Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:1 (2021) 177-190



Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN: 1304 - 4915 Basılı / Printed ISSN: 1300 - 1884

Effect of chromium content on $Fe_{(18-x)}Cr_xB_2(X=3,4,5)$ hardfacing electrode on microstructure, abrasion and corrosion behavior

Engin Kocaman^{1*}, Bülent Kılınç², Şaduman Şen³, Uğur Şen³

¹Metallurgical and Materials Engineering, Zonguldak Bülent Ecevit University, Zonguldak, 67100, Turkey
²Welding Technology Program, Arifiye Vocational School, Sakarya University of Applied Science, Arifiye, Sakarya, 54580, Turkey
³Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya University, Sakarya, 54100, Turkey

Highlights:

Graphical/Tabular Abstract

- Coatings of Fe_(18-x)Cr_xB₂ (x=3,4,5) based hardfacing electrodes on steel substrate.
- Microstructural development of coatings formed on steel surface.
- Hardness, wear and corrosion behavior of coatings depending on chromium ratio.

Keywords:

- Hardfacing
- · Surface alloying
- Hardness
- Wear
- Corrosion

Article Info:

Research Article Received: 14.02.2020 Accepted: 12.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.689230

Correspondence:

Author: Engin Kocaman e-mail: enginkocaman@beun.edu.tr phone: +90 372 291 1970



Figure A. Schematic illustration of coating process

Purpose: The aim of this study is to investigate the effect of chromium content on coating carried out with $Fe_{(18-x)}Cr_xB_2$ (x=3,4,5) hardfacing electrode.

Theory and Methods:

Electrode cover composition was prepared with ferro-chromium, ferro-bor and various flux components as starting material. Then the mixed powders were compressed in a mold to form electrode and dried a certain period. The coating on to an AISI 1010 steel surface was carried out by using these electrodes. The coating samples were prepared according to standard metallographic operations and The microstructure, hardness, wear and corrosion behavior of coating was investigated.

Results:

For each sample, the average coating layer thickness ranged from 4 to 6 mm and has a smooth surface and porosity free topography. It has been determined that a-(Fe-Cr) phase and eutectic phases in coatings which were carried out according to changing chrome ratio. In the coating containing 15% chromium, primary eutectic (a-Fe,Cr)+orthorhombic (Cr,Fe)₂B structure surrounded by secondary eutectic (a-(Fe,Cr)+tetragonal (Fe,Cr)₂B phase and in the coating containing 20% and 25% chromium, primary eutectic (a-Fe,Cr)+tetragonal (Fe,Cr)₂B phase and in the coating containing 20% and 25% chromium, primary eutectic (a-Fe,Cr) surrounded by chromium-rich boride (α -(Fe,Cr)+orthorhombic (Cr,Fe)₂B) were observed. X-ray diffraction analysis shows that the system includes α -(Fe,Cr)+orthorhombic (Cr,Fe)₂B phases as well as tetragonal (Cr,Fe)₂B and (Fe,Cr)₃(C,B) phases. Hardness values were measured as 65 (+/- 0.4) HRC, 65.3 HRC (+/- 0.3) and 67.5 HRC (+/- 0.5), respectively, according to the increasing chromium ratio. The lowest wear rate was found 2.32x10⁻⁵ (mm³/m) in 3N load for the electrode with the Fe₁₃Cr₅B₂ composition and the highest value was found to be 8.16x10⁻⁵ (mm³/m) for electrode with Fe₁₅Cr₃B₂ composition at 9N load. In addition, the I_{cor} value decreased according to the increasing amount of chromium and was measured as 2.166 μ A/cm² and 1.615 μ A/cm² and 1.242 μ A/cm², respectively. It was determined that the E_{cor} value increased with increasing chrome ratio and reached -473.991 mV, -450.056 mV and -347.157 mV respectively.

Conclusion:

Due to the increase in the chromium ratio in the coating layers, the amount of boride in the eutectic structure, which causes better mechanical and metallurgical properties, has increased. Accordingly, with the increase of Cr ratio in the coating layer, hardness values increased and wear rate values decreased. In addition, the corrosion resistance of the coatings increased with the increase of Cr ratio.

Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:1 (2021) 177-190

ONIVERS
3 Juni E
1920

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN: 1304 - 4915 Basili / Printed ISSN: 1300 - 1884

Krom içeriğinin $Fe_{(18-x)}Cr_xB_2$ (x=3,4,5) sert dolgu elektrotunda mikroyapı, aşınma ve korozyon davranışı üzerindeki etkisi

Engin Kocaman¹*^(D), Bülent Kılınç²^(D), Şaduman Şen³^(D), Uğur Şen³^(D)

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100 İncivez Zonguldak, Türkiye ²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Arifiye Meslek Yüksek Okulu, Kaynak Teknolojisi Programı, 54580, Arifiye, Sakarya, Türkiye ³Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54100, Esentepe Sakarya, Türkiye

<u>Ö N E Ç I K A N L A R</u>

- $Fe_{(18-x)}Cr_xB_2$ (x=3,4,5) esaslı sert dolgu elektrotlarının çelik altlık üzerine kaplanması
- Çelik yüzeyinde oluşturulan kaplamaların mikroyapısal gelişimi
- Kaplamaların krom oranına bağlı sertlik, aşınma ve korozyon davranışı

Makale Bilgileri	ÖZET
Araștırma Makalesi	Bu çalışmada, Fe(18-x)CrxB2 (x=3,4,5) bileşimine sahip örtülü elektrotlar üretilmiş ve AISI 1010 çeliği üzerine
Geliş: 14.02.2020	elektrik ark kaynak yöntemi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Nihai mikroyapılarda in-situ olarak
Kabul: 12.07.2020	oluşan ötektik borür fazlarının varlığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, ötektik altı faz dağılımı gösteren
	bileşimlerde, başlıca α(Fe, Cr), tetragonal (Fe, Cr) ₂ B, ortorombik (Fe, Cr) ₂ B ve eser miktarda (Fe, Cr) ₃ (C,B)
DOI:	fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Alümina bilyeye karşı gerçekleştirilen karşılıklı aşınma testinde, kaplama
10.17341/gazimmfd.689230	tabakalarının sürtünme katsayısı değerleri artan yük ile birlikte azaldığı ve 0,844-0,65 arasında değiştiği tespit
	edilmiştir. Bununla birlikte, sürtünme katsayısının değişimi krom oranından bağımsız olarak hareket ettiği
Anahtar Kelimeler:	gözlemlenmiştir. Aşınma oranının ise artan krom miktari ile azaldığı buna karşın artan yük ile arttiği
Sertdolgu.	goziemienmiştir. Aşlıma oraninin, en duşuk degeri SN yükte Fe ₁₃ C ₁₅ B ₂ bileşimine sanip elektrot için $2,32x10^{-5}$
vüzev alasımlama	(min 7/m), en yuksek degen ise 90 yukie $re_{15}c_{13}b_2$ bileşimine samp elektrot için $\delta_1(0x10^{-1} (min 7/m))$ olduğu tespit
sertlik	ediningun. $Fe(18x)C1xD2$ (x-3,4,5) oneşimine samp elektronar ne kaplanınış yüzey alaşını tabakalarına
	potansiyodinamik potorizasyon testi uygulanmiştir. Potansiyodinamik potorizasyon testine göre körözyön
aşınına,	direncinin artan krom miktari ile arttigi gorulmuştur. Korozyon testine gore, Ikor degerinin artan krom miktarina
korozyon	göre azalarak sırasıyla 2,166, 1,615 ve 1,242 μ A/cm ² olarak ölçülmüştür. E _{kor} değerinin ise artan krom miktarı ile
	arttığı ve sırasıyla -473,991, -450,056 ve -347,157 mV değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Effect of chromium content on $Fe_{(18-x)}Cr_xB_2(X=3,4,5)$ hardfacing electrode on microstructure, abrasion and corrosion behavior

HIGHLIGHTS

- Coating of Fe (18-x) CrxB2 (x = 3,4,5) based hardfacing electrodes on steel substrate
- Microstructural development of coatings formed on steel surface
- Hardness, wear and corrosion behavior of coatings depending on chromium ratio

