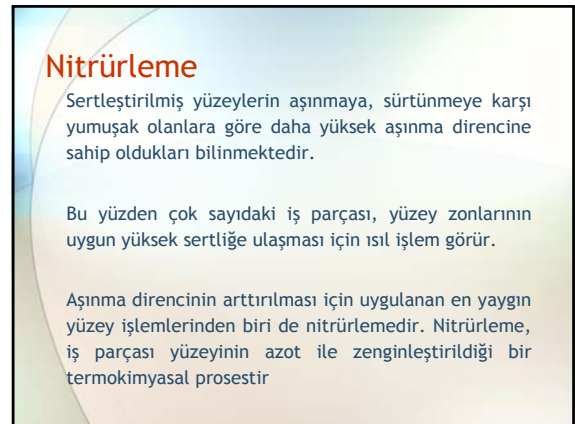


Tablo Önemli termokimyasal kaplama prosesleri

Yöntem	Diffüzyon Etkinlik İndeksi	Kullanılan Madde					Kaplama Sıcaklığı °C	Altlık/Taban Malzeme					Sertlik	Kullanım Sahası
		Toz	Tuz Bıyıklama	Gas	Plazma	Kaplamaya Göre		Diğer alaşımlı Çelik	C ile çelik	C-N çeliği	Alüminyum (Al) ve Cu	Düzensiz alaşım		
Karbürleme	C	*	*	*	*	850-950	*	*					700-1000	Aşınma
Nitrürleme	N	*	*	*	*	500-600	*	*					700-1500	Aşınma
Karbonitürleme	C-N	*	*	*	*	500-900	*	*					700-1500	Aşınma
Borlama	B	*	*	*	*	800-1050	*	*	*	*	*		1500-2500	Aşınma
Silyonyumlama	Si	*	*	*	*	950-1000	*	*						Oküzyon
Alüminyumlama	Al	*	*	*	*	750-1200	*	*	*	*	*		200-1200	Aşınma
Kromlama	Cr	*	*	*	*	900-1100	*	*	*	*	*		1400-2000	Oküzyon
Çinko Difüzyon Tabakası	Zn	*	*	*	*	400-450	*	*				*	300-400	Aşınma



Nitrüleme Ortamları

Nitrüleme, 500-550°C gibi düşük sıcaklıkta, yani demir esaslı malzemelerin ferrit faz bölgesinde uygulanan bir prosestir.

Nitrüleme öncesi parçaların ısıtım işlem görmesi (su verme + temperleme) ve daha sonra nitrülenmesi gerekmektedir.

Nitrüleme; toz, gaz, sıvı ve plazma nitrüleme şeklinde uygulanabilir. Nitrüleme yöntemine bağlı olarak yüzeyde, demir nitrürler ve atlığın içerdiği alaşım elementlerinin nitrürleri oluşur

- Aşağıda en yaygın nitrüleme yöntemleri hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Tablo Nitrüleme yöntemleri

İşlem	Tanımlama	İşlem Durumu	Örnek
Nitrüleme	Termokimyasal işlemlerle iş parçasının yüzeyinin azotla zenginleştirilmesi (Nitrüleme şartlarına bağlı olarak difüzyon zonu veya difüzyon-bileşik (beyaz), tabakası elde edilir).	Gaz Plazma	NH ₃ , NH ₃ +N ₂ (H ₂) N ₂ +H ₂
Nitrokarbürleme	Termokimyasal işlemlerle iş parçasının yüzey tabakasının azot ve karbona ve bu elementleri içeren bileşik tabakasının altında zenginleşmesi. Bunun altında bulunan difüzyon zonu azotla zenginleşmiştir.	Tuz Banyosu Gaz Plazma Toz	Siyanürsiyanür içeren eriyik NH ₃ +CO/CO ₂ - içerikli ek gazlar N ₂ +H ₂ +CH ₄ Kalitesiyanimiyasami d "Aktivatör"
Sulfonitrüleme	Termokimyasal işlemlerle bir iş parçasının yüzey zonu azot ve kükürt ile zenginleşir.	Gaz (Plazma)	
Sulfonitrokarbürleme	Termokimyasal işlemlerle bir iş parçasının yüzey tabakasının azot, karbon ve kükürt ile bunları içeren bileşik tabakasının altında zenginleşmesi.	Tuz Banyosu (Plazma)	Siyanür/Siyanür r içerikli eriyik+kükürt
Oksinitrüleme	Termokimyasal işlemler sonucu yüzey tabakasının azot ve oksijenle zenginleşmesi.	Gaz	NH ₃ +Su (huhar)

