu %5 ve üzerinde olan elementler, esas elementlerdir. Konsantrasyonu %4, %3, %2 ve %1 olan elementler sırayla 0,129R, 0,105R, 0,078R ve 0,046R katkı sağlar. Dolayısıyla, %5’ten düşük konsantrasyonlu elementlerin minör element olduğu da söylenebilir [Murty ve ark., 2014].

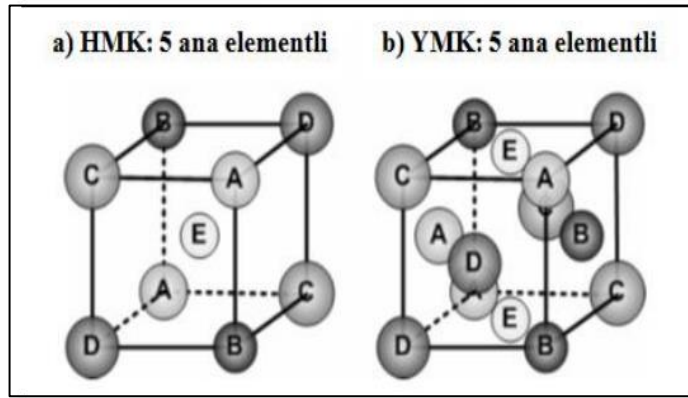
Böyle bir durumda ortaya çıkan sorulardan biri de "Metalik ana element sayısı için üst sınır nedir?" sorusudur. 5, 10, 12, 13, 14, 15, 20 ve 40 bileşenli eşmolar alaşımların toplam karışım entropileri sırası ile 1,61R, 2,3R, 2,49R, 2,57R, 2,64R, 2,71R 3,0R ve 3,69R şeklindedir. 13 bileşen sonrasında entropi artışı, her eklenen element için yalnızca 0,07R olup; bundan dolayı Yeh ana elementler için 5-13 aralığında pratik sayıyı önermiştir [Yeh ve ark., 2004]. Buradan; çok fazla sayıda elementin YEA’ya kayda değer bir katkısı olmayacağı gibi, kullanım ve geri dönüşüm

bakımından zorluklarla karşılaşılmasına sebep olacağı anlamı çıkarılmaktadır [Murty ve ark., 2014].

Yüksek entropi etkisi, temelde çoklu ana elementli katı eriyiklerin ifade edilmesinde kullanılmakta olup; maksimum entropi üretim prensibi doğrultusunda yüksek entropi, yüksek entropili katı eriyik gibi fazların intermetalik fazlar ile kıyasla daha kararlı hale getirilmesi yönünde bir eğilime sahiptir. İntermetalikler çoğunlukla düşük karışım entropili düzenli fazlardır. Stokiyometrik intermetalik bileşiklerde karışım entropisi sıfır olarak ortaya çıkmaktadır [Zhang ve ark., 2014].

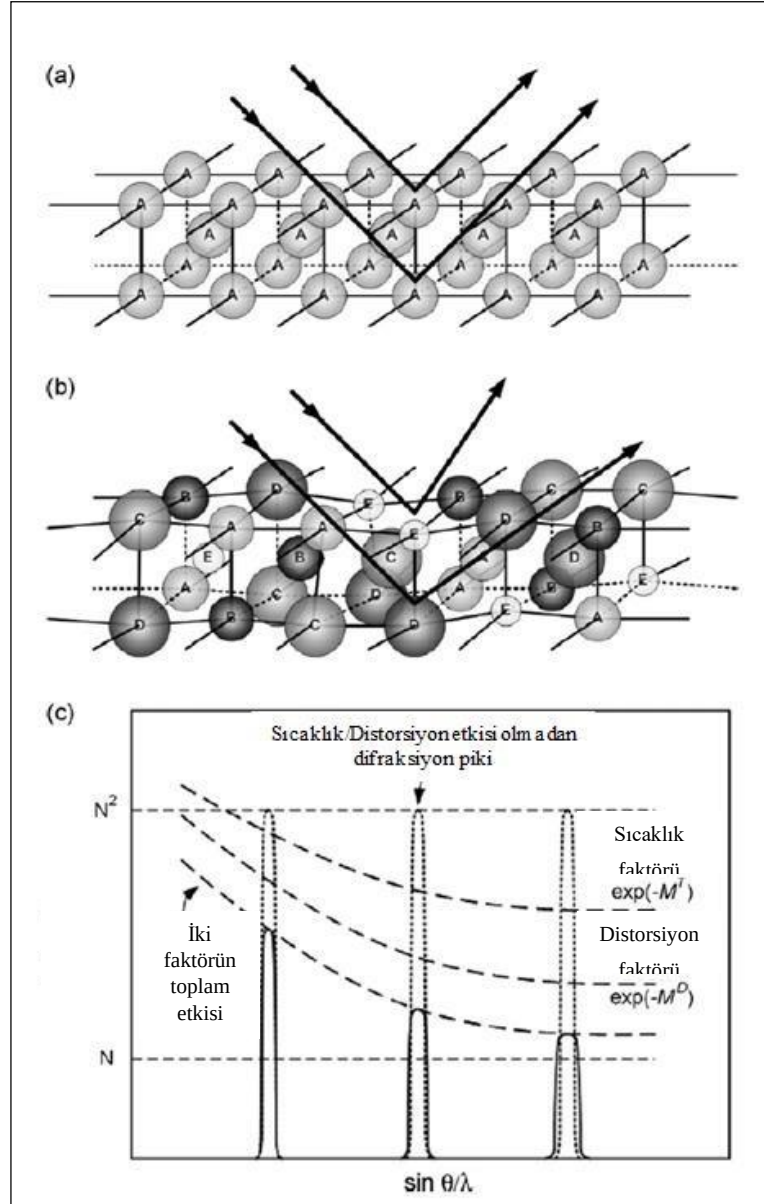
2.5.2. Kafes Distorsiyonu Etkisi

YEA’larda çok bileşenli katı eriyikler olması, konvansiyonel kristal yapının, 1 veya 2 elementli tanımlamadan, çok elementli tanıma genişlemesine yol açmıştır. Şekil 2.4’te, HMK ve YMK kristal yapılarında 5 temel elementli örneklerle yer verilmektedir. Çözünen bütün atomların boyutlarının diğerlerinden farklı olması, çok elementli kafesin yüksek oranda distorsiyona uğramasına sebep olmuştur. Esasında, yüksek atomik boyuttaki bu farklılıktan dolayı distorsiyeye olan kafesin dağılması ve amorf yapıya geçiş, yüksek kafes distorsiyon enerjisiyle ilişkilendirilebilir. Gerek kristalin gerek amorf yapı distorsiyonunun malzemelerde mekanik, optik, elektrik, termal ve kimyasal davranışına etki eder. Bu etkilere "kafes distorsiyon etkisi" denmekte olup; bu etki, örneğin, YEA’lar için katı eriyik sertleşmesi, termal dayanım, elektriksel direnç ve x-ışın dağılımı gibi durumlara yol açabilir [Yeh, 2006; Zhang ve ark., 2014].



Yeh vd., çalışmalarında, CuNiAlCoCrFeSi alaşım sisteminde X-ışını difraksiyon yoğunluğunda yaşanan normal olmayan düşüşü incelemiştir. Bu tür bir sistemde XRD pik yoğunluklarında termal etki ile yakın bir değişiklik yaşandığı, bunun yanında yoğunlukta devamlı surette sıcaklık etkisinden daha fazla artan bileşen sayısı ile düşüşün yaşandığı anlaşılmıştır. Araştırmacılar söz konusu durumda atomların rastgele dağılması ve amorf yapıların oluşması olasılığını hesaba katmıştır, fakat gerek daha eski tarihli araştırmalarında gerekse CuNiAlCoCrFe alaşımına ilişkin örnekte; yapılardaki tanelerin normal boyutlara sahip olduğu görülmüş ve sınırları gözlemlenmiştir. XRD piklerinde yaşanan düşüşte, daha çok yüksek sıcaklık seviyelerinde ya da yüksek plastik deformasyon neticesinde yaşanan düşüş ile önemli benzerliklere rastlanmıştır. Bilhassa yüksek açılarda sağlanan piklerde gözlemlenen düşüş daha da yüksek oranlardadır. Bundan dolayı eşit koşullarda gerçekleştirilen XRD sonuçlarında görülen bu pik düşüşü, başka bir baskın unsur ile ilişkilendirilmiştir. İstatistiki averaja dayalı kafes noktalarının çeşitli boyutlarda atomlar bulundurmasında yüksek derece rastgelelik söz konusu olduğundan, çok ana elementli bu alaşımların sahip olduğu kristal yapı, pürüzlü atomik düzlemlerin oluşmasına yol açmıştır. XRD kırınımı esnasında, düzgün olmayan Bragg kırınım düzlemlerinde yaşanan sert X-ışını saçılması, saptanabilir kırınım sinyallerinin zayıflamasına sebep olmuştur. Atomların nötral konumlarından termal sapmaları ile benzer şekilde, kafes bozulması da kristalleşmede mükemmelliğin kaybedilmesi ile sonuçlanırken, dağınıklıkta artışa ve bundan ötürü XRD pik tepe yüksekliklerinde düşüşe yol açmaktadır. Neticede, kafes distorsiyon etkisi, çeşitli atomik boyutlardaki elementler eklenmesinden kaynaklı olup; XRD pik yoğunluklarının büyük ölçüde düşmesine yol açar. Şekil 2.5'te, distorsiyon etkisinden kaynaklı XRD yapı faktörü modifikasyonuna yer verilmektedir. Tek elementli katı eriyiklerle kıyaslandığında, atom düzlemlerinde pürüzlülüğün yüksek oluşunun, YEA'larda çok daha düşük XRD yoğunluklarına yol açtığı görülmektedir [Yeh ve ark., 2007].

YEA'ların, spesifik olarak HMK yapılı YEA'ların yüksek dayanımı kafes distorsiyon etkisiyle açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra, araştırmacılar tarafında YMK yapılı YEA'ların düşük dayanım sergilediğine vurgu yapılmaktadır. Literatürde, bu konuya odaklanan çalışmaların sayısının artmasına ihtiyaç bulunmaktadır [Zhang ve ark., 2014].



Şekil 2.5: Bragg difraksiyonunda kafes distorsiyonunun etkisi. a) aynı atomlara sahip mükemmel kafes b) farklı boyutlarda atomlara sahip katı eriyiğin oluşturduğu kafes distorsiyonu c) sıcaklık ve kafes distorsiyonunun XRD piklerine etkisi.

2.5.3. Yavaş Difüzyon Etkisi

Faz dönüşümleri; elementlerin faz boyunca ortak difüzyon hareketiyle dengeli biçimde dağılmasına bağlı olup; atomik hareketlerin kafes distorsiyonunu tarafından engellenmesinden dolayı YEA'lar için difüzyon kısıtlanmaktadır. Geleneksel YEA dökümü işlemlerinde; soğuma esnasında yüksek sıcaklıklarda fazların ayrışması engellendiğinden, düşük sıcaklık seviyelerine kadar ertelenir. YEA'larda zaman

zaman nano çökeltilerin bulunması da bundan kaynaklanmaktadır. YEA'larda boşluk oluşumuna ve kompozisyon bölünmesine ilişkin çalışmalar yürüten Yeh; saf elementlere, paslanmaz çeliğe ve YEA'lara ait difüzyon katsayılarını karşılaştırmıştır. Çalışmanın sonucunda belirlenen 3 alaşım sisteminde, difüzyon oranlarının şu şekilde sıralandığı görülmektedir: YEA<paslanmaz çelik<saf metal [Yeh, 2011; Zhang ve ark., 2014].

Geleneksel alaşımlarla kıyaslandığında, YEA'larda difüzyonun ve faz dönüşüm kinetiklerinin daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu durum iki farklı açıdan irdelenebilir. İlk olarak, tüm kafes noktalarındaki atomların komşularının biraz farklı olduğunu belirtilmelidir. Bundan dolayı, önceki ve sonraki komşu atomların boşluklara zıplaması farklı olacaktır. Yerel atom konfigürasyonlarının arasında söz konusu olan farklılık, her noktada farklı yerel enerjiler ve bağların bulunmasıyla sonuçlanmaktadır. Düşük enerjili bir noktaya zıplayan bir atom, tuzağa düşer, böylece atomun bulunduğu noktadan dışarıdaki başka bir nokta ile yeri değiştirmesi ihtimali azalır. Aksi biçimde, yüksek enerjili olduğuna, atom orijinal noktaya sıçramak için daha yüksek bir şansa sahiptir. Her iki senaryo da difüzyon prosesinin yavaşlatmasıyla sonuçlanır [Tsai ve Yeh, 2014].

İkincisiyse, YEA'ların element difüzyon oranlarının farklı olmasıdır. Kimi elementlerin aktivitesi diğerlerine kıyasla düşük olup, bunlar boşluklara atlama konusunda daha düşük başarı oranlarına sahiptir. Faz dönüşümleri, bunun yanı sıra, farklı elementlerin tipik biçimde koordineli difüzyonunu gerektirir. Örnek vermek gerekirse; yeni bir fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi, istenen kompozisyonun elde edilebilmesi adına elementlerin tekrar dağılımı ihtiyacını doğurur. Aynı şekilde, tane büyümesinden dolayı, tüm elementlerin birleşmesi ve tane sınırlarının başarıyla göç etmesi ihtiyacı ortaya çıkar. Bu senaryolarda ise yavaş hareket eden elementler, dönüşüme yönelik kısıtlayıcı bir etkiye sahiptir [Tsai ve Yeh, 2014]. Tablo 2.3; farklı matrislerde nikel atomuna ait difüzyon parametrelerine yer vermektedir [Tsai ve Yeh, 2014].

YEA'lardaki bu yavaş kinetikler, dökümde dahi kolayca ortaya çıkabilen nanoboyutlu, aşırı doygun çökelti oluşabilmesine müsaade eder. Bu durum da YEA kaplamaların difüzyon bariyeri olarak sahip olduğu yüksek performansa katkı sağlar. Ayrıca, yapı kararlılığı ve daha yüksek sıcaklık dayanımı da böylece mümkün olur. YEA'ların, aynı sebeple, olağanüstü sürünme davranışı göstermeleri mümkündür [Tsai ve Yeh, 2014].

Tablo 2.3: Nikel için farklı YMK matrislerde difüzyon parametreleri.

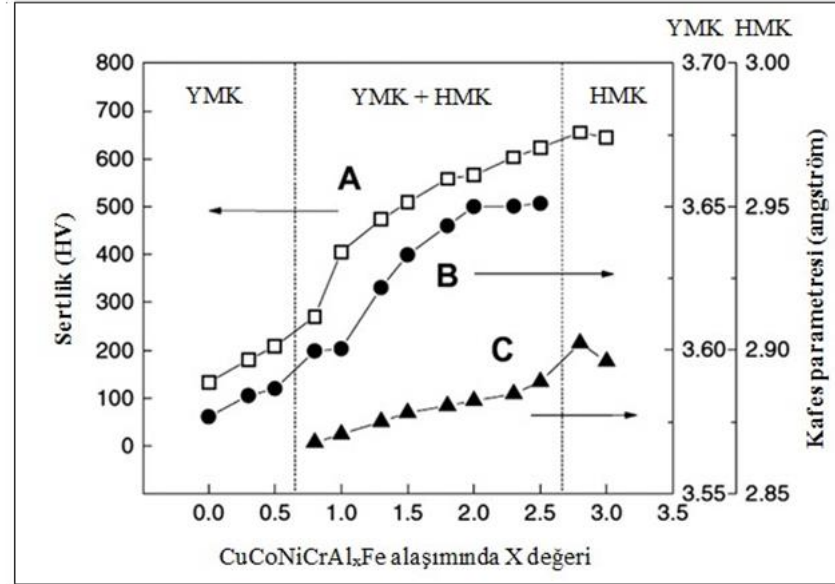
Çözünen	Sistem	D_0 ($10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$)	Q (kJ/mol)	$T_m (T_s)$ (K)	Q/T_m	D_{T_m} ($10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$)
Ni	CoCrFeMnNi	19,7	317,5	1607	1,1975	0,95
	YMK Fe	3	314	1812	0,1733	2,66
	Co	0,43	282,2	1768	0,1596	1,98
	Ni	1,77	285,3	1728	0,1651	4,21
	Fe-15Cr-20Ni	1,5	300	1731	0,1733	1,33
	Fe-15Cr-20Ni-Si	4,8	310	1705	0,1818	1,53

Difüzyon kontrollü faz dönüşümlerinde, yavaş difüzyon etkisinin çekirdeklenmeye, büyümeye, dağılıma ve yeni faz morfolojisine etki etmesi beklenir. Bu da mikroyapı ve özellik kontrolünü, aşırı doymun ince çökelti oluşması, yeniden kristalleşme sıcaklığının yüksekliği, yavaş tane kabalaşmasıyla azaltılmış tane kabalaşması, sürünme direncinin yüksekliği vb. çok sayıda olumlu özelliği beraberinde getirir. Sonuçta, yavaş difüzyon YEA özelliklerinde pozitif bir etkiye sahiptir. İnce çökeltmeyle, tane yapısıyla tokluk ve dayanım kombinasyonunun elde edilebilmesi bu duruma örnek verilebilir. Yüksek sürünme dayanımıyla da yüksek sıcaklıklarda çalışabilen parçaların ömrünü artırmak mümkündür [Murty ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016].

2.5.4. Kokteyl Etkisi

Metalik alaşımlarda “kokteyl etkisi”, elementlerden birine dayalı olarak kazanılamayacak özelliklerin birçok elementim karıştırılması yoluyla elde edilmesini ifade eder. Bu terim; kompozisyon değişimiyle alaşım özelliklerinin kayda değer oranda ayarlanabileceği anlamında gelir. Her YEA’nın sahip olduğu özellikler, elbette kendisini meydana getiren bileşen elementlerle ilişkilidir. Hafif elementlerin alaşım yoğunluğunu düşürmesi bu duruma örnek olarak verilebilir. Bunun yanı sıra, bileşen elementlerin ayrı ayrı özellikleri ile, birbirleri ile etkileşimleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin; yumuşak ve ergime sıcaklığı düşük bir element olan alüminyum, YEA’larda sertlik değerini artırabilir. Şekil 2.6’dan, CoCrCuNiFeAl_x alaşımının sertlik değerinde Al oranına bağlı olarak görülen ciddi artış görülebilmektedir [Yeh ve ark., 2007]. Artış gösteren Al konsantrasyonu ile paralel

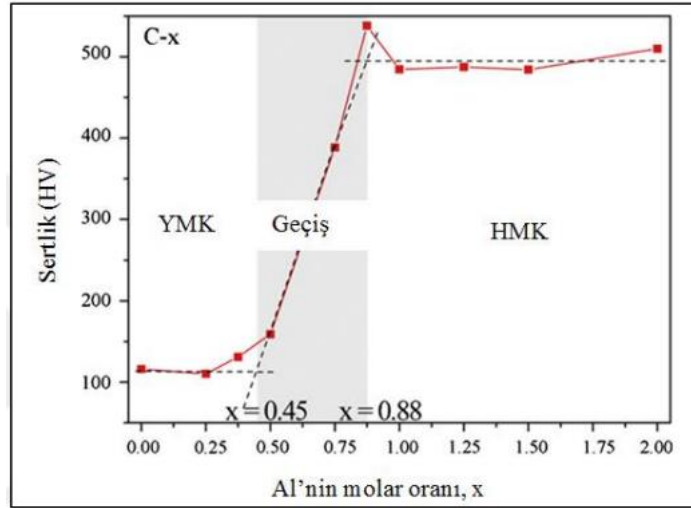
olarak YMK yapılı faz HMK+YMK yapılı yapıya ve en son da HMK yapıya dönüşmekte olup; bunun neticesinde gerek HMK gerek YMK yapılar için kafes parametresi ve sertlik değerleri artış göstermektedir [Zhang ve ark., 2014; Miracle ve ark., 2014].



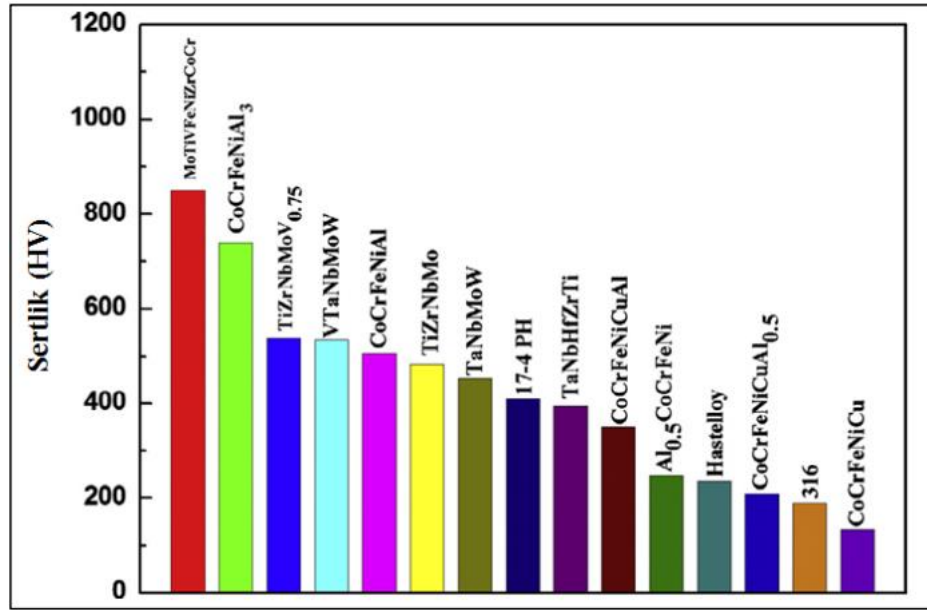
Şekil 2.6: CoCrCuNiFeAl_x alaşımında sertlik ve kafes parametresinin farklı x değerlerine göre değişimi. A) CoCrCuNiFeAl_x alaşımı sertliği, B) YMK fazın kafes parametresi, C) HMK fazın kafes parametresi.

Şekil 2.7, CoCrFeNiAl_x alaşımı sertlik değerinin Al oranı ile ilişkili olarak artışını göstermektedir [Kao ve ark., 2009]. Bu oranın 0-0,45 aralığında artması YMK fazın sertliğine fazla etki etmemekte; yine HMK faz sertliğinin Al oranının 0,88-2,0 aralığında artması ile 538 HV'den 480 HV'ye düştüğü görülmektedir. CoCrCuNiFeAl_x alaşımı ile kıyaslandığında, CoCrFeNiAl_x alaşımı için iki fazlı bölgenin daha da daraldığı görülmektedir. Bu noktada Cu tarafından YMK fazının kararlı bir hal alması sağlanır. Fakat bu, Cu'nun bakır yönünden zengin faz olarak ayrışması ile ilişkilendirilebilir. Bakır nikel ile izomorfik katı eriyik oluşturursa da bu; Co, Cr ve Fe içerisinde çözünmeyip, %20'ye yakın Al çözebilmektedir. Bunun sebebi Al ile birtakım inter-metalik fazlar oluşturabiliyor olmasıdır [Zhang ve ark., 2014].

Şekil 2.8, kimi YEA'ların paslanmaz çelik esas alınarak belirlenmiş sertlik değerlerine yer verir. MoTiVFeNiZrCoCr'nin 800 HV gibi yüksek bir sertlik değeri bulunurken; CoCrFeNiCu 200 HV gibi düşük bir sertliğe sahiptir [Zhang ve ark., 2014].



Şekil 2.7: CoCrFeNiAl_x alaşımında farklı x değerlerine bağlı olarak sertlik ve yapı değişimi.



Şekil 2.8: Çeşitli HEA'ların 17-4 paslanmaz çelik, Hastelloy ve 316 paslanmaz çelik ile sertlik grafiği.

Yüksek entropili alaşımlarda, en az 5 temel elementin geliştirdiği özelliklerin vurgulanması adına, kokteyl etkisi kullanılır. Çünkü; kompozisyona ya da prosese bağlı olarak 1, 2, 3 veya daha çok sayıda fazdan meydana gelebilen YEA'ların özelliklerini, tüm bileşenlerin toplamı belirler. Bu; faz boyutu ve biçimi, dağılımı, sınırları ve fazların ayrı ayrı özellikleriyle ilişkilendirilir. Bunun yanında, her faz çok bileşenli katı eriyik olup, atomik ölçekte kompozit olarak değerlendirilmektedir. Bu

kompozite ait özellikler; yalnızca Karışım Kuralı'ndan değil, tüm elementlerin kafes distorsiyonuna bağlı olarak birbirleriyle ilişkisini inşa eden özelliklerden de ileri gelmektedir. Karşılıklı etkileşim ve kafes distorsiyonu Karışım Kuralı çerçevesinde elde edilen özelliklerin yanı sıra, ekstra katkı sağlamaktadır. Bir bütün halinde, "kokteyl etkisi", atomik ölçekli çok bileşenli kompozit etkisiyle mikroölçekli çok fazlı kompozit etkisi arasında değişmektedir [Murty ve ark., 2014].

2.6. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

Üretimine yönelik farklı üretim yöntemlerine başvurulmuş YEA'ların; toz metalurjisi, film ve döküm gibi farklı formlarda sentezlenmesi mümkündür. Proses işlemleri üç ana gruba ayrılmaktadır; ergitme ve döküm, toz metalurjik yöntem ve biriktirme teknikleri. [Zhang ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016; Murty ve ark., 2014].

Dengeli ve dengesiz soğutma şartlarında çeşitli formlarda YEA üretmek için, ergitme ve döküm tekniklerinden yararlanılmaktadır. Vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitme, en yaygın kullanılan ergitme prosesleridir. Mekanik alaşımlama ve ardından sinterlemede üretim yöntemi esas katı halidir. Farklı altlıklarda YEA ince filmlerinin üretiminde kullanılan yüzey modifikasyon teknikleri ise püskürtme, plazma nitrüleme ve kaplama olarak sıralanabilir [Murty ve ark., 2014].

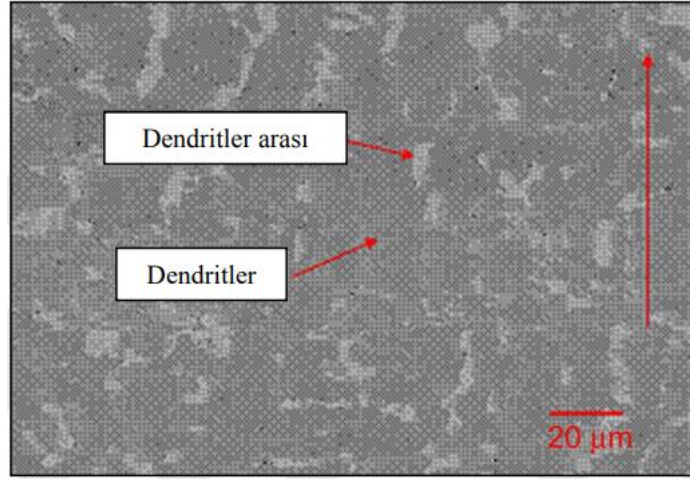
2.6.1. Ergitme ve Döküm Yöntemleri

Yüksek entropili alaşım üretimine ilişkin literature bakıldığında, ergitme ve döküm yöntemi en çok ilgi gören ve kullanılan yöntemdir. Makale ve tez çalışmaları olarak yayımlanan akademik çalışmaların %75'i ergitme ve döküm yöntemi kullanmıştır. Bu yöntemlerinden de vakum ark ergitme en fazla kullanılmaktadır. Bunun kaç nedeni vardır ama en önemlisi bu yöntemin çok yüksek ergime noktasına sahip metalleri bile başarı ile ergitilebilmesidir. Bunu da 3000°C kadar ulaşabilir sıcaklığı sayesinde yapabilir. Vakum ark ergitmenin avantajları yanı sıra dezavantajları da vardır. Bazı düşük kaynama ve ergime noktalı metaller bu yöntem kullanıldığında buharlaşarak yok oluyor. Bunun önlemek adına alaşım hazırlama etabını dikkatli yapmak lazım. Bu aşamada indüksiyon ve direnç ısıtma fırınları

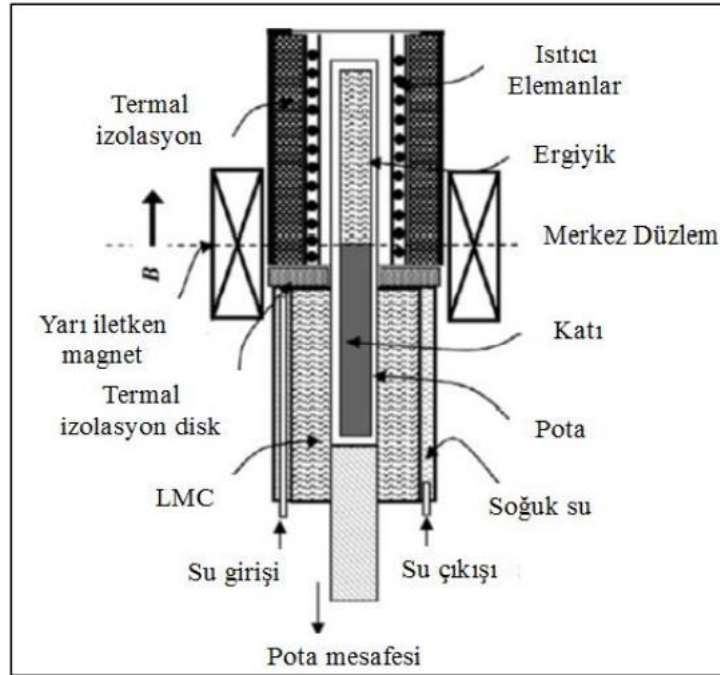
kullanarak kompozisyon kontrolü doğru yapılırsa buharlaşma önlenir [Michael ve ark., 2016].

Katılaşma hızının yavaş olması, ergitme ve döküm yöntemi için önemli bir sınırlama olarak bilinir. Bu durum segregasyon mekanizmasının oluşumunu beraberinde getirir ve heterojen mikroyapı ile de sonuçlanabilir. Şekil 2.9'da bir YEA'nın katılaşma sonrası ark ergitmeyle ergitilen ve dökülen ve dendritik ve dendritler arası segregasyonu verilmiştir [Hemphill ve ark., 2012]. Bu durum elde edilen AlCoCrCuFeNi alaşımı için de geçerlidir [Singh ve ark., 2011]. Alaşımda aşamasında dendritik ve dendritler arası bölgeler ve düzenli çökelti fazları (B2 ve L12) görülmektedir. Tek fazlı yapı (düzenli B2 fazı ile HMK gibi) görmek istiyorsak o zaman aynı alaşımda yüksek hızda soğutma işlemine tabi tutulması gerekir. Ergitme ve döküm yöntemleri, kullanılan soğumayı sağlayan teknikler tek fazlı mikroyapı oluşumunda da kullanılabilir. Tek fazlı alaşımlar, hızlı soğutmanın ikincil fazların çökmesini bastırma sonucu ortaya çıkabilir. Bu yüksek entropili alaşımlarda tek fazlı yapıların elde edilmesinde kinetik olarak tercih edilmesi veya termodinamik olarak stabilize edilmesi ile ilgili önem taşıyan noktalardan biridir [Erdoğan, 2018].

Bridgman katılaşma yöntemi (Bridgman-Stockbarger yöntemi olarak da bilinir), bir sıvı hal üretim tekniği olarak tanımlanır. Bu yöntemin şematik görüntüsü Şekil 2.10'de verilmiştir [Suryanarayana, 2001]. Bridgman yöntemi başlangıçta, sadece laboratuvar ölçeğinde dökümlerin yönlü katılaştırılması için kullanıldı ve daha sonra tek kristal ingotların üretiminde ilgi gördü ve sıkça kullanılmıştır. Bu yöntem Czochralski yönteminin zor olduğu durumlarda ve yarı iletken kristallerin üretiminde çok ilgi gören bir yöntem olarak bilinir. Bridgman katılaşma yöntemi iki önemli adımı içerir; konteynerin sonu olan çekirdek kristalin olduğu taraftan yavaşça soğutulmasını ve çok kristalli malzemelerin ergime sıcaklığına kadar ısıtılması. Kısacası, Bridgman yöntemi, seramik kalıp ve dökümün radyasyonla ısıtılması ve soğutulması ile karakterize edilir. Aynı kristolografik dikey veya yatay yönlenmenin tek kristali, çekirdek malzemesi gibi çekirdek üzerinde gelişerek, kademeli bir şekilde hazne şekli alır ve boyu uzar [Zhang ve ark., 2014; Erdoğan, 2018]. Başlangıçta, sadece laboratuvar ölçeğinde dökümlerin yönlü katılaştırılması için kullanılmıştır. Ancak uçak motorlarının gelişmesiyle birlikte endüstriyel döküm üretim sürecine uyarlanmıştır. Bunun için yönlü ısı akışı ve dökümlerin yönlü katılaşmasını sağlayan cihaz kullanılmaktadır [Ma ve ark., 2013].



Şekil 2.9: Ark ergitme ile üretilen $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ alaşımasının mikroyapısı.



Şekil 2.10: Bridgman katılaştırma yönteminin şematik görüntüsü.

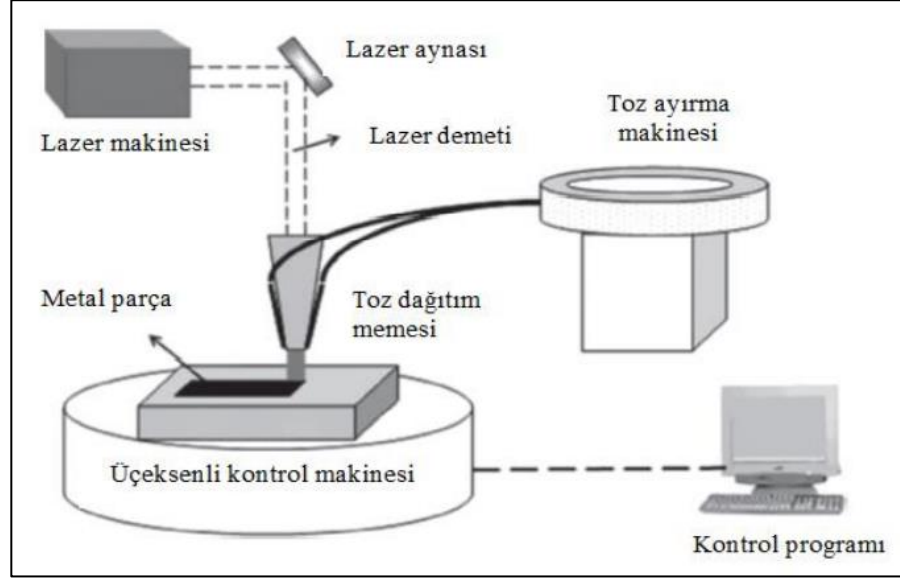
Cui ve arkadaşları Bridgman yöntemi kullanarak $CoCrCuFeNi$ ve $AlCoCrFeNi$ yüksek entropili alaşımlarını katılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, büyüme hızının artmasıyla alaşımdaki mikroyapı düzlemsel olmaktan uzaklaşarak hücresel bir yapıya bürünür. Araştırmanın iki önemli sonucu bu şekildedir:

-Artan büyüme oranıyla, yönlü olarak katılaştırılmış $FeCoNiCrAl$ yüksek entropi

alaşımının arayüz morfolojisi düzlemsel, hücrel ve dendritik bir şekilde büyür. Yönlü olarak katılaşmış FeCoNiCrAl yüksek entropi alaşımlarında dendritik ve dendritikler arası ayrışma alanlarının mikroyapılarının sırasıyla küresel çökelti ve sepet örgü yapıları olduğu bulunmuştur.

-Yönlü katılaştırma, FeCoNiCrAl yüksek entropi alaşımının dendrit yapısını iyileştirebilir, dendrit ve interdendrit arasındaki konsantrasyon farkını azaltabilir ve hızlı büyüme oranı ve yüksek sıcaklık gradyanı nedeniyle elementlerin daha homojen dağılmasını sağlayabilir [Cui ve ark., 2011]. Zhang vd. Bridgman yöntemiyle üretilen AlCoCrFeNi alaşımı üzerine bir araştırma yapmışlar. AlCoCrFeNi HEA'lar esas olarak bakır kalıba döküm ve Bridgman katılaştırma yoluyla bir bcc katı çözelti fazından oluşur. Bununla birlikte, Bridgman katılaşmasından sonra bu alaşımda morfoloji dendritlerden eş eksenli tanelere dönüşür; bu, Bridgman katılaşması için daha düşük ısıtma sıcaklığı, daha uzun tutma süresi ve daha yüksek G/V değerlerine bağlı olabilir. Yapılan çalışmada, alaşımların plastisitesi, Bridgman katılaşmasıyla bir dereceye kadar iyileştirildiği sonucuna varılmıştır [Zhang ve ark 2012].

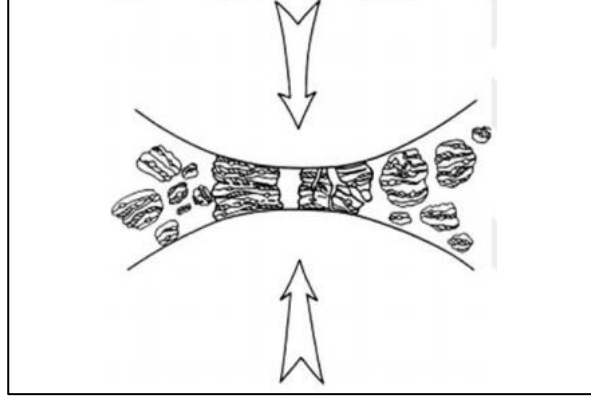
Laser-engineered net shaping (LENS) yöntemi 1997 yılında Optomec şirketi tarafından sunulmuştur. LENS yönteminin şematik görünümü Şekil 2.11'da verilmiştir [Zhao ve ark., 2009]. Bu hızlı üretim yöntemi yüksek güce sahip lazer demeti kullanarak çalışmaktadır. Güçlü lazer demeti, metalik parçaları bilgisayar destekli tasarım yardımıyla üretmektedir. Umut verici ve gelişen teknik metal tozu odaklanmış bir lazer ışınına eşeksenli bir şekilde yerleştirilmiş biriktirme başlığıyla beslenmektedir. X-Y tablası ve birikim kafası belirli bir serbestlik derecesi ile hareket eder ve oksidasyonunu önlemek amacıyla bir gaz kullanılır. LENS, döküm ve plastik işleme gibi klasik metal üretim yöntemlerine bir alternatiftir. Ayrıca, başlangıç malzemeleri olarak farklı tipte metalik tozları kullanarak bitmiş mekansal yapıların üretilmesini sağlamaktadır [Erdoğan, 2018].