Article Info	ABSTRACT
Research Article Received: 14.02.2020 Accepted: 12.07.2020	In this study, covered electrodes with $Fe_{(18-X)}Cr_XB_2$ (x=3,4,5) composition have been produced and coating was carried out on AISI 1010 steel by using electric arc welding method. It was observed that the presence of eutectic boride phases formed as in-situ in the final microstructures. In addition, in the compositions showing hypo-eutectic phase distribution, mainly consist of α (Fe-Cr), tetragonal (Fe, Cr) ₂ B, orthorhombic (Fe, Cr) ₂ B and trace amount of (Fe, Cr) ₃ (C,B) phases
DOI:	were determined. In the reciprocal wear test against alumina ball, it was determined that the friction coefficient values of the coating layers decreases with increasing load and changed between 0.844-0.65. However, it has been observed that
10.17341/gazimmfd.689230	the change of friction coefficient moves independently of the chromium ratio. It was observed that the wear rate decreased with increasing load. The lowest wear rate was found 2.32210^{-5}
Keywords:	(mm^3/m) in 3N load for the electrode with the Fe ₁₃ Cr ₅ B ₂ composition and the highest value was found to be 8.16×10^{-5}
Hardfacing, surface alloying, hardness, wear, corrosion	(mm^3/m) for electrode with Fe ₁₅ Cr ₃ B ₂ composition at 9N load. Potentiodynamic polarization test has been performed to the surface alloyed layers coated with electrodes with Fe _(18-x) Cr _x B ₂ (x=3,4,5) composition. According to the potentiodynamic polarization test, it was observed that the corrosion resistance increases with increasing chromium content. According to corrosion test, the I _{cor} value decreased according to the increasing amount of chromium and was measured as 2.166 and 1.615 and 1.242 μ A/cm ² , respectively. It was determined that the E _{cor} value increased with increasing chrome ratio and reached -473.991, -450.056 and -347.157 mV respectively.

^{*}Sorumlu Yazar/Corresponding Author: enginkocaman@beun.edu.tr, bkilinc@subu.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr / Tel: +90 372 291 1970

¹⁷⁸

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Malzemelerin çevresiyle ilk etkileşimde bulunan noktaları yani yüzeyleri aşınmaya, korozyona ve darbelere maruz kalarak servis sürelerinin azalmasına neden olmaktadır. Böyle bir hasara uğrama potansiyeli taşıyan malzemenin bütün olarak aşınma dayanımının geliştirilmesi veya hasar sonrası değiştirilmesi ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu sebeple malzemenin, yüzey özelliklerini geliştirecek başka bir malzeme ile kaplanması veya hasar sonrası tamir edilmesi parça ömrünün uzatılması ve ekonomik kayıpların azaltılması için günümüz endüstrisinde önem arz etmektedir [1-3]. Dünya'da tüketilen enerjinin yaklaşık %23'lük (119 Ej) kısmı maden, enerji üretimi ve taşımacılık gibi endüstrilerde kullanılan makine parçalarında oluşan aşınma ve sürtünme kayıplarından kaynaklanmaktadır [4]. Özellikle maden ve hafriyat gibi agresif ortamlarda çalışan makinalarda, triboloji kaynaklı kayıplar sebebiyle birçok parça, ya kullanılamaz hale gelip yenisi ile değiştirilmekte, ya da çeşitli tamirat işlemleri sebebiyle büyük ekonomik yükler oluşturmaktadır. Sadece maden endüstrisinde aşınma kaynaklı hasarların giderilmesi için 2 EJ enerji kaybı ortaya çıkmakta ve Dünya CO2 salınımının %2,7'sine tekabül eden 970 milvon ton CO₂ salınımına neden olmaktadır. Maden endüstrisinde bu kavıpların maddi karsılığı ise 210 milyon Euro olarak hesap edilmektedir [5]. Tarım makinalarında ise asınma kaynaklı revize edilen parça oranı %40 civarındadır [6]. Asınma kaynaklı kayıplara karsı yüzeyin kaplanması vb. bir cözüm ile kısa vadede %20'lik, uzun dönemde ise %60'lık bir enerji tasarrufu sağlanabileceği belirtilmektedir [7]. Öte yandan yaşanan kayıplar sadece asınma ile kalmayıp korozyon hasarı da kullanılan endüstriyel malzemelerin kaybına neden olmaktadır. Dünya'daki endüstriyel ürünlerin yaklaşık %3,4'ü korozyon nedeni ile hasara uğramakta bunun ekonomik karşılığı ise 2,5 trilyon dolar gibi çok büyük bir rakama tekabül etmektedir. Kaplama vb. gibi bir yöntem ile korozyon hasarlarının %15-35 oranında engellenebileceği tahmin edilmektedir [8, 9]. Günümüzde polimerik malzemelerden seramik malzemelere kadar çok geniş bir skalada malzeme yüzey özellikleri kaplama ile geliştirilebilmektedir. Fakat 2017 yılı verilerine göre Dünya'da yaklaşık 1.7 milyar tonluk üretimi [10] ve özellikle korozyon ve aşınmanın olduğu agresif ortamlarda yüksek kullanım miktarı ile çelik malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ayrı bir öneme sahiptir. Çelik malzemelerin kaplanmasında çeşitli yöntemler kullanılabilir. Kaplama yönteminin seçimi başlıca; kaplamadan beklenen özellikler, geometri, kaplama kalınlığı, ekonomi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak yapılır [11]. Kaplamadan beklenen özelliklere göre değişmekle birlikte metal malzemelerin yüzeyleri termal sprey, koruyucu kaplama ve kaynak gibi çeşitli yöntemler ile kaplanmaktadır. Fakat bu yöntemler içerisinde kaynak metodu kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalar, diğer yöntemlere göre kaplama kalınlığının fazla olması, yüzeyle yaptığı metalürjik bağların güçlü olması ve ekonomik olması gibi avantajlar sebebiyle daha fazla tercih edilmektedir [12, 13]. Sert dolgu kaplamalar olarak da bilinen bu yöntem için; örtülü elektrot ark kaynağı [14-16],

toz altı ark kaynağı [17], gaz tungsten ark kaynağı [18, 19], plazma transfer ark kaynağı [20], özlü tel [21] ve lazer kaynak yöntemleri [22] gibi çeşitli biriktirme kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin içinde yüksek biriktirme oranı, mobilite ve düşük maliyet gibi faktörlerden dolayı örtülü elektrot ark kaynak yöntemi önemli bir yere sahiptir. Sert dolgu kaplamalarda yüzeyde oluşturduğunuz yeni malzemenin bileşimi ve yapısı elde edilen yeni yüzeyin özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Günümüzde Fe, Co ve Ni esaslı gibi farklı bileşimlerde kaplama alaşımları bulunmaktadır. Bu alaşımlar içerisinde demir-krom alaşımları genel yapı çeliklerinin yüzey özelliklerini geliştirmede en çok tercih edilen alaşım grubudur. Bileşime bağlı olarak Fe-Cr grubu sert dolgu alaşımları başlıca ötektik altı, ötektik ve ötektik üstü yapılar içermektedir [23, 24]. Sert dolgu sonrası bileşimdeki karbon oranına bağlı olarak kaplama yapısında MC, M2C, M3C, M7C3 ve M23C6 tipi sert karbürler görülebilir [23-27]. Endüstriyel uygulamalarda nihai kaplama yapısında (Fe-Cr)-karbür oluşumu ile yüzey özellikleri geliştirilen birçok kaplama alaşımına rastlamak mümkündür. Kromun aynı zamanda güçlü bir borür yapıcı element olmasından dolayı Fe-Cr sistemine az miktarda bor ilavesi yapıda başlıca MB, M2B gibi sert fazların oluşumuna neden olmaktadır [28-30]. Kaplama yapısında blok faz olarak adlandırılan bu tip karbür ve borür miktarının. morfolojisi, boyutu ve dağılımı malzemenin asınmaya direnci ile doğrudan ilgilidir. Aynı zamanda bu yapıların malzemenin korozyon direncine katkısı olduğu da bilinmektedir. Günümüzde hem imalatçılar hem de arastırmacılar özel bilesimlere sahip kaynak elektrotlarının gelistirilmesi ici caba sarf etmektedirler.