a) Gaz Nitrüleme: Gaz nitrüleme ya NH₃ içeren bir gaz atmosferinde yada NH₃ ve endotermik üretilmiş CO, N₂ ve H₂ den ibaret bir gaz karışımı içerisinde yapılır.

Gaz nitrülemede, amonyak gazı 500-600 °C sıcaklıkları arasında hidrojen ve azota ayrışır, açığa çıkan azotun çelik yüzeyine difüze olmasıyla nitrüleme gerçekleşir.

Gaz nitrüleme süresi 50-100 saat arasında değişebilir, nitrüleme süresi arttıkça yüzeyin sertliği azalır.

b) Tuz Banyosunda Nitrüleme (Sıvı Nitrüleme): Proses, 570°C ± 10 °C sıcaklığındaki siyanür (CN) banyosunda yapılır.

Sıvı nitrülemede azotla birlikte siyanürün bileşimindeki karbonun bir kısmı az da olsa çeliğe yayılır. Isınmanın hızlı oluşu işlem süresini çok kısaltır (1-10 saat).

Sıvı nitrüleme de gaz nitrülemede görülen aşırı temperleme tehlikesi yoktur.

c) Plazma Nitrüleme: Plazma nitrülemede, gaz nitrüleme prosesinde kullanılanlardan daha farklı bir donanım kullanılır. İşlem çok iyi vakum edilmiş (0.1-100 mbar) soğuk-duvarlı bir kaplama ünitesinde gerçekleştirilir.

İş parçası, katot olarak (negatif), kaplama reaktörünün duvarları ise anot olarak görev yapar ve topraklanmıştır.

Kaplama işleminde reaktöre önce H₂ ve ardından H₂-N₂ gaz karışımı gönderilir. Bir doğru akım potansiyeli (de 1000 V) katot olan iş parçasına uygulanır ve bir plazma oluşturulur.

Plazma, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır, iyi elektrik iletkenliğine sahiptir ve iyon, elektron, yüklü ve nötral atom ve moleküllerden oluşur.

İlk hidrojen gönderme adımı, iş parçasının yüzeyini ısıtan (350-600 °C 'ye) ve temizleyen bir akkor boşalması meydana getirir ve azotun ilavesi ile nitrüleme etkisi başlar ve devam eder.

Plazma nitrüleme süresi 10 dakika ile 48 saat arasında değişebilir. Arzu edilen nitrüleme derinliğine bağlı olarak 60 saate kadar çıkabilir.

Plazma nitrüleme,

- işlemin kolay olması,
- nitrüleme hızının yüksek oluşu,
- beyaz tabakanın kontrolü,
- yüksek yorulma mukavemeti,
- düşük gevreklik,
- yüksek süneklik,
- yüksek aşınma direnci,
- noktalı yüklere yüksek mukavemet,
- üretim maliyetinin düşük olması ve
- çevreyi kirlenmemesi en önemli avantajlarındandır

Nitrülmenin Amacı ve Uygulama Alanları

Nitrülmenin uygulanma amaçları şunlardır:

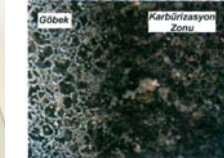
- malzeme yüzeylerinin aşınma direncinin artırılması,
- korozyon dayanımının artırılması,
- yorulma dayanımının yükseltilmesi,
- yüksek hız çeliğinden imal edilmiş kesme takımlarında, soğuk ve sıcak iş çeliklerinde kullanım (servis) ömrünün uzatılması.