Şekil 2.11: LENS yönteminin şematik diyagramı.

2.6.2. Katı Hal Üretim Yöntemleri

Raporlanan yüksek entropili alaşımların %5'lik ufak bir kısmı katı hal prosesleriyle meydana getirilmiştir. Bu metotlar genelde mekanik alaşımlamalar ve element karışımlarının yoğunlaştırılmasıyla anlatılabilirler. Mekanik alaşımlamalar prosesi başka türde olan elementel tozun enerjisi yüksek değirmende işlemler yapılarak difüzyonla homojen yapılar meydana gelmesi işlemi olmaktadır. Şekil 2.12'de metodun şema halinde görüntüsü verilmiştir. Şekilde olduğu gibi tozlar ve bilyeler arasında olan yüksek enerji etkileşimiyle ortaya çıkan partiküller durmadan kırılma, kaynağı ve deformasyon sebepleri ile amorfizasyon ve nanokristalizasyon işlemlerini barındırmaktadır [Zhang ve ark., 2014; Erdoğan, 2018].



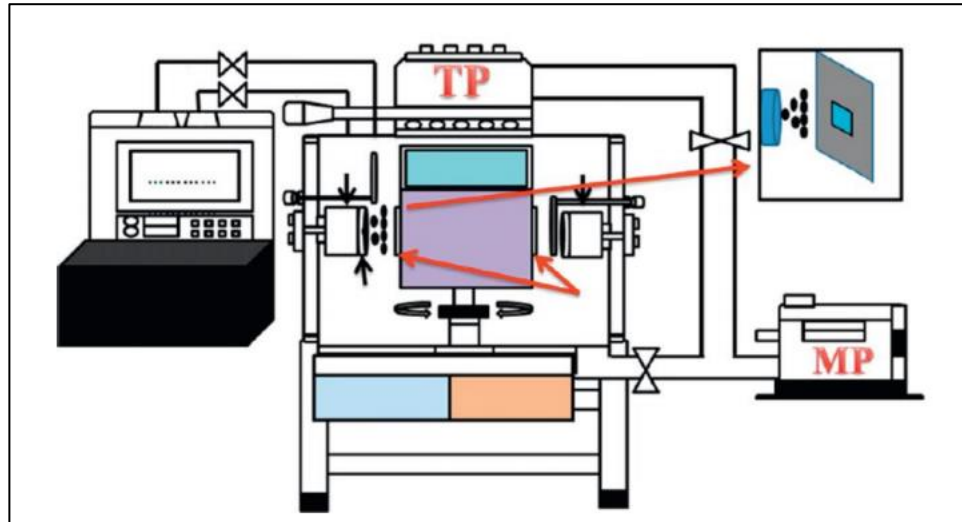
Şekil 2.12: Şematik olarak mekanik alaşımlama işlemi (Bilyalar ile tozlar arasındaki etkileşime bağlı olarak kırılma ve kaynak ikilemi).

Böylece meydana gelen YEA'ların tümleşik yoğun parçacıklar halini alması için sinterleme işlemi gerekli olmaktadır. Konvansiyonel sinterleme metotlarında alaşım tozları yüksek sıcaklığa uzun zaman maruz bırakılması nedeniyle nanokristalin alaşımda tane büyümleri oluşabilmektedir. Bu problemten kaçmak için mekanik alaşımlanan nanokristalin alaşım spark plazma sinterleme (SPS) ile sinterlenmektedirler. SPS metodu, genelde bir grafit kalıbın içerisinde bulunan örnek üstünden yüksek amper darbeleri akımı (5000 A'a kadar) uygulanmasını barındırır, bununla birlikte hemen hemen 100 MPa'lık bir değere kadar basınç yaptırımı olabilir. Darbeleri akımla kısa partiküllerin arayüzünde kıvılcım plazması oluşumu ve toz parçacıklarının ani ısıtılmalarına sebep olmaktadır. Bu, benzeri sinterleme yoğunluklarına varabilmek için birkaç saat devam eden konvansiyonel sinterleme aksine sinterlemelerin birkaç dakikalık kısa bir zaman içerisinde tamamlanmalarına sebep olmaktadır. Bununla birlikte bu şekilde tane kabalaşmaları için uygun zaman azalmaları ve bu şekilde mekanik alaşımlamayla meydana gelen nanoyapılar mikroyapı içerisinde kalmaları sağlanmaktadır [Erdoğan, 2018].

2.6.3. YEA ve YEA-Esaslı Kaplamalar

Şimdiye kadar raporlanan YEA'ların %20'si ince film/kaplama metotlarıyla meydana gelmiştir. Gaz hal yüzey modifikasyonları türlerinde plazma nitrürleme ve magnetron püskürtme iki popüler metottur. Püskürtmeyle biriktirme ince filmin altlık üstüne atom püskürtülmesi ile yapılan standart bir metottur. Doğru akımı püskürtme en kolay püskürtme metodu olarak biriktirilmesini kolay hale getirmek için hedefle

altlık arasında uygulanmaktadır. Biriktirme oranları polarlama voltajı, argon basıncı ve kontrol gücüyle kontrolü sağlanabilir. Radyo Frekans püskürtme metodu yalıtkan malzemeler biriktirilmelerinde kullanılmaktadır. DC püskürtme metodunda yalıtkan filmi üretilmek istendiği zaman 1012 V gibi yüksek voltaj gerektirmektedir. RF püskürtmeyle bu durumdan kaçınılabilir. Şekil 2.13'te RF ve DC püskürtme yönteminin şema halinde diyagramları elde edilmiştir [Chen ve ark., 2013]. Magnetron püskürtme metodunda manyetik ve elektrik alanların elektron iz uzunluklarını çoğaltmak amacıyla kullanımı sağlanır ve bu yüksek düzeyde püskürtmeyle biriktirme düzeyine düşük argon basıncında müade edilmemektedir. Magnetron püskürtme metodu gerek RF gerek DC püskürtme metotlarını kullanmaktadır. Magnetron püskürtme YEA'lar için fazlaca kullanımı olan kaplama yöntemi olmaktadır. Plasma nitrülemeyse magnetron püskürtme metoduna göre sertleşen yüzey oluşturulmasında çok düşük miktarda kullanımı gerçekleşir. Bu zamana kadar çok az miktarda çalışmaların raporu olmuştur. Böylece bu metot magnetron püskürtmesine oran ile daha kalın tabaka üretimi için kullanılmaktadır [Feng ve ark., 2013; Erdoğan, 2018].



Şekil 2.13: DC ve RF püskürtme yöntemlerinin şematik diyagramı.

2.7. YEA'nın Potansiyel Kullanım Alanları

Bugün pek çok ileri teknolojik uygulamada geleneksel alaşımlar kullanılıyor olsa da daha yüksek performanslı malzemeye ihtiyaç daima hissedilmektedir. Araştırmalar, rekabet, çok işlevlilik, minyatürleşme, çevresel problemler gibi pek çok itici güç ile yeni malzeme türlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam

etmektedir. Yüksek entropi alaşımları, gaz türbini motoru içindeki kompresörler, yanma odaları, egzoz nozulu ve gaz türbini muhafazası uygulamaları için mükemmel malzemelerdir. Uzun ömürlü parçalar ve sistem, düşük değişim maliyetleri ve kaynak kullanımları anlamına gelmektedir. Bunun yanında, yüksek enerji koruma etkisiyle, yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan parçalar enerji tüketimini, maliyeti ve kirliliği düşürebilir. Yüksek entropi alaşımları (HEA) konsepti, çok çeşitli mikro yapı ve özellikleri kapsayan tamamen yeni bir alaşım alanı açtı ve böylece geleneksel malzemeleri değiştirmek ve yeni uygulamalar oluşturmak için birçok fırsat sunuyor [Murty ve ark., 2014].

YEA'ların, gelişmiş nükleer uygulamalar için umut verici bir seçenektir. Bileşimleri, yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri, radyasyon ve korozyon direncini optimize etmek ve geleneksel malzemelere kıyasla daha iyi performanslar elde etmek için çok çeşitli olasılıklar üzerinden ayarlanabilir. Bununla birlikte, YEA'ların özelliklerine ilişkin mevcut bilgiler, geleneksel alaşımlara kıyasla hala daha az gelişmiştir ve sundukları fırsatları değerlendirmek için daha çok sayıda çalışma yapılması gerekmektedir [Pickering ve ark., 2021].

Yüksek sıcaklık uygulamaları için olağanüstü mikroyapısal stabiliteye ve yüksek sıcaklıkta yumuşamaya karşı dirençli yeni malzemelerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç, malzeme bilimcilerinin başlıca ilgi alanlarından biri olmuştur. Bu bağlamda, YEA'lar, yüksek sıcaklıklarda mukavemet tutma, mükemmel termal kararlılık, yaşlanma sertleştirme davranışı, kriyojenik sıcaklıkta dikkate değer kırılma tokluğu ve daha iyi aşınma ve oksidasyon gibi ayırt edici özelliklerinden dolayı özellikle aşırı sıcaklıklarda birçok yapısal uygulama için daha büyük bir potansiyel göstermektedir [Praveen ve Kim, 2018].

Yüksek sıcaklıkta yumuşama direnci, yüksek sertlik, anti korozyon, aşınma direnci ve bu özelliklerin kombinasyonlarından dolayı YEA'ların makine bileşenlerini ve parçaların yüzeyini korumaya yönelik kullanımları uygun olabilir. Yüksek radyasyon ve korozyon dirençlerinden kaynaklı olarak, YEA'lar nükleer yakıtlar ve yüksek basınç tanklarının giydirilmesi için potansiyel adaylardır. YEA'ların tel ve toz haline getirilmesi ve ardından parça yüzeyine plazma ark ya da termal olarak püskürtülmesiyle kullanılabilen YEA'lar; bunun yanı sıra, termal bariyer kaplamalarda refrakter metal olarak da kullanılabilirler [Erdoğan, 2018].

YEA'lar yüksek korozyon, antioksidasyon ve aşınma direnci özellikleriyle, gıda koruma ve pişirme ürünlerinin kaplamalarında kullanılabilirler. E-coli vb. bakterilerin

ve kolonilerin çoğalmasını ve inşasını önleyebilirler [Steadyman ve Rao, 2015].

Mükemmel ferromanyetik, paramanyetik ve yumuşak manyetik özellikler taşıyabilecek olan YEA'ların spesifik fiziksel nitelikleri, neredeyse sabit dirence sabit olmaları, onların elektronik uygulamalarda kullanımını oldukça elverişli bir kılmaktadır. Özellikle elektronikte elektromanyetik parazitini önlenmesi adına kullanımları uygundur. Örneğin, 13000 MHz'de 1 μm 'lik bir kaplamanın, ekran olarak ticari uygulamalar için kullanımının başarılı olması öngörülmektedir [Zhang ve ark., 2014].

2.8. Gelecek Beklentileri

Geçtiğimiz 10 yıl içerisinde YEA'lara ilişkin 500'ün üzerinde dergi ve konferans makalesi basılmıştır. Bunun yanı sıra, YEA dünyasındaki yaklaşımı halen emekleme sürecindedir. Malzeme bilimi ve katı hal fiziği temelde 1 veya 2 ana unsurlu geleneksel malzemelere dayalı olduğundan, YEA'larla ilgili oluşumların malzemelerin daha iyi kavranması bakımından ilginç olacağı düşünülmektedir. Tüm benzemeyen atom çiftleri arası etkileşimler, çözünen matris, karışım entropisinin değişik katkıları, istifleme hatası enerjisi, boşluk konsantrasyonu, kafes distorsiyonu, termal genleşme, difüzyon katsayıları, faz dönüşümleri, dayanım artırma, termal ve elektriksel iletkenlik, tane sınırı enerjisi, dislokasyon enerjisi, kayma ikizlenmesi, kısa mesafe düzenleri, toklaştırma, aşınma, kırılma, yorulma, Young Modül'leri, sürünme, oksidasyon ve korozyon gibi özellik ve davranışların mekanizmaları ile beraber, tam olarak anlaşılması gereklidir [Erdoğan, 2018].

YEA'lar, aşırı koşullar altında potansiyel malzemeler olan mükemmel mekanik özellikler, yüksek sıcaklık performansı ve ayrıca korozyon ve ısınlama direnci gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Birçok çalışma YEA'lara odaklansa da YEA'ların temel anlayışımız nadirdir. YEA'lar, yeni alaşımların keşfi ve geliştirilmesi için sınırsız olanaklar sunan, yaklaşık olarak eşit molarda beşten fazla farklı elemente sahip çeşitli sistemler içermektedir [Zhang ve ark., 2018]. Seramik katkılı kompozit YEA'lar, yani yüksek entropili seramikler üzerine daha çok araştırılma yürütülmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tip bir kombinasyon ile, geleneksel kompozitlerle kolayca gerçekleştirilebilecek kritik uygulamalarda birçok fırsat sunan sayısız kompozit üretimi mümkün olabilir [Zhang ve ark., 2018].

Orta-entropi alaşımlarını (MEA'lar) konu alan daha çok araştırmanın yürütülmesi de aynı şekilde bir gerekliliktir. MEA'lara ilişkin halen keşfedilmemiş geniş bir alanın söz konusu düşünülmektedir. Gerek yüksek entropi gerek düşük entropi tarafından bakılacak olduğunda, bunun makul bir yaklaşım olduğu görülmektedir. Yeni araştırmalar, MEA'ların gelişmemiş alanlarına ışık tutulabilir [Erdoğan, 2018].

Olası uygulamaların bulunması adına var olan veri tabanları değerlendirilmelidir. YEA'ların, HEC'lerin ya da bunlardan oluşan bileşikler ile geleneksel malzemelerin karşılaştığı pek çok darboğazı çözebileceği düşünülmektedir. Veri tabanı halen sınırlı olsa da literatürde potansiyel uygulamalara ilişkin birçok önermeye rastlanabilir. Bu, alaşımların hazırlanmasının beraberinde, özelliklerin geniş bir aralıkta ölçülmesine imkân tanır. İstenen özelliklere göre optimum kompozisyonun bulunması daha etkin bir şekilde gerçekleştirilebilir. Eş zamanlı olarak yapıları ve mikroyapıları etkin biçimde incelenebilecektir. Örneğin, birden fazla çözeltinin eş zamanlı varlığından kaynaklı kafes distorsiyonunun ölçülmesi gerekmektedir. Distorsiyonun dislokasyonun hareketine etkileri araştırılmalıdır. Modellemeler ve simülasyonlar aracılığıyla daha fazla araştırma yürütülmelidir. Güncel hesaplama araçları olarak, bütünleşmiş hesaplamalı malzeme mühendisliği ve materyal genomu yaklaşımıyla çok büyük ilerlemeler kaydedilmesi öngörülebilir [Erdoğan, 2018].

Sonuçta, YEA'lar ve HE-bağıntılı malzemeler çeşitli pratik alanları için potansiyele sahiptir ve bunların birçok endüstride konvansiyonel malzemelerin yerini almaları öngörülmektedir. Yalnızca geçtiğimiz 10 yıl içerisinde dahi olağanüstü ilerleme kaydedilmiş olan bu araştırma konusu, küresel açıdan dikkat çekmiş olup, geleceğinin parlak olduğu görülmektedir [Murty ve ark., 2014].

Literatürde YEA'ların yüzey özelliklerini geliştirmek için:

- Nitrürleme,
- Borlama
- Kromlama

gibi yüzey modifikasyon tekniklerin kullanıldığı görülmektedir. Krom etkisi ile ilgili çalışmalar genel olarak Cr elementinin alaşım içi atomik miktarının YEA'nın mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisidir.

Yeh ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada $Al_{0,5}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ YEA'nın yüzey özelliklerine, plazma nitrüleme tekniğinin etkilerini incelemişlerdir [Yeh ve ark., 2010]. Bu çalışma sonucunda $Al_{0,5}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ YEA'nda 75 μm kalınlığında kaplama elde edilmiştir ve kaplamada yüzeye yakın ölçülen sertlik 1250 Hv'dir. Bu sonuçlar ile geleneksel nitrürlenmiş çeliklere göre 25-54 kat yüksek aşınma direnci verileri elde etmişlerdir. Kaplama kalınlığı da daha yüksektir.

Cengiz 2021 yılında yaptığı bir çalışmada, Ti ve Nb refrakter element içeriğinin CoCrFeNi YEA'nın davranışı üzerine etkilerini incelenmiştir [S. Cengiz, 2021]. XRD analizi sonucunda Ni_2Si , FeB, Fe_2B , Co_2B ve Cr_5B_3 fazları içeren borür tabakaları olduğunu gözlemlenmiştir. Ti ve Nb elementleri içeriği ile sırasıyla TiB_2 ve NiB_2 fazları da elde edilmiştir. Ti ve Nb içeriğine bağlı olarak bor kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir.

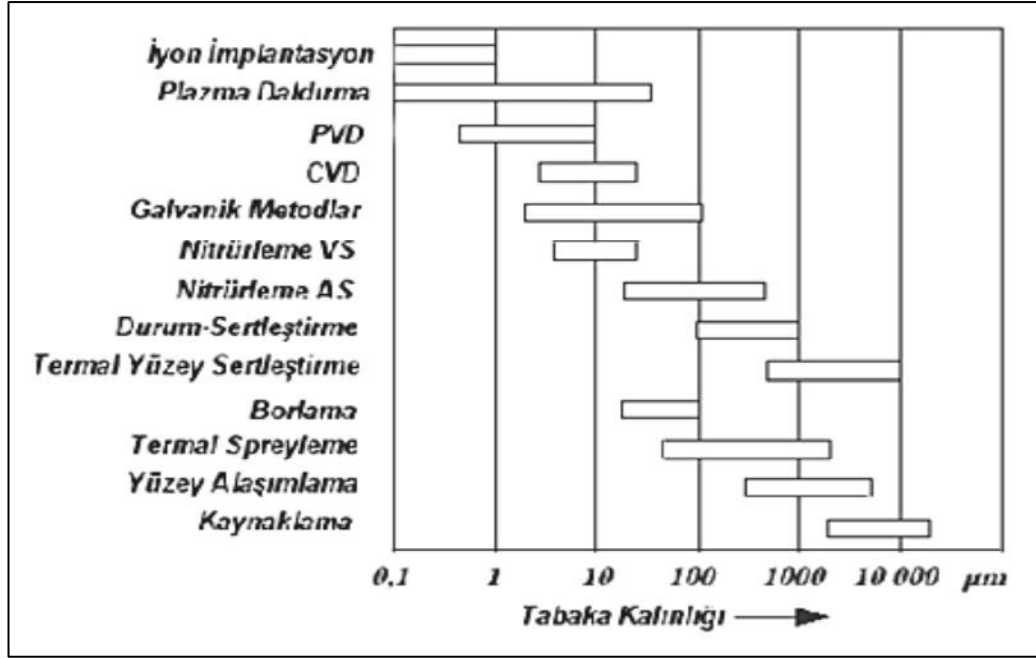
Literatürde AlCoCrFeNi YEA'nın yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olsa da bu çalışmalar elementlerinin farklı kompozisyonlarının YEA'nın mekanik özelliklerine etkisi üzerinedir. Yang ve arkadaşları 2018 yılında $Al_xCoCrFeNi$ YEA'nda Al'un toplam alaşımdaki atomik kütleini değiştirerek, Al'un YEA'nın mekanik özelliklerine etkisini araştırmışlardır [Yang ve ark., 2018].

Bu çalışmada ise eşit atomik orandaki AlCoCrFeNi YEA'nın yüzey özelliklerinin borlama ile geliştirilmesi hedeflenmektedir.

3. BORLAMA

3.1. Borlama

Termokimyasal bir yüzey kaplama işlemi olan borlama, bor elementinin yüksek sıcaklıklarda metal yüzeyine yayınarak altlık malzeme yüzeyinde metal borür tabakası oluşmasıyla gerçekleşir. Bor verici ortamdaki bor atomlarının yüksek sıcaklıkta, demir ve bazı demir dışı malzemelere belli sürelerde yayındırılması yoluyla gerçekleştirilen işlem sonucunda; altlık malzeme yüzeyinde çok sert, aşınmaya ve korozyona dirençli, sürtünme katsayısı düşük bir tabaka elde edilmesi mümkündür. Uygulandığı malzemeye kazandırdığı aşınma dayanımıyla ön plana çıkan ve bu sayede ekonomik yönden de oldukça önemli bir tasarruf imkânı sunan borlama işleminin, diğer termokimyasal yüzey yayılım işlemleri ile kıyaslandığında birçok yönden üstünlüğe sahip olduğu görülmektedir. Borlama işlemi, yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700-1100°C sıcaklık ve 1-10 zaman aralıklarında, katı, sıvı, gaz ya da pasta gibi farklı teknikler ile uygulanabilir. Güncel teknolojik gelişmeler ile termokimyasal bu tekniklere ilaveten yeni teknikler de kullanılmakta olup; plazma borlama ve akışkan yatakta borlama yöntemleri buna örnek verilebilir (Bayça ve diğ., 2004; Er ve diğ., 2004). Ayrıca termokimyasal olmayan PVD, CVD, plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleriye yine borlama amacı ile yararlanılan yöntemlerdendir (Şekil 3.1) [Yapar, 2003].



Şekil 3.1: Bazı termokimyasal ve ileri teknoloji yüzey sertleştirme işlemlerinin karşılaştırılması.

Borlama işlemi çelik gibi Fe-C alaşımların haricinde sermet, demir dışı ve seramik malzemelerde de uygulanabilmektedir. Fakat kullanım alanı olarak ilk sırada çelik malzemeler gelmektedir. Tane sınırları, dislokasyonlar, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile yüzey pürüzlülükleri ve çizikler gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerler borür tabakası oluşumunun başlangıç noktalarıdır. Borlama yüzey işlemiyle, malzeme yüzeyinde borür tipi seramik fazlar oluşması sağlanır [Yapar ve diğ., 2002].

Geleneksel sertleştirme yöntemleri ile kıyaslandığında, bor tabakasının özelliklerinden kaynaklı birtakım avantajları bulunduğu görülmektedir. Çok yüksek sertlik değerine (1450-5000 HV) sahip oluşu ve yüksek sıcaklıklarda sertliğini koruyabilmesi, bor tabakasına ilişkin en büyük avantajdır. Tablo 3.1'te, borlama sonrasında çeliklerde ulaşılan sertlik değerleriyle diğer yüzey sertleştirme işlemlerinde ulaşılan sertlik değerleri karşılaştırılmaktadır [Sinha, 1991]. Bor tabakası oluşturulması suretiyle ulaşılan sertlik değerleri ile konvansiyonel sertleştirme yöntemleriyle ulaşılan sertlik değerleri arasındaki fark net bir biçimde görülebilmektedir. Borlama işlemiyle, sertleştirilmiş takım çeliği veya sert krom kaplama ile elde edilenden daha yüksek değerlere ulaşılmış olup, volfram karbürle eşdeğerdedir [Matuschka, 1980; Sinha, 1991].

Tablo 3.1: Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilebilecek sertlik değerleri.

Malzeme, Altlık	Mikrosertlik, HV
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Su verilmiş çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız çeliği BM 42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
WC+ Co	1160-1820
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ seramikler	1483
Al ₂ O ₃ + TiC+ ZrO ₂ seramikler	1730
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B ₄ C	5000
Elmas	>10000

Ayrıca borlanmış malzemeler yüksek aşınma ve korozyon direnci ile ideal oksidasyon direnci gösterirler [Bozkurt, 1984; Yapar ve diğ., 2003].

3.1.1. Borlamanın Avantajları ve Dezavantajları

Sertlik, aşınma direnci, kırılma tokluğu ve darbe direnci borlanmış malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyici fiziksel özellikler arasında en önemlileridir. Bor tabakasının yüksek yüzey sertliği ve düşük sürtünme katsayısı; yapışma, aşınma koşullarında oksidasyon, aşınma ve yüzey yorulması gibi aşınma mekanizmalarına karşı da dayanıklılığı beraberinde getirmektedir. Borlama ile asitlere, bilhassa de hidroklorik asite karşı direnç artmaktadır [Kartal, 2004; Yapar ve diğ., 2003].

Borlamanın malzeme yüzeyine sağladığı avantajlar Şunlardır [Kartal, 2004; Matuschka, 1987]:

- i) Borlama işleminin sonucunda yüksek tabaka sertliğine ulaşılır.
- ii) Borür tabakası sertliği yüksek sıcaklıkta (650 °C) bile sabit kalır.
- iii) Diğer yüzey sertleştirme işlemlerine kıyasla birçok çelik borlama için uygundur ve özellikle sertleşebilir, pek çok çelik grubu ile kıyaslanabilecek yüzey

özelliklerine ulaşılır.

iv) Borlama işlemi demir esaslı malzemelerin seyreltik asitlere karşı korozyon ve erozyon direncini artırmaktadır. Borlama işlemi ile düşük alaşımlı çeliklerin H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HCl gibi asitlere direnci artırılabilir.

v) Borlanmış çelikler, yüksek sıcaklıkta (850 °C) yüksek oksidasyon direncine ve yüksek sıcak metal korozyonu direncine sahiptir.

vi) Borlanmış parçaların yorulma ömürleri özellikle korozif ortamlarda %25 civarında artırılabilir.

vii) Bor bileşikleri, sürtünme katsayısını azaltarak yağlayıcı kullanım miktarını azaltmakta ve soğuk kaynaklanma eğilimini düşürmektedir. Bu özellik, yüzeyin adeziv aşınma eğiliminde de düşüşü sağlamaktadır. Böylece, yüzeyi borlanan malzemeler soğuk metal işleme koşullarında çalışabilirler.

Borlamanın dezavantajları ise şunlardır [Sinha, 1991; Şen, 1997]:

i) Gaz sementasyonu ve plazma nitrasyonu işlemlerinde işletme giderlerinin borlama işlemine kıyasla daha düşük olmasının yanı sıra, uygulanmaları da daha kolaydır. Bundan dolayı, borlama işlemi ancak yüksek sertlik, dış ortamlara karşı yüksek aşınma ve korozyon direnci hedeflenmesi durumunda tercih edilmektedir.

ii) Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabakası kalınlığında %5 ila 20 oranında boyutsal bir artış gözlenir. Örneğin, 25µm'lik bir tabaka kalınlığı sonucunda malzemede 1,25-6,25 µm 'lik bir boyutsal büyüme gerçekleşmektedir.

iii) Yüzeyin konvansiyonel yöntemlerle işlenmesi, kaplama tabakasında kırılmaların meydana gelmesine yol açmaktadır.

iv) Genellikle borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özelliklerinin, yüksek basınçlı yüzeylerdeki (2000 N) sementasyon ve nitrasyon ile kıyaslandığında çok zayıf olduğu görülmektedir. Borlamanın bu özelliğinden kaynaklı olarak, dişli üretiminde bir sınırlılık söz konusu olmaktadır.

v) Takımların borlanmasının ardından, çoğunlukla bir sertleştirme ve temperleme ihtiyacı doğmaktadır. Bu işlemlerde, bor tabakası özelliklerinin korunabilmesi adına inert atmosfer ya da vakum gerekir.

vi) Yüksek hız çeliklerinin sertleştirilme sıcaklıkları çoğunlukla 1150°C'nin üzerinde olduğundan, borlanmaya uygun değildirler.

3.2. Borlama Yöntemleri

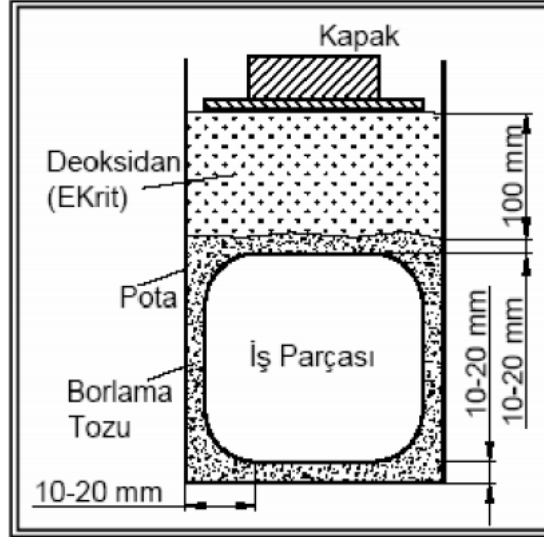
Borlama işlemi esnasındaki bor kaynağı ve bor sağlayıcı bileşikler katı, sıvı veya gaz fazında olabilmektedir. Borür tabakaları oluşumuna yönelik uygulanan yöntemler şöyle sınıflandırılabilir:

- i) Termokimyasal yöntemler (kutu borlama, sıvı borlama, gaz borlama, pasta borlama, plazma borlama ve akışkan yatakta borlama)
- ii) Termokimyasal olmayan yöntemler (fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprej ve iyon biriktirme).

Termokimyasal yöntemler bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanlardır. Termokimyasal bor kaplama işlemi sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak bor atomunun metale difüzyonu esasına dayalı bir kaplama yöntemi olup; termokimyasal bor kaplama yöntemleri altı ana gruba ayrılmaktadır [Yapar ve diğ., 2002].

3.2.1. Kutu Borlama

Bu yöntem; kullanılacak düzeneğin basit bir işçilik gerektiriyor oluşu, operasyon kolaylığı, emniyetli oluşu, işlem süresince toz karışım kompozisyonu değişiminin çok az olması ve fazla ekipmana gereksinim bulunmaması sebebiyle, ekonomik sebeplerle kullanılabilir. Proses süreci genellikle kutulama, ısıtma ve temizleme basamaklarından oluşmaktadır [Kartal, 2004]. Kaplanacak malzemenin 3-5 cm kalınlıktaki toz karışımıyla çevrenmesiyle borlama işlemi gerçekleştirilir (Şekil 3.2). Bu kalınlık, baba yüzeylerde 10-20 cm'e çıkabilmektedir. Kutu borlama üç temel borlama bileşeniyle kullanılabilir; bunlar, bor sağlayıcıları, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörler olarak sıralanır [Sinha, 1991].



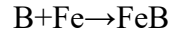
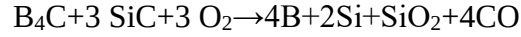
Şekil 3.2: Kutu (paket) borlama işleminin şematik görünüşü.

Yaygın kullanımı olan bor sağlayıcıları; bor karbür (B_4C), ferrobor ($Fe-B$) ve amorf bor (B). Çok iyi bor kaynakları olan Ferrobor ve amorf bor, kalın borür tabakalarını oluşturur, fakat bor karbürden çok daha pahalıdırlar. Bor sağlayıcıların batı ortamdaki bazı özelliklerine Tablo 3.2’de yer verilmiştir [Uluköy, 2006]. Akışkanlık sağlayıcı olarak kullanılan SiC ve Al_2O_3 , reaksiyonda yer almaz ve dolgu malzemesi olarak kullanılırlar. Bununla birlikte SiC , bor miktarını kontrol ederken borlama ajanlarının kaybını engeller. $NaBF_4$, KBF_4 , $(NH_4)_3BF_4$, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF_2 ve $Na_2B_4O_7$ borlama aktivatörleri olarak kullanılmaktadırlar. Genelde bu üç temel bileşenden oluşan bazı ticari bor sağlayıcıları da borlama maksadıyla kullanılır (Ekabor tozu gibi) [Yapar, 2003].

Tablo 3.2: Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin bazı özellikleri.

Bor Kaynağı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı, gr	Teorik Bor Miktarı, %	Ergime Sıcaklığı, °C
Amorf Bor	B	10,82	95-97	2050
Ferro-Bor	-	-	17-19	-
Bor karbür	B_4C	55,29	77,28	2450

Katı borlama prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir [Bayça, 2004]:



Tablo 3.3'te, ticari borlama toz karışımlarının bileşimlerine yer verilmektedir.

Tablo 3.3: Ticari borlama karışımlarının bileşimleri.

Bileşim No	Bor Kaynakları		Akışkan	Aktivatörler		
	B ₄ C, %	Amorf Bor, %	SiC, %	KBF ₄ , %	Na ₂ B ₄ O, %	Na ₂ CO ₃ , %
i	5	-	90	5	-	-
ii	50	-	45	5	-	--
iii	85	-	-	-	-	15
iv	95	-	-	-	5	-
v	84	-	-	-	16	-
vi	-	95-97	-	3-5	-	-
vii	-	95	-	5	-	-
viii	79	-	-	5	16	-
ix	100	-	-	-	-	-

Tablo 3.3 'de bileşimleri verilmiş olan genel toz karışımlarına ilaveten aşağıdaki karışımlarda mevcuttur [Bayça, 2004; Uluköy, 2006]:

x) %60B₄C+%5B₂O₃+%5NaF+%30Fe₂O₃

xi) % (40-80) B₄C+% (20-60) Fe₂O₃

xii) %50Amorf Bor+%1NH₄F.HF+%49Al₂O₃

xiii) %20B₄C+%5KBF₄+%75Grafite

3.2.2. Pasta Borlama

Pasta borlama yöntemi, katı ortamda borlama işlemi ile kıyaslandığında bilhassa zaman tasarrufu sağlaması ile $\cong$ %50 ön plana çıkan, alternatif bir borlama işlemi olup;

diğer yöntemlere göre daha ekonomik olduğundan, büyük hacimli ve karışık şekilli parçalarda özellikle tercih edilmektedir. Kısmî borlama işlemlerinde de kullanılabilen bu yöntemde, iş parçasıyla macun arasında hiç hava kabarcığının kalmaması, dikkat edilmesi gereken noktalardan biridir [Karaman, 2003].

Macun biçimindeki borlayıcı madde, borlanmak istenen yüzeye 2-5 milimetrelik kalınlıkta tatbik edilir ve fırınlama öncesi bu maddenin kurduğundan emin olunur. Kurutma işleminin ardından macunlanan fırına konulan parçalarda, uygun sıcaklık seviyesinde borlama işlemi gerçekleştirilir. Bu metod, paket borlamanın uygulaması güç, pahalı ve zaman alıcı olabildiği durumlarda ekonomik açıdan tercih edilebilir. Bu metod ile, %45 B₄C (tane büyüklüğü 200-240 µm) ve %55 Kriolit'ten (Na₃AlF₆) oluşan bir pasta; borlama karışımı olarak kullanılabilir. Pastanın parça üzerine sıvanmasında ya fırça kullanılır ya da işlem püskürtülerek gerçekleşir. Sonrasında ise, endüksiyonlu ya da dirençli bir metod ile 5 saat boyunca 800-1000°C'ye ısıtılır [Tezcan, 1996].

Atmosfer kontrollü fırınlarda, hazır Ekabor®-Paste ve Durborid-Paste gibi özel borlama malzemelerin de yararlanılabilmektedir. Gaz atmosferindeki azot ve hidrojen oranları 90:10 ya da 95:5 olup, saf azot ya da argon önerilmemektedir. Saf azotun ya da argon gazının kullanıldığı durumlarda elde edilen tabakalar, katı ortamdaki borlamaya kıyasla daha ince olmaktadır. Pasta borlamada başvurulabilecek Ekabor®-Paste ve Durborid-Paste özel borlama malzemeleri, su bazlı olduklarından yanma tehlikesi taşımazlar. Gaz atmosferinde; endotermik ya da CO içeren gazların kullanılmaması gerekmektedir [Karaman, 2003].

3.2.3. Sıvı Borlama

Sıvı Borlama yönteminde; borlanacak parça bor bileşikleri, aktivatör ve indirgeyici maddelerden meydana gelen erimiş tuza daldırılması yöntemidir. Bu yöntemin normal sıvı ortamında ve elektroliz yöntemi olmak üzere iki farklı teknikle uygulanması mümkündür. Boraks, normal sıvı ortamda borlama işleminde kullanılan maddelerin başında gelir. Banyo bileşimleri genel olarak; % (60-80) boraks ve % (20-40) B₄C, ferro-bor ve B gibi bor içeren maddeler ya a SiC, Ca-Si, Fe-Si, Fe-Mn, Ca, Be, Al, Ti, Mg, Li, Zr, Ge ve nadir toprak metalleri gibi indirgeyici maddelerden oluşmaktadır. Boraksın yanı sıra Fe-V, Fe-Nb, Fe-Cr ya da Cr tozlarının

da banyoya katılması durumunda vanadyum, niobyum veya krom karbür tabakaları meydana gelmektedir. Boraks banyolarında ve oksit oluşum serbest enerjileri B_2O_3 'ün oluşum serbest enerjisinden daha düşük elementler içeren banyolarda karbür tabakaları oluşur [Özsoy, 1991].

Borlama işleminin 900-1100°C sıcaklıkta ve 2-9 saatlik bir zaman aralığında gerçekleştirildiği bu yöntem, işlem yapılabilen sıcaklık aralığının küçük oluşunan ötürü dezavantajlıdır. [Bayça, 2004]. Tablo 3.4'te Sıvı borlamada yararlanılan banyoların temel bileşenleri ve bunların özelliklerine yer verilmektedir [Matuschka, 1980].

Tablo 3.4: Sıvı ortam borlamasında kullanılan ana bor kaynakları ve özellikleri.

Malzeme	Formül	Teorik Bor Oranı, % ağı.	Ergime Sıcaklığı, °C
Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	11,35	-
Susuz boraks	$Na_2B_4O_7$	21,50	741
Metabor asidi	HBO_2	24, 69	-
Sodyum bor forid	$NaBF_4$	9,85	-
Borik oksit	B_2O_3	31,07	450
Bor karbür	B_4C	78,28	2450

Aktif bor oluşumu esnasında metal yüzeyinde katodik bir reaksiyon meydana gelirken, indirgeyici madde yüzeyinde anodik bir reaksiyon yaşanmaktadır. Bu işlemin gerçekleşmesi için; borlanacak metal ve indirgeyici madde tanelerinin arasında elektrokimyasal açıdan fark bulunması gerekmektedir. Difüzyon reaksiyonu sırasında katot potansiyeli, yüzeyde yaşanan fazın (FeB, Fe_2B) potansiyel değerini alır. Katı eriyik, oluşum sırasında yüzeyde yayınan elementin konsantrasyonunda yaşanan değişim ile sürekli değişmektedir [Bayça ve diğ., 2004]. Borlamanın neticesinde, numuneler yapışkan ve temizlenmesi güç bir tuz banyosu tortusuyla kaplanmaktadır. Bu, eş zamanlı olarak pahalı bir temizleme işlemini de beraberinde getirmektedir [Göy, 1984].