Endüstride Fe-Cr-C sistemine mensup örtülü elektrotlar kullanılmakla birlikte artan karbon oranı yüzeyde çatlama ve krom karbür çökelmesi gibi hatalara neden olmaktadır. Bu sebeple hala Fe-Cr-C bileşimine sahip örtülü elektrotlara alternatif elektrot arayışı devam etmektedir. Fe-Cr esaslı sert dolgu elektrotları çok popüler olmasına rağmen denenmemiş ve keşfedilmeyi bekleyen birçok bileşim grubuna sahiptir. Bu bileşimlerden biri de Fe_(18-X)Cr_XB₂ (x=3,4,5) kimyasal yapısına sahip elektrotlar ile gerçekleştirilen kaplamalardır. Bu çalışmada çeşitli Fe-Cr-B bileşimlerinde örtülü elektrotlar geliştirilmiş ve elektrik ark kaynağı kullanılarak düşük karbonlu çelik üzerine kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrası yüzeyde oluşan tabakaların mikroyapı, faz analizleri, sertlik ve aşınma özellikleri ile korozyon dirençleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL STUDIES)

Bu çalışmada Tablo 1'de bileşimleri verilen üç farklı örtülü elektrot hazırlanmıştır. Örtülü elektrotların çekirdek kısmında Tablo 2'de kimyasal bileşimi verilen H08A düşük karbonlu çelik, örtü kısmında ferro alaşımlar (Aveks Ltd. Şti.) ve ARMCO Co. firmasından temin edilen demir tozu kullanılmıştır. Elektrotun kaynak süresince kararlı bir şekilde çalışması ve görevini yerine getirebilmesi için örtü içeriğine ağırlıkça %5 oranında flaks ilavesi yapılmıştır. Flaks malzemesi olarak, Rutile (TiO₂), kalsiyum karbonat (CaCO₃), kalsiyum florid (CaF₂), silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), potasyum titanat ve potasyum-aljinat kullanılmıştır. Örtü tozlarının çekirdek üzerine tutunabilmesi için ağırlıkça %20 oranında potasyum silikat (K₂O.SiO₂) kullanılmıştır.

Tablo 1. Elektrotların bileşimleri (%at.)(Composition electrodes (at.%))

Bileşim	Cr	В	Fe
Fe ₁₃ Cr ₅ B ₂	25	10	Kal.
$Fe_{14}Cr_4B_2$	20	10	Kal.
$Fe_{15}Cr_3B_2$	15	10	Kal.

Örtü bileşiminin hazırlanması için ilk olarak kayaç formunda olan ferro alaşımlar öğütülmüş ve 100 µm altı elekten geçirilmiştir. Eleme sonrası ferro alaşımlara ve demir tozuna ait tane boyut dağılımı Şekil 1'de verilmiştir.

Sonrasında istenilen oranlara göre tartılan tozlar önce kuru sonra bağlayıcı ile birleştirilerek yaş olarak karıştırılmıştır. Viskoz bulamaç haline dönüşen örtü çamuru tartılarak üzerinde örtü çapına (5,5 mm) göre ayarlanan kanalların bulunduğu kalıba dökülmüş ve içerisinden çekirdek metali (2,5 mm) geçirilmiştir. Akabinde açık atmosferde 24 saat ve sonrasında 350°C'de argon atmosferinde 2,5 saat süre ile fırınlanmış ve elektrotlar kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Elektrot üretim sürecinin şematik görünümü Şekil 2'de verilmiştir.

Sert dolgu işlemi örtülü elektrot ark kaynağı kullanılarak Tablo 3'te spektral analiz sonucu verilen 70*30*8 mm ölçülerindeki AISI 1010 çeliği üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi altlık malzeme yüzeyi aseton ile yıkanmıştır.

Kaplama işlemi Magmaweld RD 650 E elektrik ark kaynak makinası ile 0,3 m/dk kaynak hızında, 125A akım değerinde ve 25V gerilim ile doğru akım ters kutup kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonucu metal parçada oluşan ısı girdisi (IG) Eş. 1'de verilen formül uyarınca hesaplanmıştır.

$$IG = \frac{E * I * 60 * f}{V * 1000}$$
(1)

Formülde E kaynak gerilimi (Volt), I kaynak akımı (Amper), V kaynak hızını (m/dak) ve f ısı iletim verimi olup ark



Şekil 1. Örtü elektrot bileşiminde kullanılan ferro tozların tane boyut analizi (a) ferro-krom (b) ferro-bor ve (c) demir tozu (Particle size analysis of ferro powders used in covered electrode composition (a) ferro-chrome (b) ferro-boron and (c) iron powder)



Kocaman ve ark. / Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:1 (2021) 177-190

Şekil 2. Elektrot üretim süreci görünümü (view of covered electrode production process)

 Tablo 2. Çekirdek metal ve elektrot örtü bileşimlerinde kullanılan tozların kimyasal kompozisyonları (Chemical compositions of powders used in core metal and electrode cover compositions)

	С	Cr	В	Mn	Si	Р	S	Al	Fe
H08A	<0,1	0,064	-	0,35-0,40	0,10	<0,02	<0,02	-	Kal.
Ferro-Cr	0,038	73,06	-		0,19	0,023	0,0057	-	26,683
Ferro -B	0,312	-	18,58		0,39	0,029	0,003	0,084	80,602

kaynağı için bu değer 0,8 olarak alınmıştır. Eş. 1'e göre gerçekleştirilen kaplamalar için ısı girdisi 500 kj/m olarak hesaplanmıştır.

Sert dolgu kaplama işleminden sonra Şekil 3'te şematik olarak gösterilen numune hazırlama aşamaları tatbik edilmiştir. Numunelerin hazırlanmasından sonra her bir yüzey 1200 kum SiC kâğıt ile zımparalanmış ve 0,3 µm alümina pasta ile parlatılmıştır. Makroyapı incelemeleri Leica M400 model stereo mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. Akabinde mikroyapı incelemesi gerçekleştirilecek numunelerin yüzeyleri %3 Nital çözeltisi ile dağlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS) (JEOL-JSM-6060), faz analizleri XRD kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
 Tablo 3. Deneysel çalışmalarda kullanılan AISI 1010 altlık

 malzeme spektral analiz sonucu

(AISI 1010 substrate material spectral analysis results used in experimental studies)

С	Si	Cr	S	Р	Mn	Fe
0,09	0,001	0,064	0,022	0,026	0,4	Kal.

Şekil 3'de gösterildiği gibi kaplama bölgesinden çıkarılıp hazırlanan numuneye ASTM G133 standardına uygun olarak TRİBOtechnic-TRIBOtester karşılıklı aşınma cihazı ile oda sıcaklığında ve %30 (+/-3) nem koşullarında aşınma testi uygulanmıştır. Aşındırıcı bilye olarak 10 mm çapında Al_2O_3 (1850 HV_{0.1}) seçilmiş olup, aşınma mesafesi 200 metre, 30mm/sn⁻¹ sabit hız ve 3, 6, 9 N olmak üzere üç farklı aşınma yükü test parametresi olarak belirlenmiştir. Aşınma testi

Kocaman ve ark. / Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:1 (2021) 177-190



Şekil 3. Kaplama işlemi ve numune hazırlama deneysel akış şeması (Coating process and sample preparation experimental flow chart)

sonrası 2D profilometre ile iz alanları ölçümü yapılmış ve Eş. 2 uyarınca aşınma hacmi, Eş. 3 kullanılarak sürtünme katsayısı (SK) ve Eş. 4'e göre aşınma oranı (AO) hesaplanmıştır.

$$V = A.l \tag{2}$$

Formülde L iz uzunluğu (mm), A iz alanı (mm²) ve V iz hacmidir (mm³).

$$SK = \frac{F_S}{F_N} \tag{3}$$

Eş. 2'de SK sürtünme katsayısı, FS yanal yük (N), FN normal yük olarak tanımlanmıştır.

$$AO = V/S \tag{4}$$

AO aşınma oranı formülünde (Eş. 4) V aşınma izi hacmi S kayma mesafesini temsil etmektedir. Aşınma testi sonrasında aşınma izlerine gelmeyecek şekilde yüzeyin BMS-DIGIROCK-RB model cihaz kullanılarak Rocwell skalasında sertlikleri ölçülmüştür. Ayrıca Şekil 3'te gösterildiği gibi dikiş kesitinden Vickers (Hv_{0,2}) sertlik ölçme yöntemi kullanılarak FutureTech FM700 mikro sertlik cihazı ile 0,5 mm aralıklarla sıralı sertlikleri alınmıştır.

Potansiyodinamik korozyon testi ASTM G59-97 standartlarına uygun olarak Gamry 300 elektrokimyasal test ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon ortamı olarak 0,5M NaCl çözeltisi, tarama hızı 1 mV/sn ve -0,5, +1,5 mV potansiyel aralığında standart kalomel referans elektrot ve grafit karşıt elektrot kullanılarak yapılmıştır. Polorizasyon eğrilerinden faydalanarak I_{kor} (korozyon akımı) ve E_{kor} (korozyon potansiyeli) belirlenmiştir.