Nitrüleme ve nitrokarbürleme bir çok gelişmiş ülkede endüstriyel anlamda kullanılan bir termokimyasal işlemdir.

- Otomobillerde dişli kutuları,
- takım elemanlarında (kesme kalıp takımları, kalıplar),
- basınçlı döküm parçaları,
- pres parçaları,
- hidrolik parçalar,
- plastik üreten ve işleyen parçalar,
- kamera ve projektör parçaları gibi küçük parçaların aşınmaya korunmasında kullanılmaktadır

Karbürleme (Sementasyon)

Karbürleme veya sementasyon işlemi; düşük karbonlu çeliklerin yüzeyine atomal karbon difüze edilmesi esasına dayanır.



Bu işlem sırasında yüzeyde aşınmaya dayanıklı sert bir yapı elde edilirken, çekirdek/göbek ise darbelerle dayanıklı tok (orijinal yapı) bir şekilde kalır.

Karbürleme, karbon içeren bir ortamda yüksek sıcaklıklarda yeterli miktarda karbonun çelik yüzeyine difüzyonunu veya adsorpsiyonunu amaçlar.

Gerekli karbon, verici ortamdan sağlanır. Sementasyon, işlemiyle %0.1-0.2 C içeren düşük karbonlu çeliklerin yüzeyinde karbon miktarı, %0.7-0.8 C seviyelerine çıkarılabilir.

Yüzey tabakasının karbon içeriği artırılırken, sürekli sementit ağının oluşmaması için karbonun %0.8'den düşük olması istenir

Karbürleme Ortamları

- Karbürleme işlemi; **Katı, sıvı, gaz veya plazma** ortamında yapılmaktadır. Karbürleme ortamının katı, sıvı veya gaz durumunda bulunmasına bağlı olmaksızın, atomal karbon gaz fazı (CO) üzerinden meydana gelir.
- a) **Katı Ortamda Karbürleme:** Katı karbürleme ortamlarının temel bileşeni odun kömürüdür. Ayrıca BaCO₃ ve CaCO₃ gibi. gaz oluşumunu kolaylaştıran aktivasyon maddeleri katılır. İş parçasını her yandan sıkıca çevrelemesi gereken odun kömüründe ısı iletiminin kötü olması nedeniyle, sıcaklığın istenilen düzeye getirilmesi uzun zaman alır.

b) Sıvı Ortamda Karbürleme: Sıvı karbürleme ortamı olarak tuz banyoları (siyanür tuzları, örneğin klorür katkılı NaCN) kullanılır.

Yüksek banyo sıcaklıklarında (850-930 °C) siyanürün çeşitli reaksiyonları sonucu karbon iş parçası yüzeyine yayılır.

Tuz eriyiğinin ısı iletimi daha iyi olduğu için, işlem süresi kısalmış, çarpılma ve tane büyümesi olasılığı azalır. Yöntemin sakıncaları yatırım masraflarının yüksek, siyanür tuzlarının çok zehirli olmasıdır.

c) Gaz Ortamında Karbürleme: Gaz ortamında karbürleme işleminde doğal gaz, propanla zenginleştirilmiş doğal gaz (hava gazı) kullanılır.

Gazın bileşimine göre karbürleme etkisi değişir ve yüzeyde istenen karbon konsantrasyonu elde edilebilir. Gaz karbürlemede parametreler çok iyi bir şekilde ayarlanabilir.

Sertleştirilen parçaların yüzey kalitesi hemen hemen karbürleme öncesindeki gibi kalır. Gaz karbürleme ünitesinin yatırım masrafları çok yüksektir.