Aşağıdaki banyolar kullanılarak, demir grubu malzemelerin borlaması

alışılmıştır [Akgündüz, 1991]:

- i) %10 Boraks + %40 B₄C
- ii) %73-79 Boraks + %15-20 NaCl + %6-7 B
- iii) %70 Na₂B₄O₇ + %30 SiC
- iv) %65 (%85 Na₂B₄O₇ + %15 NaCl) + %35 Kalsit
- v) NaCl + BaCl₂ + B₄C

Boraks ve borik asit elektrolizin ana bileşimi olan elektrolizde; bileşenin beraberinde NaF, NaCl vb. aktivatörlere de başvurulmaktadır. Aktivatörlerin katılmasındaki amaç, banyo akışkanlığını artırmaktır [Uzun, 2002]. Yüksek sıcaklıklarda tuz banyosunda, işlem, elektrolit numune katot halinde ve grafit çubuk anot halinde gerçekleştirilmektedir. Söz konusu yöntemde, laboratuvar çalışmaları oldukça başarılı sonuçlara ulaşmıştır. Fakat ergimiş boraksta viskozitenin çok yüksek oluşu, endüstri uygulamalarında homojen sıcaklığın önüne geçer. Bir diğer ifadeyle yüksek viskoziteye sahip olan boraks eriyiğı, 850°C altında, borlamaya olanak tanımaz. 850°C üzerindeyse, banyoda sıcaklık dağılımının düzgün olduğı ölçüde işlem zorlaşır [Uzun, 2002; Bayça, 2004].

Elektrolizle borlamada anodun bir tarafında ince borür tabakası oluşur. Bu da gölge etkisi yaparak değışik ve düzensiz kalınlıklara sebep olur. Sodyum klorür ve borasit anhidritin karışımı ile yapılan çalışma sonucu banyodaki sıcaklık dağılımının eşit olduğı, parçaların daha kolay yıkandığı ve viskozitenin azaldığı görölmüştür. Bu yöntemin tesisatı pahalıdır. Karışık şekilli parçalarda homojen kalınlıklı tabaka oluşumu oldukça zordur. İşlem 800-1000 °C arasında ve 0,5-5 saat uygulanabilir. Banyo bileşimlerinde 0,2 A/cm² akım yoğunluğu ve 2-6 saat süre şartları kullanılarak sade karbonlu çelikte 15-70 µm kalınlıkta borlu tabaka elde edilmiştir [Selçuk, 1994].

Genel olarak sıvı ortamda borlamanın avantajları şunlardır [Baştürk ve diğ., 2006]:

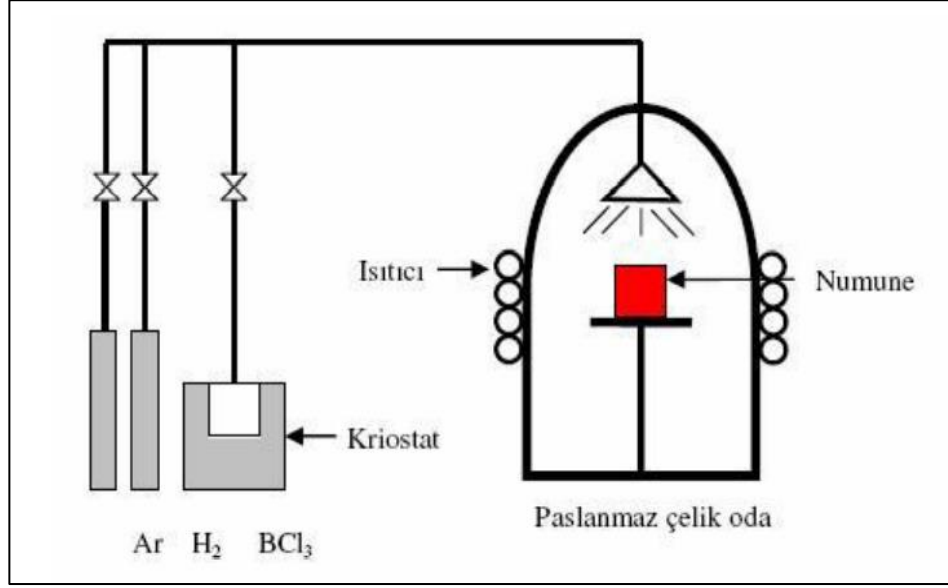
- i) İşlem maliyeti düşüktür (normal sıvı ortamda).
- ii) Uzmanlık gerektirmez.

Dezavantajları ise:

- i) Yüksek viskoziteli ergimiş boraksla 850 °C nin altında borlama yapmak kesinlikle imkansızdır. Bu sıcaklığın üzerinde ise bor banyosu içerisindeki sıcaklığın eşit dağılımına ulaşmak çok zordur.
- ii) Özellikle kompleks parçalarda bu farklı yoğunluk akımları bor tabakasının farklı kalınlıklarda olmasına neden olmaktadır.
- iii) Sıkı bir şekilde yapışmış tuz tabakası iş parçaları üzerinde oluşur ve bu oluşan tabakaların borlama işlemi tamamlandıktan sonra uzaklaştırılması maliyeti oldukça artırır.
- iv) Büyük boyutlu ve kompleks parçalara uygulanamaz.
- v) Tesisatı pahalıdır (elektroliz yönteminde).

3.2.4. Gaz Borlama

Gaz ortamda borlama işleminde kullanılan bor kaynakları bor halojenleri, diboran (B_2H_6) ve organik bor bileşikleridir. Bunlar arasından diboran (B_2H_6) ve bor halojenlerinin kullanıldığı durumlarda son derece olumlu sonuçlara ulaşılması mümkündür. Ancak zehirli ve aynı zamanda patlayıcı bir madde olan diboranın hidrojenle inceltilmesi pahalı bir işlem olup; yaklaşık 150°C 'ye yakın sıcaklıkta ayrışmaktadır. Bundan dolayı sıcak bir parça üzerine uygulanması, soğutmayı gerekli kılar. Bu ise işlemi daha kompleks hale getiren bir gerekliliktir. Tüm bunlara karşın, pek çok araştırmacı tarafından diboran ile gaz ortamda borlama işlemi gerçekleştirilmiştir [Bozkurt, 1984]. Gaz sirkülasyonu sonucunda daha homojen bir bor dağılımı sağlanması ve kolay elde edilebilmeleri, gaz borlayıcılarla ilgili başlıca avantajlardır. Gaz ortamda borlama, prensipte bor potansiyelinin ayarlanabilir olmasından ötürü, tek fazlı tabakanın elde edilebileceği bir işlemdir [Özsoy, 1991]. Gaz ortamın bileşimi, basıncı ve gazın tanktan akış hızı borlamayı etkileyen unsurlardır. Şekil 3.3'te, gaz ortamda borlama işlemi görülmektedir [Bayça ve diğ., 2004].



Şekil 3.3: Gaz ortamda borlama ünitesinin temsili şekli.

Organik bileşikler arasından bor trimetil ve bor trietilde karbon oranı yüksek olduğundan, borlamanın neticesinde, borür tabakası ile yüksek karbonlu bir tabaka da ortaya çıkar. Bu şekilde, borlamayla yayılan karbon, ortaya çıkan tabaka kalıntısını bozar. Bor halojenleriyse uygun halojen bileşimlerinin teşekkülü ile korozyona yol açarlar [Uzun, 2002].

ABD’de geliştirilmiş yöntemlerden biri ise bor ve bor karbürden ayrıışan bir gaz fazı ile gerçekleştirilen borlama işlemidir. Bu yöntemde, karıştırılan bor triklorit ve hidrojen, 1300-1500°C’de sıcak grafit çubuk üzerine gönderilerek bor karbür oluşması sağlanmaktadır. Başlangıçta ergime sıcaklığı daha yüksek olan malzemelere uygulanan yöntemden yararlanılarak, Fe temelli malzemelerle birlikte, Ti, Ni, Co ve W elementlerinin de başarılı bir şekilde borlanması sağlanmıştır [Selçuk, 1994].

Bor trikloritle gerçekleşen borlama sırasında ayrıışarak serbest kalan klorun ortamdaki hidrojenle birleşmesi sonucunda HCl oluşur. Oluşan klor ve HCl atmosfer ve sıcaklık oranlarına göre borlanan demirle reaksiyona girer. Gaz ile borlamaya ilişkin temel problem bu durumun kendisidir. Çünkü borlama çelikte yapıldığında demir klorit oluşmakta, bu da demir borür oluşumuna olmakta ve dolayısıyla korozyona yol açmaktadır [Uzun 2002].

Gaz borlama, aşağıda yer verilen gaz bileşenlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir [Akgündüz, 1991]:

i) $\text{BCl}_3/\text{H}_2 = 1/15$

- ii) B_2H_6
- iii) $B_2H_6/H_2 = 1/50$
- iv) BCl_3+H_2
- v) $(C_2H_5)_3B$
- vi) $(CH_3)_3B$

Tablo 3.5: Gaz halindeki borlayıcı bileşikler ve bazı özellikleri.

Malzeme	Formül	Teorik bor Miktarı, %	Donma noktası, °C
Bor triflorid	BF_3	15,95	- 128,8
Bor triklorid	BCl_3	9,23	- 107,3
Bor tribromid	BBr_3	4,32	- 46
Di-boran	B_2H_6	39,08	- 165
Bor trimetil	$(CH_3)_3B$	19,35	- 161
Bor trietil	$(C_2H_5)_3B$	11,04	- 94

Tablo 3.5'te, gaz halindeki borlayıcı bileşiklere ve bunların birtakım özelliklerine yer verilmiştir [Matuschka, 1980].

Gaz ortamda borlamanın avantajları şunlardır [Baştürk ve Erten, 2006]:

- i) Gaz sirkülasyonu neticesinde borun daha fazla yayınması.
- ii) Katı borlama işlemine kıyasla gelişmiş sıcaklık kararlılığı ve elde etme kolaylığı.

Dezavantajlarıysa:

- i) Trimetil borun, borlama ile C yayılımına da yol açarak tabaka kalitesini bozması,
- ii) Tesisatın pahalılığı,
- iii) Ortamın zehirli olması,
- iv) Patlama tehlikesinin büyüklüğü

şeklinde sıralanabilir

3.2.5. Plazma Borlama

Plazma borlama, borlama işleminin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için geliştirilmiş olup; bu yöntemde $B_2H_6-H_2$ ve BCl_3-H_2-Ar karışımları başarıyla kullanılmaktadır. Fakat bahsi geçen gaz karışımlardan ilki katı ya da sıvı ortam borlama prosesiyle mümkün olamayacak düşük sıcaklıklarda ($600^{\circ}C$ gibi) farklı çelikler üzerinde borlu tabaka üretilmesinde kullanılmaktadır. BCl_3-H_2-Ar gazlarının karışımında gerçekleştirilen plazma borlamanın; BCl_3 konsantrasyonu kontrol edilebilirliğinin daha yüksek olması, artık gerilme düzeyinin azalması ve borlu film tabakalarına ait mikro sertlik değerlerinin daha yüksek oluşu gibi olumlu özelliklere sahip olduğu öne sürülmektedir [Tezcan, 1996].

Elektriksel boşalma, en yaygın biçimde kullanılmakta olan plazma yöntemidir. Bir elektrik gerilim kaynağı, gaz içerisindeki iki iletken plaka arasına bağlandığında; belli koşulların sağlanması durumunda, uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminden büyükse, söz konusu iki plaka arasında bir elektrik akışı meydana gelir ve işlem bu şekilde gerçekleştirilir [Atik ve diğ., 1999].

İşlem esnasında kullanılan atmosferin zehirli olması gibi dezavantajının yanında aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir [Tezcan, 1996]:

- i) Borlanan tabakanın bileşim ve derinlik kontrollerinin gerçekleştirilebilmesi.
- ii) Bor potansiyelinin yüksek oluşu.
- iii) Daha ince borlu tabakalar elde edilebilmesi.
- iv) Kullanılan sıcaklık ve işlem süresinin kısıtlılığı.
- v) Yüksek sıcaklık fırınlarına ve aksesuarlara gereksinim duyulmaması.

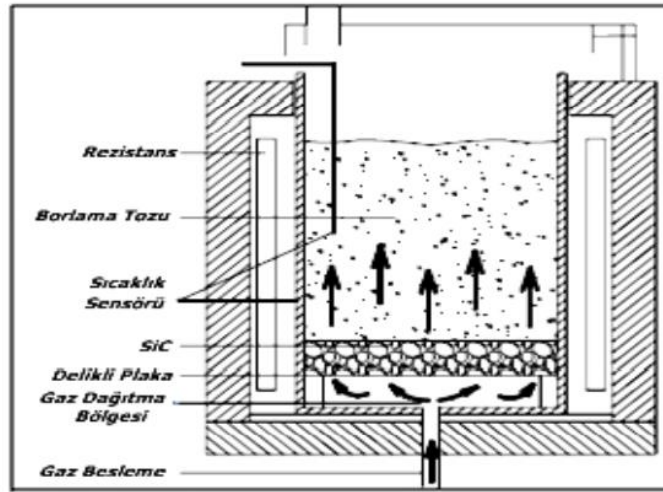
3.2.6. Akışkan Yatakta Borlama

Macun ve sıvı borlama yönteminin karışımı olan bir yöntemdir. Burada bor kaynağı olarak akışkan bir karışım kullanılmaktadır. Bor verici toz başlangıçta oksijensiz gaz (örneğin N_2/H_2 karışımı) ile akıcı hale gelmektedir. Bu şekilde malzeme yüzeyleri bor ile kaplanarak sertleştirilmektedir (Şekil 3.4) [Uluköy, 2006].

Bu yöntemin bazı avantajları şunlardır [Çalık, 2005]:

- i) Borlama sıcaklığına aniden ulaşma ve daha kısa süreli işlem görecektir parçaları doğrudan dışarıya çıkarma ile malzemede daha az ısıl gerilme meydana gelmesi.
- ii) Bor ve borlanan malzeme arasındaki çok yüksek ısı transfer hızı nedeni ile mükemmel ısıl kararlılık elde edilmesi.
- iii) Sürekli, seri ve otomatik çalışma imkânı vardır. Borlanacak parçalar aralıklı bir şekilde şarj edilir ve fırından çıkarılabilir.
- iv) Borlama sonrası parçaya doğrudan su verilebilir. Bu ise borlama ve su verme işlemlerinin tek bir aşamada yapılması anlamına gelir.
- v) Seri üretilen parçaların işlemlerinde zaman ve enerji tasarrufu sağlanır.

Bu yöntemin en büyük dezavantajı, bor ajanlarının sürekli olarak retortlarda inert gazla beraber su ile yıkanmasıdır. Ayrıca, çıkış gazı florür bileşikler tarafından kirlenmiştir ve kesinlikle arıtılmalıdır [Oruç, 2006].



Şekil 3.4: Akışkan yataқта borlama sistemi.

3.3. Borlamaya Uygun Malzemeler

Borlama işlemi, yapısal çelikler, sementasyon çeliği, temperlenmiş çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler ve dökme demirler gibi demir esaslı malzemelere, titanyum, molibden, krom, nikel, kobalt, niyobyum, tantalyum, tungsten gibi demir dışı metaller ve alaşımlarına ve bazı intermetaliklere uygulanabilmektedir [Uluköy, 2006- Genel, 2006]. Borlama işlemi borlanacak malzemeye ve tercih edilen borlama

yöntemine bağlı olarak 700-1100°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Gri dökme demirin borlama işlemi, daha yüksek sıcaklıklarda ergime başlama ihtimaline karşın, 850°C civarında gerçekleştirilir. Ayrıca içerisinde tungsten karbür gibi sert partiküller barındıran çeliklerin borlama işlemi de karbürlerin parçalanıp borürlere dönüşmemesi için 900°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılır [Fichtl W, 1988]. Alüminyum, magnezyum ve çinko gibi düşük ergime sıcaklığına sahip metaller ise borlanamazlar [Matuschka, 1980]. Tablo 3.6'da çeşitli malzemelere ait borürlerin tabaka sertlikleri ve ergime sıcaklıkları verilmektedir [Sinha, 1981].

Tablo 3.6: Çeşitli altlık malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının ergime noktaları ve mikrosertlik değerleri.

	Borür Tabakasındaki sürekli faz	Tabaka Sertliği (HV)	Ergime Sıcaklığı (°C)
V	VB ₂	3300-3910	2250
Fe	FeB	1900-2100	1650
Fe	Fe ₂ B	1800-2100	1410
Co	CoB	1850	-
Co	Co ₂ B	1500-1600	1260
Co-27,5 Cr	Co ₄ B	700-800	-
	CoB	2200 (100g)	
Co-27,5 Cr	Co ₂ B	1550 (100g)	
Ni	Co ₃ B	700-800	
	Ni ₄ B ₃	1600	
Ni	Ni ₂ B	1500	
Inco 100	Ni ₃ B	900	
		1700 (200g)	
Mo	Mo ₂ B	1660	2000
Mo	MoB ₂	2330	2100
W	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100
	W ₂ B ₅	2600	2300
Ti	TiB	2500	1900
Ti	TiB ₂	3370	2980
Ti-6Al-4V	TiB	-	-
Ti-6Al-4V	TiB ₂	3000	-
Nb	NbB ₂	2200	3050
Nb	NbB ₄	-	-
Ta	Ta ₂ B		3200-3500
Ta	TaB ₂	2500	3200
Hf	HfB ₂	2900	3250
Zr	ZrB ₂	2250	3040
Re	ReB	2700-2900	2100

3.3.1. Demir Dışı Malzemelerin Borlanması

Nikel, kobalt, molibden gibi demir esaslı olmayan malzemeler ile refrakter metaller ve alaşımları çeşitli yöntemlerle borlanabilmektedir. Bakır, bor atomunu çok iyi durdurduğu için borlanamamaktadır. Nikel plakaların borlanması genellikle BCl_3 - H_2 -Ar gaz karışımı içeren atmosferde 500-1000°C'de yapılmaktadır [Motojima, 1981]. Permalloy ise %85 B_4C ve %15 Na_2CO_3 ya da %95 B_4C ve %5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren ortamda kutu borlama yöntemiyle borlanabilmektedir.

Saf niyobyum numuneler Ekabor-2 ortamında, 940°C'de 2,4 ve 8 saat borlanmıştır. Elde edilen XRD analizi sonuçlarına göre saf niyobyum numunelerin üzerinde NbB_2 fazı oluşmuştur. Kaplama kalınlığının borlama süresiyle arttığı ve 8-22 μm arasında değiştiği bildirilmiştir. Borür tabasının sertliği 2500 HV, geçiş bölgesinin sertliği 670 HV, altlığın sertliği ise 110 HV olarak ölçülmüştür [Usta, 2005].

Yapılan başka bir çalışmada Co-WC ser-met malzemesi B_4C ve Borozar-HM ile etkileşime sokulmuştur. Alaşımın Borozar-HM ile girdiği termal reaksiyon sonucu difüzyon bölgesinde CoWB oluşurken B_4C ile etkileşimi sonucunda borca zengin CoW_2B_2 ve CoB fazlarının meydana geldiği bildirilmiştir [Zahariev, 1993].

3.3.2. Demir Esaslı Malzemelerin Borlanması

Demir esaslı malzemelerde yüzeyin borlama işlemi ile sertleştirilmesine ilişkin çalışmaların ilkinin, 1895 senesinde, Moissan gerçekleştirmiştir. Takip eden yıllarda hızlı gelişmelerin yaşandığı borlama işlemi; bugün, aşınmaya dirençli yüzeylerin elde edilmesine yönelik son derece yaygın bir kullanım alanına sahiptir [Graf, 1977].

Endüstriyel borlama işlemi, alüminyum ve silisyum içeren yatak çelikleri dışında yüzeyi sertleştirilmiş; temperlenmiş, takım ve paslanmaz çelikler gibi yapısal çelikler, döküm çelikleri, Armco (ticari saflıkta) demir, gri ve küresel grafitli dökme demirler, sinterlenmiş demir ve çelikler üzerine uygulanabilmektedir.

Daha önce belirtildiği gibi borlama termokimyasal bir yüzey kaplama yöntemi olup, difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Alaşımlarla ilgili, alaşım elementlerinin yer alan ya da ara yer katı eriyiği olarak davranacakları Hume-Rothery kurallarına göre belirlenebilmektedir. Bu kurallardan en önemlisi, atomik boyut

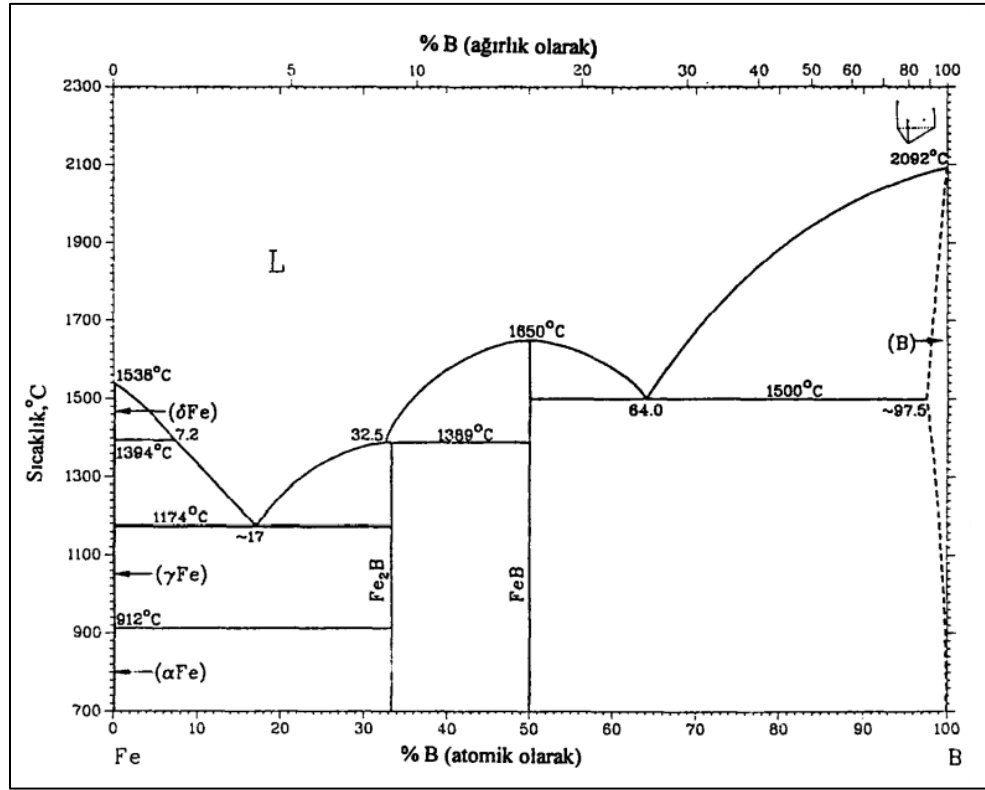
faktörü olup; buna göre Fe-B sistemi değerlendirildiğinde; borun 0,46 Å olan atom çapı demirden %27 oranında daha küçük olduğundan bor, demir ile katı eriyik oluşturur [Matuschka, 1980].

Demirde bor erirliği sıcaklığa bağlı olarak ferritte 20-80 ppm, östenit fazında ise 55- 260 ppm kadardır. Bor; östenitte (γ demirde) ara yer katı eriyiği, ferritte (α demirde) ise yer alan katı eriyik yapar [Keown ve diğ., 1977].

Demir esaslı malzemelerin borlanması esnasında bor atomları küçük atom çapları ve yüksek mobiliteleri sayesinde demir alaşımlarına kolaylıkla difüze olarak termal enerji ile iş parçasının yüzeyinde metal latisinin içerisine yerleşerek intermetalik ve oksit olmayan Fe_2B ve FeB fazlarını meydana getirirler [Özbek ve diğ., 2002; Şen ve diğ., 2005].

İkili Fe-B denge diyagramı gereğince demir ile bor arasında ağı. %8,83 bor oranında Fe_2B ve %16,23 bor oranında FeB bileşiği oluşmaktadır. 1174 °C sıcaklıkta ağı. %3,8 bor oranında ise, L (γ -Fe) + Fe_2B bileşik ve fazından teşekkül eden bir ötektik reaksiyon meydana gelmektedir (Şekil 3.5) [Massalski ve diğ., 1986].

Ötektik reaksiyon γ -Fe tane sınırlarında ve/veya Fe_2B 'da başlamaktadır. Karbon gibi alaşım elementleri bu ötektik noktasını daha düşük sıcaklıklara çekmektedir. Örneğin % ağı. 1 C ötektik sıcaklığını 50 °C aşağıya düşürür. Ötekiğin yapısı ve özellikleri bilişime ilaveten; sıvı tabakanın soğuma hızına da bağlıdır. Soğuma hızının yüksekliği ince mikroyapıyı, yüksek sertliği ve en iyi tokluğu beraberinde getirmektedir [Shao ve diğ., 1982].



Şekil 3.5: Demir-bor denge diyagramı.

Bor elementinin demirde çözünürlüğü, α -Fe ve γ -Fe 'de atomik %0,5 'dir. Fe- B ikili denge diyagramında, atomik %7,2 B konsantrasyonuna kadar 1394 °C 'de δ -Fe ' den γ +sıvıya dönüşen bir metatektik reaksiyon yer alırken, 912 °C 'de γ -Fe+Fe₂B'' den α -Fe₂B 'ye dönüşen bir reaksiyon yer almaktadır. Fe-B denge diyagramına göre; atomik %17 B içeren bileşimde α -Fe ile Fe₂B arasında 1174 °C 'de bir ötektik reaksiyon, 1389 °C 'de sıvı+FeB arasında bir peritektik reaksiyon ve atomik %33,3 B bileşiminde ise Fe₂B intermetalik bileşiği oluşmaktadır. Atomik %50 B bileşiminde ise FeB intermetalik bileşiği yer almaktadır. Birçok çalışmada, Fe₂B fazının ergime sıcaklığının 1389-1410°C aralığında ve FeB fazının 1540-1657°C aralığında olduğu rapor edilmiştir [Liao, 1993]. Fe- B denge diyagramında bulunan önemli noktalar Tablo 3.7 'da verilmiştir [Massalski ve diğ., 1986].

Tablo 3.7: Fe-B faz diyagramında bulunan önemli noktalar.

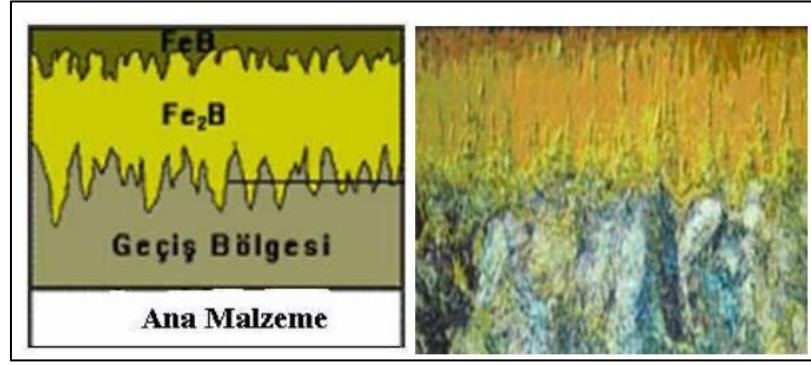
Reaksiyon	Bileşim, % at. B			Sıcaklık, °C	Reaksiyon tipi
L (δ Fe)		0		1535	
(δ Fe) (γ Fe)		0		1392	
(γ Fe) (α Fe)		0		911	
(δFe) (γ Fe) + L	0	0,5	7,2	1392±10	Metatektik
(γ Fe) (α Fe) + Fe ₂ B	0	0	33,3	911±10	Peritektoid
L (γ Fe) + Fe ₂ B	17	0	33,3	1174±30	Ötektik
L + FeB Fe ₂ B	32,5	50	33,3	1389±50	Peritektik
L FeB		50		1650±60	Normal ergiyen
L FeB +(βB)	64	50	>98,5	1500±10	Ötektik
L (βB)		100		2092±30	

3.4. Bor Tabakası Özellikleri

Borlanan malzemenin kimyasal bileşimi, borlama ortamının bileşimi, işlem sıcaklığı ve süresi, ilave ısı işlemler borlu tabakanın taşıdığı özelliklerini belirlemektedir. Özellikle demir ve çelik türü malzemede, borlama işleminin neticesinde ana yapının dışında borür tabakasının ve geçiş bölgesinin oluşturduğu 2 farklı yapı ile karşılaşmaktadır [Özsoy, 2001].

3.4.1. Borür Tabakası

Borür tabakası kaplamanın en dış yüzeyiyle yüzeyin altındaki dişli kısmın sonuna kadar olan ve borürlerden meydana gelen kısma verilen addır. (Şekil 3.6). Bu bölgenin bir diğer adı da difüzyon bölgesidir [Çalık ve diğ., 2004].



Şekil 3.6: Borlama sonrası alaşımsız çelikte FeB ve Fe₂B fazlarının temsili ve metalografik görünüşü.

Demir ve demir alaşımlarını borlama işleminde, tek fazlı (Fe₂B) ya da çift fazlı (FeB+Fe₂B) borür tabakaları oluşur. Borlayıcı ortamdan elde edilen aktif bor, Fe₂B oluşumu için esas malzeme tarafından tüketilen miktardan daha fazla olduğundan işlem koşullarında yalnızca Fe₂B oluşmaz, eş zamanlı olarak Fe₂B'ye göre bor bakımından daha zengin reaksiyon ürünleri de ortaya çıkabilir [Çalık ve diğ., 2002]. FeB ve Fe₂B ye ait tipik özellikler Tablo 3.8' de verilmiştir [Sinha, 1991]:

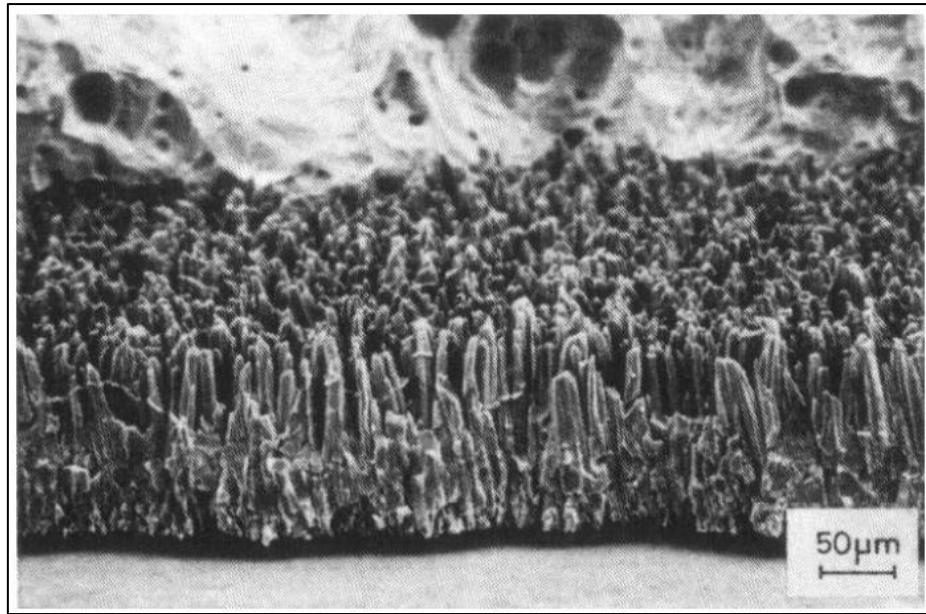
Tablo 3.8: Fe₂B ve FeB fazlarının tipik özellikleri.

Özellik	Fe ₂ B	FeB
Kristal Yapı	Hacim Merkezli Tetragonal	Ortorombik
Latis Parametresi, Å	A = 5,078; c = 4,28	A = 4,053; b = 5,495; c = 2,946
Mikrosertlik, GPa	18-20	19-21
Elastite Modülü, GPa	280-295	590
Bor İçeriği, % ağı.	8,83	16,23
Yoğunluk, (gr/cm ³)	15888	27546
Termal Genleşme Katsayısı, (ppm/°C)	7,65 (200-600 °C) 4,25 (100-800 °C)	23 (200-600 °C)
Ergime Sıcaklığı, °C	1389-410	1540-1657
Termal İletkenlik, (W/m °K)	30,1 (20 °C)	12,0 (20 °C)
Elektriksel Direnç, (10 ⁻⁶ Ω.cm)	38	80
Renk	Gri	Gri

Genel olarak, bor tabakasında testere dişi biçiminde tek bir Fe_2B fazının oluşması, FeB ve Fe_2B çift fazlı tabakanın oluşmasından daha çok istenen bir durumdur. Yaklaşık ağı. %16,23 bor içeren FeB faz, bor yönünden zengindir. Bu durum istenmez çünkü FeB fazı diğer demir bor fazlarından daha gevrekler. Fe_2B fazı ise ağırlıkça %8,93 bor içerir ve daha az kırılımandır. Borür tabakasında, çatlak oluşumu ve kabuk gibi kalkma ve yırtılmalar çift fazlı tabakalarda ve FeB fazında çok sık oluşur. Bunun nedeni FeB ve Fe_2B fazlarının birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamalarıdır. Bu çatlaklar bir mekanik yük uygulandığında pul pul ya da yaprak yaprak dökülmeye sebep olmaktadır [Çalık ve diğ., 2002; Özbek, 1999; Şen, 1998].

FeB ve Fe_2B , optik mikroskop altında, birbirlerinden renk farkı ile ayırt edilebilmekte olup; FeB fazının Fe_2B fazına göre daha koyu renkli olduğu görülmüştür [Çalık ve diğ., 2004]. Eş zamanlı olarak, FeB ile Fe_2B ve Fe_2B ile matris ara yüzeyinde kolonsal bir yapı bulunmaktadır (Şekil 3.6) FeB fazı, Fe_2B üzerinde oluşurken ve Fe_2B fazına kıyasla içerdii bor miktarı daha fazladır. Bor tabakası kalınlığı, borlama sıcaklığına ve borlama süresine bağı artabilir [Çeğıl ve diğ., 2002].

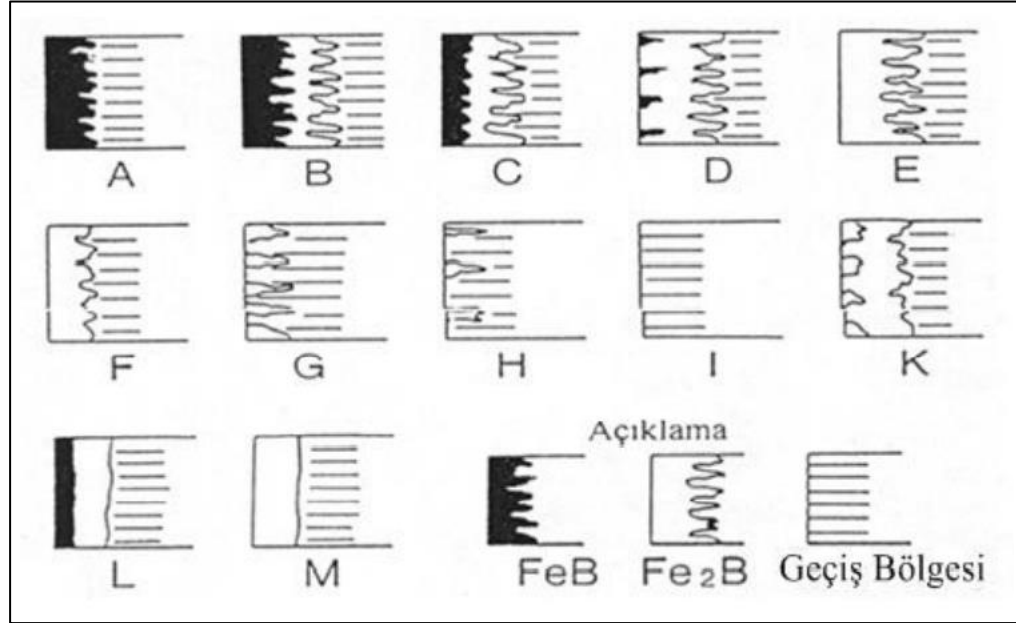
Şekil 3.7; borlanmış bir çeliğin %18 hidroklorik çözeltisinde birkaç saatlik süreyle kaynatılması sonucu çözünmüş yaklaşık 120 μm uzunlukta diş biçimli demirborür kristallerinin (Fe_2B) SEM görüntüsüne yer vermektedir [Matuschka, 1980].



Şekil 3.7: Diş biçimli demirborür kristalleri (Fe_2B).

Borür tabakaların sahip olduğu yapı; borlama metoduna, borlama işleminin

yapılacağı malzemenin bileşim formülüne, borlama işleminin yapılacağı ortama ve işlemin gerçekleştirildiği koşullara bağlı olarak; düz ya da taraksı bir formda olabilmektedir. Tabaka tiplerinden yola çıkarak, birtakım tabaka özellikleri belirlenebilmektedir. Çeşitli borlama yöntemleri ile 12 farklı yapıda borür tabakası elde edilebilmektedir. Şekil 3.8; Kunst ve Schaaber tarafından geliştirilen sistematik sınıflandırmanın şematik gösterimine yer verir [Uzun, 2002].



Şekil 3.8: Borür tabakası çeşitleri.

- A: Tek fazlı tabaka, yalnızca FeB
- B: İki fazlı tabaka, Fe_2B ve FeB
- C: İki fazlı tabaka, B' dekinden daha ince bir FeB tabakası
- D: İki fazlı tabaka, yalnız FeB dişleri izole edilmiş
- E: Tek fazlı tabaka, yalnızca Fe_2B , kuvvetli dişler
- F: Tek fazlı tabaka, yalnızca Fe_2B , daha az kuvvetli dişler
- G: Fe_2B dişli özel tabaka
- H: Fe_2B dişleri çok izole edilmiş tabaka
- I: Geçiş bölgesi
- K: Bozulmuş tabaka
- L: İki fazlı tabaka, düz yani taraksı olmayan düz yapı
- M: Tek fazlı tabaka, FeB ve Fe_2B , düz

Endüstriyel olarak, E ve F tipi, yani tek fazlı borür tabakası (Fe_2B) tercih edilmekte olup; bu tabakalar, düşük kırılma katsayısına sahiptir. Bundan dolayı, borlamanın ardından altlık malzemeye ısı işlemleri uygulanabilmekte olup, bu işlemler borlu tabakanın özelliklerine negatif etkide bulunmaz. Bunun yanı sıra, FeB ve Fe_2B arasında tipik çatlak oluşumunun önüne geçilmiş olur [Matuschka, 1980].