Korozyon hızı (KH) Eş. 5 uyarınca, korozyon akımı Eş. 6'ya göre hesaplanmıştır.

$$KH = \frac{lcor K EA}{dA}$$
(5)

$$icor = \frac{\beta a \beta c}{2.3 R p (\beta a + \beta c)} \tag{6}$$

βa anodik Beta Tafel sabiti (volts/onyıl) ve βc kadodik Beta Tafel sabitidir (volt/onyıl).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Mikroyapisal Incelemeler (Microstructural Investigations)

AISI 1010 çelik altlık yüzeyine tek dikiş formunda kaplanmış $Fe_{(18-X)}Cr_XB_2$ (x=3,4,5) esaslı sert yüzey alaşımlarının makroyapı görüntüleri Şekil 4a, Şekil 4b, Şekil 4c'de verilmiştir.

Makroyapı çalışmalarında, altlık üzerinde ergimiş bölge olarak görülen sert kaplanmış tabaka kalınlıklarının yaklaşık 5-6 mm arasında olduğu ve altlık ile iyi bir bağlanma sergilediği görülmektedir. Oldukça kalın bu kaplama tabakalarının, porozitesiz ve düzgün bir yüzey topoğrafyasına sahip olduğu belirlenmiştir. AISI 1010 çelik altlık yüzeyine kaplanmış Fe_(18-X)Cr_XB₂ (x=3,4,5) esaslı sert yüzey alaşımlarının altlık-kaplama arayüzey SEM görüntüleri Şekil 4d, Şekil 4e, Şekil f'de verilmiştir. İncelenen mikroyapıların, altlık, arayüzey ve kaplama olarak üç farklı katmandan oluştuğu görülmektedir. Bu katmanların boyutsal ve metalürjik özellikleri katılaşma sırasında oluşan faktörlere bağlıdır. Altlık-kaplama arayüzeyinin geçiş katılaşmanın kısmında dentritik hakim olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığındaki AISI 1010 çelik altlık üzerine gerçekleştirilen kaplama sonrası, ara yüzeyde elektrot bileşimi ve altlık bileşiminden oluşan ve elektrot bileşimine göre daha fazla demir içeren seyreltik bir yapı oluşmaktadır. Böyle bir yapıda katılaşma aralığının genişlemesi beklenmektedir. Genişleyen katılaşma aralığı yapısal aşırı soğuma ve mikro segregasyon etkisi altında dentritik yapı oluşumunu desteklemektedir.

182

Bu sebeple katılaşmanın altlık malzemeden yüzeye doğru dentritik olması beklenmektedir ve bu durum Şekil 4d, Şekil 4e, Şekil f'de görülmektedir. Çelik yüzeyinde oluşturulan Fe_(18-x)Cr_xB₂ (x=3,4,5) esaslı alaşımların, SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 5a'da verilen Fe13Cr5B2 elektrot ile üretilen kaplama tabakasının mikroyapıları incelendiğinde, ötektik öncesi primer ferrit (a-(Fe,Cr)) fazıyla birlikte ötektik (α-(Fe,Cr)+(Cr,Fe)₂B) fazlarının/yapılarının birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 6'da izotermal üçlü Fe-Cr-B faz diyagramında yer alan Fe₁₃Cr₅B₂ bileşiminin bulunduğu nokta ele alındığında [31], alaşım öncelikle belirlenen sıcaklık değeri için (1200°C) (Cr,Fe)₂B fazını doğrudan α-(Fe,Cr) ile birlikte oluşturduğu görülmektedir. Oluşan ferrit primer ferrit olup, dendiritik yapı şeklinde gerçekleşmektedir. Soğumaya bağlı olarak ötektik içinde ferrit adacıklarının etrafında sürekli yapı olarak α-(Fe,Cr)+(Cr,Fe)2B fazlarının oluştuğu ötektik yapı görülmektedir. Yapılan EDS analizleri (Şekil 7) ve elementel dağılım haritaları da (Şekil 8) bu fikri destekler niteliktedir. Bu analizler sonucunda, primer ferrit olarak belirtilen fazda bor piklerinin olmadığı, ancak ötektik yapıdan alınan EDS analizlerinde ise bor piklerin bulunduğu görülmektedir.

Ayrıca, EDS analizleri sonucunda, ötektik yapıda bulunan Cr içeriğinin primer ferrit bölgesinde bulunan Cr içeriğinden daha fazla olduğu da tespit edilmektedir. Şekil 7'de EDS ve Şekil 8'de elementel dağılım haritalarında görüldüğü üzere kaplama tabakasında yer alan matris fazı (primer α -Fe) içerisinde, Si elementi mevcuttur. Sorour ve ark. yaptıkları çalışmada, Si, Mo ve Ni gibi elementlerin ilavesinin Fe-Cr-B esaslı alaşımlara ait borürler içerisinde çözünemeyeceğini, fakat matrise difüze olabileceğini rapor etmişlerdir [32]. Bu açıklamalara uygun olarak yaptığımız çalışmada, Si elementi borürler içerisinde çözünmemiş α -(Fe,Cr) matrise difüze olmuştur.

Şekil 5b'de Fe₁₄Cr₄B₂ elektrot ile üretilen kaplama tabakasının mikroyapısı verilmektedir. Ötektik altı bileşime sahip yapıda, ötektik öncesi primer ferrit (α -(Fe,Cr)) fazıyla birlikte ötektik (α -(Fe,Cr)+(Cr,Fe)₂B) fazlarının/yapılarının birlikte olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6'da Fe-Cr-B üçlü denge diyagramında yer alan Fe₁₄Cr₄B₂ bileşiminin bulunduğu nokta ele alındığında [31], ilk bileşimden farklı olarak kaplamanın katılaşması ile öncelikle γ -(Fe,Cr) ve (Cr,Fe)₂B fazları oluşmuş, akabinde primer γ -(Fe,Cr) yapısı küreselliğini koruyarak α -(Fe,Cr) yapısına dönüşmüştür. Benzer şekilde ötektik sıcaklığına gelindiğinde oluşan ötektik yapı içerisinde yer alan γ -(Fe,Cr) fazı da α -(Fe,Cr) fazına dönüşmektedir.



Şekil 4. (a)Fe₁₃Cr₅B₂ (b) Fe₁₄Cr₄B₂ ve (c) Fe₁₅Cr₃B₂ bileşimine sahip kaplamaların kesiti makro görünümleri (d)Fe₁₃Cr₅B₂ (e) Fe₁₄Cr₄B₂ ve (f) Fe₁₅Cr₃B₂ arayüzey-kaplama görüntüsü

(Cross-sectional macro image of coatings with compostion of (a) $Fe_{15}Cr_5B_2$ (b) $Fe_{14}Cr_4B_2$ and (c) $Fe_{13}Cr_5B_2$) Interface-coating image of (d) $Fe_{15}Cr_5B_2$ (e) $Fe_{14}Cr_4B_2$ and (e) $Fe_{13}Cr_5B_2$)



Şekil 5. (a) Fe₁₃Cr₅B₂ (b) Fe₁₄Cr₄B₂ ve (c) Fe₁₅Cr₃B₂ bileşimine içeren kaplama tabakalarının SEM mikroyapı görüntüleri (SEM microstructure images of coating layers containing the composition of (a) Fe₁₃Cr₅B₂ (b) Fe₁₄Cr₄B₂ and (c) Fe₁₅Cr₃B₂



Şekil 6. İzotermal üçlü Fe-Cr-B denge diyagramının 1100°C'deki görünümü [26] (View of the isothermal triple Fe-Cr-B balance diagram at 1100°C.)

Soğumaya bağlı olarak oda sıcaklığında ötektik içerisinde küresel ferrit adacıklarının etrafında α -(Fe,Cr)+(Cr,Fe)₂B fazlarının oluştuğu ötektik yapı görülmektedir. Yapılan SEM ve EDS analizleri sonucunda ferrit olarak tanımlanan bölgelerde Fe, Cr ve Si elementlerinin varlığı tespit edilmektedir. Ancak ötektik bölgede belirlenen Cr içeriğinin daha fazla olduğu, buna bağlı olarak Fe ve Si içeriğinin düştüğü de görülmektedir. Ayrıca ötektik bölgede B elementin varlığı da tespit edilmiştir. Yine yukarıdaki açıklamaya uygun olarak Si elementi borürler içerisinde çözünmemiş α -(Fe,Cr) matrise difüze olmuştur.