Karbürlemenin Uygulama Alanları

Karbürleme işlemi pratikte 900-950 °C sıcaklıkları arasında yani ostenit faz bölgesinde gerçekleştirilir.

Karbürleme işleminden sonra çeliğe, martenzit yapıyı elde etmek için çeliğin bileşimine göre (genelde direkt) su verilir ya da soğutulur tekrar ısıtılır ve tekrar yağda ya da ılık banyoda su verilir.

Sementasyon sonrası elde edilen sertlik değeri 700-900 kg/mm² arasındadır.

Karbürleme işlemi;

- dişli,
- mil,
- piston,
- zincir parçaları,
- zincir dişlileri ve makaralar,
- diskler,
- kılavuz yatakları,
- rulman yatakları,
- merdaneler,
- hesap makinaları ve daktilo parçalarının sertleştirilmesinde kullanılır.

Borlama

• Termo-kimyasal bir kaplama işlemi olan borlama, yüksek sıcaklıkta metallerin yüzeyinde bor atomlarının difüzyonuyla borür tabakası oluşturma işlemidir.

• Borlama işlemi bütün çeliklere uygulanabildiği gibi demir dışı metal ve alaşımlara da uygulanabilmektedir.

• Borlamanın diğer yüzey sertleştirme işlemlerine üstünlüğü, yüzey tabakasının çok sert olmasının yanında yüksek aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncine sahip olmasıdır.

Bor Tabakasının Üstünlükleri

- Yüksek sıcaklıklarda (nitritlenmiş çeliklerin sertliğini koruyamadığı) bor tabakası sertliğini korur.
- Borlama, demir esaslı malzemelerin korozyon-erozyon dayanımını gerek alkali ortam gerekse seyreltik asit çözeltisi içerisinde korur ve bu özelliği sayesinde endüstride geniş bir uygulama alanı bulur.
- Borlanmış yüzey 850 °C'ye kadar oksidasyona dayanıklıdır.
- Oksitleyici ve korozif ortamlarda çalışan parçaların yorulma dayanımlarını artırır ve servis ömrünü uzatır.

Tablo Çeşitli Yüzey İşlemleri ile Elde Edilebilecek Sertlik Değerleri (Sinha, 1991).

Malzeme	Mikrosertlik k. HV
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
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

Borlama işlemi genellikle, 700-1000 °C sıcaklık aralığında 1-10 saat sürelerle çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir.

Borlama ortamı katı, sıvı, gaz ve plazma olup bor kaynağı olarak ;

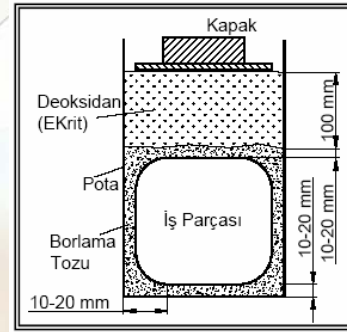
- Katı ortamda ; B₄C, ferrobor ve amorf bor
- Gaz ve plazma ortamında ; B₂H₆ , BCl₃ ve (CH₃)₃B
- Sıvı ortamda; boraks ve borik asit bileşikleridir.

Termokimyasal Borlama Yöntemleri

1. Katı Borlama

Uygulanmasının kolay olması, basit donanım gerektirmesi, ekonomik, güvenli ve kullanılan toz karışımının kimyasal kompozisyonunda değişiklik yapılabilirliği nedeniyle en yaygın borlama tekniğidir.

Kutu borlama, borlanacak malzemenin bor verici ortam olan toz karışımı içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilir. Katı borlama işleminin şematik gösterimi şekilde verilmiştir.