3.4.2. Geçiş Bölgesi

Borür tabakası ve altlık malzeme ana yapısı arasındaki bölgeye geçiş bölgesi adı verilir. Borlama işleminde, çelik bileşiminde mevcut elementler söz konusu bölgede yeniden dağılır. FeB ve Fe_2B tabakalarının C ve Si gibi elementleri çözündürememesinden kaynaklı olarak, bu elementler yüzeyden içeriye doğru itilirler. Bu bölgede borür oluşturmak için yeterli miktarda bor mevcut değildir. Geçiş bölgesinin bunun sonucunda oluştuğu bilinmektedir. Geçiş bölgesi, mikroyapı yönünden altlık malzeme ve borür tabaka ile farklılıklar barındırır. Söz konusu bölgenin kalınlığı, borür tabakasındaki kalınlığın 10-15 katına kadar ulaşabilmektedir. Bor bu bölgede tane irileşmesine yol açtığından, geçiş bölgesinde malzemenin taneleri irileşirken sertlik derecesinde düşüş yaşanmaktadır [Çalık ve diğ., 2002].

3.5. Demir Esaslı Alaşım Elementlerinin Borür Tabakasına Etkisi

Borlama önemli bir yüzey modifikasyon işlemi olup çeşitli metal malzemelerin yüzey sertliğini artırmada ve aşınma, korozyon dirençlerini geliştirmede etkilidir. Bu önemli avantajlarından dolayı başta takım çelikleri [Meléndez,1997; Özbek, 2000; Özbek, 2002] olmak üzere birçok değişik çeliğin borlanması [Bindal, 1999; Bindal,2007; Campos, 2007; Genel, 2006; Kartal, 2006; Kukla, 2006; Uslu, 2006; Xu, 2001; Yan, 2001; Yu, 2005] çalışılmıştır. Genelde alaşım elementlerinin bor difüzyonunu düşürerek, matris ve kaplamanın özelliklerini değiştirdikleri belirtilmektedir [Bindal, 1991]. Çeliklerde borür tabakası ve arayüzey morfolojisinin, faz bileşiminin; borür büyüme mekanizması ve kinetiğinin, tüm bunların neticesinde mikrosertlik ile kalınlığın altlık malzemenin içerdiği alaşım elementlerinin etkisinde olduğu rapor edilmiştir [Brakman, 1989; Campos, 2007; Carbuciccho, 1987;

Chatterjee-Fischer, 1976; Meriç, 2000; Sinha,1991; Şen, 2005; Tsipas, 1987; Uslu, 2006; Xu,2001]. Çeliklerin borlanması literatür incelendiğinde borür tabakası/altlık malzeme ara yüzeyinde morfolojik açıdan iki farklı yapıya rastlanmıştır. İlki, sade karbonlu ve az alaşımlı çeliklerin borlanmasında görülen testere dişi şeklindeki girintili-çıkıntılı ara yüzey formu diğeri ise, yüksek karbonlu ve yüksek alaşımlı çeliklerin borlanmasında görülen daha düz şeklindeki ara yüzey formudur. Mekanik özelliklere etki üzerinden değerlendirildiğinde; testere dişi formundaki arayüzey yapısı, düz formdaki arayüzey yapısına nazaran; borür tabakasının toplam sınır uzunluğunu ve alanını artırmasından dolayı, borür tabakasının altlık malzemeye çok daha iyi tutunmasını ve sınırdaki kalıntı gerilmelerin daha geniş bir alana yayılarak gerilmelerden kaynaklı sorunların giderilmesinden dolayı tercih edilmektedir [Bozkurt, 1984; Hunger ve Trute, 1994]. Bahsedilen bu gerilmeler; faz oluşumları esnasında FeB ve Fe₂B fazlarının birbirlerine basma ve çekme gerilmeleri uygulamalarından (FeB: Çekme gerilmesi, Fe₂B: Basma gerilmesi oluşturmaktadır) ve bu iki fazın farklı termal genleşme katsayılarına sahip olmalarından ($\alpha_{FeB} = 23 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Fe_2B} = 7.85 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) meydana geldiği de bilinmektedir. Dolayısıyla mekanik özellikler de borür tabakasının kimyasal bileşimine ve yapısına dolayısıyla altlık malzemenin kimyasal bileşimine bağlıdır [Sinha,1991].

Alaşımlar elementlerinden karbon, krom, nikel ve silisyumun çeliklerde borlanma özellikleri üzerindeki etkisi rapor edilmiştir [Brakman, 1989; Campos, 2007; Carbuciccho, 1987; Chatterjee-Fischer, 1976; Meriç, 2000; Sinha,1991; Şen, 2005; Tsipas, 1987; Xu,2001].

Karbon, demir borürlerde çözünemediğinden, ana malzemeye doğru yayılarak, tabakanın altında Fe₃C, Cr₃C, Fe₆C₃ gibi karbür veya bor sementit Fe₃ (C, B) halinde birikir. Karbon, geçiş bölgesi adı verilen bu bölgenin yapısına etki ederken, daha düzenli ve sert bir yapı ortaya çıkmasına yol açar. Karbon yoğunlaşmasında meydana gelen artış, daha dengeli su vermeyi, bunun sonucu olarak da çok sert borür tabakasından, yumuşak olan ana malzemeye doğru daha dengeli bir geçişi mümkün kılar [Meriç, 2000; Sinha, 1991; Şen, 2005; Tsipas, 1987; Uzun, 2002].

FeB ve Fe₂B bileşiklerinde %0,4 C 'a kadar çözünürlük devam etmekte ve bundan sonrasında çözünme zorlaşmaktadır. Karbon miktarının aşırı artması, borür tabakasının toplam kalınlığında ve sertliğinde azalmaya yol açarken, demir borürlere ait izafi dengelerde değişime sebep olur [Özsoy,1991].

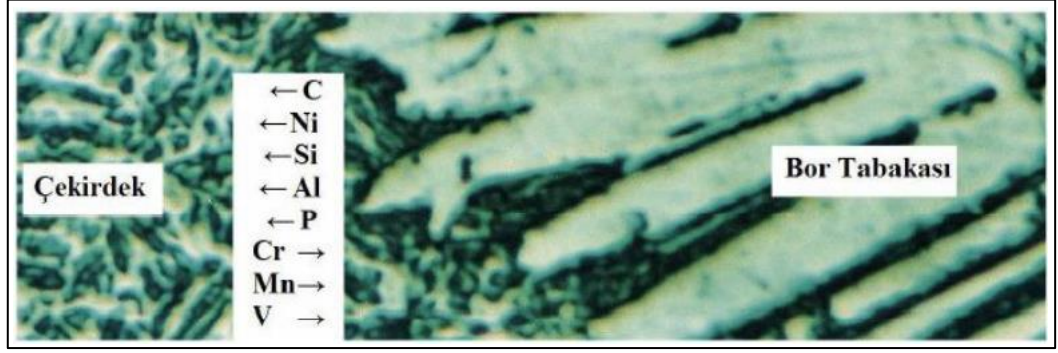
Blazon (1975), karbon miktarının artışı ile borür tabakası kalınlığındaki

azalmayı FeB'nin azalmasına bağlamaktadır. %1,2-1,25 karbon bileşiminde FeB'nin tamamen ortadan kalkacağını ve sertliğin düşeceğini söylemektedir. Karbon miktarının artışı ile testere dişi şeklindeki yapı düzleşir [Uzun, 2002].

Borlanan çeliklerde nikel miktarının artmasıyla birlikte borlu tabaka/matris arayüzeyi daha da düzenli olmaktadır. 800 °C 'de FeB ve Fe₂B fazlarında nikel atomik olarak sırasıyla %70 ve %100 demirin yerini alabilmektedir. Nikel miktarının artmasıyla (Fe, M) B fazının en dış tabakasında nisbeten yüksek oranda düşme meydana gelir [Badini, 1987]. Bu da iki fazlı bir numunede, atom numarası demirden daha yüksek olan nikelin borca zengin fazdan düşük bor fazına yayındığını düşündürmektedir. Yüksek nikel oranı borür tabakasının kolonsal yapısını azaltmakta yüksek poroziteyi ve kötü mekanik özellikleri beraberinde getirmektedir [Goeuriot, 1982]. Buna karşılık; nikel, borür tabakası ile matris arasında segrege olduğundan düşük poroziteli Fe₂B tabakasının gelişmesine yardımcı olabilecektir. Nikel miktarı artışı (Fe, Ni) 2B tipi fazın sertliğinde azalmaya neden olurken, (Fe, Ni) B bileşiğinin sertliğinde herhangi bir değişme meydana gelmemiştir [Badini, 1987].

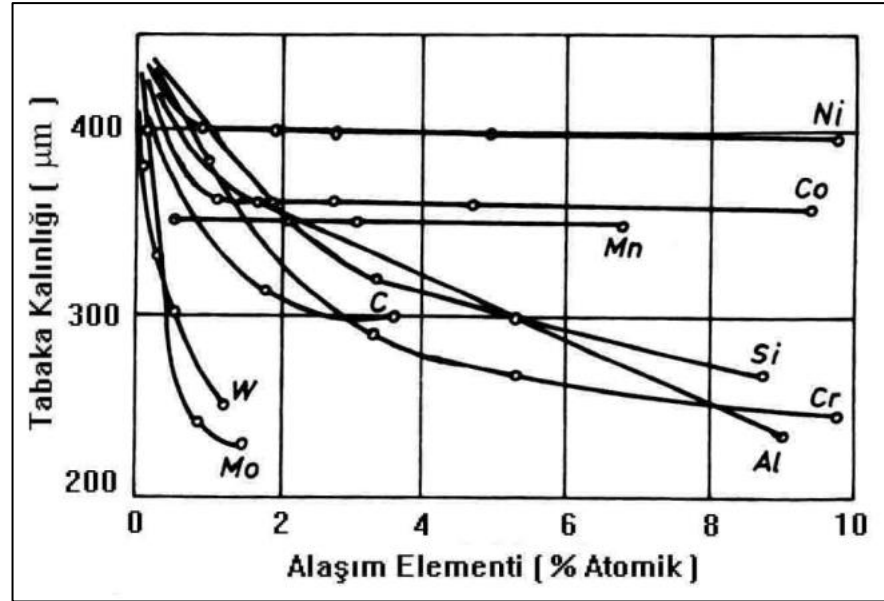
Krom hem demir borürlerin içerisinde çözünmekte hem de kaplama tabakası ile çelik arasındaki arayüzeyde birikerek ayrı bir CrB fazı oluşturmaktadır. Nikel ise kaplama tabakası altında yoğunlaşmakta ve Fe₂B fazının içine girmektedir [Tsipar, 1987]. Krom ve nikel kaplama tabakası kalınlığını azaltarak düşük karbon çeliklerinde görülen testere dişi şeklindeki arayüzey yapısını düzleştirmektedirler [Brakman, 1989; Carbuciccho, 1987; Chatterjee-Fischer, 1976; Tsipar, 1987]. İçerdiği Cr oranı %6'nın üzerinde olan çeliklerin borür tabakası altlık malzemenin üzerine neredeyse pürüzsüz biçimde dayanır ve borür tabakasının tutunma mukavemeti olumsuz etkilenir. Cr'un etkisi ile incelen tabakayı, yine FeB ve Fe₂B fazları meydana getiri. Cr'nin bu fazlar içinde yer almasıyla, (FeCr)B ve (FeCr) 2B halinde borür oluşur. Böyle bir durumdaysa, tabakaya ait aşınma ve korozyon dayanımlarını artar [Selçuk, 1994].

Alaşım elementlerinin borlama sırasındaki hareket yönü Şekil 3.9 'deki resim üzerinde gösterilmiştir [Uluköy, 2005].



Şekil 3.9: Alaşım elementlerinin borlama sırasındaki hareket yönü.

Alaşım elementlerinin çelikte yüzeysel oluşan borür tabakası kalınlığına etkileri Şekil 3.10’ da görülmektedir [Sinha,1991].



Şekil 3.10: Çeliklerde alaşım elementlerinin borür tabaka kalınlığına etkisi.

Alaşım elementlerinin demirli alaşımların borlanması üzerindeki tekil etkilerinin belirlenebilmesi için bu alaşım elementlerinin saf demire katılıp ikili alaşım oluşturulması ve sonrasında bu ikili alaşımların borlanarak incelenmesi uygun bir seçenek olarak belirlenmiştir [Gençer, 2011; Gençer ve Tarakçı, 2008; Keddām ve diğ., 2010]. Bu amaçla nikel, krom, mangan ve titanyumun saf demirin borlanma özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Nikel ve kromun borlanma üzerindeki etkilerini saf demirle ikili alaşım yaparak raporlamışlardır. Bu çalışmalar göstermiştir ki; nikel ve krom borür tabakası

kalınlığını azaltmakta ancak sertliğini yükseltmektedir. Kromun nikle göre daha etkili olduğu bu çalışmada ayrıca belirtilmiştir [Badini ve diğ., 1986].

Bu sistemik yöntemle yapılan çalışmalarda krom %26 'ya kadar eklenmiştir. Yapılan çalışmalarda kromun borür tabakasını düşürdüğü tespit edilmiştir. Fe-4Cr yani %4 Cr içeren ikili demir alaşımlarında borür tabakasının kalınlığı 65-95 μm , Fe-12Cr alaşımlarında ise düzlemsel yapıda 65 μm 'lik borür tabakası, Fe-26Cr alaşımlarında ise kalınlığı 5 μm 'yi geçmeyen düzlemsel borür tabakaları elde edilmiştir. Fakat az sayıdaki iğnesel borür kristalleri, matrise doğru içerilere kadar yayılmıştır. Matristeki krom miktarının artmasıyla, borür tabakasının/matris ara yüzünün kolonsal yapıdan düz hale geçmesi, alaşım elementinin borür tabakası içinde demir atomlarının yerini almasından kaynaklanmaktadır. Krom 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de FeB fazında ağırlığı %40 oranında olan demirin yerini alabilmekte olup, burada $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})\text{B}$ ve $(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{B}$ bileşikler bulunmaktadır. Benzer biçimde, Fe_2B fazı içerisinde ağırlıkça % 17 oranında krom çözünebilmekte olup; ve $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ ve $\gamma\text{-(Cr,Fe)}_2\text{B}$ fazları şeklinde yer almaktadır. Fe-4Cr alaşımının yüzeyinde yapılan XRD analizinin sonucuna göre yönelmemiş FeB ve Fe_2B fakat matrise yaklaşan tabakalarda yönelmiş Fe_2B fazı gözlenmiştir. CrB (krom borür) fazı Fe-26Cr alaşımına kadar gözlenmemiş fakat Fe-26Cr 'da tabaka sadece CrB fazından oluşmuştur. Krom tabaka boyunca neredeyse homojen bir dağılım göstermekte olup; kromlu çeliklerde son derece düzgün bir geçiş belgesi görülür. Krom içeren borür tabakasındaki sertlik derecesi, krom miktarıyla doğru orantılıdır.

Demir içerisinde krom miktarındaki artışla birlikte, Fe_2B fazına kıyasla bor bakımından daha zengin olan FeB tabakası kalınlığında artış görülür. Bununla birlikte FeB/ FeB_x oranı da artış gösterecektir. Bu ise, borür tabakasının dış kısmının, iç kısma göre yoğunluğunun daha da düşük olmasına sebep olmaktadır.

Nikel hem borür tabaka kalınlığına hem de tabaka morfolojisine negatif etkiye bulunmaktadır. Altlık malzemede ağırlıkça %9 'a kadar nikel bulunması tabaka geometrisini olumsuz olarak etkilememektedir. Borür tabakasındaki nikel miktarındaki artışı, kaplama/matris arayüzeyinde kolonsal yapının düzlemsel yapıya bürünmesine ve porozitede artışa yol açarken, kaplamanın sertlik seviyesinin de düşmesine sebep olmaktadır.

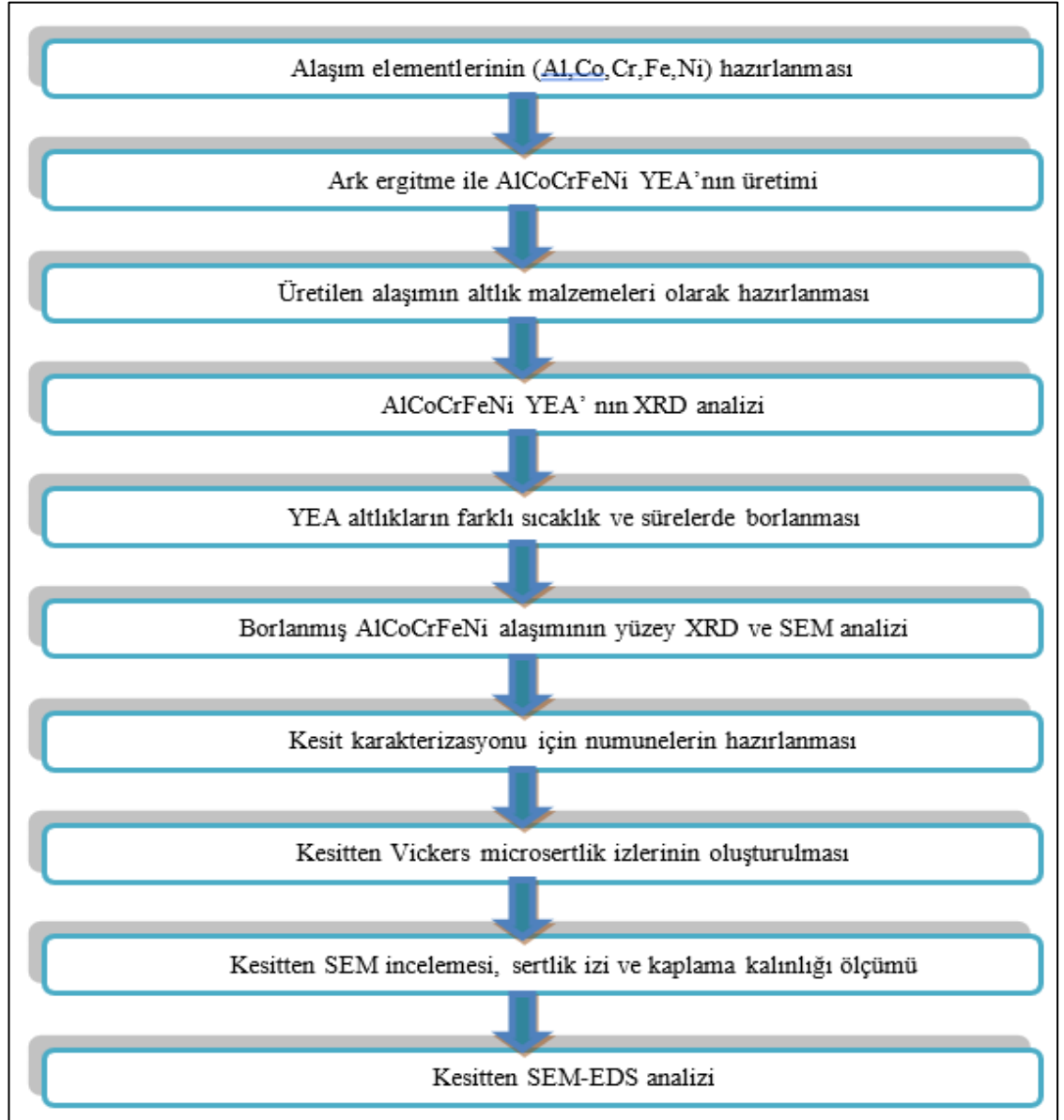
Literatürde AlCoCrFeNi YEA'ına, alaşım elementlerinin mekanik özelliklerine etkisi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olsa da eşit miktarda kullanılan elementlerin karışımı ile oluşturulan AlCoCrFeNi alaşımının borlanması ile ilgili hiçbir çalışmaya

rastlanılmamıştır. Bu tez çalışması ile literatürdeki bu boşluğu doldurmak hedeflenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Amaç ve Deneysel Program

Bu çalışmada, ark ergitme yöntemi ile üretilen AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımı ön karakterizasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C sıcaklık değerlerinde Ekabor-II tozu ile 3, 6, 9 saatlik sürelerle kutu borlama işlemi uygulanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 4.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Deneysel çalışmalara ait akış şeması

Değişik sıcaklıklarda ve sürelerde borlama işlemine maruz bırakılan AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımı OM, XRD, SEM, SEM-EDS ve mikrosertlik ölçüm cihazıyla karakterize edilmiştir.

4.2. AlCoCrFeNi YEA'nın Üretilmesi

%99,9 ve üzeri saflıkta olan ve Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği metal laboratuvarından temin edilen Al, Co, Cr, Fe, Ni parçacıkları, atomik olarak eşit miktarda olacak şekilde ağırlıkları hesaplandı ve hassas elektronik terazi kullanarak tartılarak, toplam ağırlıkları farklı 2 alaşım hazırlandı (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: YEA hazırlamak için kullanılan element miktarları.

Element	Atomik (%)	Alaşım 1 Ağırlık (gr)	Alaşım 2 Ağırlık (gr)
Al	20	7,37	3,68
Co	20	16,17	8,05
Cr	20	14,21	7,10
Fe	20	15,26	7,63
Ni	20	16,05	8,02
Toplam	100	69,06	34,48

Tablo 4.1'de miktarları verilen metaller ark ergitme cihazındaki su soğutmalı bakır kalıp üzerindeki bölmelere yerleştirildi. Cihazın vakum odası kapatıldı ve sahip olduğu yüksek vakum pompası çalıştırılarak vakum seviyesi 4×10^{-6} bar değerine ulaşılan kadar vakuma alındı. Vakuma alma işlemi bittikten sonra vakum haznesinin basıncı 750 Mbar değerine ulaşana kadar argon (Ar) gazı ile doldurularak ergime işlemine hazır hale getirildi ve 500A akım şiddeti uygulanarak ergitildi. Alaşımı oluşturan elementlerin homojen karıştığından emin olmak için ark ergitme işlemi 10 dakika boyunca devam ettirildi. İşlem sonunda Alaşım 1'den 2 adet, Alaşım 2'den 1 adet olmak üzere yaklaşık 4cm x 1,2 cm x 1cm boyutlarında 3 adet dikdörtgenler prizması kabul edilebilecek şekilde ingotlar elde edildi.

4.3. Altlık Malzemenin Metalografik Olarak Hazırlanması

Ark ergitme cihazında hazırlanan AlCoCrFeNi YEA'a ait ingotlardan kaba numune kesme cihazında (DISCOTON5) kalınlıkları en az 1,8 mm. en fazla 2,5 mm. olacak şekilde her ingottan 5'er adet numune dilimlenerek hazırlanmıştır. Ortalama boyutları 0,2 cm x 0,9 cm x 0,9 cm olan 15 adet altlık numuneleri elde edildi.

Bu numuneler daha sonra sırasıyla 160, 240, 320, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 numaralı SiC zımparalar ile zımparalandı. Daha sonra tane boyutu ortalama 2,5 µm alümina içeren süspansiyon kullanılarak bu numuneler parlatıldı. Parlatılmış numuneler su ve alkol ile yıkanıp sıcak hava akımında kurutulmuşlardır. Bu sırada numunelerin metalografik hazırlama işlemlerinin başarılı olup olmadığı optik mikroskop yardımıyla takip edilmiş; yeterli görülmeyenler (yüzeyde çizik olması, zımparalama yönünün tek yönlü olmaması) aynı metalografik hazırlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra metalografik inceleme için hazırlanan numuneler muhtemel kir, alümina vb. kalıntılarından arındırılmak üzere etil alkol içerisinde 4 dakika süre ile ultrasonik banyoda tutulmuştur.

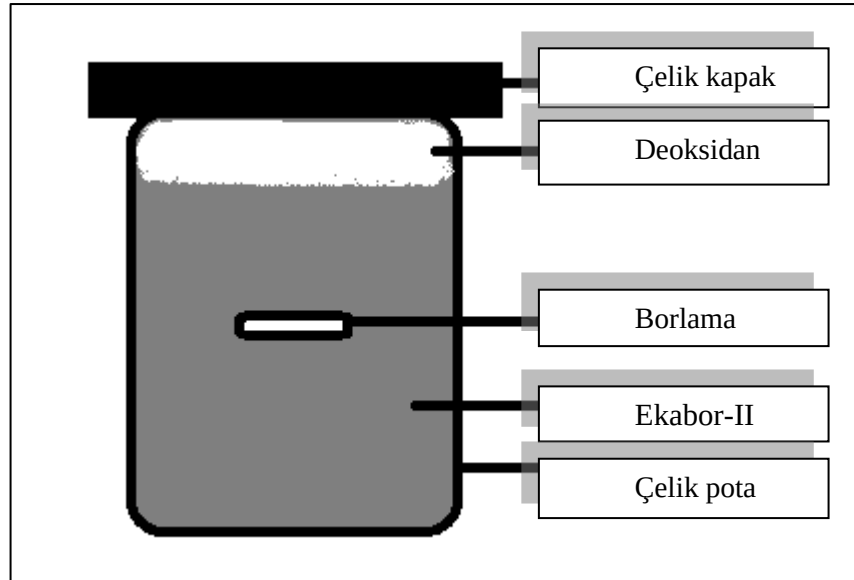
4.4. Altlık Malzemelerin Borlama Öncesi Karakterizasyonu

Metalografik olarak hazırlanan numuneler XRD cihazında (Bruker Advance D8) analiz edilmiştir. XRD analizleri, Cu-K α radyasyonu ile 40 mA akım ve 40 kV jeneratör gerilimi altında 20°-100° açı aralığında 1 derece/dk hız ile gerçekleştirilmiştir.

4.5. Borlama İşlemi

Borlama işlemi 1200 °C'ye çıkabilen dijital kontrollü Protherm marka kutu fırında alümina pota içerisinde Ekabor 2 tozu kullanarak yapıldı. Öncelikle fırının sıcaklık rejim hassasiyetini belirlemek için ısı çifti (Thermocouple) telleri dijital multimetreye bağlanarak sıcaklık ölçüldü. Fırının ± 5 °C sıcaklık hassaslığında olduğu tespit edildi. Daha sonra borlama tozları içerisinde nem kalmaması için vakumlu MMM-Group markalı etüvde 100 °C'de 3 saat bekletildi. Numuneler bor tozu içeren

elik pota içerisine gömüldü ve bor tozunun en üstüne numunelerin oksitlenmesini engellemek için deoksidan ekrit tozu eklenip pota elik kapak ile kapatıldı. Numunenin gömülü olduğu bor tozu, ekrit tozu ve borlama potasının Şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Numunenin içerisinde olduğu pota kutu fırına yerleştirildikten sonra fırın kapağı kapatılıp fırın 20 C/dk ile hedeflenen borlama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve hedeflenen sıcaklıkta, hedeflenen süre borlama işlemi devam ettirildi. Borlama işlemi tamamlandıktan sonra fırının elektriği kesildi ve soğutma işlemi fırın içerisinde fırının kapağı açılarak gerçekleştirildi. Borlama işlemi 800 C, 900 C, 1000 C ve 1100 C’de 3, 6 ve 9 saatte gerçekleştirildi. Böylelikle 4 farklı sıcaklık ve her sıcaklıkta 3 farklı sürede borlama işlemi yapılarak toplamda 12 farklı borlanmış numune hazırlandı. Borlama işlemi bittikten sonra numuneler saf etanol içerisinde ultrasonik banyoya atılarak mekanik olarak yapışmış olabilecek tozlar temizlendi. Ultrasonik olarak temizlenen numuneler sıcak havaya maruz bırakılarak kurutuldu ve mikroyapı karakterizasyonu için hazır hale getirildi.



Şekil 4.2: Borlama tozu ve numune içeren borlama potasının Şematik gösterimi.

4.6. Borlanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonu

4.6.1. XRD Analizi

Borlama öncesi olduğu gibi borlanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan fazları belirlemek için, Brukers D8 (40 kW, 40 mA) marka cihazı ile Cu-K α radyasyonu altında, 20°-100° tarama açısı aralığında, 2°/dak tarama hızıyla XRD analizi yapıldı. Oluşan fazların tayini, fazlara ait item defterlerindeki veriler ile, tespit edilen piklerin kırınım açısı değerlerinin eşleştirilmesi ile yapıldı. Ayrıca hangi faza ait olduğu belirlenemeyen piklerin tespitinde literatürdeki ilgili çalışmalar incelenmiş ve bu piklerin ait olduğu fazlar belirlenmeye çalışılmıştır.

4.6.2. Yüzeyden SEM Analizi

Borlanmış ve ultrasonik banyoda temizlenmiş numuneler, iletkenliğini arttırmak amacıyla yüzeyleri altın ile ince film ile kaplandıktan sonra numunelerin yüzeylerinin incelenmesi Philips XL30 FEG marka SEM ile SED ve BSED detektörleri kullanılarak yapıldı. Çeşitli büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri incelenerek kaydedildi.

4.7. Borlanmış Numunelerin Kesitten Karakterizasyonu

4.7.1. Numunelerin Hazırlanması

Borlanmış numunelerin kesitten incelenmesini yapmak için kesitlerini açığa çıkarmak amacıyla bu numuneler ortadan ikiye kesilmiştir. Bu amaçla borlanmış numunelerin yüzeyinden muhtemel kaplama dökülmesini engellemek için hassas numune kesme cihazında (BUHLER) elmas testere ile düşük kesme hızlarında kesilmiştir. Kesme işlemi sonrasında kesme yüzeyinde çapak bulunması durumunda bu çapaklar 240 numara zımpara kağıdında el ile aşındırılmıştır. Sonrasında 12 farklı şartta (sıcaklık, süre) elde edilen her bir numunenin iki parçasından biri; numunelerin kesitleri (kesilen taraf) tabana paralel olacak ve numunelerin aralarında fazla boşluk kalmayacak şekilde polipropilen silindirik kalıpların merkezine oturtulmuştur.

Kalıpların iç yüzeyine vazelin sürülerek reçinenin kürlenmesinden sonra kalıptan kolay çıkması sağlanmıştır. İçerisinde numune bulunan bu kalıplar çift bileşenli sıvı epoksi reçine ile doldurulmuştur. 24 saat kalıp içerisinde bekletilerek reçinenin kürlenmesi sağlandıktan sonra, soğuk reçineye gömülmüş numuneler polipropilen kalıplarından çıkartılmış ve metalografik hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Kesitlerini açığa çıkarmak üzere reçineye gömülmüş numuneler öncelikle döner disk zımparalama cihazında (Struers LaboPol-5 500 rpm) 240 numara SiC zımparadan başlayarak sırası ile 600, 800, 1200 ve 2400 numara SiC zımpara ile düşük dönme devirlerinde aşındırılmışlardır. Aşındırma işlemi tamamlanan numuneler daha sonra döner disk parlatma cihazında (Struers LaboPol-5 500 rpm) önce tane boyutu ortalama 2,5 µm olan alümina tozu içeren solüsyon ile sonrasında tane boyutu 1 µm alümina toz içeren solüsyon disk üzerindeki çuhaya tatbik ederek parlatılmışlardır. Parlatma işlemi bittikten sonra kesiti açığa çıkmış reçineye gömülü numuneler saf su ve alkol ile yıkanıp sıcak hava akımına kurutulmuşlardır. Daha sonra zımparalama ve parlatmadan kaynaklı muhtemel kalıntıları gidermek üzere numuneler saf alkol dolu beherlere alınarak ultrasonik banyoda 2 dakika süreyle bekletilmişlerdir. Sonrasında yine saf alkol ile yıkanıp sıcak hava akımında kurutulan numuneler uygun şekilde kodlanarak desikatöre alınmış ve gerekli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

4.7.2. Kesit Mikroyapı Analizi

Kesitleri açığa çıkacak şekilde reçineye gömülmüş ve metalografik olarak hazırlanmış borlanmış numunelerin kesitten mikroyapılarının incelenmesi Philips XL30 FEG marka SEM ile SED ve BSED detektörleri kullanılarak yapıldı. Kesit SEM analizleri oluşan borür tabakasının kalınlığını, morfolojisini, oluşan gözeneklerin şeklini ve dağılımını, borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris içerisinde oluşmuş olan çökeltilerin boyutlarını, dağılımını ve morfolojisini belirlemek amacıyla kesit karakterizasyonuna hazırlanmış numunelere yapıldı. Daha iyi görüntü elde edilmesi için iletkenliğin artırılması adına numuneler ince altın tabaka ile kaplanmışlardır.

4.7.3. Kaplama Kalınlığı Belirleme

Kaplama kalınlığı ölçümleri Optik Mikroskop, OM (Zeiss Imager.M1m) ve

Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM (Philips XL30 SFEG) görüntülerinden faydalanılarak yapılmıştır. OM ile, numune yüzeyleri farklı büyütme için, kaplama kalınlığının belirgin olacağı bölgelerden görüntüler elde edilmiştir. Her bir mikrofotoğraftan en az 20 farklı kalınlık ölçülerek ortalamaları alınmış ve tüm borlanmış numunelere ait kaplama kalınlıkları hesaplanmıştır. Kplama kalınlığı tespit edilen testere dişi yapının nüfuz ettiği en dip nokta bor tabakası kalınlığı olarak kabul edilmiştir.

4.7.4. Mikrosertlik Ölçümü

Borür tabakası, geçiş bölgesi ve altlık malzemenin sertliklerini belirlemek üzere (Anton Paar MHT-10) mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla 50 gram sabit yük 10-15 saniye süreyle uygulanarak borür tabakasından altlığa doğru farklı bölgelerden Vickers izleri oluşturulmuştur. İz oluşturma işlemi borür tabaka dış yüzeyin yaklaşık 15-20 µm. altından başlayarak kesiti testere dişleri morfolojisinde olan borür tabaka boyunca eşit aralıklarla olmak üzere yan yana veya birer diş aralıklarla en az 3 diş üzerinde yapılmıştır. Daha sonra borür tabakasından altlık malzemeye doğru yine eşit aralıklarla Vickers sertlik izleri oluşturulmuştur. Temel olarak borür dişleri arasındaki bölgelerde ve geçiş bölgesi olarak düşünülen bölgelerde Vickers sertlik izleri oluşturulmaya çalışılmıştır.

Borür tabaka kalınlığının veya borür dişleri genişliklerinin sertlik izleri oluşturmaya izin vermeyecek düzeyde ince olduğu durumlarda, sertlik izleri bir borür dişi boyunca dikey bir doğrultuda değil; yan yana altlığa paralel yatay bir doğrultuda oluşturulmuştur. Yatak izi oluşturma görece ince borür tabaka oluşan numunelerde uygulanmıştır. Yatay iz oluşturmaya, özellikle tabaka kalınlığı ve borür dişi genişlikleri dikey bir doğrultu oluşturarak ölçüm yapmaya elverişli olmayan 800°C’de borlanan YEA numunelerde başvurulmuştur. Ayrıca 1100°C’de bor kaplama kesitin neredeyse tamamına difüze olduğu için sertlik işlemine tabi tutulamamıştır. Bunun sebebi borun difüze ettiği alanın poroziteler içermesinden ötürü gevrek ve testere dişi görümlü bir yapıya sahip olmasıdır. Bu nedenle ölçüm için gerekli olan düz alan bulunamamıştır.

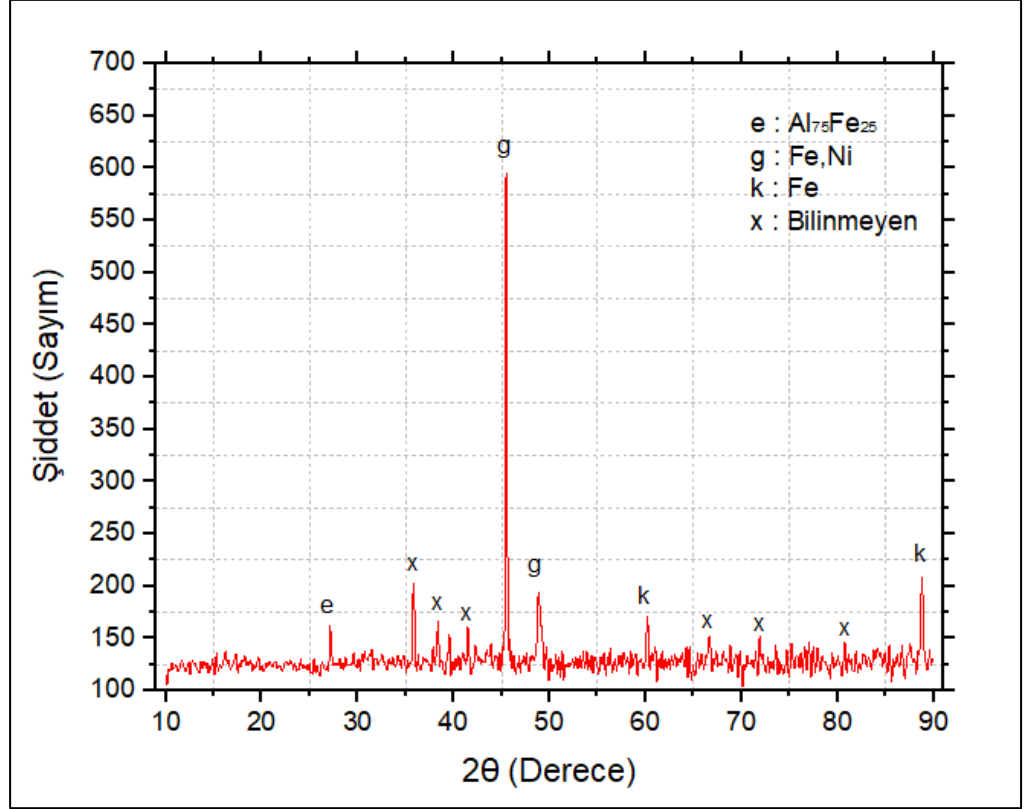
4.7.5. Kesit SEM-EDS Analizleri

Kesiti açığa çıkarılmış ve metallografik olarak hazırlanmış numunelerin kimyasal analizi SEM'e (SEM FEI/Philips XL30 FEG ESEM) bağlı enerji dağılım spektroskopisi detektörü (EDS) ile yapıldı. Bu analizin yapılmasının sebebi borlama sonucu oluşan hem kaplama içerisinde hem de kaplama matris ara yüzeyindeki çökeltilere benzer yapıların kimyasal bileşimlerini ve elementlerin atomik dağılımını belirlemektir. Bu amaçla kaplama dış yüzeyinden matrise doğru, belli bölgelere alan, nokta ve çizgi SEM-EDS analizi yapıldı. Numune kesitinden alınan belirlenmiş alanlar, borür tabakasından en az iki, geçiş bölgesinden en az bir ve altlıktan en az iki alan seçilerek yapıldı. Noktasal analizler özellikle geçiş bölgesi olarak düşünülen veya altlık üzerinde görülen borürlere benzer yapılar üzerinde yapıldı. Çizgisel analizler ise, 12 dakika süre ile borür tabakası yüzeyinden başlayarak testere dişi şeklindeki borürler boyunca (uçlarına doğru) devam edip geçiş bölgesi olarak düşünülen bölgeyi de kapsayacak şekilde altlığa doğru yapıldı.