Şekil 7. Fe₁₃Cr₅B₂ kaplama tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizleri

(Fe13Cr5B2 coating layer SEM image and EDS analysis)

Sekil 5c'de Fe₁₅Cr₃B₂ elektrot ile üretilen kaplama tabakasının mikroyapısı verilmektedir. Fe-Cr, Fe-B ve Cr-B denge diyagramları dikkate alındığında, ötektik bölgede bulunan alaşımın katılaşma sıcaklığında oluşacak ilk fazlar bileşime bağlı olarak α-(Fe,Cr) ve (Cr,Fe)₂B fazlarıdır ve katılasma vaklasık ~1500°C sıcaklığında baslamaktadır. Bu esnada vapıda v-(Fe,Cr)+(Cr,Fe)₂B fazları bulunmaktadır. Fe-Cr-B faz diyagramının Fe₁₅Cr₃B₂ bileşim noktası göz önüne alındığında, katılaşmanın γ-(Fe,Cr) ve (Cr,Fe)₂B fazları arasında kalan hat boyunca devam etmesi beklenmektedir. Soğumanın Fe2B yönünde devam etmesi ile vapıda bulunan (Cr,Fe)₂B fazı demirce zengin (Fe,Cr)₂B fazına dönüşmesi beklenmektedir. Sıcaklığın düşmesi ile birlikte yapıda bulunan γ -(Fe,Cr) fazı tekrar α -(Fe,Cr) fazına dönüşerek α-(Fe,Cr)+(Cr,Fe)₂B ötektik fazını oluşturmuştur. Bu ötektik yapı Şekil 5c'de görülmektedir ve birincil ötektik olarak ifade edilebilir. Ancak hızlı katılaşma ve dengesiz soğuma şartları sebebiyle nihai yapıda hala kromca zengin fazının varlığı görülmektedir. Böylece $(Cr,Fe)_2B$ katılaşmanın tamamlanması ile nihai yapı α- $(Fe,Cr)+(Cr,Fe)_2B$ ve α - $(Fe,Cr)+(Fe,Cr)_2B$ olmak üzere iki farklı ötektik yapıdan oluşmaktadır.

Kaplama tabakalarına ait mikroyapıların karşılaştırılması sonucunda, krom oranının artmasına bağlı olarak, sert yüzey tabakasında daha iyi mekanik ve metalurjik özellikler gösteren ötektik yapı içerisinde bulunan borür miktarının da arttığı görülmektedir. Yapılan mikroyapı incelemeleri sonucunda, %15Cr içeriğine sahip kaplamanın mikroyapısının, birincil ötektik (α -(Fe,Cr)+ortorombik (Cr,Fe)₂B) yapısının, ikincil ötektik (α -(Fe,Cr)+tetragonal (Fe,Cr)₂B) yapısı ile çevrelendiği belirlenmiştir. Buna karşılık, %20Cr ile %25Cr içeriğine sahip numunelerde, birincil α -(Fe,Cr) yapısının, Cr açısından zengin ortorombik $(Cr,Fe)_2B$ tipi borür ötektik (α -(Fe,Cr)+ortorombik (Cr,Fe)_2B) yapısı ile çevrelendiği görülmektedir.

Lentz ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada, farklı Cr oranlarına sahip Fe-Cr-B alaşımları üretmişler ve Cr içeriğinin mikroyapıya ve dolayısıyla mekanik özelliklere etkilerini incelemişlerdir. Atomik olarak 0 ile 10 Cr içeriğine sahip numunelerin, tetragonal M₂B fazına sahip yapılar içerdiğini; ancak Cr içeriğinin daha da artması ile tetragonal M₂B fazının 15 Cr örneğindeki gibi ortorombik M₂B tipi bir faza geçişine neden olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak %14,7 atomdan daha yüksek bir Cr içeriğinde, M₂B fazı, tetragonalden ortorombik yapıya dönüştüğünü tespit etmişlerdir [33].

Şekil 9'da verilen X-ışınları difraksiyon analizleri sistemin, α -(Fe,Cr)+orth.(Cr, Fe)₂B fazlarının yanı sıra tetr.(Cr, Fe)₂B

ve (Fe,Cr)₃(C,B) fazları içerdiğini göstermektedir. Çalışmamızda kullanılan elektrot içerisinde Cr oranının atomik olarak %15-%25 civarında olması sebebiyle kaplama tabakasında bulunan (Cr,Fe)2B fazının ortorombik yapıda olması beklenmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere sistem primer ferrit (α -(Fe,Cr)) fazıyla birlikte ötektik morfolojiye sahip α -(Fe,Cr)+orth.(Cr,Fe)₂B yapısında olduğu görülmekte olup; Lentz ve arkadaşlarının çalışmalarıyla da benzerlik göstermektedir. Ancak; sistem ergime ve hızlı katılaşma şartları sebebiyle denge diyagramında olması gereken fazların yanı sıra az da olsa tetr.(Cr, Fe)2B ve (Fe,Cr)₃(C,B) fazlarını da içermektedir.

3.2 Aşınma ve Sertlik (Wear and Hardness)

Fe-Cr-B esaslı sert yüzey alaşımlanmış kaplamaların sertlikleri, gerekli yüzey hazırlama işlemlerinin ardından 5





Şekil 9. Fe(_{18-x)}Cr_xB₂(x=3,4,5) esaslı yüzey kaplamaların x-ışını difraksiyon paterni (X-ray diffraction pattern of Fe(18-x)Cr_xB₂ (x=3,4,5) based surface coatings)

mm aralıkla Rockwell sertlik ölçme yöntemi ile ölçülmüştür. Ayrıca dikiş kesitinin altlık malzemeden başlayarak yüzeye kadar 0,5 mm aralıklarla Vickers (Hv_{0,2}) metodu ile sıralı sertlikleri ölçülmüştür Sertlik test sonuçları Şekil 10'da verilmektedir. Ölçülen sıralı sertlik sonuçlarına göre en yüksek sertliğin Fe13Cr5B2 bileşimine sahip elektrot ile gerçekleştirilen kaplama ile elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte elektrot örtü bileşimindeki kromun azalması ile birlikte sertliğin azaldığı anlaşılmaktadır. Kromun oluşturduğu fazların sertliklerinin yüksek olması aynı zamanda matriste dağılan kromun, matrisin sertliğini de artırması ile açıklamaktadır. Alınan mikro sertlik sonuçlarında kısmi dalgalanmalar olduğu görülmektedir. Bu dalgalanmaların sebebi Mikroyapı içerisinde bulunan sert fazların küçük olmasından ileri gelmektedir. Bu sebeple bu tip küçük ve kompozit mikroyapılara sahip yüzeylerin makro sertliklerinin ölçülmesi, yüzeyin genel sertliğini hakkında fikir vermesi açısından daha anlamlı olabilmektedir. Ölçüm sonrası elde edilen değerler Fe13Cr5B2 için 67,5 (+/-0,5), Fe₁₄Cr₄B₂ için 65,3 (+/-0,3) ve Fe₁₅Cr₃B₂ bileşimine sahip kaplama için 65 (+/-0,4) HRC olarak bulunmuştur. AISI 1010 altlık malzemenin Rockwell B skalasında ölçülen sertlik değeri 63 HRB'dir. Bu sonuçların literatürde yapılan benzer sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir [32, 34-36]. Gerçekleştirilen Fe-Cr-B esaslı sert yüzey alaşımlama işlemi ile malzemelerin yüzey sertlik değerleri büyük oranda arttığı söylenebilir. Ayrıca bütün yüzey boyunca ölçülen makro sertlik değerlerinin düşük standart sapma göstermesi, kaplama özelliklerinin bütün yüzey boyunca homojen bir dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 10. $Fe(_{18-x)}Cr_XB_2(x=3,4,5)$ esaslı kaplamaların ana metalden yüzeye kadar kesitten alınan sıralı sertlikleri (Cross-sectional sequential hardness of $Fe_{(18-x)}Cr_XB_2$ (x=3,4,5) coatings from base metal until surface)

Şekil 11a'da Fe-Cr-B esaslı sert yüzey alaşımlanmış kaplamaların alümina (Al₂O₃) bilyeye karşı yapılan aşınma deneyleri neticesinde elde edilen sürtünme katsayısı değerlerini göstermektedir. Şekilden, alaşımların kompozisyonuna ve aşınma esnasında uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısı değerlerinin 0,65-0,844 arasında değiştiği görülmektedir. Özel ve arkadaşları Fe-Cr-B-C yüzey alaşımlı çelik üzerine çalışmış olup; mevcut çalışmaya uygun olarak 0,5 ve 0,75 arasında sürtünme katsayısı değerleri elde etmişlerdir [37]. Şekil 11a incelendiğinde, tüm bileşimler için aşınma yükünün artması ile sürtünme katsayısı değerlerinin kısmi olarak azaldığı tespit edilmiştir. Yük arttığında, sürtünmeye bağlı oluşan sıcaklığın etkisiyle aşınma ürünlerinin oksidasyonu sonucunda kısmi yağlayıcı etki görülebilir.