Şekil Katı borlama işleminin şematik gösterimi

- Potanın (kutu) içerisinde, hazırlanan toz karışımı borlanacak parçanın etrafını en az 10-20 mm kaplayacak şekilde yerleştirilir.
- Borlama tozlarının üzerine SiC gibi bir dolgu malzemesi doldurulur.
- Üst kısma ise hava girişini dolayısıyla oksitlenmeyi engelleyecek şekilde bir kapak kapatılır.
- Pota hacmi, fırın hacminin % 60'ını geçmemelidir.
- Yaygın olarak kullanılan bor bileşikleri bor karbür (B₄C), ferrobor ve amorf bordur.
- Ferrobor ve amorf bor çok iyi bor verici olup, kalın borür tabakası oluştururlar. SiC ve Al₂O₃ çözünmeye yardımcı olur. Aktivatör olarak NaBF₄, KBF₄, (NH₄)₃BF₄, NH₄Cl, Na₂CO₃, BaF₂ ve Na₂B₄O₇ kullanılır.

- Borlama kaynağı olarak literatürde verilen toz karışımları şöyledir (Sinha, 1991; Özbek, 2000):

- % 5 B₄C, % 90 SiC, % 5 KBF₄
- % 50 B₄C, % 45 SiC, % 5 KBF₄
- % 85 B₄C, % 15 Na₂CO₃
- % 95 B₄C, % 5 Na₂B₄O₇
- % 84 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇
- Amorf bor (% 95-97), % (3-5) KBF₄
- % (40-80) B₄C, % (20-60) Fe₂O₃
- % 60 B₄C, % 5 B₂O₃, % 5 NaF, % 30 demiroksit
- Demir esaslı malzemelerde, işlem sıcaklığı 800-1050 °C arasında, borlama süresi ise 1-8 saat arasında seçilebilmektedir

2. Sıvı Borlama

Bu yöntemde borlama banyosu sıvı halindedir. Borlama işlemi 700-1000 °C aralığında gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda borlama, elektrolitik olan ve olmayan sıvı borlama olarak iki ana grupta toplanmaktadır.

Bu yöntemin birçok sakıncası vardır:

- Borlama sonrasında parça yüzeyinde tuz kalıntıları ve reaksiyona girmeyen bor vardır.
- Bunların giderilmesi zaman ve para kaybına yol açar.
- Borlamanın başarılı olabilmesi borlama sırasında banyo viskozitesi artmamasıdır. Bu nedenle sıvı banyoya tuz ilavesi yapılmaktadır. Bu da maliyeti arttırır.
- Korozyif ortamlara dayanıklı fırınlara ihtiyaç vardır.

- Demir esaslı malzemelerin elektrolitik sıvı borlama işlemi, 900-950 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir.
- Tuz banyosunda elektrolitik borlama işleminde, katot olarak borlanacak demir esaslı malzeme, anot olarak grafit ve elektrolit olarak ise boraks kullanılmaktadır.
- Parçanın her tarafında homojen bir kaplama tabaka kalınlığı elde edilebilmesi için elektroliz sırasında parça döndürülmektedir.

Tablo Bazı tuz banyosu içerikleri

% Ağırlık Olarak Banyo İçeriği						
Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ C	KBF ₄	B ₂ O ₃	SiC	Ferro-Si	Al
66	---	---	14	---	20	---
65	---	---	15	---	20	---
70	---	---	---	30	---	---
70	---	---	10	20	---	---
60	40	---	---	---	---	---
---	2.5	10	---	87.5	---	---

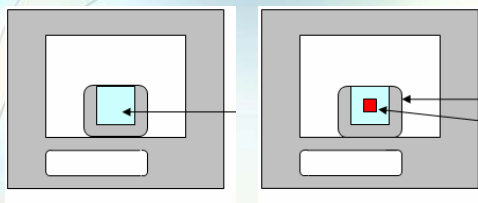
3. Gaz Borlama

Borlama ortamının gaz fazında olduğu borlama işlemidir. Borlama işlemi Ar ve H₂ gazlarının ve bir evapotartörde gaz haline getirilmiş bir bor kaynağının (BCl₃ gibi) belirli karışımının, dış ortama kapalı paslanmaz çelik bir odadaki numune üzerine püskürtülmesiyle yapılır,