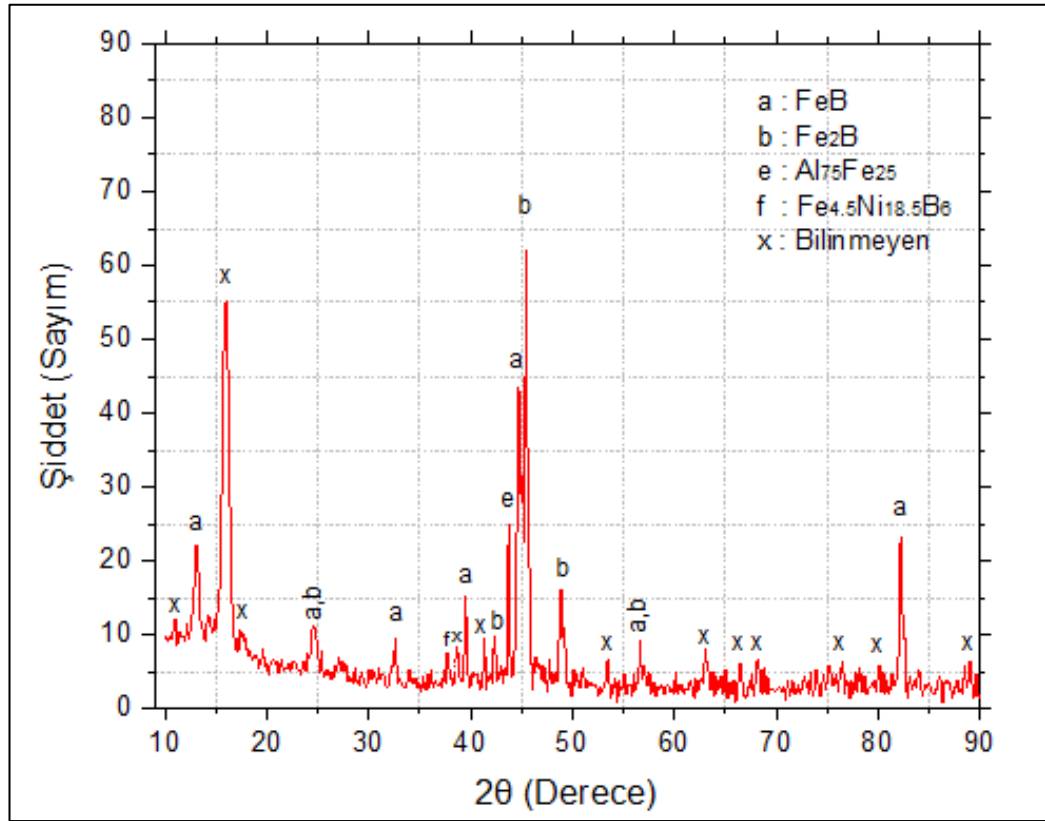
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. XRD Analizi

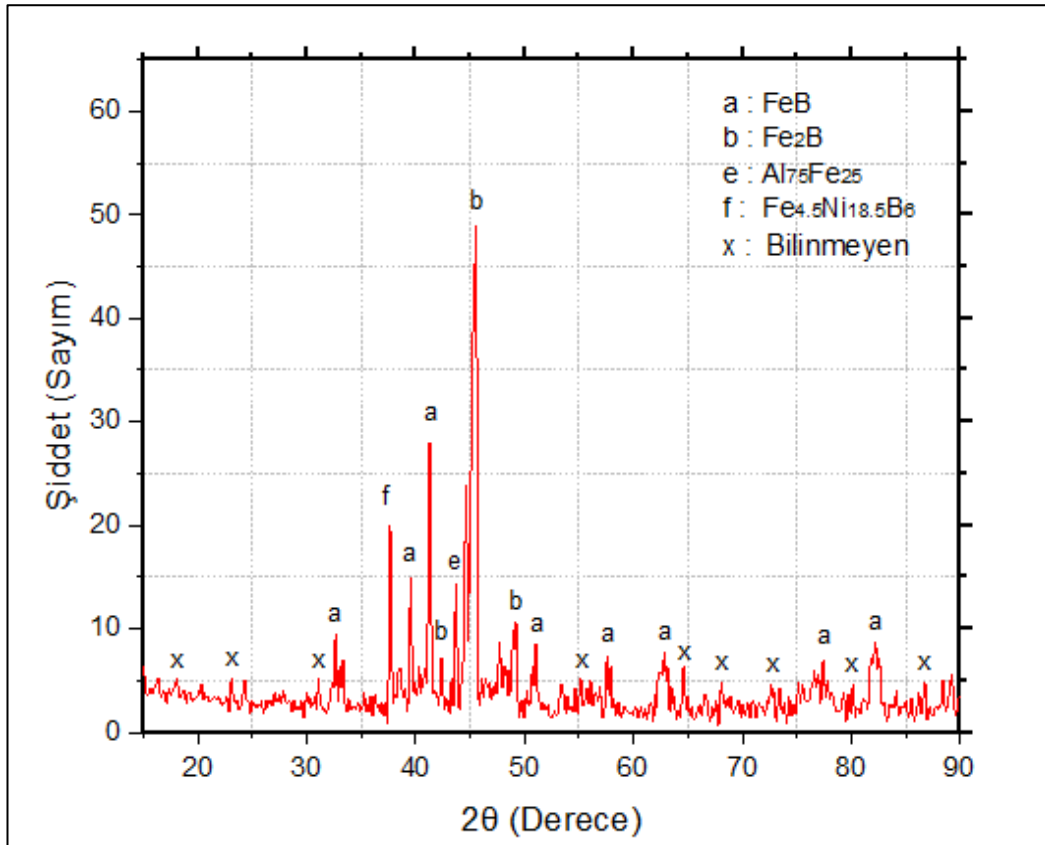
AlCoCrFeNi YEA'nın borlama öncesi yapılan XRD analiz sonucu elde edilen XRD deseni Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



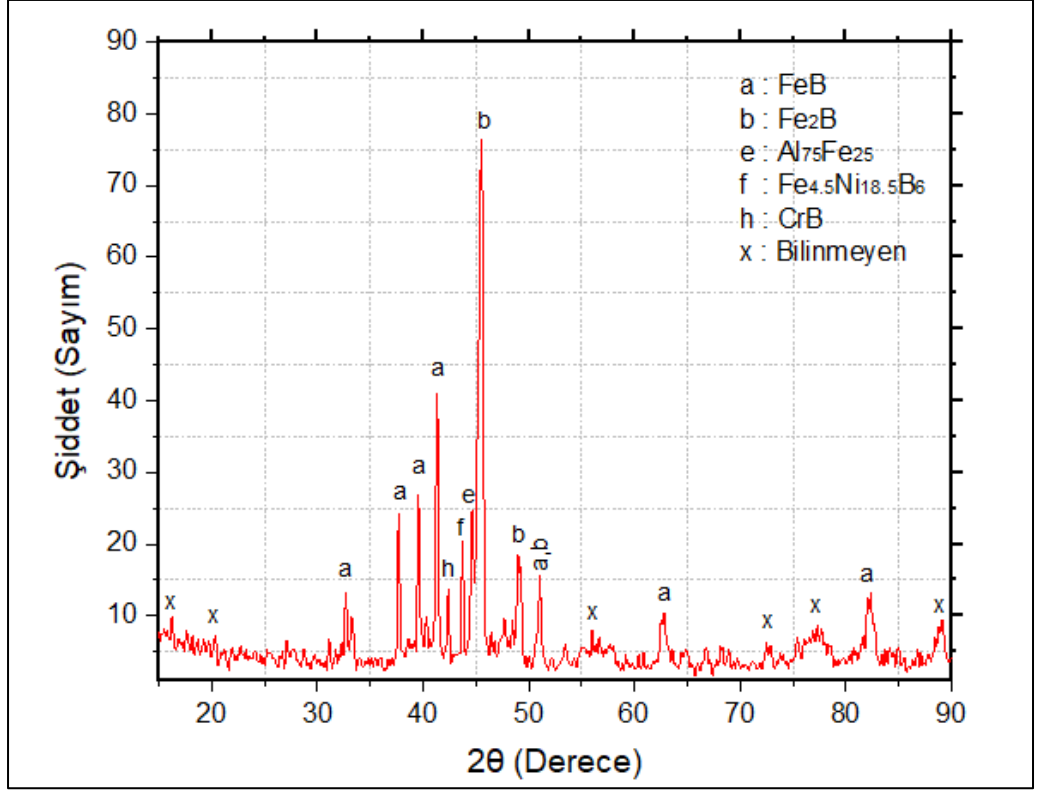
Borlama öncesi AlCoCrFeNi YEA'nın XRD deseni, Şekil 5.1'de oluşan pikler, fazlara ait veri tabanındaki kartlar ve benzer literatür çalışmalarından elde edilen mevcut veriler ile eşleştirildiğinde YEA'da Fe, FeNi ve $Al_{75}Fe_{25}$ fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır.



(a)



(b)



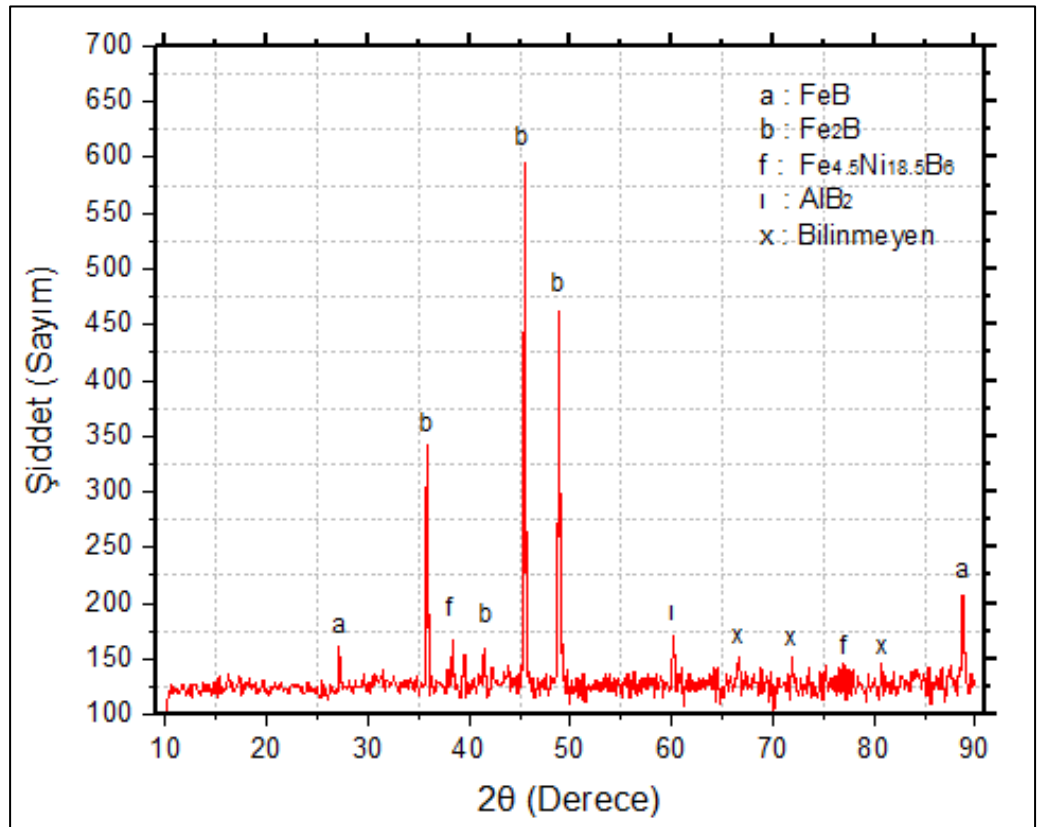
(c)

Şekil 5.2: Farklı sürelerde 800°C’ de borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.

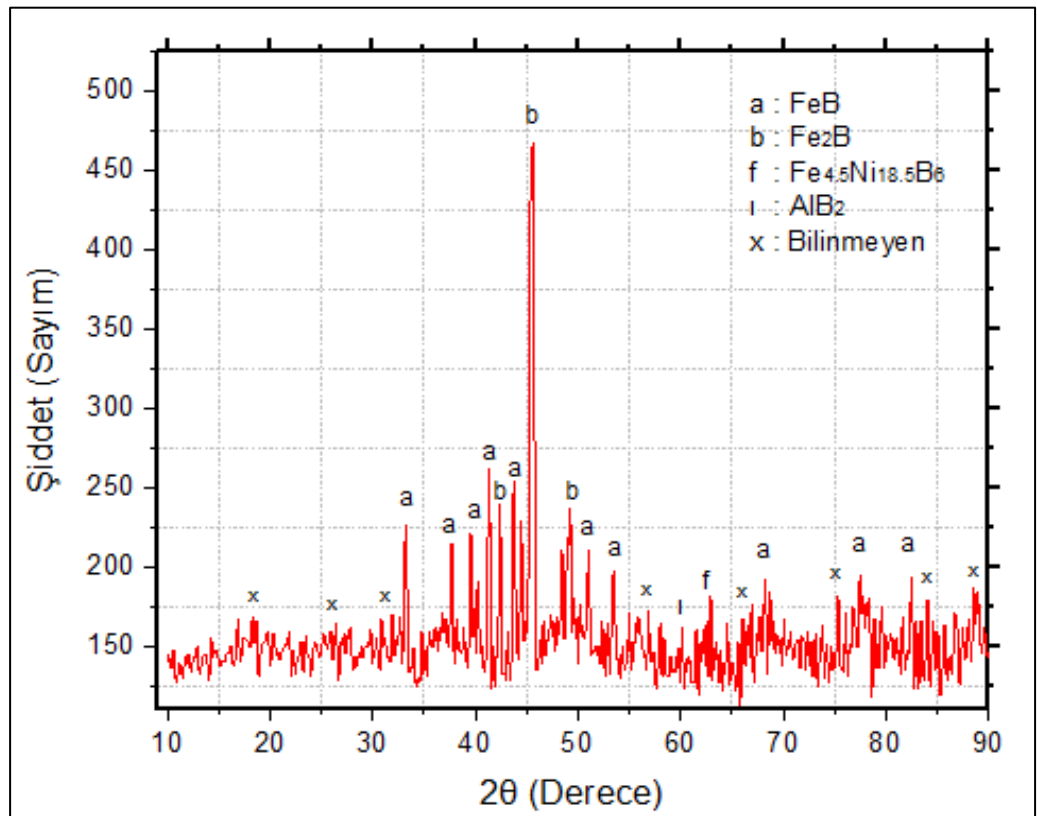
800°C’de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 5.2’de verilmiştir.

Bu XRD deseninde 3 ve 6 saat yapılan borlamalar sonucu oluşan pikler, fazlara ait veri tabanı ile eşleştirildiğinde, 800°C’de borlama sonucu FeB, Fe₂B, Al₇₅Fe₂₅ ve Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır. 9 saat yapılan borlama sonrası YEA yüzeyinde FeB, Fe₂B, Al₇₅Fe₂₅, Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ ve CrB fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır. En şiddetli pikin 3 farklı sürede de Fe₂B fazına ait olduğu görülmektedir. Farklı sürelerde yapılan borlama işlemlerinde FeB, Fe₂B, Al₇₅Fe₂₅ ve Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ fazlarının ortak olduğu görülmektedir. 9 saat yapılan borlama işleminde ek olarak CrB fazı görülmektedir.

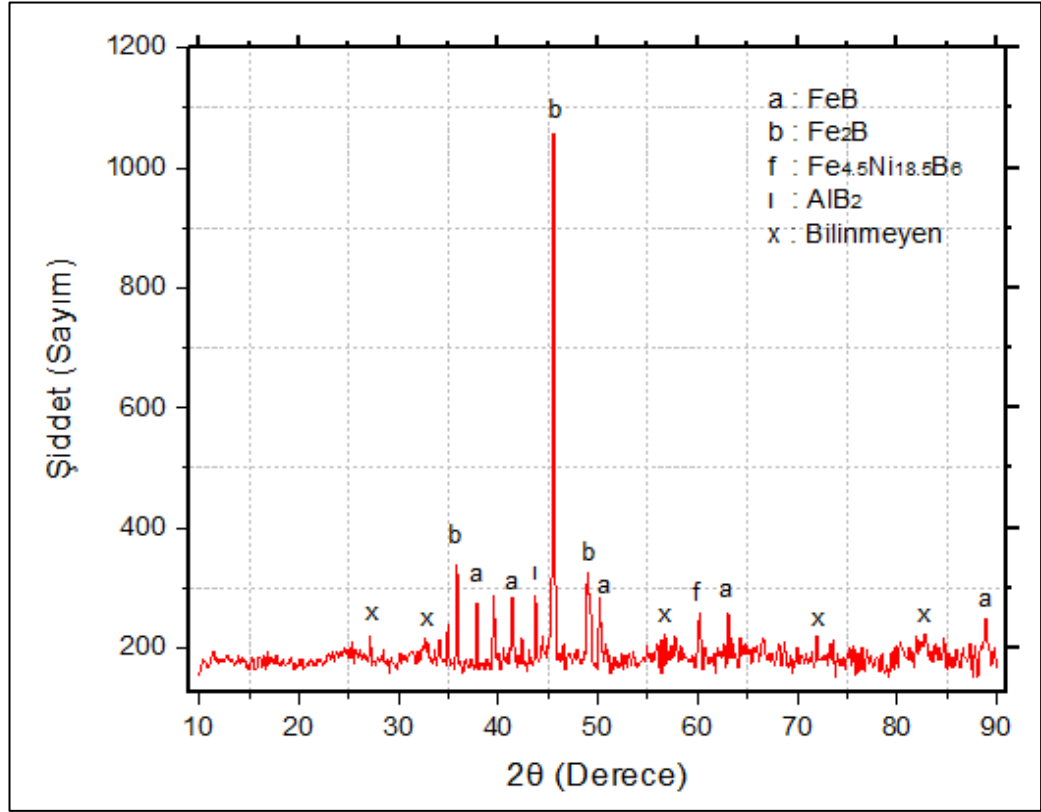
Tanımlanamamış piklerin de olduğu açıkça görülmektedir. Gerek XRD yazılım veri tabanındaki ilgili kartlarda gerekse ilgili literatür değerlendirildiğinde bu pikler tanımlanamamıştır. Bu durum tüm XRD analizi grafikleri için geçerlidir.



(a)



(b)

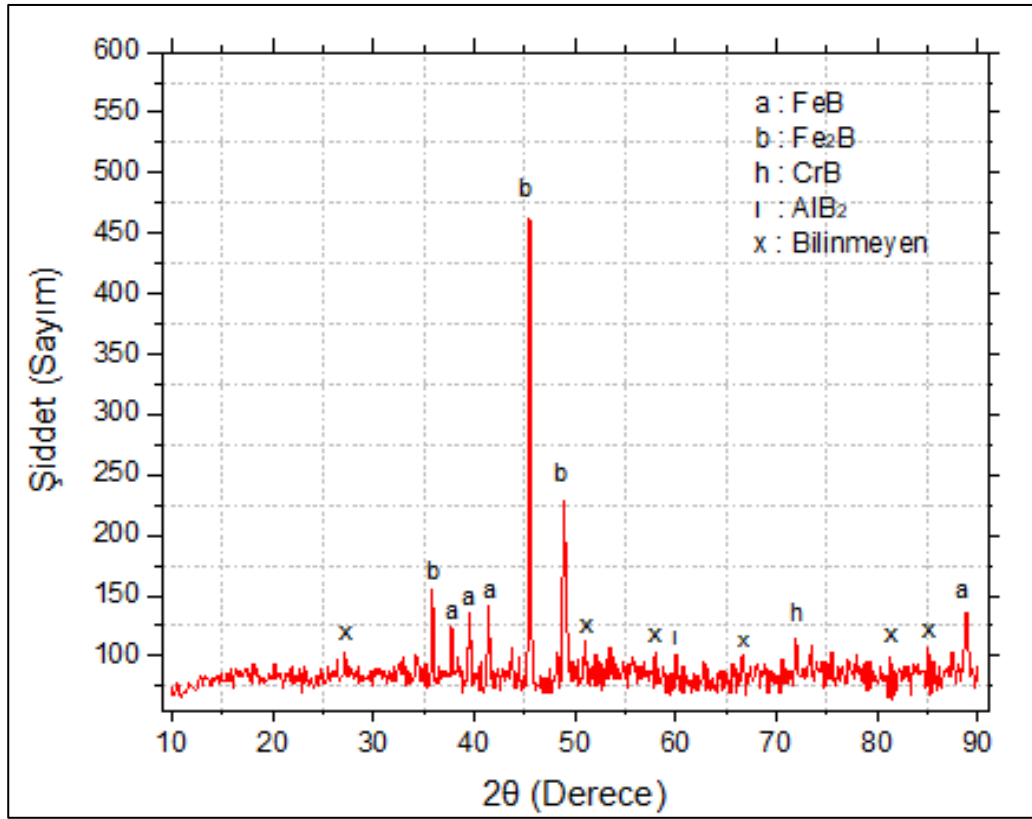


(c)

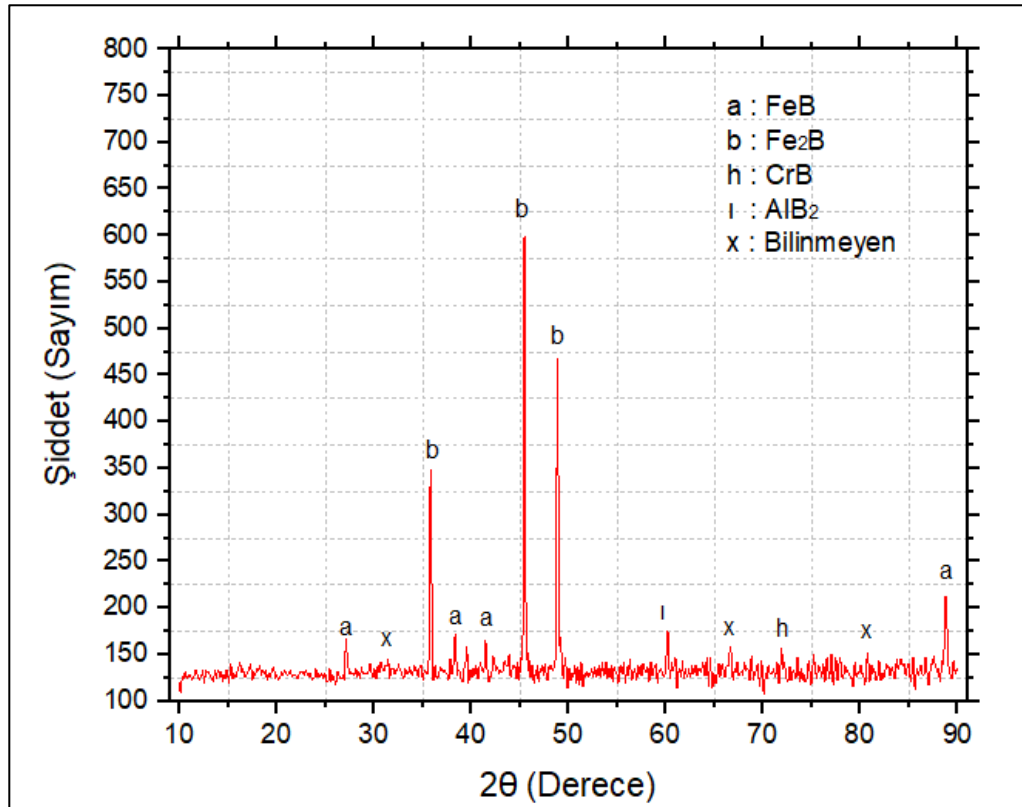
Şekil 5.3: Farklı sürelerde 900°C’ de borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.

900°C’de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 5.3’te verilmiştir.

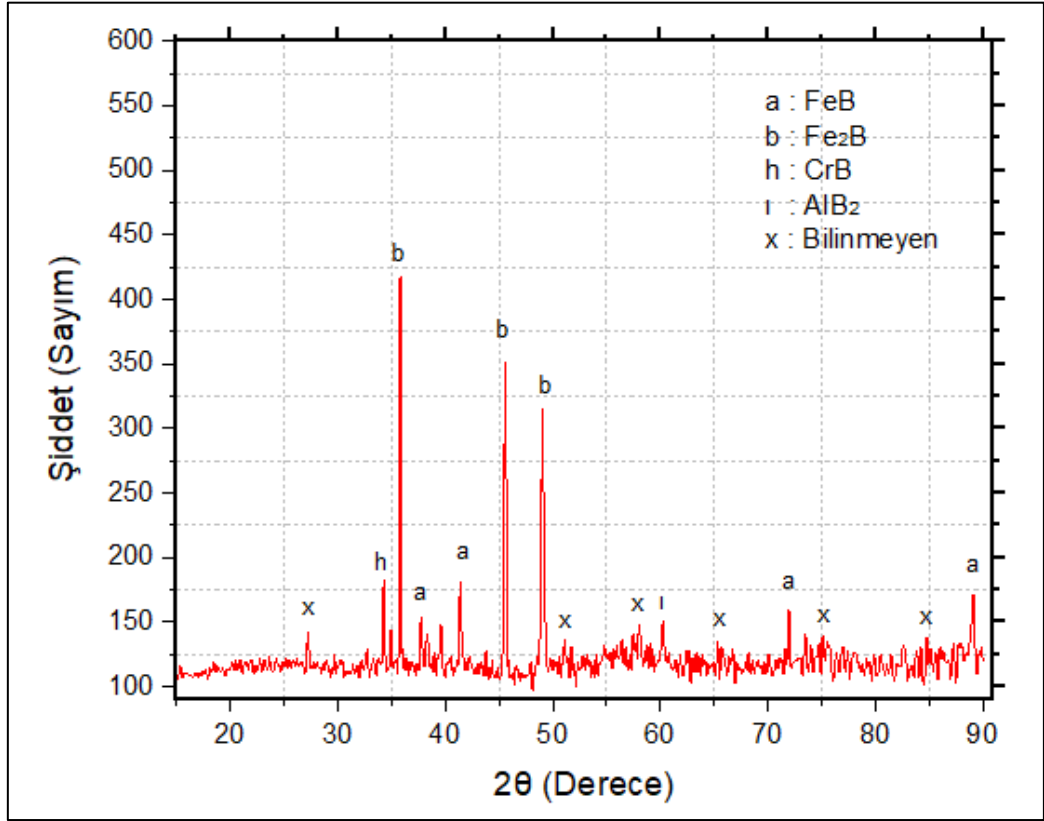
Bu XRD deseninde oluşan pikler, fazlara ait veri tabanı ile eşleştirildiğinde, 900°C’deki tüm sürelerde borlama sonucu AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde FeB, Fe₂B, Fe_{4.5}Ni_{18.5}B₆ ve AlB₂ fazlarının oluştuğu gözlenmektedir. En şiddetli pikin 3 farklı sürede de Fe₂B fazına ait olduğu görülmektedir.



(a)



(b)

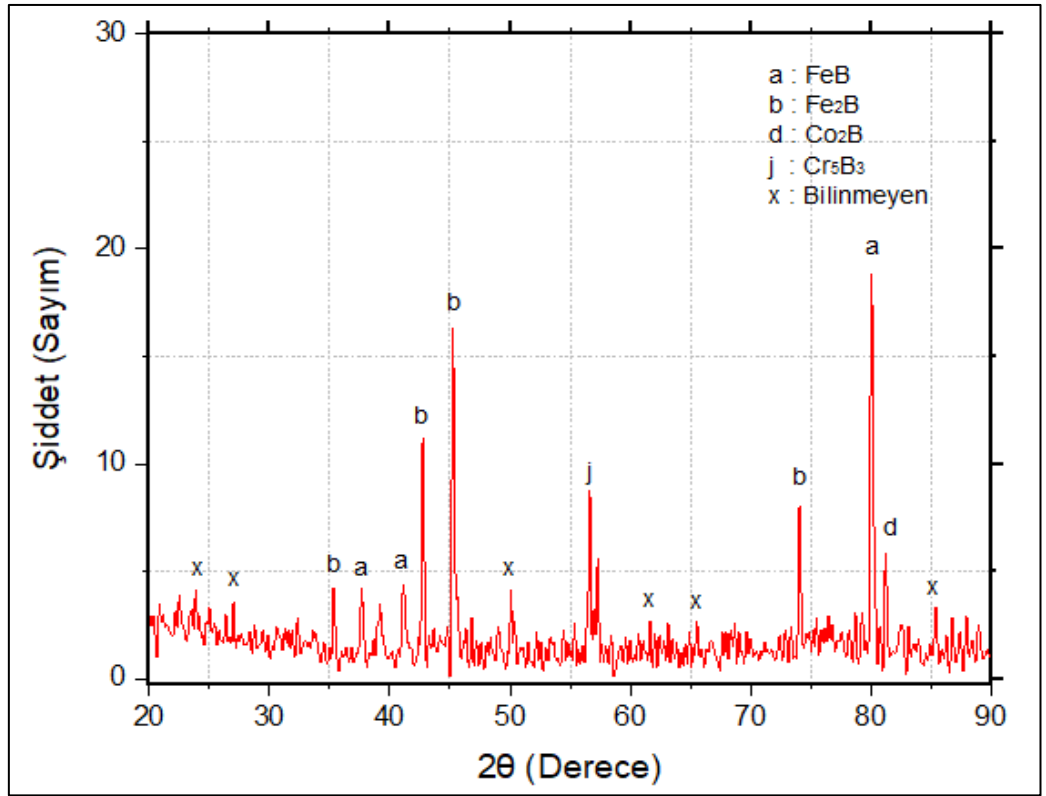


(c)

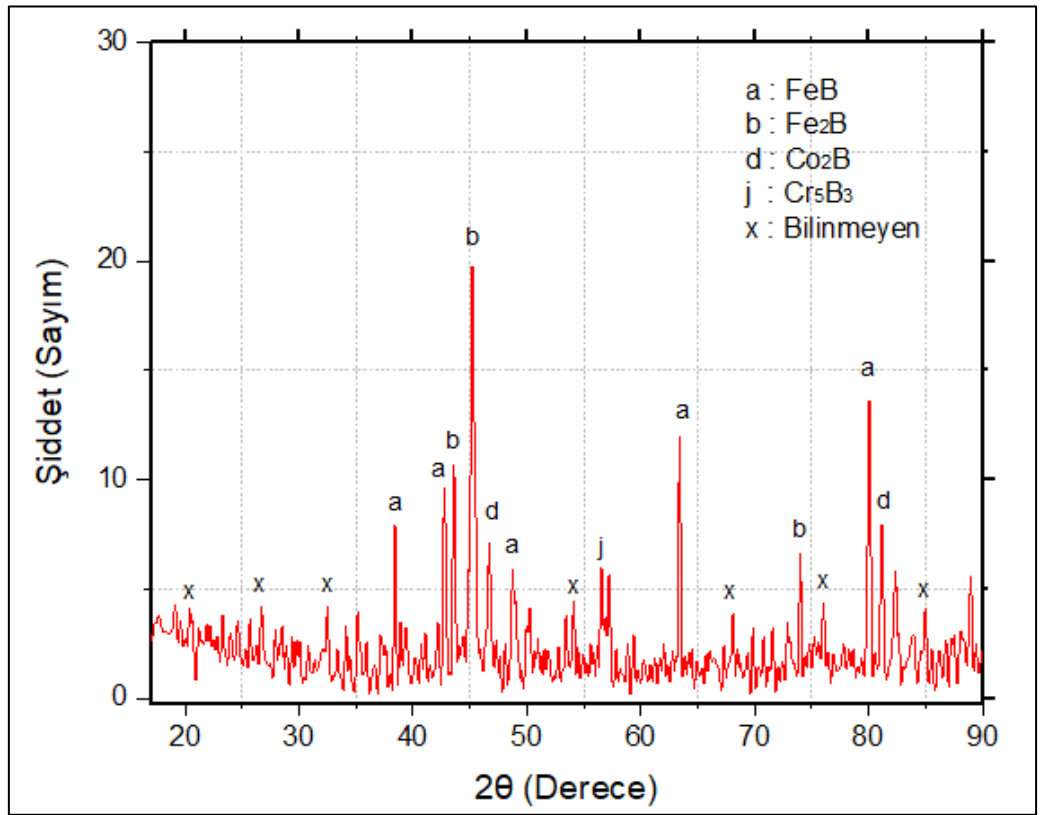
Şekil 5.4: Farklı sürelerde 1000°C’ de borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.

1000°C’de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 5.4’te verilmiştir.

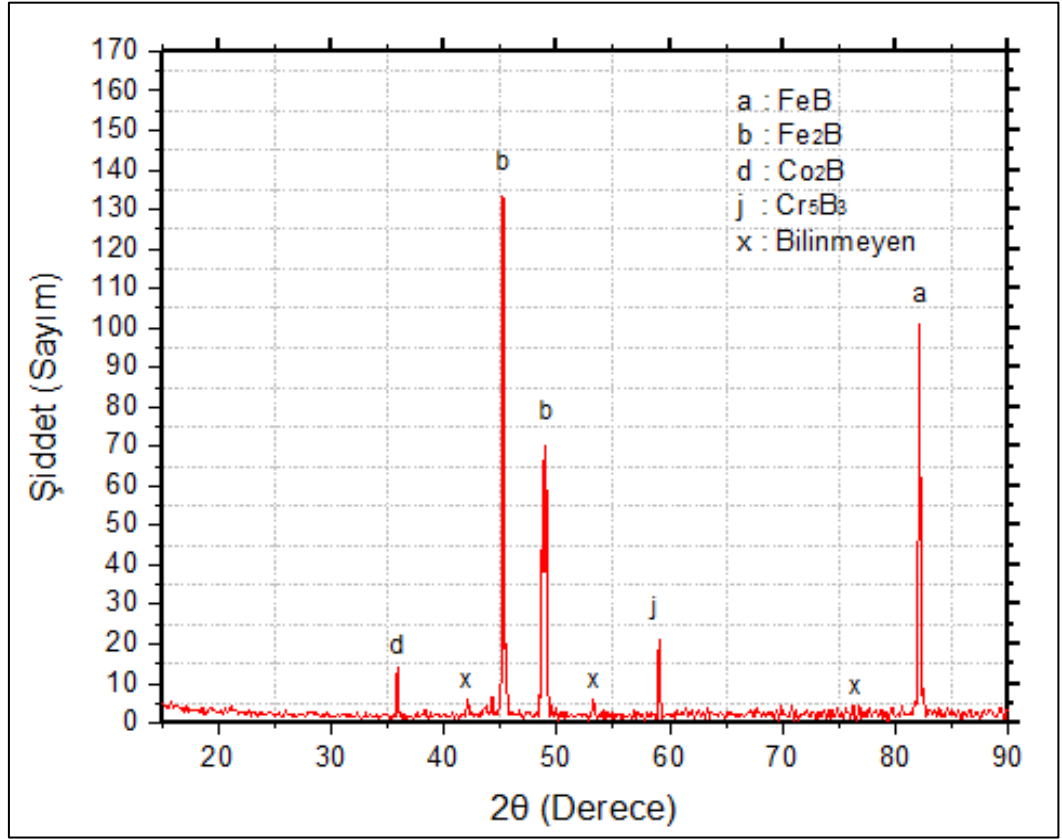
Bu XRD deseninde oluşan pikler, fazlara ait veri tabanı ile eşleştirildiğinde, 1000°C’deki tüm sürelerde borlama sonucu AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde FeB, Fe₂B, CrB ve AlB₂ fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır. En şiddetli pikin 3 farklı sürede de Fe₂B fazına ait olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.5: Farklı sürelerde 1100°C’ de borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinden elde edilen XRD desenleri: a) 3 saat, b) 6 saat ve c) 9 saat.

1100°C’de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD desenleri Şekil 5.5’te verilmiştir.

Bu XRD deseninde oluşan pikler, fazlara ait veri tabanı ile eşleştirildiğinde, 1100°C’deki tüm sürelerde borlama sonucu AlCoCrFeNi YEA’nın yüzeyinde FeB, Fe₂B, Co₂B ve Cr₅B₃ fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. En şiddetli pikin 3 farklı sürede de Fe₂B fazına ait olduğu görülmektedir.

5.2. Kaplama Kesit Mikroyapı Analizi

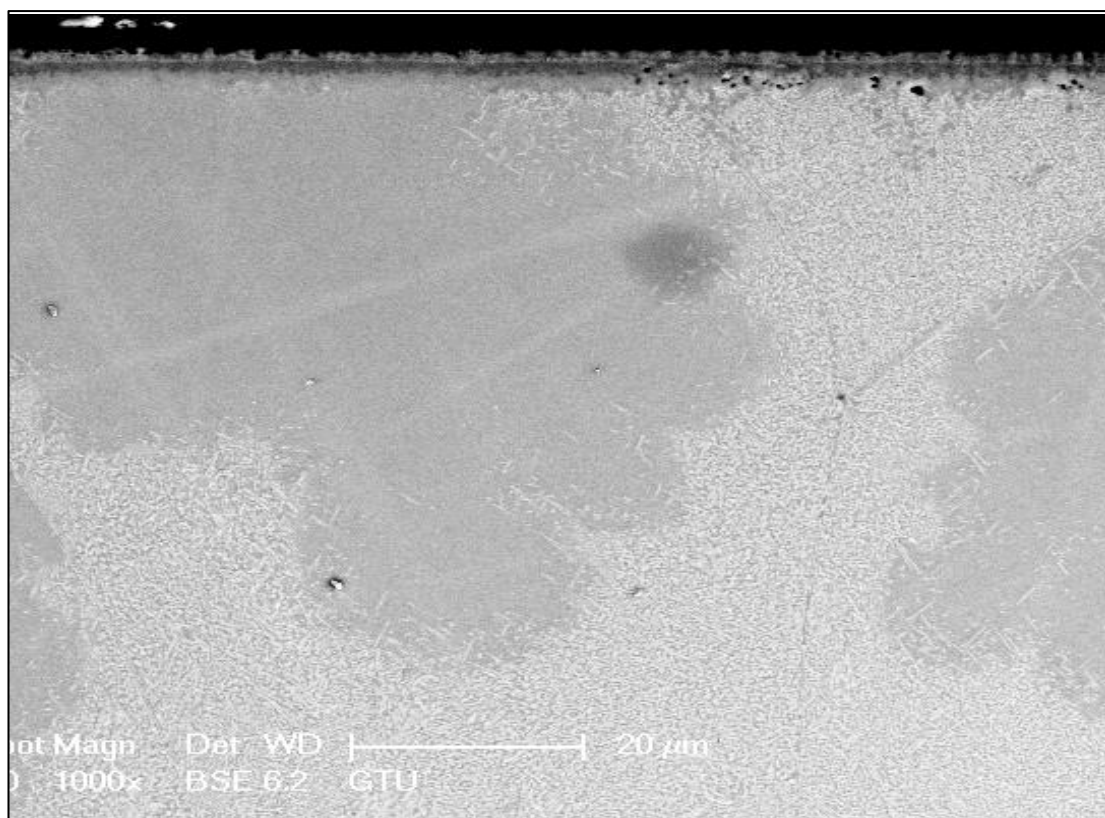
Borlama tabakalarının mikroyapıları kesitleri SEM ile incelenmiştir. Her sıcaklık için farklı sürelerde borlanan numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla verilmiştir.