Şekil 12'de görülen, aşınma yüzeyinin SEM mikroyapısı ve EDS analizleri sonucunda tespit edilen oksitler, bu düşünceyi desteklemektedir. Ayrıca Fe13Cr5B2 ve Fe15Cr3B2 alaşımları için 9N yük altındaki sürtünme katsayılarında bir miktar artış gözlemlenmektedir. Uygulanan yükteki artış mikroyapıdaki daha yumuşak olan matris α-fazının artışına bağlı olarak yapışmaya neden olması ve en yüksek yük değerlerinde (9N) Fe13Cr5B2 ve Fe15Cr3B2 bileşimleri için sürtünme katsayılarında küçük bir artış göstermesi mümkündür. Şekil 11b'de Fe-Cr-B esaslı sert yüzey alaşım tabakasına ait aşınma oranlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, Archard eşitliğinde [38] gösterildiği gibi uygulanan yük değerinin artışı ile aşınma hızı değerinin arttığı görülmekte olup; ilave edilen Cr miktarı arttıkça uygulanan tüm yükler için aşınma hızlarının düstüğü görülmüstür. Asınma hızları Fe₁₃Cr₅B₂ icin 3,2x10⁻⁵ ile 7,75x10⁻⁵ mm³/m, Fe₁₄Cr₄B₂ icin 4,48x10⁻⁵ ile 2.07×10^{-5} mm³/m ve Fe₁₅Cr₃B₂ sert yüzey kaplaması için 4,9x10⁻⁵ ile 2,29x10⁻⁵ mm³/m arasında değişmektedir. G. Hu ve ark., yaptığımız çalışmaya benzer olarak, uygulanan vükteki artısla birlikte, asınma oranlarının arttığını bildirmislerdir [39].

Durmuş ve ark., kaplama tabakasında bulunan sert borür ve karbür fazlarının hacim oranının artmasıyla, aşınma direncinin arttığını, bu sebeple kaplamanın toplam sertliğinin, aşınma direnci üzerinde belirleyici bir rolü olduğunu belirtmişlerdir [40]. Mikroyapı açıklamalarında belirtildiği gibi kaplama tabakasında, krom oranın artmasına bağlı olarak, yüksek sertlik değerlerine sahip metal borür içeren ötektik yapısının arttığı görülmektedir. Sertlik testi sonucu elde edilen değerler, Cr oranının artışı ile numunelerin makro sertlik değerlerinin arttığını açık bir şekilde göstermektedir. Bu açıklamalara uygun olarak, Cr oranının artması ile kaplama tabakalarının aşınma performansları da artmıştır. Kaplama tabakaları arasında en düşük aşınma hızı değerlerinin 3, 6 ve 9 N yükler için Fe₁₃Cr₅B₂ bileşimine sahip elektrotla üretilen sert yüzey kaplama tabakasında bulunduğu tespit edilmiştir. Yükteki % 100'lük bir artış (3'ten 6 N'a) Fe13Cr5B2 alaşımı için % 102,2 oranında aşınma hızında artışa sebep olurken; yükteki artış % 200 (3'ten 9 N'a) olduğu zaman aşınma hızındaki artış % 115,1 oranında gerçekleşmektedir. Bu değer Fe₁₄Cr₄B₂ ve Fe₁₅Cr₃B₂ alaşımları için sırasıyla; % 103-128 ve % 106,9-126,4 oranlarında artışa sebep olmuştur. Değer artışları genel olarak birbirine yakın gerçekleşmektedir. Grafikten görüldüğü üzere, Cr miktarının artışı (9 N yük için) belirgin bir şekilde % 63,7 oranına kadar aşınma hızında düşüşlere sebep olmuştur. 0,1 m/s ve 9 N yük altında aşınma testine



Şekil 11. Aşınma testi sonrası alınan veriler (a) Sürtünme katsayısı-yük grafiği (b) Aşınma oranı-yük grafiği (Data received after the wear test (a) Friction coefficient-load graph (b) Wear rate-load graph)

tabi tutulan Fe₁₄Cr₄B₂ bileşimine ait aşınma yüzeyinin SEM mikroyapısı ve EDS analizleri Şekil 12'de görülmektedir. SEM görüntüleri aşınma bölgesinde, kaplama tabakası içerisinde bulunan sert fazların, aşınmaya karşı direnci arttırdığını ve aşınmanın daha çok tepe noktalarında gerçekleştiğini göstermektedir. EDS analizlerinde görüldüğü üzere aşınma izinde bor, krom ve demirin yanında oksijen mevcuttur. Bu durum, aşınma mekanizmasının oksidatif ve mikro abrazif olduğunu gösterir.



Şekil 12. 9N yük altında Al₂O₃ bilye ile aşındırılmış Fe₁₄Cr₄B₂ kaplama tabakasının SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS analizleri

(SEM microstructure image, and EDS analysis of $Fe_{14}Cr_4B_2$ coating layer abraded with Al₂O₃ ball under 9N load)

3.3. Korozyon Testi (Corrosion Test)

Atmosfer koşullarında gerçekleştirilen potansiyodinamik korozyon testi sonrası elde edilen Tafel polorizasyon eğrileri Şekil 13'de verilmiştir. Elektrot örtü bileşiminde değişen krom miktarının anodik ve katodik Tafel eğrilerini önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlenmiştir. Polorizasyon eğrilerinde katodik bölgenin potansiyeli artarken akımın düştüğü görülmektedir. Bu durum bütün numunelerdeki deneylerin aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması ile gerçekleştiğine işaret etmektedir. Ayrıca korozyon potansiyelinin örtü bileşimindeki artan krom miktarı ile arttığı gözlemlenmektedir. Tafel eğrilerinde negatif potansiyellerin, metalin çözünmesi için gerekli olan katodik reaksiyon hızını artırdığı rapor edilmiştir [41]. Bileşimdeki krom oranının atomik olarak %15 ten %20'ye yükselmesi ile korozyon potansiyelinde yaklaşık %5 oranında bir artış meydana gelmektedir. Aynı şekilde krom oranının %20'den %25'e yükselmesi ile yaklaşık %23 oranında korozyon potansiyelinde bir artış olduğu gözlemlenmektedir. Korozyon potansiyelindeki bu artış, artan krom miktarı ile kaplamanın kimyasal olarak daha soy hale dönüştüğünü göstermektedir. Tablo 4'te her bir numune için potansiyodinamik polorizasyon eğrilerinin ekstrapole edilmesinden çıkarılan Ekor, Ikor, Ba, Bk ve Kh değerleri verilmiştir. Galvele'e göre akım yoğunluğu değerleri elektrot potansiyelleri ile doğrudan ilgili olup malzemenin elektrokimyasal davranısı hakkında daha doğru sonuçlar verebilir [42]. Tablo 4'te verilen Ikor değerleri kaplama bileşiminde bulunan krom miktarının azalması ile Yani artmaktadır. malzemenin korozvon direnci azalmaktadır ve buna paralel bir şekilde polorizasyon eğrilerinin anodik eğimleri (βa) genel olarak artmaktadır. Avnı sekilde örtü bilesiminde azalan krom miktarı ile kaplamanın korozyon direnci hem anot bölgesinde hem katot bölgesinde genel olarak azalmıştır.

Şekil 13'te verilen polorizasyon eğrilerinden anodik kısımları üzerindeki dalgalanmalar koruyucu tabakanın yüzeyden ayrıldığı şeklinde yorumlanabilir [43, 44].

Fe-Cr-B esaslı elektrot örtüsü ile gerçekleştirilen kaplamaların ötektik altı yapıda olmasından dolayı mikroyapının büyük bir kısmını matris fazı olan α -Fe oluşturmaktadır. Yani korozyon davranışı matris fazda meydana gelecek korozyona bağlıdır [45]. Matris fazda korozyon testi sonrası meydana gelebilecek temel elektrokimyasal reaksiyon, demir fazın aktif bir metal olmasından dolayı yükseltgenme reaksiyonudur ve α -Fe için çeşitli kademelerde yükseltgenerek devam etmesi beklenir.