Gaz borlama da en çok kullanılan ortamlar şöyledir :

- Diborane (B₂H₆)-H₂ karışımı
- Borhalid (iyonize bor)-H₂/veya (75/25 N₂-H₂) gaz karışımı
- (CH₃)₃B ve (C₂H₅)₃B gibi organik bor bileşikler

- (B₂H₆)-H₂ karışımı zehirli ve patlayıcı olma özelliği sebebiyle ticari olarak kullanılmamaktadır.
- Organik malzemeler kullanıldığı takdirde borür ve karbür bileşikler birlikte oluşmaktadır.
- BBr₃, çok pahalı ve suyla olan kuvvetli reaksiyonu ayrıca yüksek sıcaklıkta kararlılığının ayarlanması için BF₃'e ihtiyaç duyulması sebebi ile kullanım açısından tercih edilmemektedir.
- Gaz borlama için en çok BCl₃ tercih edilmektedir.



a) Bor ortamının hazırlanması

b) Borlama sıvısına numunenin daldırılması

Gaz borlama reaksiyonları şunlardır. Gaz borlamada bor triklorür ısı ile aktive edilir.

$$\text{BCl}_3 + 3/2 \text{H}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeB} + 3 \text{HCl}$$

Burada hidrojen BCl₃'ü redükler. Böylece bor, demire yayılır. Reaksiyon bileşenleri iki aşamada oluşur.

$$\text{BCl}_3 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{B} + 3 \text{HCl}$$
$$\text{B} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeB}$$

- Gaz fazında borlama işlemi karmaşık ekipmanlar gerektirmektedir. Oysa ki proses kendi içerisinde oldukça basittir.

Fakat sakıncalı iki durum vardır:

- a. Son derece tehlikeli olan siyanürün zehirlilik oranı sınırı 10 ppm iken, diboranın zehirlilik sınırı 0.1 ppm'den düşüktür.
- b. Hidrojen ile seyreltilse bile diboran oldukça pahalıdır.

4. Plazma Borlama

Katı haldeki bir maddeyi enerji vererek sıvı, sıvı haldeki maddeyi enerji vererek gaz; ve gaz durumundaki maddeyi enerji vererek plazma haline getirmek mümkündür.

Plazma, içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekül içeren karışımdır.

Bu haller arasındaki asıl fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin konumunun değiştirilmesi, verilecek enerji ile ilgilidir.

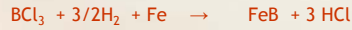
Örneğin katı haldeki bir maddeye, enerji vererek sıvı, sıvı halde iken enerji vererek gaz ve gaz durumundaki maddeye de belirli bir enerji vererek plazma haline geçirmek mümkündür. Bu işlemin terside yapılarak yani verilen bu enerjileri geri alarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçirmek mümkündür.

Uygulamada plazma, ısı enerjisi verilerek, ışınla veya elektriksel boşalma ile elde edilir. En yaygın kullanılan plazma yöntemi elektriksel boşalmadır. Bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanırsa belirli şartlar gerçekleştiği takdirde uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise , bu iki plaka arasında bir elektrik akışı olur

Plazma borlama Ar, H₂ gazları ile birlikte bor kaynağı olarak BCl₃, B₂H₆, BF₃ veya B(OCH₃)₃ (trimetilborat) kullanarak, 800-1000 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10-2 Pa gibi düşük bir basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılan borlamadır.

Mikroyapı ve demirbor tabakalarının büyümesi işlem sıcaklığı, gaz karışım oranları, malzeme kompozisyonları, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğuyla kontrol edilebilmektedir.

Plazma borlama reaksiyonları şunlardır.



Bor florür (BF₃) ile borlama reaksiyonu