800°C 'de farklı sürelerde borlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.6'da verilmiştir.

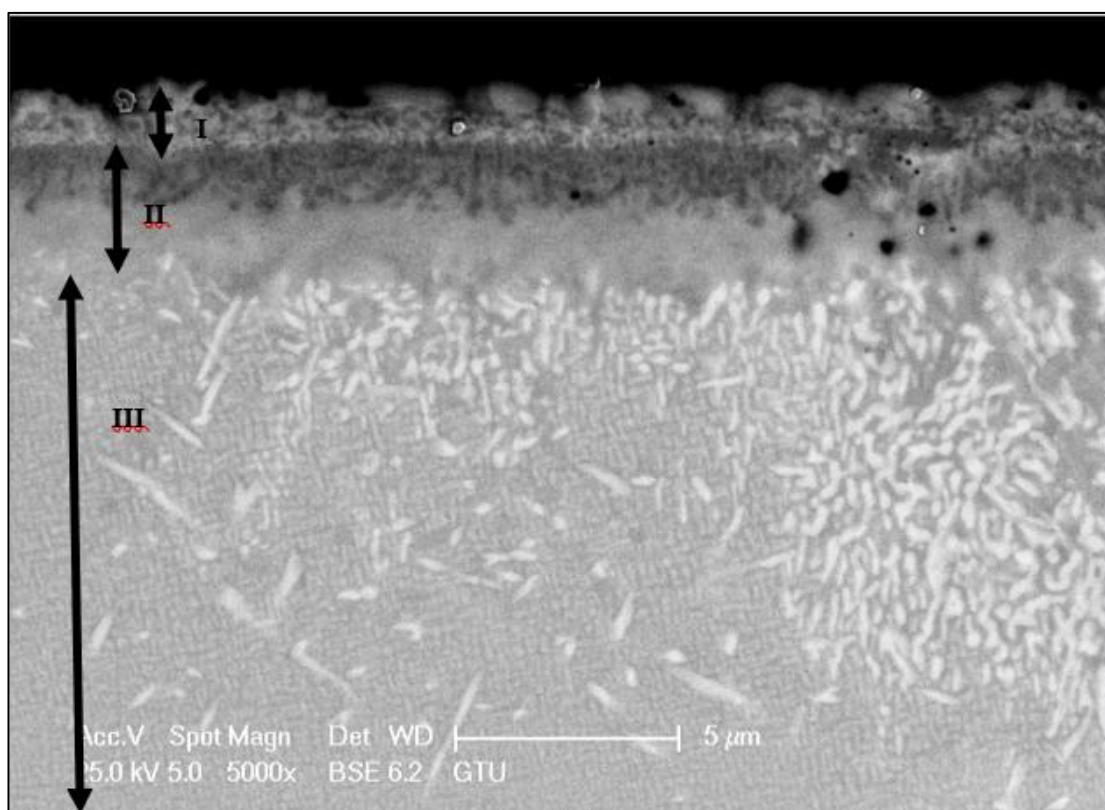
Daha fazla detay göstermek adına daha yüksek büyütmede alınan SEM mikrografında borür tabakanın kontrast farkı açıkça görülmektedir (Şekil 5.6-b).

Borür tabakanın 2 farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçları (Şekil 5.2) ve ilgili literatür ile değerlendirildiğinde I ile gösterilen bölge (Şekil 5.6-b) borür tabakanın dış bölgesi (yüzey) olup, FeB, FeB₂ fazlarından oluşan bir tabakadır [Çalık ve diğ., 2004]. II ile gösterilen bölge ise geçiş (difüzyon) bölgesi olduğu ve kontrast farkından dolayı bu tabakanın iki farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. Kontrast farkının sebebi YEA'nda bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.2) ile değerlendirildiğinde bu bölgede Fe, Cr ve Ni' in B ile yaptığı fazların olması muhtemeldir. Borlama süresinin artması ile bu bölgede altlığa doğru taraksı bir yapı ya da altlığa doğru oluşan çökeltilerin arttığı görülmektedir. III ile işaretlenen bölge ise altlığı temsil etmektedir. Bu altlığa ait bölgede yoğunlaşan element miktarına bağlı olarak küresel ve iğnesel ikincil fazlar görülmektedir.

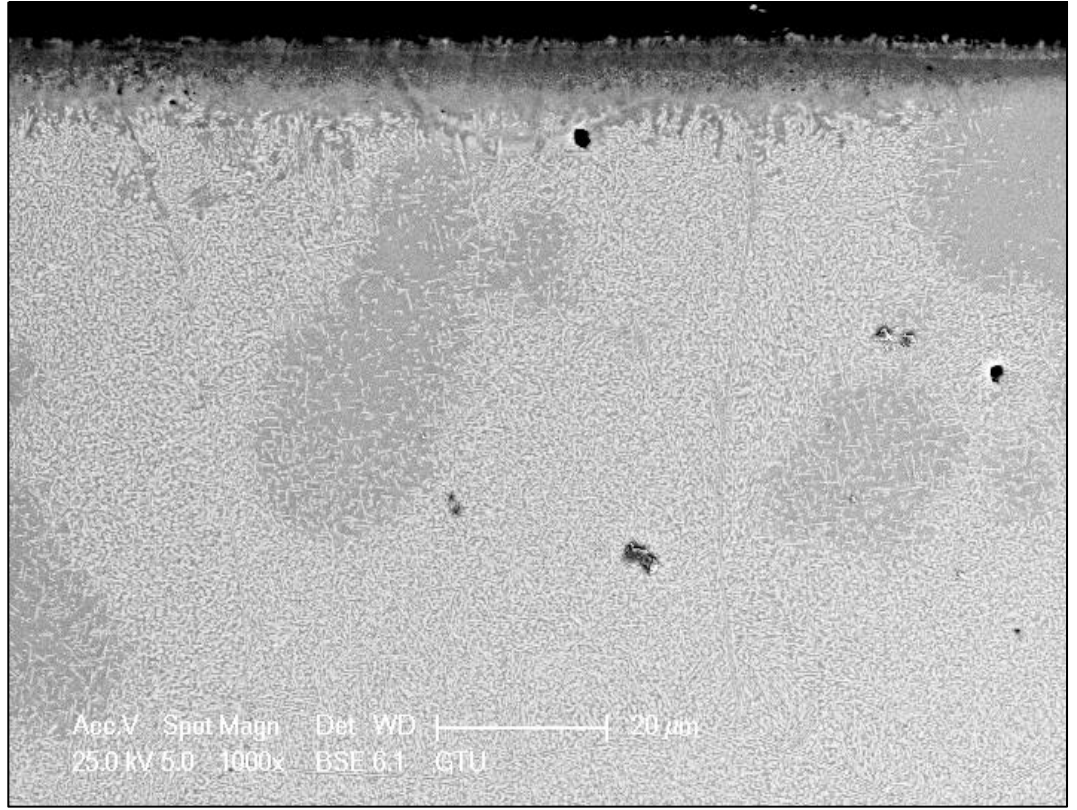
SEM görüntülerinden hem dış borür tabaka (I) kalınlığının, hem de geçiş bölge (II) kalınlığının artan borlama süresi ile arttığı görülmektedir.



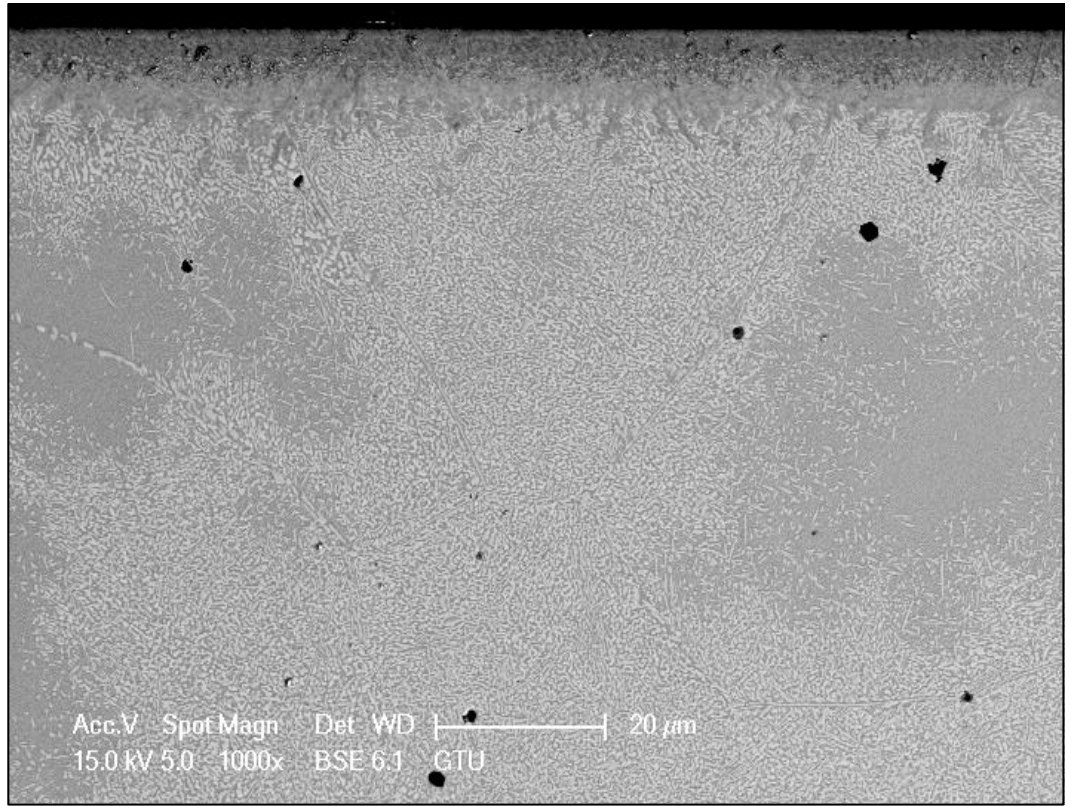
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.6: 800°C’ de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın kesit SEM görüntüleri; (a), (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 9 saat.

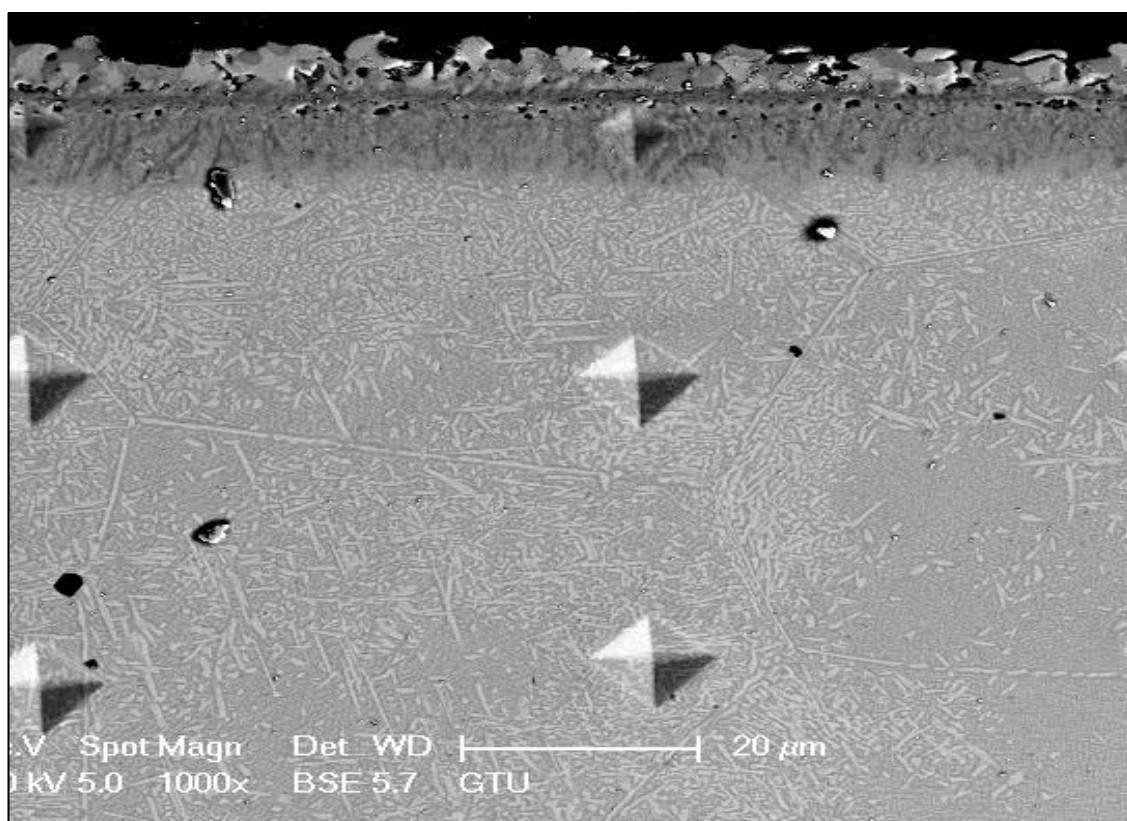
900°C 'de farklı sürelerde borlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir.

Daha fazla detay göstermek adına daha yüksek büyütmede alınan SEM mikrografında borür tabakanın kontrast farkı açıkça görülmektedir (Şekil 5.7-c). Geçiş bölgesinde boşluklu yapıların olduğu belirgin bir şekilde bu görüntüden anlaşılmaktadır.

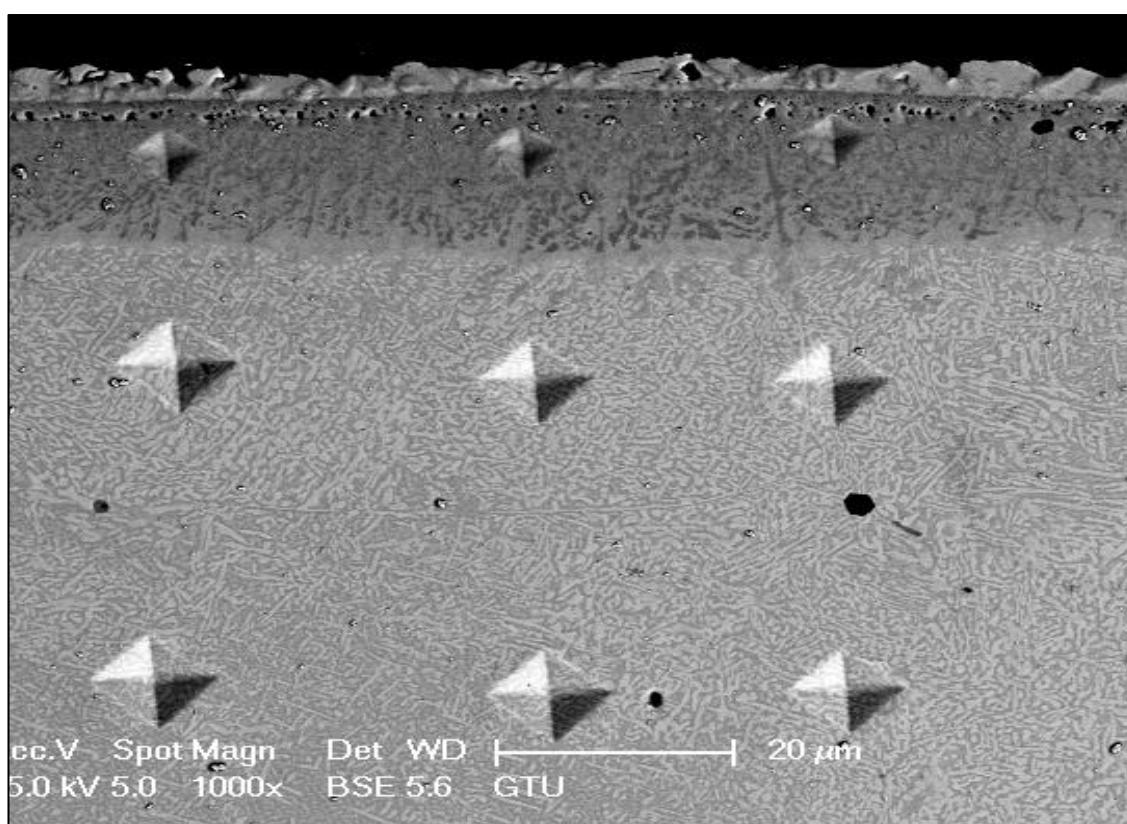
Borür tabakanın 2 farklı bölgeden oluştuğu bu sıcaklık için de görülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.3) ve ilgili literatür ile değerlendirildiğinde I ile gösterilen bölge (Şekil 5.7-d) borür tabakanın dış bölgesi (yüzey) olup, FeB, FeB₂ fazlarından oluşan bir tabakadır [Çalık ve diğ., 2004]. II ile gösterilen bölge ise geçiş (difüzyon) bölgesi olduğu ve kontrast farkından dolayı bu tabakanın iki farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. Kontrast farkının sebebi YEA'nda bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.3) ile değerlendirildiğinde bu bölgede Fe, Al ve Ni' in B ile yaptığı fazların olması muhtemeldir. Borlama süresinin artması ile bu bölgede altlığa doğru taraksı bir yapı ya da altlığa doğru oluşan çökeltilerin arttığı görülmektedir. III ile işaretlenen bölge ise altlığı temsil etmektedir. Bu altlığa ait bölgede yoğunlaşan element miktarına bağlı olarak küresel ve iğnesel ikincil fazlar görülmektedir.

SEM görüntülerinden hem dış borür tabaka (I) kalınlığının, hem de geçiş bölge (II) kalınlığının artan borlama süresi ile arttığı görülmektedir.

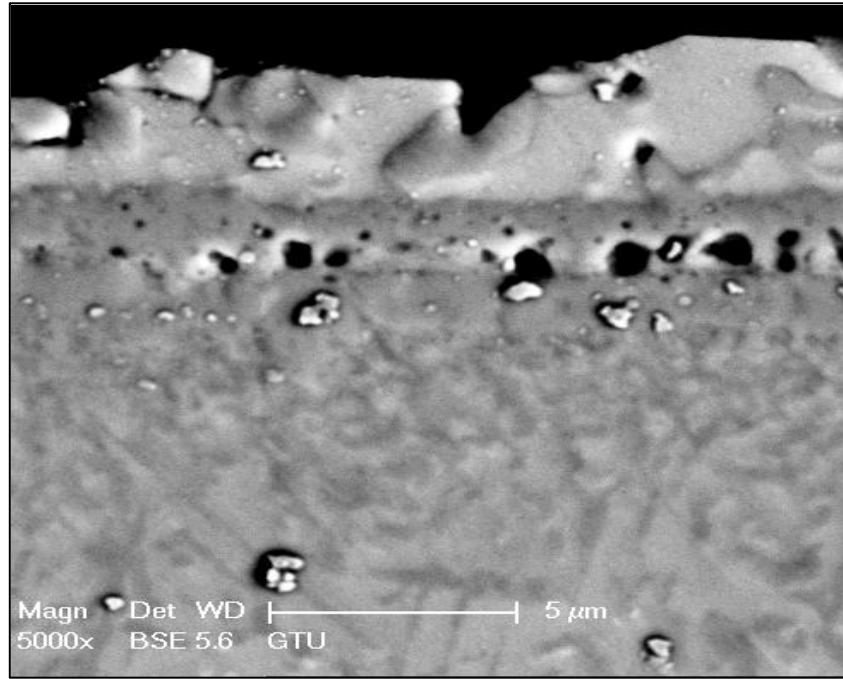
SEM görüntülerinde piramit şeklinde görülen izler, sertlik almak için kullanılan sertlik ölçme cihazının Vickers uçları ile oluşturulan izlerdir. Bu izlerin kaplama bölgesinden alınması, boşluklu yapının sebep olduğu gevrek bölgenin uygulanan yüksek kuvvetlerde çatlamasından ötürü mümkün olmamıştır.



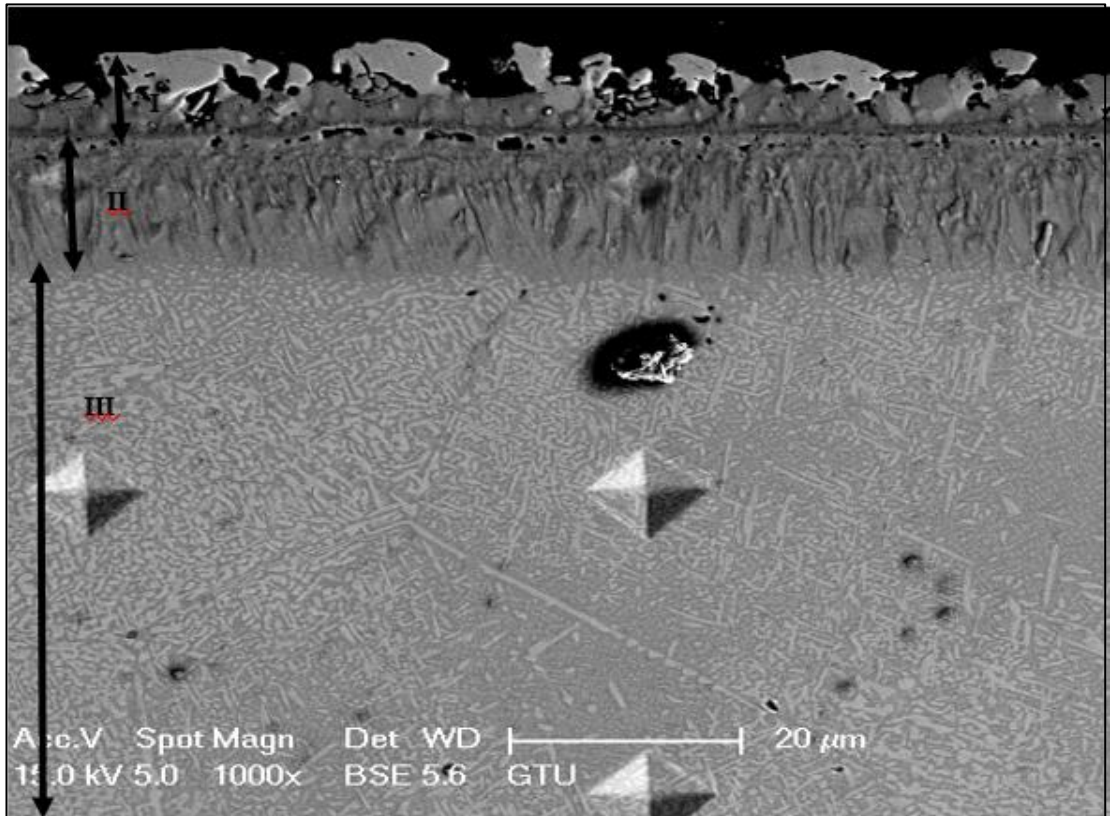
(a)



(b)



(c)



(d)

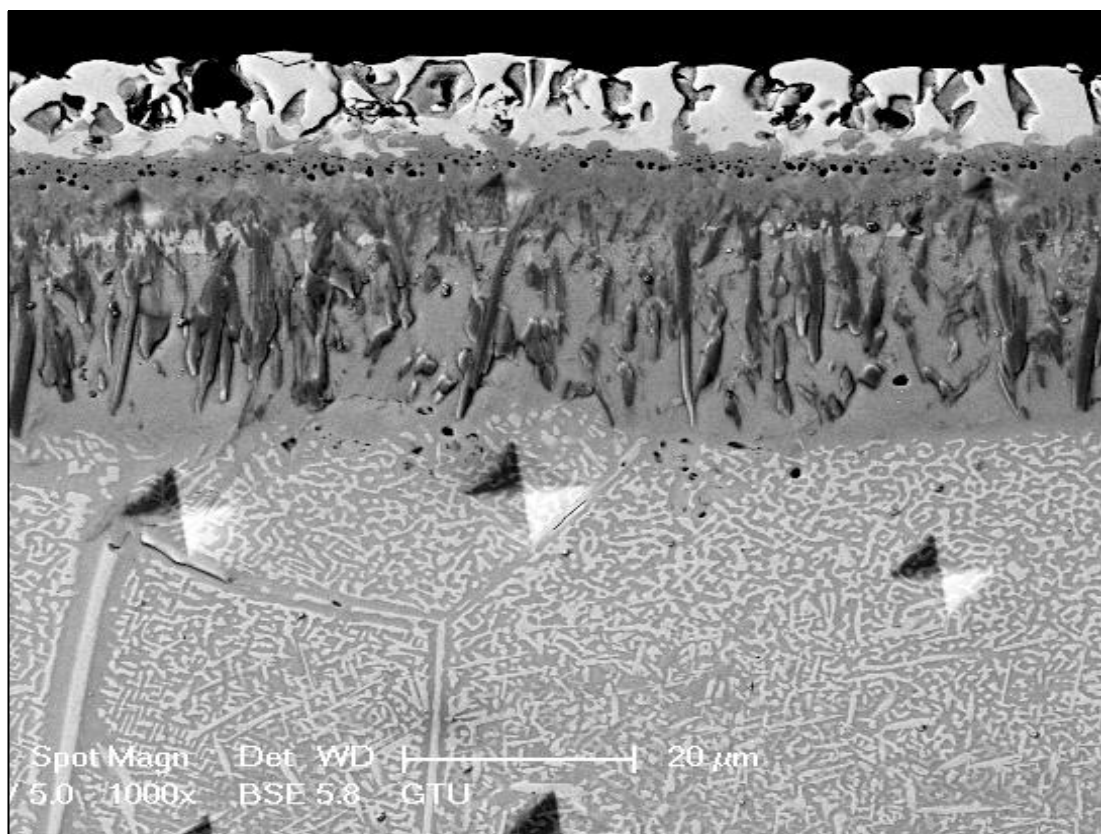
Şekil 5.7: 900°C’ de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’ın kesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.

1000°C 'de farklı sürelerde borlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.8'da verilmiştir.

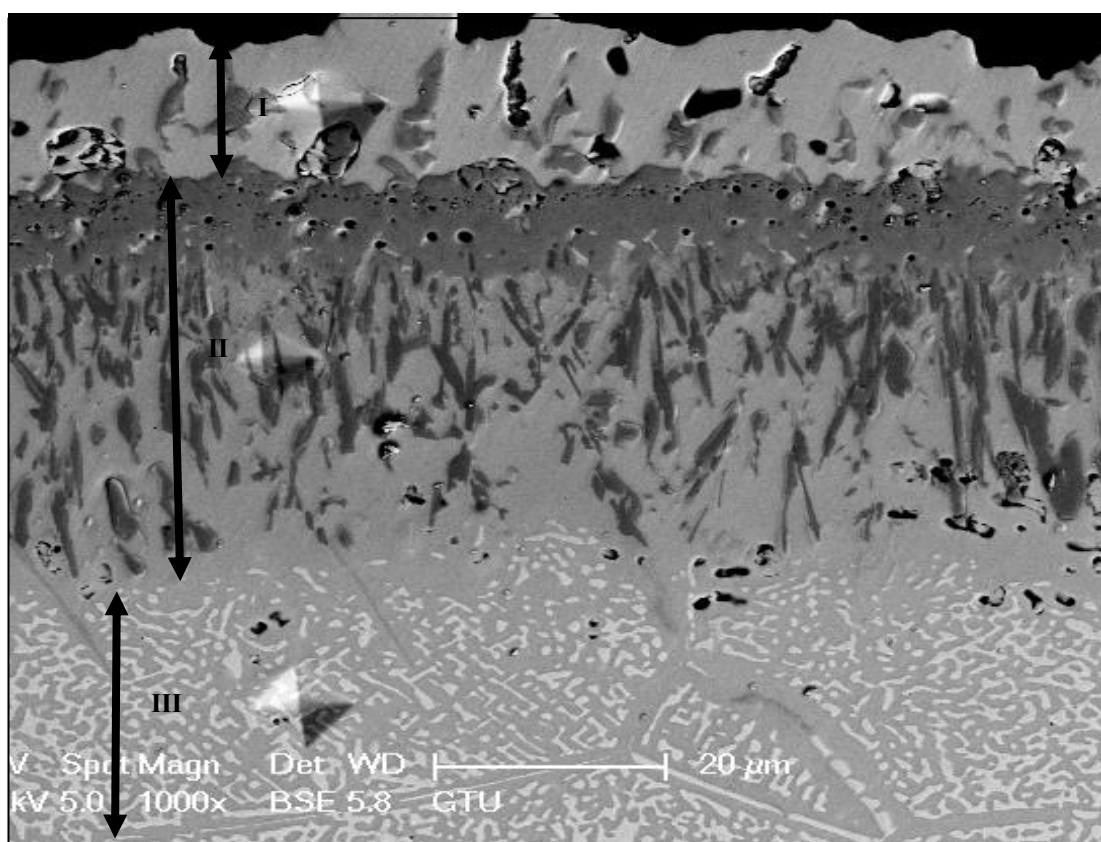
Daha fazla detay göstermek adına daha yüksek büyütmede alınan 6 saat borlanan numunenin SEM mikrografında borür tabakanın kontrast farkı açıkça görünmektedir (Şekil 5.8-c). Borür tabakası üzerinde bulunan, gevrek malzemelerde bulunan boşluklu yapılar gözlemlenmektedir. Ayrıca numune yüzeyi hazırlanırken zımpara kağıdının aşınması nedeniyle yüzeyde kalan parçalarda görülmektedir.

Borür tabakanın 2 farklı bölgeden oluştuğu bu sıcaklıkta da görülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.4) ve ilgili literatür ile değerlendirildiğinde I ile gösterilen bölge (Şekil 5.8-b) borür tabakanın dış bölgesi (yüzey) olup, FeB, FeB₂ fazlarından oluşan bir tabakadır [Çalık ve diğ., 2004]. II ile gösterilen bölge ise geçiş (difüzyon) bölgesi olduğu ve kontrast farkından dolayı bu tabakanın iki farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. Kontrast farkının sebebi YEA'nda bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.4) ile değerlendirildiğinde bu bölgede Fe, Cr ve Al' un B ile yaptığı fazların olması muhtemeldir. Borlama süresinin artması ile bu bölgede altlığa doğru taraksı bir yapı ya da altlığa doğru oluşan çökeltilerin arttığı belirgin olarak görülmektedir. III ile işaretlenen bölge ise altlığı temsil etmektedir. Bu altlığa ait bölgede yoğunlaşan element miktarına bağlı olarak küresel ve iğnesel ikincil fazlar görülmektedir.

SEM görüntülerinden hem dış borür tabaka (I) kalınlığının, hem de geçiş bölge (II) kalınlığının artan borlama süresi ile arttığı görülmektedir.



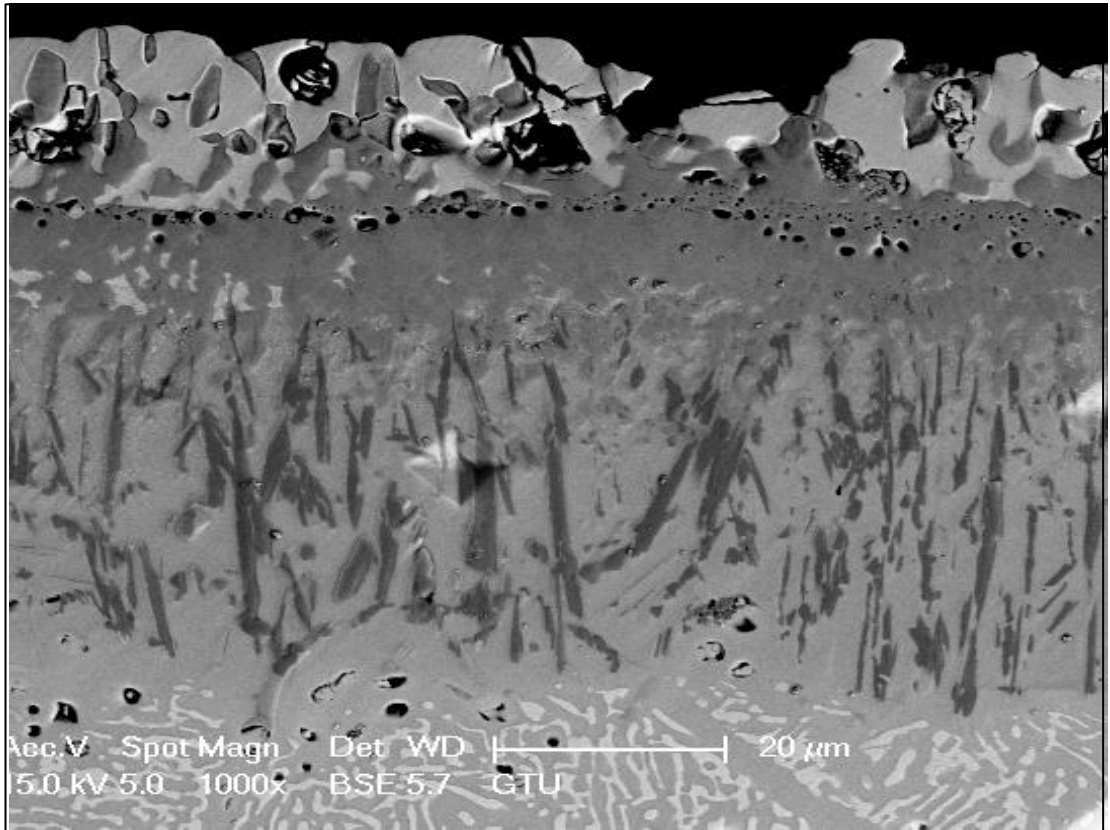
(a)



(b)



(c)



(d)

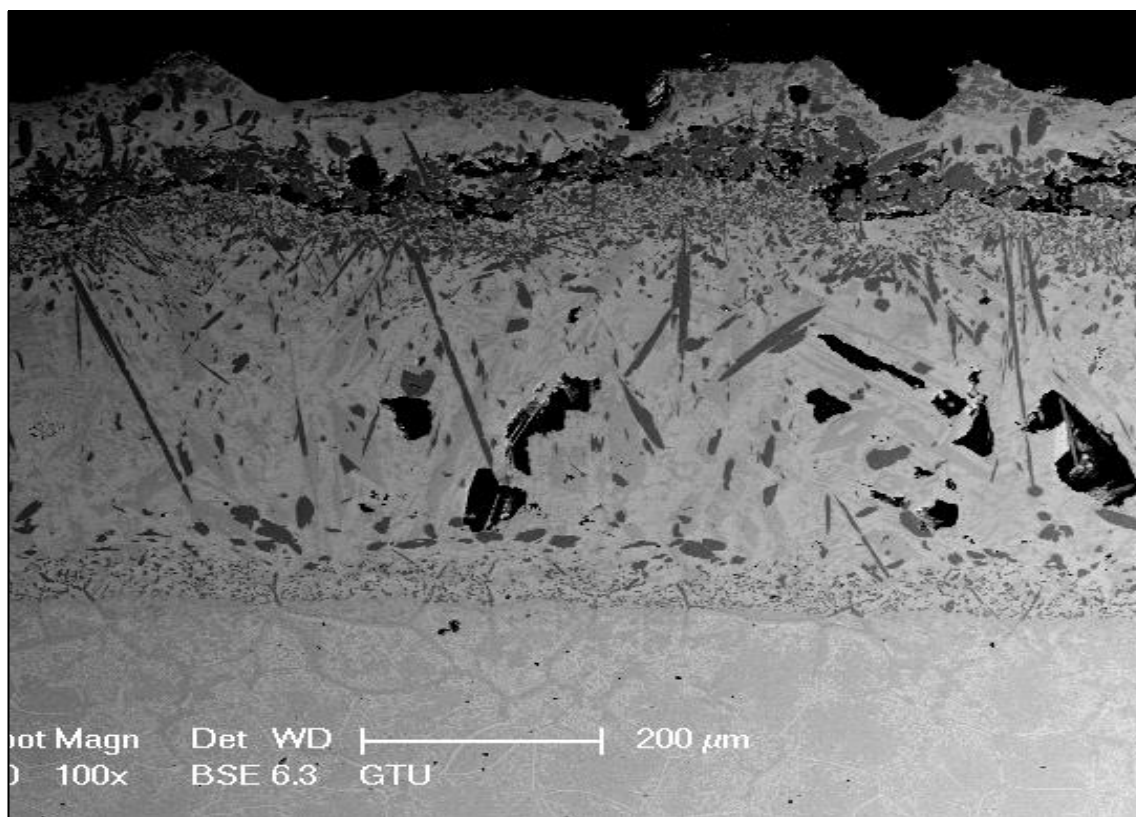
Şekil 5.8: 1000°C' de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA'ınkesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.

1100°C 'de farklı sürelerde borlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.