Şekil 13. Potansiyodinamik polorizasyon testi sonrası elde edilen Tafel polorizasyon eğrileri (Tafel polarization curves obtained after potentiodynamic polarization test)

(Tuter polarization curves obtained arter potentiou)nume polarization

Bu sebeple sırasıyla anodik reaksiyon [46, 47];

 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ (R1)

$$Cr \rightarrow Cr^{+++} + 3e$$
 (R2)

NaCl çözeltisinde katodik reaksiyon oksijen indirgemesi ile gerçekleşebilir ve bu reaksiyonun aşağıdaki şekilde olması muhtemeldir [48];

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (R3)

Bununla birlikte mikroyapının kalan kısmını ise α -Fe+(Fe,Cr)₂B ve/veya α -Fe+(Cr,Fe)₂B fazları oluşturmaktadır. Teorik anlamda her bir bor atomunun iki Fe veya Cr atomu ile birleştirerek (Fe,Cr)₂B ve/veya (Cr,Fe)₂B yapısını oluşturması beklenmektedir. Literatürde bu fazların korozyon direncinin α -Fe'e göre yüksek olduğu rapor

edilmiştir [47, 49]. Ayrıca borun Fe ve Cr ile harcanmasından sonra kalan kromun matriste dağılması beklenmektedir. Bu sebeple artan krom oranı ile (Fe,Cr)2B ve/veya (Cr,Fe)2B ve a-Fe'nin yanında matris içerisinde dağılan krom miktarında artış olacaktır. Bu sebeple galvanik olarak kromun demire göre daha soy bir element olmasından dolayı kaplamanın korozyon direnci artmaktadır. Ayrıca 0,5 M NaCl çözeltisi olarak belirlenen korozyon ortamı H, O ve Cl gibi agresif iyonları barındırır. Çözelti içerisinde bulunan klorür iyonları yüzeyde kısmi olarak yoğunlaşır ve demirin çeşitli tuzlarını (Fe(OH)Cl)2, FeCl) ve katyonlarını oluşturabilir [50]. Şekil 14'te potansiyodinamik korozyon testi sonrası korozyon bölgesinden alınan taramalı elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde yüzeylerde çukurcuk veya aralık gibi bir korozyon hasarına rastlanmamıştır. Bu sonuca göre uygulanan korozyon test şartlarına karşı malzemenin korozyon direncinin yüksek olduğu söylenebilir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Fe_(18-X)Cr_XB₂ (x=3,4,5) esaslı sert yüzey alaşım tabakası örtülü elektrot ark kaynak yöntemi ile AISI 1010 çelik altlık yüzeyinde başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Kaplama tabakaları, vaklasık 5-6 mm arasındadır ve altlık ile ivi bir bağlanma sergilemiştir. Avrıca, porozitesiz ve düzgün bir yüzey topoğrafyasına sahiptir. Fe-Cr-B esaslı kaplamalarda, krom oranın artmasına bağlı olarak ötektik yapı icerisinde bulunan borür miktarının arttığı görülmektedir. Yapılan mikrovapı incelemeleri sonucunda atomik olarak %15Cr içeriğine sahip kaplamanın mikroyapısının, birincil ötektik (α-(Fe,Cr)+ortorombik (Cr,Fe)₂B) yapısının, ikincil ötektik (α-(Fe,Cr)+tetragonal (Fe,Cr)₂B) yapısı ile çevrelendiği tespit edilmiştir. Buna karşılık, %20Cr ile %25Cr içeriğine sahip kaplamalarda, birincil α-(Fe,Cr) yapısının, Cr açısından zengin ortorombik (Cr,Fe)2B tipi borür ötektik (α-(Fe,Cr)+ortorombik (Cr,Fe)₂B) yapısı ile çevrelendiği belirlenmiştir. X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda kaplamaların, α -(Fe,Cr)+orth.(Cr,Fe)₂B, tetr.(Cr,Fe)₂B ve

Tablo 4. $Fe_{(18-x)}Cr_XB_2(x=3,4,5)$ esaslı yüzey kaplamaların potansiyodinamik polorizasyon test sonuçları
(Potentiodynamic polarization test results of $Fe_{(18-x)}Cr_XB_2$ (x = 3,4,5) based coatings)

		Ekor (mV)	I_{kor} (μ A/cm ²)	$\beta_a (mV)$	$\beta_k (mV)$	Kh (mpy)	_
	$Fe_{13}Cr_5B_2$	-347,157	1.242	161,5	270,8	0,88	—
	$Fe_{14}Cr_4B_2$	-450,056	1,615	420,1	193,3	1,06	
	Fe ₁₅ Cr ₃ B ₂	-473,991	2,166	107,5	318,5	1,32	
(a)		(b)		(c)		
15kU)	×1,000 10×m	14 33 SEI	15kU X1,000 10.0m	15 31 SEI	15kU)	<1,000 10.Mm	13 37 SEI
		the second second second second second second second second second second second second second second second se					

Şekil 14. Korozyon yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a)Fe₁₅Cr₃B₂ b) Fe₁₄Cr₄B₂ ve c) Fe₁₃Cr₅B₂ (Scanning electron microscope image of corroded surfaces a) Fe₁₅Cr₃B₂ b) Fe₁₄Cr₄B₂ and c) Fe₁₃Cr₅B₂)

(Fe,Cr)₃(C,B) fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Sertlik testi sonucu elde edilen değerler, Cr oranının artışı ile numunelerin makro ve mikro sertlik değerlerinin arttığını göstermektedir. Buna paralel olarak, Cr oranının artması ile kaplama tabakalarının aşınma performansları da artmıştır. Ayrıca krom oranının kaplamaların korozyon direnci üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Artan krom oranı korozyon potansiyel değerleri artarken akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı yani korozyon direncinin arttığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, Fe-Cr-B esaslı kaplamalarda Cr oranının artışı, bileşimin mikroyapısını etkilemekte ve buna bağlı olarak tabakaların aşınma dayanımı ve korozyon direncine katkı sağlamaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmayı 219M192 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve derginin incelenmesinde yaptığı katkılardan dolayı editör ve anonim hakemlere teşekkürü borç biliriz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Gramajo J., Gualco A., Svoboda H., Study of the welding procedure in nanostructured super-hard Fe- (Cr, Mo, W) - (C, B) hardfacing, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 105178, 2020.
- Kaya Y., Aktürkoğlu F., Kahraman N., Coating of AISI 8620 steel by plasma spraying and characterization of coating, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33 (3), 1111–1122, 2018.
- **3.** Amushahi M.H., Ashrafizadeh F., Shamanian M., Characterization of boride-rich hardfacing on carbon steel by arc spray and GMAW processes, Surface and Coatings Technology, 204 (16), 2723–2728, 2010.
- 4. Holmberg K., Erdemir A., Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, Friction, 5 (3), 263–284, 2017.
- Holmberg K., Kivikytö-Reponen P., Härkisaari P., Valtonen K., Erdemir A., Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry, Tribology International, 115 (5), 116–139, 2017.
- 6. Bedolla P.O., Vorlaufer G., Rechberger C., Bianchi D., Eder S.J., Polak R., Pauschitz A., Combined experimental and numerical simulation of abrasive wear and its application to a tillage machine component, Tribology International, 127 (1), 122–128, 2018.
- Holmberg K., Siilasto R., Laitinen T., Andersson P., Jäsberg A., Global energy consumption due to friction in paper machines, Tribology International, 62, 58–77, 2013.
- Gerhardus K., Jeff V., Thopson N., Moghissi O., Gould M., Payer J., International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, NACE IMPACT Report, 1–216, 2006.
- Kilinc B., Demirkiran S., Sen U., Sen S., Corrosion behavior of nitride and Cr-Al-N coatings formed on AISI D2 steel, Acta Physica Polonica A, 123 (2), 268– 270, 2013.