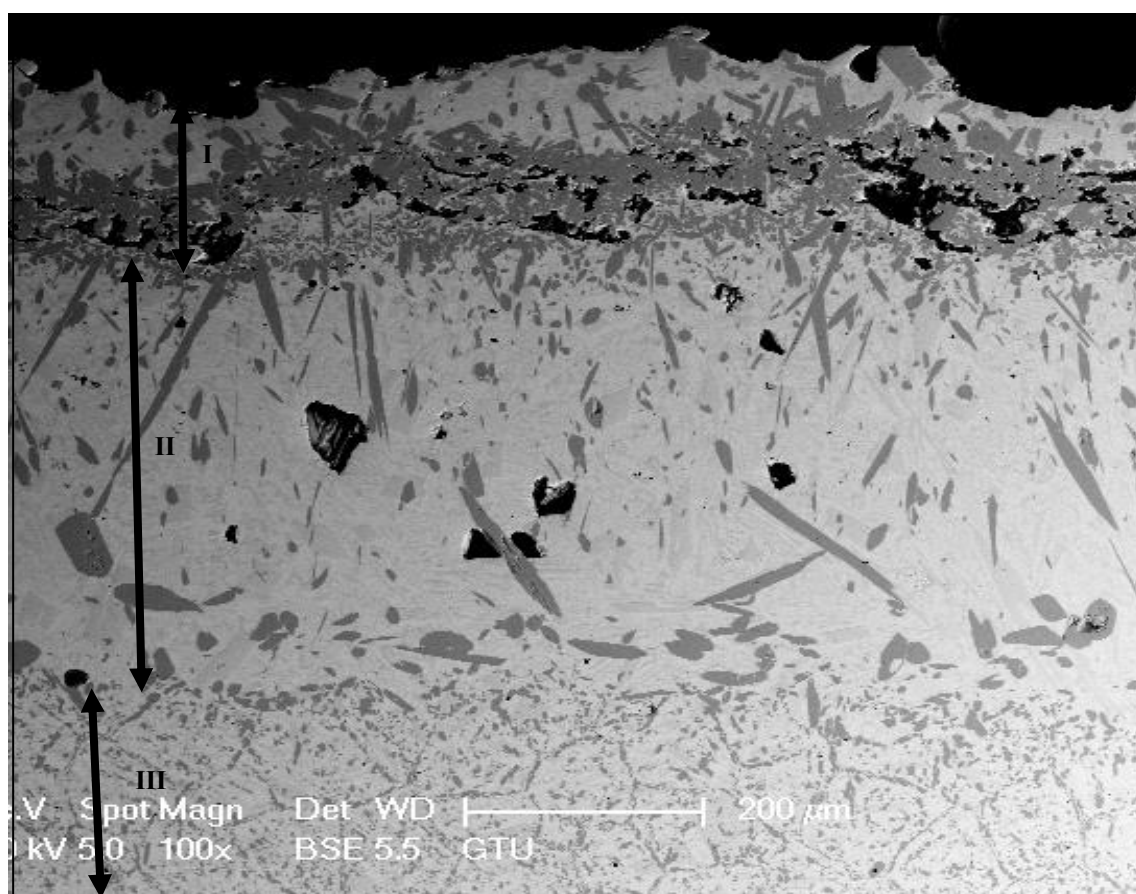
Daha fazla detay göstermek adına daha yüksek büyütmede alınan SEM mikrografında borür tabakasındaki fazlar arası geçişler ve eş eksenli taneler açıkça görülmektedir (Şekil 5.9-c).

Borür tabakanın 2 farklı bölgeden oluştuğu bu sıcaklıkta da görülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.5) ve ilgili literatür ile değerlendirildiğinde I ile gösterilen bölge (Şekil 5.9-b) borür tabakanın dış bölgesi (yüzey) olup, FeB, FeB₂ fazlarından oluşan bir tabakadır [Çalık ve diğ., 2004]. II ile gösterilen bölge ise geçiş (difüzyon) bölgesi olduğu ve kontrast farkından dolayı bu tabakanın iki farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. Kontrast farkının sebebi YEA'nda bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 5.5) ile değerlendirildiğinde bu bölgede Fe, Cr ve Co' in B ile yaptığı fazların olması muhtemeldir. Borlama süresinin artması ile bu bölgede altlığa doğru taraksı bir yapı ya da altlığa doğru oluşan çökeltilerin arttığı görülmektedir. III ile işaretlenen bölge ise altlığı temsil etmektedir. Bu altlığa ait bölgede yoğunlaşan element miktarına bağlı olarak küresel ve iğnesel ikincil fazlar görülmektedir.

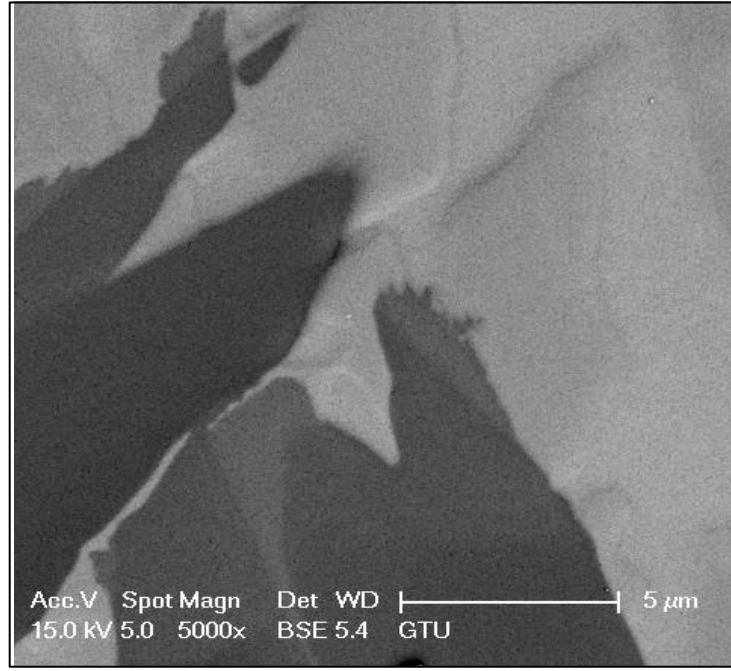
SEM görüntülerinden hem dış borür tabaka (I) kalınlığının, hem de geçiş bölge (II) kalınlığının artan borlama süresi ile arttığı görülmektedir. Kaplama kalınlığının geçiş bölgesi ile artan sıcaklık ve süre ile nerdeyse tüm numuneyi kapladığı görülmektedir.



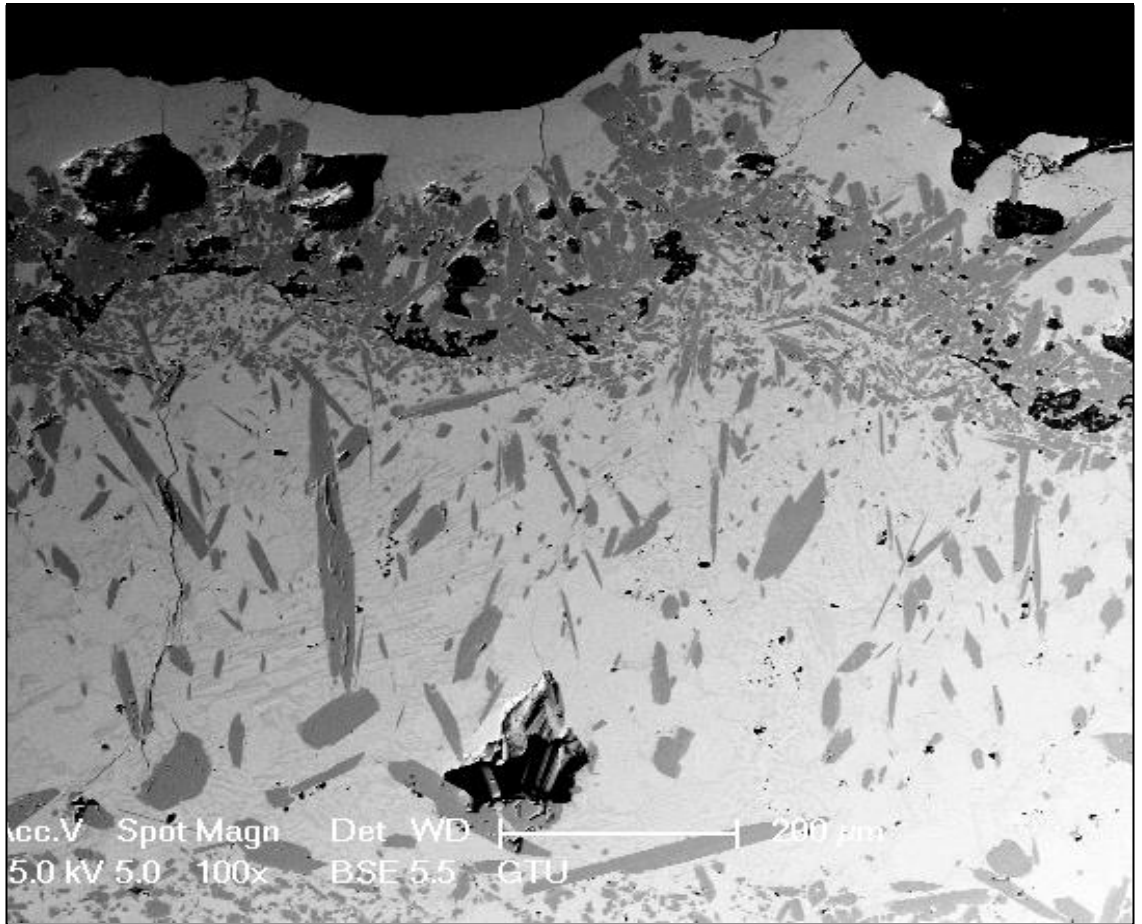
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.9: 1100°C’ de farklı sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA’nın kesit SEM görüntüleri; (a) 3 saat, (b), (c) 6 saat, (d) 9 saat.

5.3. Kaplama Kalınlığı Analizi

Farklı süre ve sıcaklıklarda AlCoCrFeNi YEA'nın borlanması sonucu elde edilen kaplama kalınlıkları Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu kaplama kalınlıkları SEM görüntülerinden elde edilen ortalama değerlerdir. Kaplama kalınlığı difüzyonun bölgesel farklılıklarına göre farklılık gösterdiğinden aynı bölgeden en az 3 ölçüm toplamda 10 ölçüm alınarak ortalamaları ve standart sapmaları belirlenmiştir.

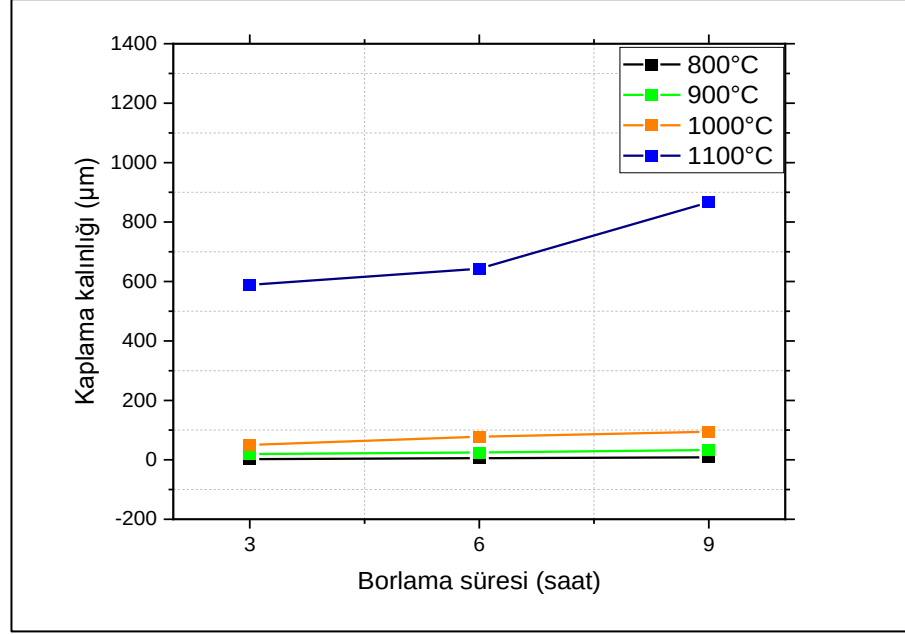
Tablo 5.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde borlanan AlCoCrFeNi YEA yüzeyinde oluşan borür tabaka kalınlıkları.

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Kalınlık (µm)
800	3	2,22 ± 0,2
800	6	5,55 ± 0,4
800	9	8,33 ± 0,6
900	3	19,44 ± 1,6
900	6	24,77 ± 2,2
900	9	33,33 ± 3,4
1000	3	50,11 ± 4,8
1000	6	77,77 ± 7,2
1000	9	94,44 ± 9,6
1100	3	588,88 ± 23,8
1100	6	642,85 ± 34,6
1100	9	866,66 ± 44,4

Tablo 5.1 incelendiğinde hem artan borlama süresi hem de artan borlama sıcaklığı ile borür tabaka kalınlığının arttığı görülmektedir. Artan sıcaklık ile de kaplama kalınlığının arttığı süreye göre çok daha belirgin olduğu görülmektedir.

800°C 'de 3 saatte yapılan borlamada, en düşük sıcaklık ve en düşük saatte yapılan deney olmasından dolayı en düşük kaplama kalınlığı olan 2,22 µm değeri ölçülmüştür. Ayrıca yüzeydeki bor tabakasının kalınlığının, dişli yapısından dolayı farklılık göstermesinden dolayı standart sapmaları da belirtilmiştir. 1100°C 'de 9 saatte

yapılan borlamada, en yüksek sıcaklık ve en yüksek saatte yapılan deney olmasından dolayı en yüksek kaplama kalınlığı yaklaşık 877 μm olarak ölçülmüştür. Bu borür tabaka kalınlığının standart sapmasının, diğer kaplama şartlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir ve bunun borür tabakanın dişli yapısının belirginleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.10: Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kaplama kalınlığı değerlerinin borlama süresine bağlı olarak değişimi.

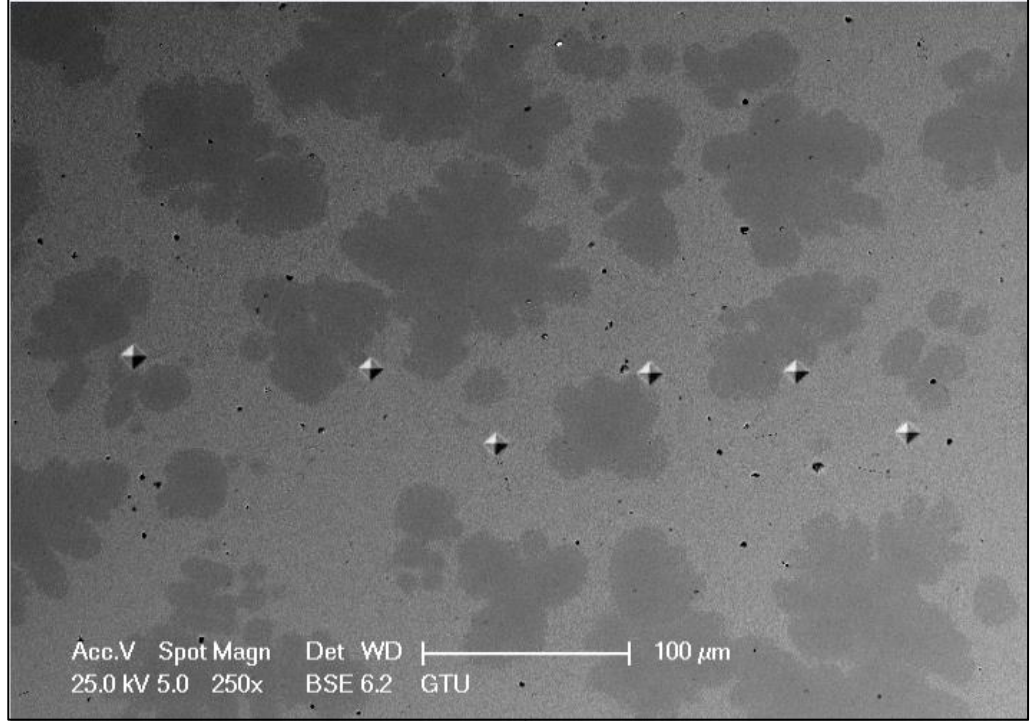
Şekil 5.10’da görüldüğü gibi kaplama kalınlığı değerleri borlama süresi ile 800°C, 900°C ve 1000°C’lerde doğrusala yakın bir şekilde artmaktadır. 1100°C’de ise kaplama kalınlığı artışının daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca artan sıcaklık ile kaplama kalınlığının arttığı açıkça gözlemlenmektedir.

5.4. Mikrosertlik Analizi

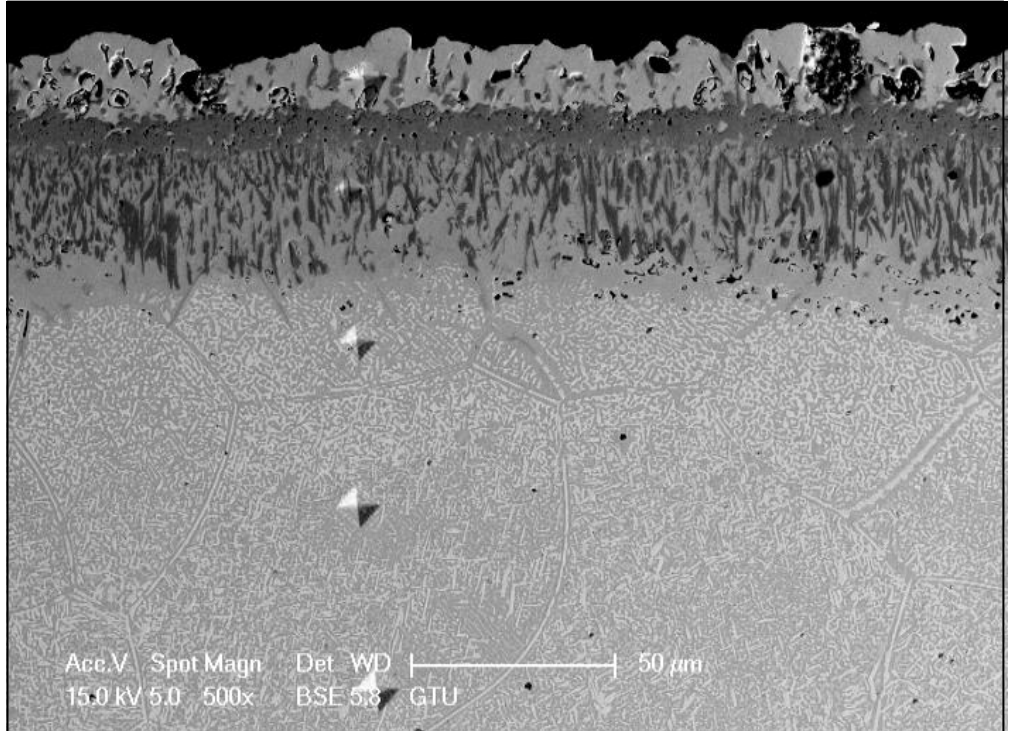
Borlanan numunelerin kesitinde oluşturulan Vickers sertlik izleri kullanılarak Vickers mikrosertlik değerleri hesaplanmıştır.

1100°C’de borlanan numunelerden Vickers sertlik izleri alınamamıştır. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıktan kaynaklı bor difüzyonunun fazla olması, borlama sonrası yüzeydeki dişli yapının fazla olmasına sebep olmuştur. Bu nedenle sertlik ölçümü alınacak düz yüzey bulunamamıştır.

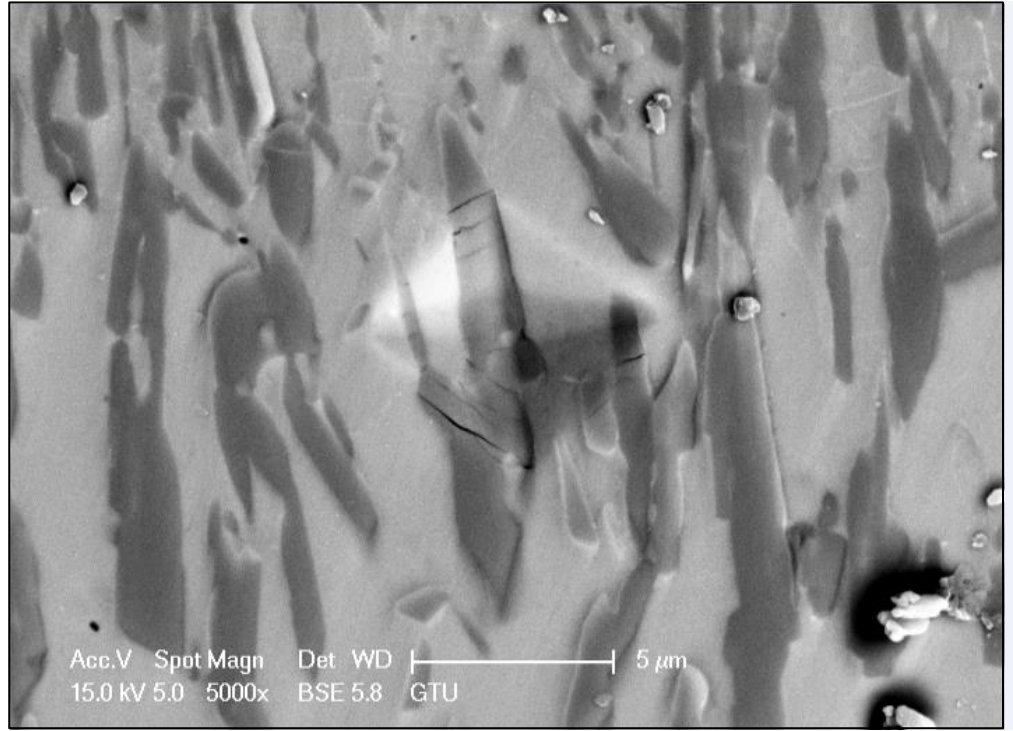
Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kesitten alınan SEM mikrografları ile altlık geçiş bölgesi borür tabakada oluşturulan tipik Vickers sertlik izleri Şekil 5.11’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.11: Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kesitten alınan SEM mikrografları ile altlık, geçiş bölgesi borür tabakada oluşturulan Vickers sertlik izleri: a) 800°C (altlık), b) 1000°C (kaplama ve altlık) c) 1000°C (geçiş bölgesi).

800°C 'de ve 900°C 'de borlama sonucu oluşan kaplama kalınlığının yeterli olmamasından dolayı kaplama bölgesinde Vickers mikrosertlik izi oluşturulamamıştır. Dolayısıyla borür tabaka/geçiş bölgesinin mikrosertlikleri belirlenememiştir. Ancak bu numunelerin altlıklarından Vickers izleri oluşturulmuş ve mikrosertlik değerleri hesaplanmıştır.

1000°C 'de Şekil 5.11-b' de görüldüğü gibi kaplama kısmından da Vickers izi oluşturulmuştur. Fakat Şekil 5.11-c'de yüksek büyütmede kesitten alınan SEM fotoğrafında görüldüğü üzere, geçiş bölgesinden alınan Vickers sertlik izinde çatlaklar meydana gelmiştir. Bu nedenden dolayı kaplama bölgesinden tutarlı mikrosertlik değerleri elde edilememiştir.

Tablo 5.2: AlCoCrFeNi YEA numunelerin altlık kısmından alınan mikrosertlik değerleri.

Borlama Sıcaklığı(°C)	Borlama Süresi (Saat)	Mikrosertlik (HV)
	Borlama Öncesi	544±14
800	3	741 ± 65
800	6	723 ± 90
800	9	682 ± 50
900	3	616 ± 27
900	6	578 ± 31
900	9	555 ± 37
1000	3	523 ± 17
1000	6	511 ± 13
1000	9	501 ± 36

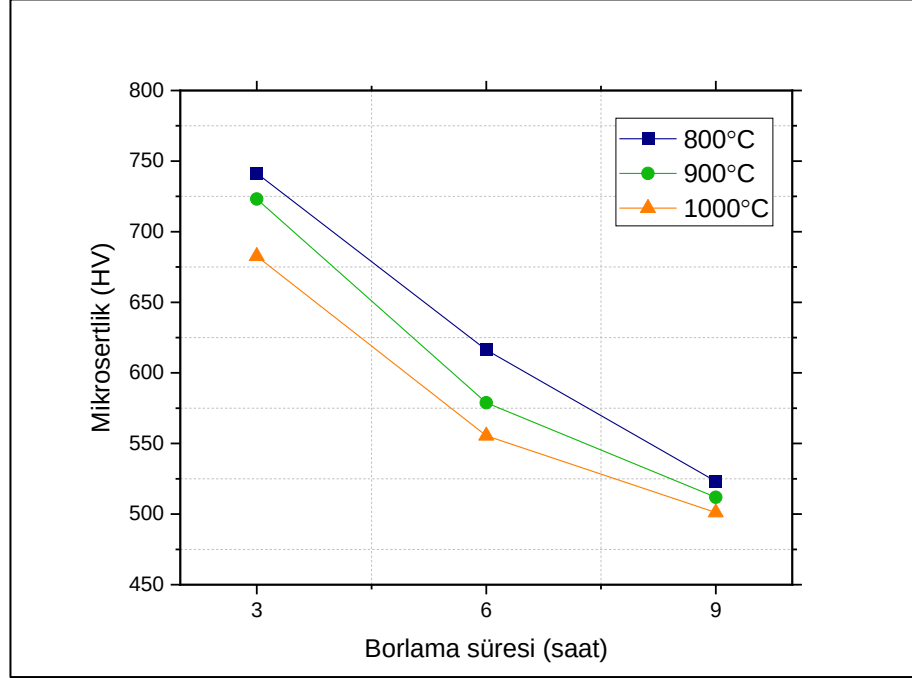
Borlama öncesi numunenin mikrosertlik değeri ortalama 544 HV'dir. Bu değer 800°C'deki mikrosertlik değerine yakın olması beklenirken, fark olmasının sebebi sertlik izinin borlanan numunelerde kesitten alınırken, borlama öncesi numunede yüzeyden alınmasından kaynaklanan anizotropi etkisi olduğu tahmin edilmektedir. Artan mikrosertlik değeri borlama sıcaklığı ve borlama süresi ile azaldığı belirlenmiştir.

800°C 'de artan borlama süresi ile altlık numunedeki sertlik değerleri azalmıştır. Değerleri incelediğimizde, 3 saatte 741 HV, 6 saatte 723 HV, 9 saatte 682 HV sertlik değerleri görülmüştür. Yüzeydeki sertliğin ise bu değer 4 katı olduğu literatür taramalarında yapılan araştırmalar ile tahmin edilmektedir [Zhang ve ark., 2014].

900°C 'de ortalama sertlik değeri altlık numunelerde, 3 saatte 616 HV, 6 saatte 578 HV, 9 saatte 555 HV sertlik değerleri görülmüştür. Artan süre ile altlık numunede sıcaklığın azalması bu sıcaklıkta da görülmüştür.

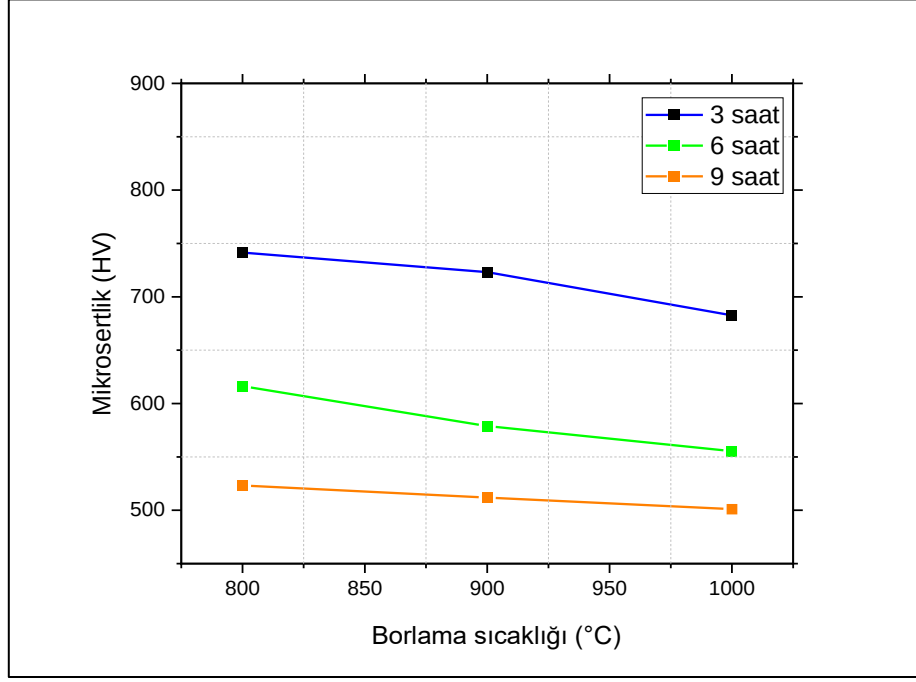
1000°C 'de ortalama sertlik değeri altlık numunelerde, 3 saatte 523 HV, 6 saatte 511 HV, 9 saatte 501 HV sertlik değerleri görülmüştür. Artan süre ile altlık numunede sıcaklığın azalması bu sıcaklıkta da diğer sıcaklıklara benzer şekilde görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerden elde edilen ortalama mikrosertlik değerleri borlama süresine bağlı olarak değişimi Şekil 5.12’de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.12: Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin altlık bölge (III) ortalama mikrosertlik değerlerinin borlama süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda altlık numunelerden alınan mikrosertlik değerleri borlama süresi ile doğrusala yakın bir şekilde düşmektedir.



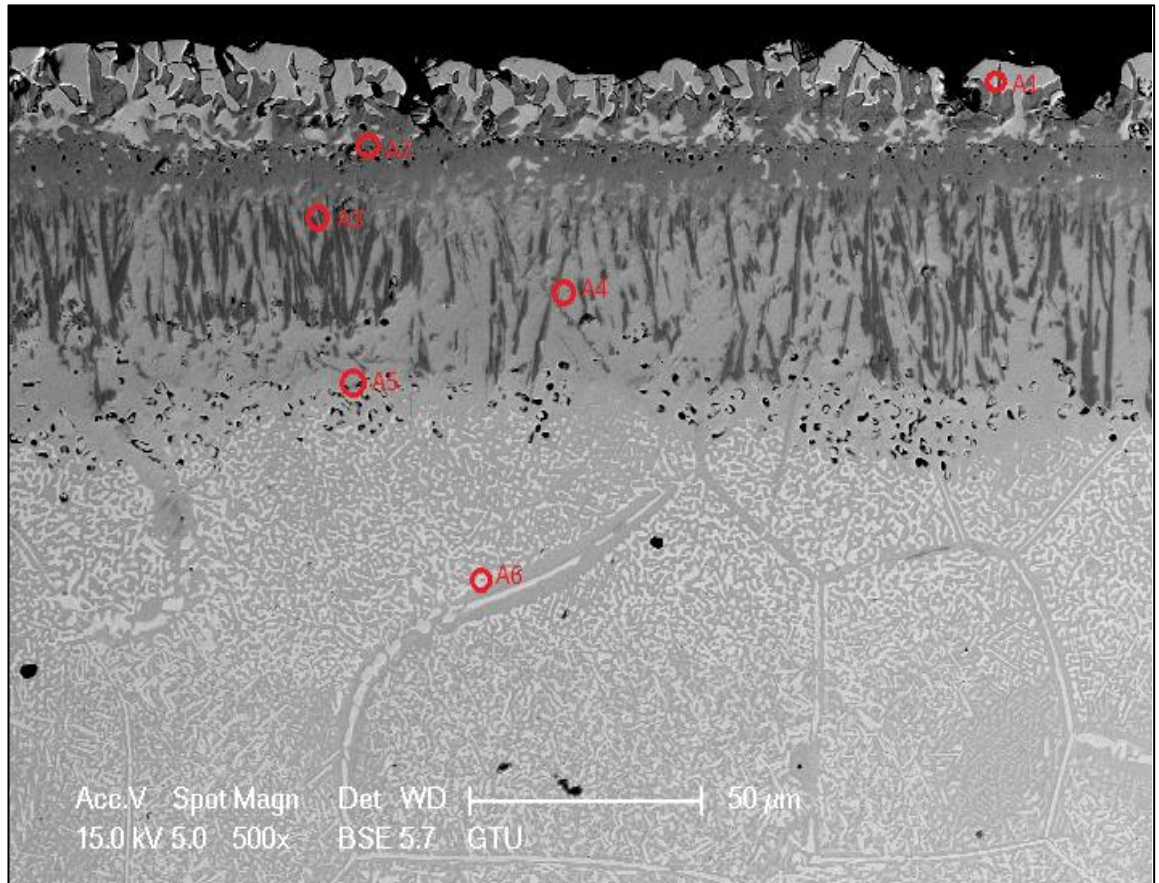
Şekil 5.13: Farklı sürelerde borlanan numunelerin altlık bölge (III) ortalama mikrosertlik değerlerinin borlama sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Şekil 5.13'te görüldüğü gibi farklı sürelerde altlık numunelerden alınan mikrosertlik değerleri borlama sıcaklığı ile doğrusala yakın bir şekilde azalmaktadır.

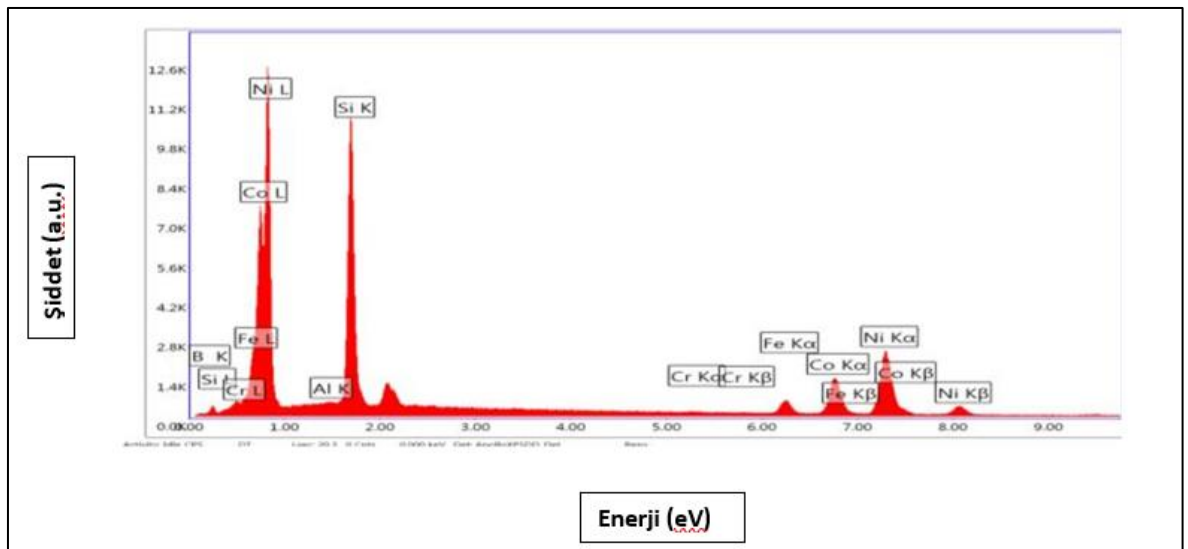
5.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları

1000°C'de 9 saat borlanan AlCoCrFeNi YEA'a ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş belirli noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları Şekil 5.14'te verilmiştir.

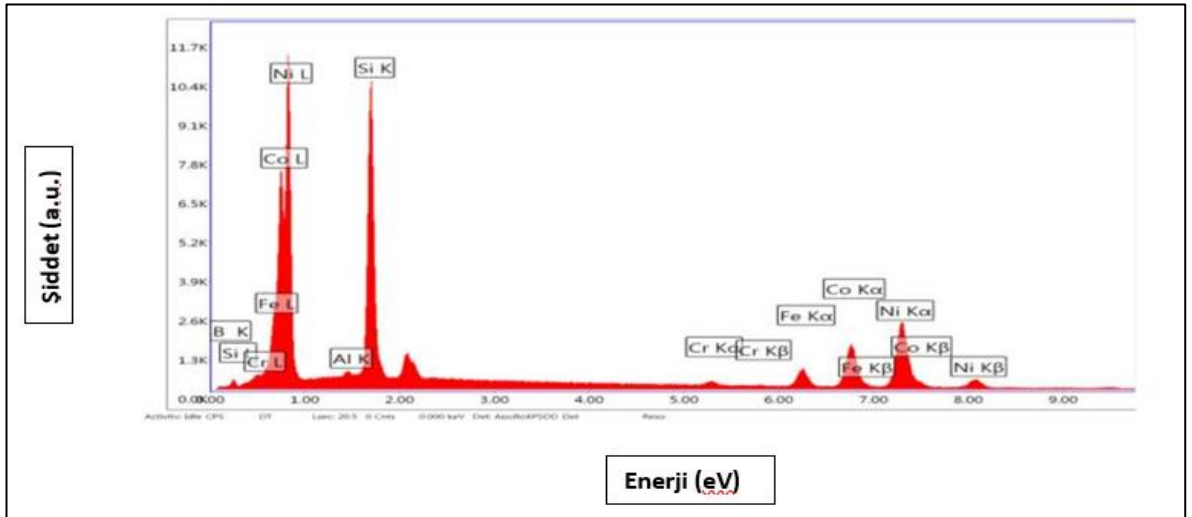
Şekil 5.14-a'da işaretlenen A1, A2, A3, A4, A5 ve A6 alanlarından elde edilmiş SEM-EDS spektrumları sırasıyla Şekil 5.14-(b-g)'de verilmiştir. Ayrıca SEM-EDS analizleri sonucunda elde edilen elementlere ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.3'te özetlenmiştir.