- **10.** Avcıoğlu C., Özata F., Nirun H., Özbek K., Gürel Soyuer Ö., Sektörel Görünüm: Demir Çelik.
- Methods D., Process Selection Guide, Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics, (Eq 1), 1–16, 2005.
- Zahiri R., Sundaramoorthy R., Lysz P., Subramanian C., Hardfacing using ferro-alloy powder mixtures by submerged arc welding, Surface and Coatings Technology, 260, 220–229, 2014.
- **13.** Wei D.-B. et al., Microstructure and tribological behavior of W-Mo alloy coating on powder metallurgy gears based on double glow plasma surface alloying technology, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 55 (2), 227–234, 2019.
- Wang X., Han F., Liu X., Qu S., Zou Z., Microstructure and wear properties of the Fe – Ti – V – Mo – C hardfacing alloy, 265, 583–589, 2008.
- Morsy M., El-Kashif E., The effect of microstructure on high-stress abrasion resistance of Fe-Cr-C hardfacing deposits, Welding in the World, 58 (4), 491–497, 2014.
- 16. Gençer G.M., Owsalou R.G., Karadeniz S., Determination of abrasive wear resistances of Fe-based hardfacing coated wear plates that were used as grinders in cement production in cases where clinker and farin were used as abrasives, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (3), 0, 2016.
- Oo H.Z., Muangjunburee P., Wear behaviour of hardfacing on 3.5% chromium cast steel by submerged arc welding, Materials Today: Proceedings, 5 (3, Part 2), 9281–9289, 2018.
- Chen J.-H., Hsieh C.-C., Hua P.-S., Chang C.-M., Lin C.-M., Wu P.T.-Y., Wu W., Microstructure and abrasive wear properties of Fe-Cr-C hardfacing alloy cladding manufactured by Gas Tungsten Arc Welding (GTAW), Metals and Materials International, 19 (1), 93–98, 2013.
- **19.** Özel S., Yalçın B., Turhan H., Somukıran İ., Fuzzy logic model of wear characteristic of surface alloyed with ferromanganese powder, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 23 (1), 33–39, 2013.
- 20. Babu S., Balasubramanian V., Reddy G.M., Balasubramanian T.S., Improving the ballistic immunity of armour steel weldments by plasma transferred arc (PTA) hardfacing, Materials & Design (1980-2015), 31 (5), 2664–2669, 2010.
- **21.** Bahoosh M., Shahverdi H.R., Farnia A., Macroindentation fracture mechanisms in a super-hard hardfacing Fe-based electrode, Engineering Failure Analysis, 92, 480–494, 2018.
- **22.** Joo Y.A., Yoon T.S., Park S.H., Lee K.A., Microstructure and compression properties of Fe-Cr-B alloy manufactured using laser metal deposition, Archives of Metallurgy and Materials, 63 (3), 1459– 1462, 2018.
- **23.** Azimi G., Shamanian M., Effects of silicon content on the microstructure and corrosion behavior of Fe–Cr–C hardfacing alloys, Journal of Alloys and Compounds, 505 (2), 598–603, 2010.

- Lu L., Soda H., McLean A., Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C eutectic composites, Materials Science and Engineering: A, 347 (1), 214– 222, 2003.
- **25.** BERNS H., FISCHER A., Microstructure of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys with Additions of Nb, Ti and, B, Materials Characterization, 39 (2), 499–527, 1997.
- 26. Fan C., Chen M.-C., Chang C.-M., Wu W., Microstructure change caused by (Cr,Fe)23C6 carbides in high chromium Fe–Cr–C hardfacing alloys, Surface and Coatings Technology, 201 (3), 908–912, 2006.
- 27. Carbide reactions (M3C→M7C3→M23C6→M6C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels, Metallurgical Transactions A, 11 (5), 739–747, 1980.
- **28.** Yamada K., Ohtani H., Hasebe M., Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-B Ternary System, High Temperature Materials and Processes, 27 (4), 269–284, 2008.
- **29.** Predel B., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys B-Cr, Madelung O. Eds. Berlin, Heidelberg, 1–3, 1992.
- 30. Gigolotti J.C.J., Chad V.M., Faria M.I.S.T., Coelho G.C., Nunes C.A., Suzuki P.A., Microstructural characterization of as-cast Cr–B alloys, Materials Characterization, 59 (1), 47–52, 2008.
- **31.** Sorour A.A., Chromik R.R., Gauvin R., Jung I.-H., Brochu M., Understanding the solidification and microstructure evolution during CSC-MIG welding of Fe–Cr–B-based alloy, Materials Characterization, 86, 127–138, 2013.
- 32. Sorour A.A., Chromik R.R., Brochu M., Tribology of a Fe--Cr--B-Based Alloy Coating Fabricated by a Controlled Short-Circuit MIG Welding Process, Metallography, Microstructure, and Analysis, 2 (4), 223–233, 2013.
- **33.** Lentz J., Röttger A., Großwendt F., Theisen W., Enhancement of hardness, modulus and fracture toughness of the tetragonal (Fe,Cr)2B and orthorhombic (Cr,Fe)2B phases with addition of Cr, Materials & Design, 156, 113–124, 2018.
- **34.** Do J. et al., Effects of Cr and B Contents on Volume Fraction of (Cr,Fe)2B and Hardness in Fe-Based Alloys Used for Powder Injection Molding, Metallurgical and Materials Transactions A, 43 (7), 2237–2250, 2012.
- 35. Tian Y., Ju J., Fu H., Ma S., Lin J., Lei Y., Effect of Chromium Content on Microstructure, Hardness, and Wear Resistance of As-Cast Fe-Cr-B Alloy, Journal of Materials Engineering and Performance, 28 (10), 6428– 6437, 2019.
- 36. Son C., Yoon T.A.E.S., Lee S., Correlation of Microstructure with Hardness, Wear Resistance, and Corrosion Resistance of Powder-Injection-Molded Specimens of Fe-Alloy Powders, 1, 1110–1117, 2009.
- Özel C., Gürgenç T., Yiğit O., Comparison of Microstructure and Microhardness of Fe-Cr-W-B-C and

Fe-Cr-B-C Coating on Low Carbon Steel Coated with PTA Method, in International Advanced Researches & Engineering Congress 2017 Proceeding Book, 2017, 743–751, 2017.

- Rai V.K., Srivastava R., Nath S.K., Ray S., Wear in cast titanium carbide reinforced ferrous composites under dry sliding, Wear, 231 (2), 265–271, 1999.
- **39.** Hu G., Meng H., Liu J., Friction and sliding wear behavior of induction melted FeCrB metamorphic alloy coating, Applied Surface Science, 308, 363–371, 2014.
- **40.** Durmuş H., Çömez N., Gül C., Yurddaşkal M., Yurddaşkal M., Wear performance of Fe-Cr-C-B hardfacing coatings: Dry sand/rubber wheel test and ball-on-disc test, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 77, 37–43, 2018.
- **41.** Aslan O., Plazma Sprey Kaplama Yöntemiyle Tek ve Çift Katmanlı Kaplanan AISI 316 L Paslanmaz Çeliğinin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2015.
- Galvele J.R., Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, Corrosion Science, 47 (12), 3053–3067, 2005.
- 43. Prince M., Thanu A.J., Gopalakrishnan P., Improvement in wear and corrosion resistance of AISI 1020 steel by high velocity oxy-fuel spray coating containing Ni-Cr-B-Si-Fe-C, High Temperature Materials and Processes, 31 (2), 149–155, 2012.
- **44.** Eren H., Ferritik Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışına Karbür Yapıcı Elementlerin Etkilerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, 2005.
- **45.** Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F., Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Febased hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions, Applied Surface Science, 431, 143–151, 2018.
- **46.** Bhagavathi L.R., Chaudhari G.P., Nath S.K., Mechanical and corrosion behavior of plain low carbon dual-phase steels, Materials & Design, 32 (1), 433–440, 2011.
- 47. Sun G.F., Zhang Y.K., Zhang M.K., Zhou R., Wang K., Liu C.S., Luo K.Y., Microstructure and corrosion characteristics of 304 stainless steel laser-alloyed with Cr-CrB 2, Applied Surface Science, 295, 94–107, 2014.
- Gökergil M., Çinko, Nikel Ve Nikel/Kobalt Kaplanmış Yüksek Karbonlu Çeliğin Korozyon Davranışının, Kocaeli Üniversitesi, 2010.
- **49.** Márquez-Herrera A., Fernandez-Muñoz J.L., Zapata-Torres M., Melendez-Lira M., Cruz-Alcantar P., Fe2B coating on ASTM A-36 steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance, Surface and Coatings Technology, 254, 433–439, 2014.
- **50.** Esra P., 6-Amino-m-Kresol Polimerinin Bakır ve Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Korozyon Performansının İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, 2009.