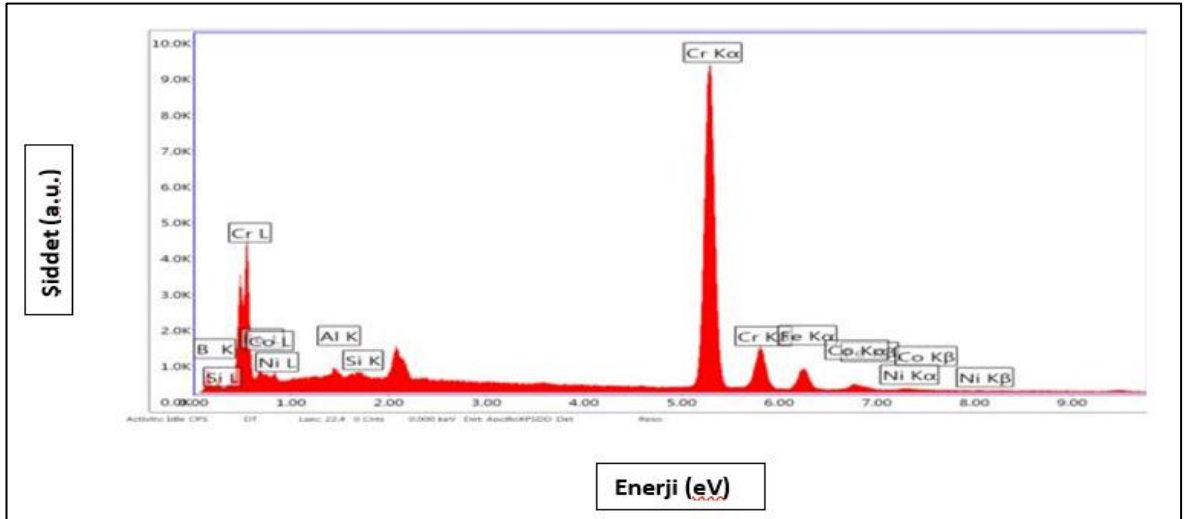
(a)



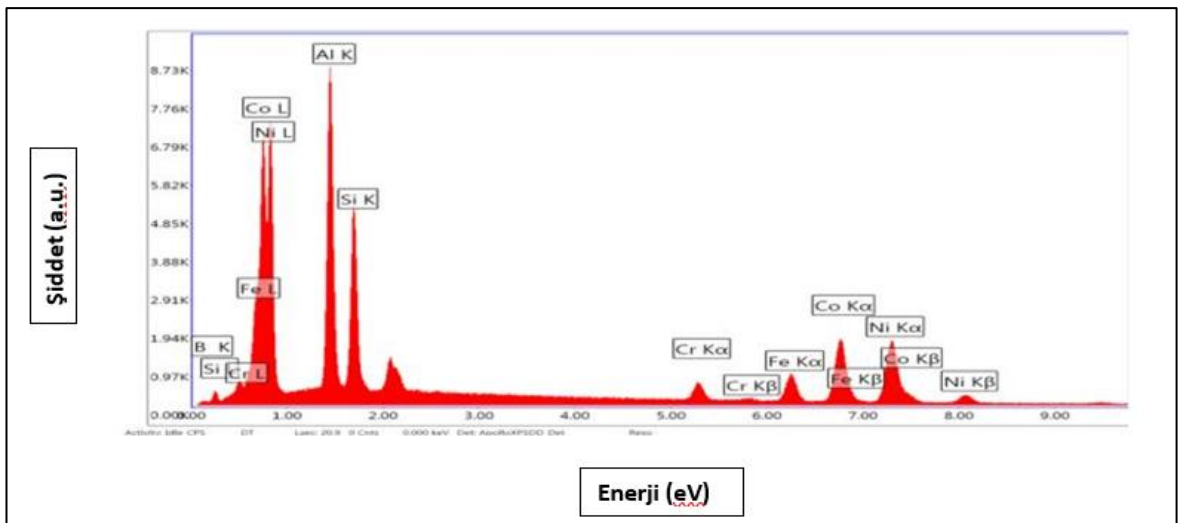
(b)



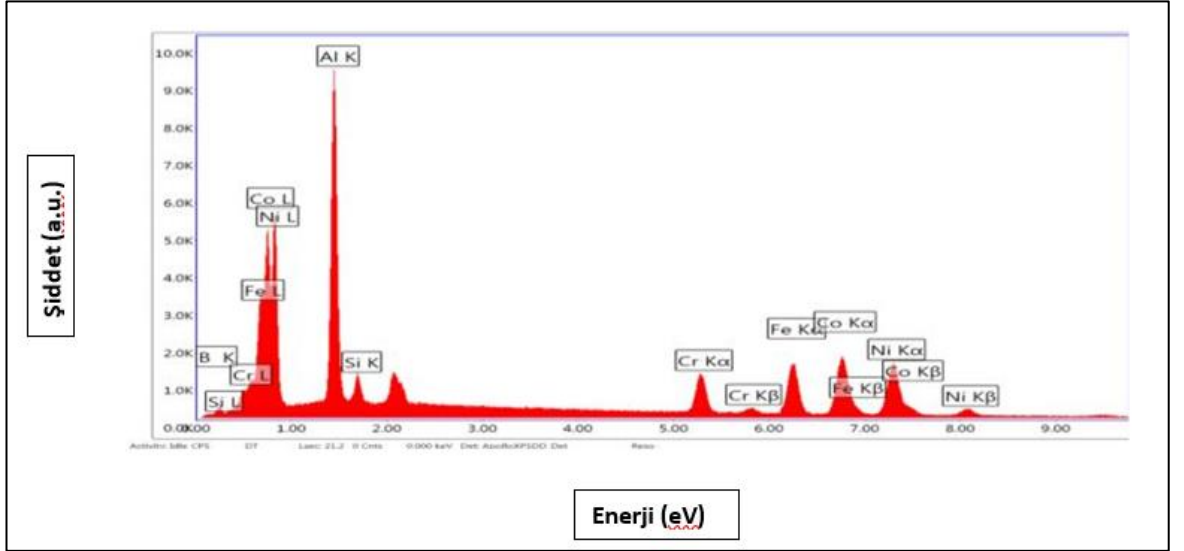
(c)



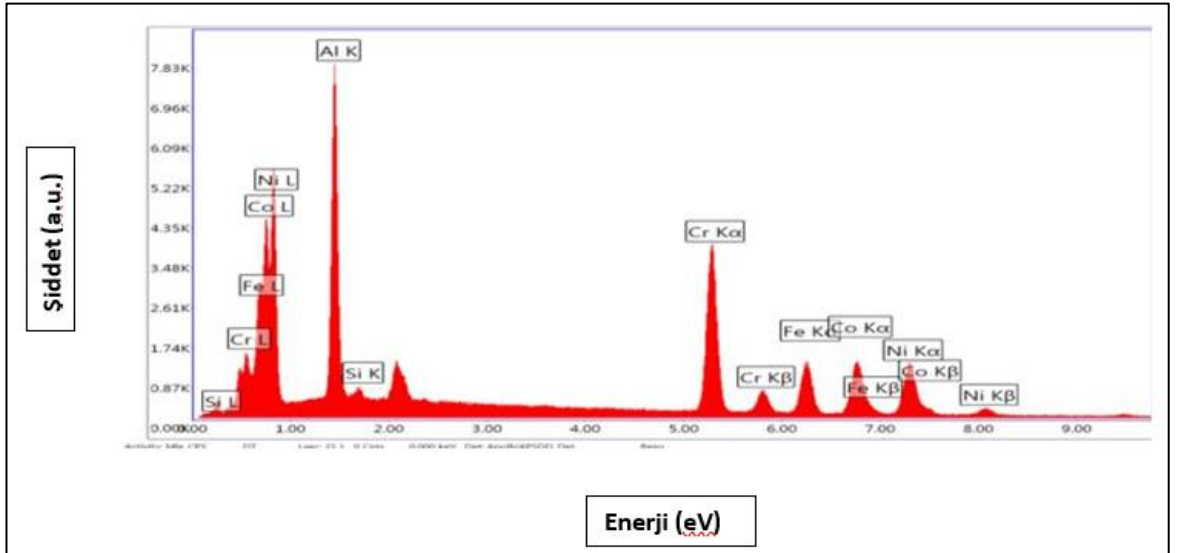
(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 5.14: 1000°C’de 9 saat borlanan AlCoCrFeNi alaşımına ait kesitten alınan SEM görüntüsü ve bu görüntüde SEM-EDS yapılan işaretlenmiş noktalar ile bu noktalardan elde edilen SEM-EDS spektrumları: (a) SEM görüntüsü, (b) A1, (c) A2, (d) A3, (e) A4, f) A5, (g) A6 noktalarına ait spektrumlar.

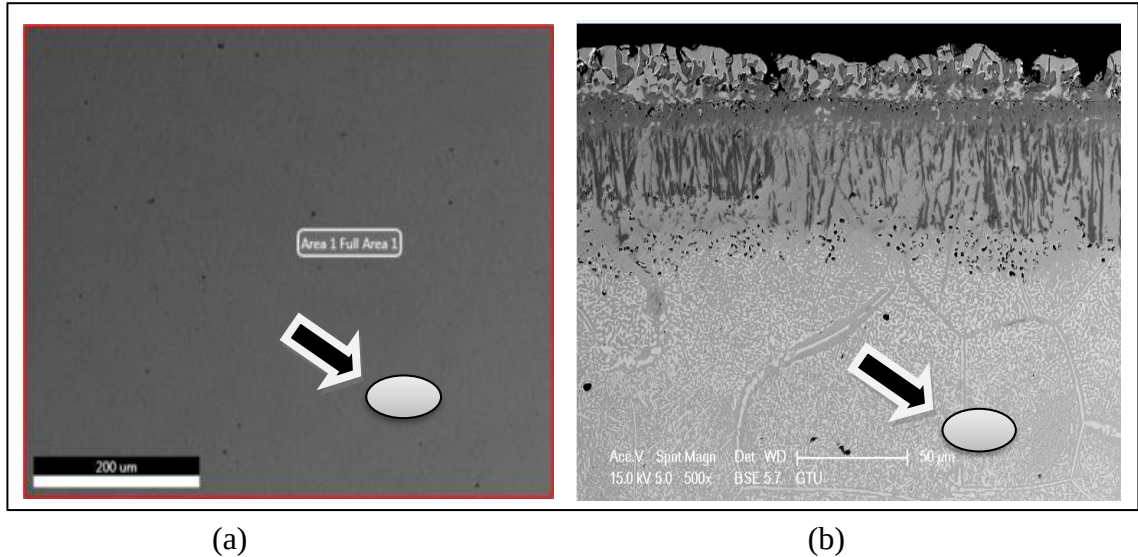
Şekil 5.14 ve Tablo 5.3 birlikte incelendiğinde borür tabakası içerisinde A1 noktasal alanında bor, nikel ve silisyum elementlerinin miktarlarının dikkate değer şekilde fazla olduğu görülmektedir. Silisyum elementinin kaynağının borlama için kullanılan borlama tozu olduğu düşünülmektedir. Dolayısı ile borlamanın etkin olduğu borür tabakasında atomik olarak bor %54,87, silisyum %14,74’tür. Alaşım elementlerinden nikel bor tabakasında en yüksek oranda görülmüştür. Geçiş bölgesi

içerisindeki çökelti üzerindeki A2 noktasında de benzer atomik oranlar görülmesine rağmen, yüzeyden mesafe arttığı için bor oranı bir miktar azalmış, alaşım elementleri ise bu azalışı dengeleyecek şekilde artmıştır. Geçiş bölgesi üzerinde işaretlenmiş A3 alanında ise alaşım elementlerinden kromun atomik olarak %40,74 ile o bölgede yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Silisyum oranı bu alanda önemli ölçüde azalmıştır. Geçiş bölgesi üzerindeki A4 alanında silisyum ve nikelin atomik olarak azaldığı, alüminyumun atomik olarak arttığı görülmektedir. Geçiş bölgesinde, A5 ile işaretlenmiş alan içerisinde, alüminyumun %15,73'e çıktığı, demirin ise arttığı tespit edilmiştir. Altlık kısmının A6 ile işaretlenmiş alanında ise yüzeyden mesafe arttığı için borun difüze olmadığı bölge olarak görülmektedir. Bor elementinin tespit edilmediği bu bölgede silisyum oranı da %1,2'dir. Alaşım elementlerinden alüminyum ve krom bu alanda %20'den fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3: 1000°C'de 9 saat borlanmış AlCoCrFeNi alaşımının belirli noktalarından (Şekil 5.14-a) elde edilen SEM-EDS sonuçları.

SEM-EDS Yapılan noktalar	Element Miktarı (% atomik)						
	Al	Co	Cr	Fe	Ni	B	Si
A1	0,25	8,59	0,13	1,99	19,44	54,87	14,73
A2	0,36	9,83	0,46	2,66	19,55	52,27	14,88
A3	0,49	1,25	40,74	4,38	0,54	52,3	0,29
A4	13,37	10,69	1,38	3,22	13,54	50,66	7,13
A5	15,73	10,98	3,49	7,14	12,71	48,7	12,25
A6	26,59	15,77	24,57	12,03	19,84	0	1,2

Şekil 5.15 'te borlanmamış ve borlanmış numunede, SEM-EDS elementel analizi ile seçili bölgedeki elementlerin miktarları Tablo 5.4 'de verilmektedir. Benzer şekilde Şekil 5.15'te gösterilen bölgedeki elementlerin miktarları da aynı tabloda verilmiştir.



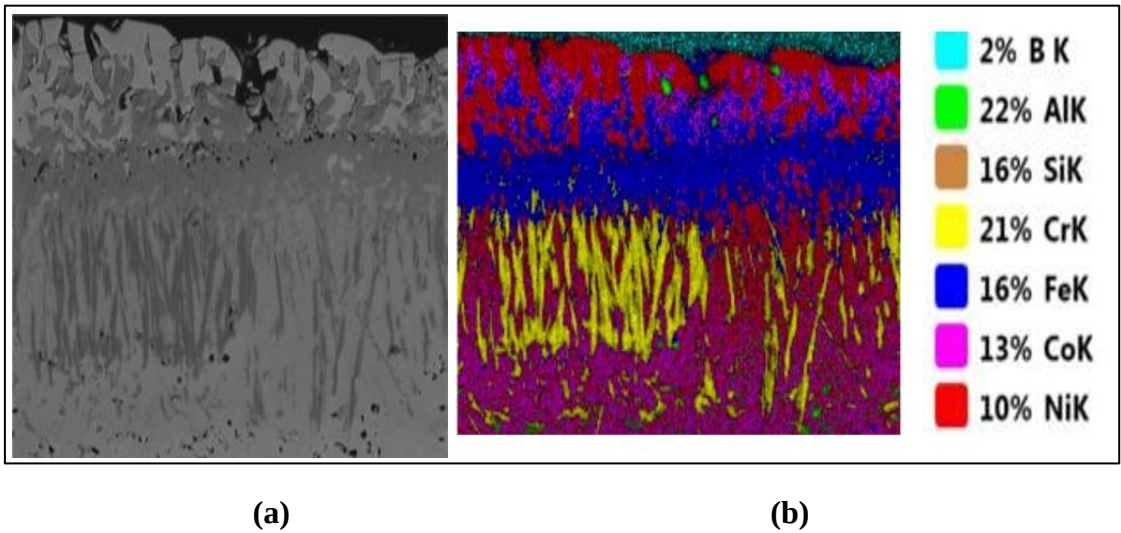
Şekil 5.15: Kesitten alınan SEM görüntüleri ve SEM-EDS alınan bölgeler:
(a) Borlanmamış numune, (b) Borlanmış numune altlık bölgesi.

Tablo 5.4: Borlanmış ve borlanmamış AlCoCrFeNi YEA numunelerin altlık bölgesindeki elementlerin miktarı (atomik %).

Numune	Al	Co	Cr	Fe	Ni
Borlanmamış AlCoCrFeNi YEA	21,42	19,72	18,09	18,95	19,03
Borlanmış AlCoCrFeNi YEA	24,19	19,38	16,64	18,62	19,7

AlCoCrFeNi YEA üretilirken, tüm elementlerin eşit oranda olması hedeflenmiştir. Borlama sonrası da altlıktaki seçilen bölgedeki element oranları yaklaşık olarak eşit miktarda (Tablo 5.4) olup alaşımın altlıktaki element miktarı çok az miktarda değişmiştir.

Şekil 5.16’da 1000°C ’deki 9 saat borlanmış numunenin kesitten alınan SEM görüntüsü (a) verilmiştir. Bu görüntüye SEM-EDS haritalama modu analizi yapılmıştır.



Şekil 5.16: (a) Haritalama SEM-EDS yapılan SEM görüntüsü, (b) Haritalama SEM-EDS analizi sonucu elementlerin % dağılımı.

SEM-EDS haritalama analizi sonucu elde edilen elementlerin dağılımı (haritası) Şekil 5.16’da gösterilmektedir. Bu veri ile Ni, Al ve Fe’in borlanan numunenin borür

kısmında, Cr, Co ve Si'un (Ekabor kaynaklı) matris ve geçiş bölgesinde yoğunlaştığı gör÷lmektedir.

6. DEĞERLENDİRME

Saflık derecesi yüksek beş farklı element (Al, Co, Cr, Fe, Ni) atomik olarak eşit miktarda kullanılarak ark ergitilmesi ile oluşturulan AlCoCrFeNi YEA numunelerin, XRD, SEM ve sertlik ölçümleri neticesinde YEA numunelerinin borlanması süreci ve sıcaklık değişkenleri ile kaplama kalınlığının, kaplama faz kompozisyonunun, morfolojisinin ve kaplama sertliklerinin dikkate değer şekilde değiştiği görülmektedir.

Borlama öncesi YEA yüzeyinde Fe, Fe, Ni ve $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ fazlarının olduğu anlaşılmaktadır. Bu fazlar YEA numunelerin üretiminde kullandığımız elementler (Al, Fe, Cr, Ni, Co) esaslıdır. 800°C 'de 3 ve 6 saat yapılan borlama sonrası YEA yüzeyinde FeB, Fe_2B , $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ ve $\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{18,5}\text{B}_6$ fazlarının olduğu gözlenmektedir. 9 saat yapılan borlama işleminde ek olarak CrB fazı görülmektedir. FeB, Fe_2B , $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ ve $\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{18,5}\text{B}_6$ fazlarının değişen sürelerin hepsinde ortak olduğu görülmektedir. 9 saat yapılan borlamada, artan sürenin etkisiyle difüze olan Cr'un B ile oluşturduğu tahmin edilmektedir. 900°C 'de yapılan borlama sonrası YEA yüzeyinde, farklı sürelerin hepsinde FeB, Fe_2B , $\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{18,5}\text{B}_6$ ve AlB_2 fazlarının olduğu gözlenmektedir. 900°C 'de Al, Ni ve Fe'in B ile oluşturduğu fazlar tespit edilmiştir. 1000°C 'de yapılan borlama sonrası YEA yüzeyinde, farklı sürelerin hepsinde FeB, Fe_2B , CrB ve AlB_2 fazlarının olduğu anlaşılmaktadır. 1000°C 'de element özelliği olarak atomik ağırlığı, YEA üretiminde kullandığımız 5 element arasında düşük olan Al ve Cr'un B ile yapmış olduğu fazlar gözlemlenmiştir. 1100°C 'de yapılan borlama sonrası YEA yüzeyinde, farklı sürelerin hepsinde FeB, Fe_2B , Co_2B ve Cr_5B_3 fazlarının olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta Cr ve Co'nun B ile oluşturduğu fazlar gözlemlenmektedir. XRD analizinde genel olarak Cr içeren fazların SEM analizlerinde parlak bir görüntü oluşturduğu görülmektedir. Bu durum mevcut literatür çalışmaları ile örtüşmektedir [Badini ve diğ., 1986].

YEA'ların yüzey özelliklerinin termokimyasal yöntemler ile geliştirilmesi yeni bir çalışma alanı olduğu için, tanımlanamamış piklerin ve bu nedenden kaynaklı tanımlanamayan fazların olduğu açıkça görülmektedir. Gerek XRD yazılım veri tabanındaki ilgili kartlarda gerekse ilgili literatür değerlendirildiğinde bu pikler tanımlanamamıştır. Bu durum tüm XRD analizi grafikleri için geçerlidir. Literatürde bu YEA'nın borlanmasına ait bir çalışma olmaması, bu piklerin tanımlanmasını

zorlaştırmıştır.

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 [Goeuriot,1982]. 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) AlCoCrFeNi YEA’nda da benzer şekilde tüm borlanan numunelerde olduğu görülmektedir. Bu durum demirin bor ile bileşik oluşturma eğiliminde olmasından kaynaklıdır [Sinha, 1991]. Kaplama kısmındaki, geçiş bölgesindeki ve matris bölgesindeki ağırlıklı fazların belirlenmesi adına ek olarak SEM-EDS analizinden faydalanılarak elementer ve haritalama analizleri yapılmıştır.

SEM görüntülerinde, genel olarak borlanmış numunelerde 3 bölge gözükmemektedir; kaplama bölgesi, geçiş bölgesi ve altlık (matris) bölgesi. Geçiş bölgelerini incelediğimizde, bu aralıkta iki belirgin faz bölgesi görülmektedir. Bunun sebebi YEA’nda bulunan elementlerin difüzyonundaki farklılıklardır. Artan sıcaklık ve süreyle kaplama tabakasındaki dişli yapıda artmaktadır. Ek olarak difüzyon miktarı arttığından artan süre ve sıcaklıklarda, altlık bölgesine doğru iğnesel fazlar açıkça görülmektedir. Sıcaklığın ve sürenin artması sebebiyle kaplama tabakası ve geçiş 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 [Gencer, 2011].

Artan sıcaklık ve süreyle kaplama kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir. Artan sıcaklık ve süre 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 örtüşmektedir. Bu nedenle 800°C ’deki standart sapma 0,2 µm iken, 1100°C ’de 44,4 µm’dir. 1100°C ’de 9 saatte borlanmış numunede kaplama kalınlığı neredeyse tüm numuneyi kapsamaktadır. İlgili literatür çalışmalarını incelediğimizde de artan sıcaklık ve süre ile kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir [Çeçil ve diğ., 2002]. Elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir.

Borlama öncesi numunenin mikrosertlik değerinin ortalama 544 HV olduğu

görülmektedir. Literatüre baktığımızda bu değerin AlCoCrFeNi için yaklaşık olarak benzer olduğu görülmektedir [Zhang ve ark., 2014]. Bu değerin 800°C'deki mikrosertlik değerine yakın olması beklenirken, iki değer arasında fark olmasının sebebi sertlik izinin borlanan numunelerde kesitten alınırken, borlama öncesi numunede yüzeyden alınmasından kaynaklanan anizotropi etkisi olduğu tahmin edilmektedir. Tanelerin yönlenmesinden dolayı enine kesitten ve yüzeyden seçilen bölgelerden alınan sertliklerde farklılık meydana geldiği düşünülmektedir.

800°C ve 900°C 'de borlanmış tabakanın kalınlığının az olmasından dolayı yüzey bölgesinden, 1000°C 'de borlanan numunelerde ise, kaplama bölgesi ve geçiş bölgesinden alınan Vickers sertlik izlerinde çatlaklar meydana gelmiştir. Bu nedenden dolayı verimli sertlik sonuçları kaplama bölgesinden elde edilememiştir. Artan sıcaklık ve süre ile bor difüzyonunun artması, altlık numunesindeki sertliğin azalmasına neden olmuştur. Bunun sebebi, yüzeyde oluşan borlu fazların artması, yüzeyde sertliğin artmasına sebebiyet verirken, altlık kısımda 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 görüyoruz [Çalık ve diğ., 2002]. Borlanmış tabakanın dişli yapıda olması Vickers ucuyla sertlik ölçümü alınamamasına sebebiyet vermiştir. Literatür çalışmalarında genellikle borür tabakasından sertlik alınmıştır ve artan sıcaklık ve süre ile sertliğin arttığı görülmektedir. Borür tabakasından artan sertlikle birlikte altlık malzemede sertliğin azalması literatür çalışmalarını desteklemektedir [S. Cengiz, 2021].

YEA ergitme metodu ile üretirken eşit atomik miktartlı numune oluşturma hedefimize yakın sonuçlar elde ettiğimiz SEM-EDS elementel analizi ile görülmektedir. Borlanmamış numunedeki elementlerin miktarları atomik olarak yaklaşık olarak eşittir. Bu çalışma gelecekte yapılacak çalışmalar için iyi bir örnek oluşturmaktadır.

Borlanmış numunedeki seçili bölgedeki Al'un %24,19 ile yüksek olmasının nedeni, Cr'un termokimyasal tepkime ile borlu faz oluşturmak için difüze olmasına atfedilmiştir. Cr numune yüzeyine doğru difüze olduğundan seçili bölgedeki atomik miktarı %16,64'tür. Cr'un yüzeydeki sertliği arttırdığı ve parlak bir görünüm sağladığı literatürde bulunan ilgili çalışmalarca bilinmektedir [Badini ve diğ., 1986].

Fe, Co ve Ni'in borür tabakasından, Cr ve Al'un altlık bölgesinde, geçiş

bölgesinde ise Si, Cr ve Fe elementlerinin yoğunlaştığını 1000°C 'deki 9 saat borlanmış numunede SEM-EDS haritalama yöntemi ile belirlenmiştir. Si görülme sebebi kullanılan Ekabor-II bor tozudur. Yapılan literatür çalışmalarında da Si fazlarının bu sebeple görüldüğü belirtilmektedir [S. Cengiz, 2021].

SEM-EDS analizi ile elementlerin mikroyapıya etkisi açıkça görülmektedir. YEA'da Fe, Co ve Ni'in borür tabakasında, Cr ve Al'un matris bölgesinde yoğunlaşmasından dolayı, borlanan numunelerin borür tabakasında testere dişi şeklinde sert tabaka görülmektedir. Geçiş bölgesinde Si, Cr ve Fe elementlerinin yoğunlaşması, testere dişi şeklindeki ara yüzey yapısının daha düz bir yapıya dönüşmesine sebebiyet vermiştir. Matris bölgesinde ise borlanmış tabakanın rastlanmadığı bölgelerde eş eksenli tanelere rastlanmıştır. Elementlerin borlama üzerine olan etkisi mevcut literatürdeki bilgilerde de Cr'un B ile oluşturduğu CrB fazının Cr miktarıyla orantılı olarak sertliği arttırdığı görülmektedir [Gençer, 2011].

Borlama işlemine tabi tutulan numuneler ile geliştirilmesi hedeflenen yüzey özellikleri için bu çalışma AlCoCrFeNi YEA için literatürdeki ilk çalışmadır. Artan sıcaklık ve 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 üzerindeki önemli etkilerindendir. Bu da malzemenin yüzeyinin mekanik özelliklerini geliştirmek istediğimizde, istenilen uygulamaya göre optimum bir sıcaklık ve süre belirlemenin, bu yüzey geliştirme işleminden alacağımız verimin artmasındaki önemini göstermektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

- Atomik olarak eşit miktarda element kullanılarak hedeflenen miktara uygun bir içerikte AlCoCrFeNi YEA bir ark ergitme yöntemi ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir.
- Borlanmış AlCoCrFeNi YEA numunelerde FeB ve Fe₂B fazları tespit edilmiştir. Bu borür fazlara ilaveten borlama süresine bağlı olmaksızın 800°C’de Al₇₅Fe₂₅ ve Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆, 900°C’de Fe_{4,5}Ni_{18,5}B₆ ve AlB₂, 1000°C’de CrB ve AlB₂, 1100°C’de ise Co₂B ve Cr₅B₃ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.
- Borlanmış numunelerde 3 bölge gözükmemektedir; kaplama bölgesi, geçiş bölgesi ve altlık (matris) bölgesi. Borür tabakasının tipik testere dişi morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. Geçiş bölgesinde Fe, Si ve Cr ’un yoğunlaştığı bölgelerde, testere dişi şeklindeki ara yüzey yapısı daha düz bir yapıya dönüşmektedir.
- YEA’larda Fe, Co ve Ni’in borür tabakasında, Cr ve Al’un altlık bölgesinde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Altlık bölgesi ile borür tabakası arasındaki geçiş bölgesinde Si (Ekabor-II tozu kaynaklı), Cr ve Fe elementlerinin yoğunlaştığı ortaya konmuştur. Co elementi ise borür tabakasından matris bölgesine doğru gidildikçe artış göstermektedir.
- Artan sıcaklık ve borlama süresi ile bor tabakasının kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir.
- Sertliği arttıran elementlerin numune yüzeyinde bor ile yeni fazlar oluşturmamasından dolayı borlama sıcaklığı ve süresi ile altlık bölge sertliğinin azaldığı görülmüştür.
- 1100°C’de numunenin artan zamanla tamamına yakını borlanmıştır. Bölgesel ergimeler söz konusu olduğundan yürütülen çalışma haricinde örnek bir numune olarak ele alınmıştır.

KAYNAKLAR

- Akgündüz T., (1991), “Çelikte Alaşım Elementi Olarak Bor ve Borlama ile Yüzey Sertleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul
- Ashby, M.F., (2011), *Materials Selection in Mechanical Design*, fourth ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, UK.
- Badini, C., Gianoglio, C. and Pradelli, G. (1986), “The Effect of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of Boride Layers.”, *Surface and Coating Technology*, 30, 157-170.
- Badini C., Gianoglio C., Pradelli G., (1987), “The Effects of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of Borided Layers”, *Surface and Coatings Tech.*, Vol.30, pp.157-170.
- Bain E.C. ve Paxton H. W., (1961), “Alloying Elements in Steel”, 2nd.ed., American Society for Metals, 123-162
- Balart M.J., Davis C.L., Strangwood M., (2002), “Mechanical properties pf Ti-V-N and V-N microalloyed ferritic-pearlitic forging steels”, *Mater. Sci. Eng. A.*, 328, 48.
- Barin I. ve Knocke O., (1973), “Thermo-Chemical Properties of Inorganic Substances”, 1st.ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Baştürk S. ve Erten M., (2006), “Borlama ile Yüzey Sertleştirme Çalışmaları”, *Mühendis ve Makina*, s.57-74.
- Bayça U.S. ve Şahin S., (2004), “Borlama”, *Mühendis ve Makina*, s.532, 51-59.
- Brakman C.M., Gommers A.W.J., Mittemeijer E.J., (1989), “Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; Boride-layer growth kinetics”, *J. Materials Res*, 6, 1354.
- Campos I., Ramirez G., Figueroa U., Martinez J., Morales O., (2007), “Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels”, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3469.
- Cantor, B., (2007), “Stable and metastable multicomponent alloys.”, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 32 245-256.
- Carbucicchio M., Palombarini G., Cento L., (1984), “Electron Probe Microanalysis of Nickel and Chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr Alloys Borided at 850 °C”, *J. Mater. Sci.*, 19, pp. 3732-38.
- Carbucicchio M., Palombarini G., Sambogna G., (1984), “Composition and Structure of Boride Layers Grown on Low-Manganese Ternary Iron Alloys”, *J. Mater. Sci.*, 15, pp. 4035-39.

Cengiz S., (2021), “Effect of refractory elements on boronizing properties of the CoCrFeNi high entropy alloy”, International Journal of Metals and Hard Materials, Volume 95.,2-6.

Chen Zhen, Chen Weiping, Wu Bingyong, Cao Xueyang, Liu Lusheng, Fu Zhiqiang, (2015). “Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al_{0.75}FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering”, Materials Science&Engineering A 648, 217–224.

Chen Shin-Tsung Tang, Wei-Yeh, Kuo Yen-Fu, Chen Sheng-Yao, Tsau Chun-Huei, Shun Tao-Tsung, Yeh Jien-Wei, (2010). “Microstructure and properties of age-hardenable Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} alloys”, Materials Science and Engineering A 527, 5818–5825.

Çalık A., (2002), “Türkiye’nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, Mühendis ve Makine, 508:36- 41.

Çalık A., (2005), “Termokimyasal Borlama Yöntemleri ve Önemi”, 4th International Advanced Technologies Symposium, 839-844, Konya.

Çinkı M., (2001), “Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği”, Ankara Ticaret Odası Yayınları, Ankara, s.196-210.

Çorbacı, F., (2015), “Yapı Malzemelerinin Kullanımında Mimari Faktörler”. Yüksek Lisans Tezi, Haliç Üniversitesi.

Daniel O. Svensson (2014). “High Entropy Alloys: Breakthrough materials for aero engine applications at department of materials and manufacturing technology”, Master Thesis, Chalmers University of Technology.

Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P., (2009), “Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy”, Materials Chemistry and Physics 117, 142–147.

Erdogan A. (2018), “Yüksek entropili alaşımlarda mikroyapı oluşumu ve alaşım elementlerinin yapıya etkileri”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Fang Sicong, Chen Weiping, Fu Zhiqiang, (2014). “Microstructure and mechanical properties of twinned Al_{0.5}CrFeNiCo_{0.3}Co_{0.2} high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering”, Materials and Design 54, 973– 979.

Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Chen Zhen, Wen Haiming, Lavernia Enrique J., (2014). “Influence of Ti addition and sintering method on micro structure and mechanical behavior of a medium-entropy Al_{0.6}CoNiFe alloy”, Materials Science and Engineering A 619, 137–145.

Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Wen Haiming, Chen Zhen, Lavernia Enrique J., (2015), “Effects of Co and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a high-entropy Al_{0.6}NiFeCrCo alloy prepared by powder metallurgy”, Journal of Alloys and Compounds 646, 175-182.

Gali A., George E.P., (2013), “Tensile properties of high- and medium-entropy alloys”, *Intermetallics* 39, 74-78.

Gençer Y., (2011), “Influence of Manganese on the Pack Boriding Behaviour of Pure Iron”, *Surface Engineering*, 27:8, 634-638.

Göy Z., (1983), “Borlama”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s. 76.

Graf A., Matuschka W., (1977), “Borieren”, Carl Hanser Verlag, München, Wien, pp. 1- 87.

Hsu, C.Y., Wang, W.R., Tang, W.Y., Chen, S.K., Yeh, J.W., (2010), “Microstructure and mechanical properties of new $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ high-entropy alloys”, *Adv. Eng. Materials*, 12, 44-49.

Hsuan-Ping Chou, Yee-Shyi Chang, Swe-Kai Chen, Jien-Wei Yeh, (2009), “Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys”, *Materials Science and Engineering B*. 163, 184- 189.

Karaman Y., (2003), “Endüstriyel Borlama ve Tekstil Endüstrisinde Bir Uygulama”, Y. Lisans Tezi, Süleyman Demirel Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 121s.

Kartal G., (2004), “Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri”, Y. Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Keown S.R., Pickering F.B., (1997), “Some aspects of the occurrence of Goorn in Alay sheels”, *Metal Science*, 26, 7, H 225-234.

Kunce I., Polanski M., Bystrycki J. (2013), “Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)”, *International Journal Of Hydrogen Energy* 38, 12180-12189.

Lai Chia-Han, Lin Su-Jien, Yeh Jien-Wei, Chang Shou-Yi, (2006), “Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings”, *Surface and Coatings Technology* 201, 3275–3280.

Ma, S.G., Zhang, Y., (2012), “Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy”. *Mater. Sci. Eng. A* 532, 480-486.

Massalski T.B., Murray J.L., Bennet L.H., Baker H., (1986), “Binary Alloy Phase Diagrams”, American Society For Metals, Vol. 1, pp. 1100.

Matuschka A.G., (1980), “Boronizing”, The Alden Pres Ltd., Oxford, England, s. 11 45-93- 100.

Miracle Daniel B., Miller Jonathan D., Senkov Oleg N., Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tiley, (2014), “Exploration and development of high entropy alloys for structural applications”, *Entropy* 16, 494-525.

Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., (2014), “High Entropy Alloys”, Elsevier, 1-190.

Oruç Ö., (2006), “Termoreaktif Difüzyon Tekniği ile Borlanmış WC–Co Esaslı Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Aşınma Davranışının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tez, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özbek I., Akbulut H., Zeytin S., Bindal C., Ucisik A.H., (2000), “The characterization of borided 99,5 % purity nickel”, Surface Coating Technology, vol.126, pp.166–70.

Özsoy A., (2001), “Borlama ile İlgili Genel Bir Değerlendirme”, Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi, Sayı, 22, 10–13.

Özsoy A., Yaman Y.M., (1993), “The Effect of Thermocycling Liquid Boronising on the Thickness of the Boride Layer and the Transition Zone”, Scripta Met. Vol.29., pp. 231- 236.

Selçuk B., (1994), “Borlanmış AISI 1020 ve AISI 5115 Çeliklerinin Sürtünme ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi”, Erciyes Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Shao H., Zhang Q., (1983), “The eutectic reaction process of the structure of boriding layer on steel”, Trans. Met. Heat Treat., Vol 16, February, China (Met. Abst. 56-0111 no’daki özeti).

Sinha A.K., (1991), Boronizing, ASM Materials Handbook, 4, ASM International, p.437.

Smith R., (1995), “Boric Oxide, Boric Acid and Borates”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4:263-280.

Smith D.L., (1995), “Thin-film deposition: principles and practice”, McGraw-Hill, New York.

Şen Ş., Özbek I., İgen U., Bindal C., (2001), “Mechanical Behavior of Borides Formed on Borided Cold Work Tool Steel”, Surface and Coatings Technology, 135, 173-177.

Tezcan R., (1996), “Borlama İşlemi ve Endüstriyel Uygulamaları”, Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 46s.

Tsai, C.W., Tsai, M.H., Yeh, J.W., Yang, C.C., (2010), “Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy”, Journal of Alloys Compounds, 490, 160-165.

Uluköy A., (2006), “Çeliklerin Borlanması”, Mühendislik Bilimleri Dergisi 12(2): p.189-198.

Usta M., Ozbek I., Bindal C., Ucisik A. H., Ingole S., Liang H.A., (2006), “Comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium”, Vacuum, 80:1321–1325.

Uzun H.A., (2002), “Borlama ile Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları”, Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 75 s., Isparta.

Wei-Yeh Tang, Ming-Hao Chuang, Hsuan-You Chen, Jien-Wei Yeh, (2010), “Microstructure and mechanical performance of new $\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ high-entropy alloys improved by plasma nitriding”, *Materials Sci., Surface & Coatings Technology*, 204, pp. 3118-3124.

Wu Wei-Hong, Yang Chih-Chao and Yeh Jien-Wei, (2006), “Industrial development of high-entropy alloys”, *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, 31, pp. 737-747.

Yapar U., (2003), “Düşük ve Orta Karbonlu Çeliklerin Termokimyasal Borlama ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Y. Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yeh Jien-Wei, Chang Shou-Yi, Hong Yu-Der, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien, (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* 103, 41–46.

Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., (2004), “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes”. *Adv Eng Mater*, (5):299–303.

Yeh, J.W., (2013), “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys”. *J. Met.* 65, 1759-1771.

Yunzhu Shi, Liam Collins, Rui Feng, Chuan Zhang, Nina Balke, Peter K. Liaw, Bin Yang, (2018), “Homogenization of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys with improved corrosion resistance”, *Corrosion Science*, 133, pp. 120-131.

Zhang, Y., Ma, S.G., Qiao, J.W., (2012), “Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification”. *Metall. Mater. Trans. A* 43, 2625-2630.

Zhang Yong, Ting Zuo Ting, Tang Zhi, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, (2014), “Microstructures and properties of high-entropy alloys”, *Progress in Materials Science* 61, 1–93.

ÖZGEÇMİŞ

Orta eğitimini Mustafa Saffet Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2015 yılında mezun oldu. Askerlik görevini Yedek Subay-Tank Takım Komutanı olarak 1 yılda tamamladı. 4 yıl boyunca Ar-Ge, üretim ve satış alanlarında özel firmalarda çalıştı. 2019 yılı itibarı ile yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesinde, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD'da devam etmektedir. 2021 Şubat ayında Johannes Kepler University' de 5 ay Polimer Teknolojisi ve Bilimi alanında devlet bursu ile dersler alıp, metal esaslı bisiklet iskeletini polimer içerikli kompozit ile değiştirme üzerine projede yer almıştır. Bu süreç içerisinde İngilizce ve Almanca dillerinde kendisini geliştirmiştir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 10-11 Haziran 2021 tarihlerinde düzenlediği 5. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu “Yüksek Entropili AlCoCrFeNi Alaşımının Üretilmesi ve Termokimyasal Yöntem ile Borlanması” Gebze, 2021.