

**AKIMSIZ Ni-B KAPLANMIŞ ve PLAZMA  
NİTRÜLENMİŞ SAF TİTANYUMUN YAPISAL,  
TRİBOLOJİK ve ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**İlhan ÇELİK**

**Doktora Tezi  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Mehmet KARAKAN**

**2014**

**Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

AKIMSIZ Ni-B KAPLANMIŞ ve PLAZMA NİTRÜLENMİŞ  
SAF TİTANYUMUN  
YAPISAL, TRIBOLOJİK ve ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlhan ÇELİK

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2014

Her hakkı saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

AKIMSIZ Nİ-B KAPLANMIŞ VE PLAZMA NİTRÜLENMİŞ SAF TİTANYUMUN  
YAPISAL, TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Doç. Dr. Mehmet KARAKAN danışmanlığında, İlhan ÇELİK tarafından hazırlanan bu çalışma 15/03/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak oybirliği (5/5) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet GAVGALI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mehmet KARAKAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Hikmet ALTUN

İmza :

Üye : Doç. Dr. A. Fatih YETİM

İmza :

Üye : Doç. Dr. Burak DİKİCİ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10/04/2014. tarih ve 493. nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 2012/128

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### AKIMSIZ Ni-B KAPLANMIŞ ve PLAZMA NİTRÜLENMİŞ SAF TİTANYUMUN YAPISAL, TRIBOLOJİK ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlhan ÇELİK

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet KARAKAN

Saf titanyum; sahip olduğu mükemmel korozyon direnci, yüksek dayanım/ağırlık oranı ve biyouyumluluk gibi üstün özelliklerinden dolayı pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak zayıf aşınma direnci nedeniyle kullanım alanları kısıtlanmakta ve arzu edildiği oranda kullanılamamaktadır. Saf titanyumun kötü olan tribolojik özelliklerini iyileştirmek için çok sayıda yüzey işlemi uygulandığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, saf titanyum numunelere akımsız Ni-B kaplama, plazma nitrüleme ve bu iki işlemin birleşimi olan dubleks yüzey işlemleri uygulanmıştır. Yüzey işlemlerinden sonra numunelere 400°C'de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Akımsız Ni-B kaplama deneyleri 95°C sıcaklıktaki banyoda ve 1 saat boyunca, plazma nitrüleme deneyleri ise 500°C, 600°C, 700°C işlem sıcaklığında ve 4 saatlik işlem süresinde yapılmıştır. Farklı yüzey işlemi uygulanmış malzemelerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskop (SEM) ve X ışını kırınım ölçer (XRD) cihazları ile incelenmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için mikro-sertlik ölçümleri ve tribolojik özelliklerin tespit edilmesi için de pim-disk aşınma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca potansiyostat/galvaniyostat cihazı kullanılarak elektrokimyasal özellikler belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, bütün yüzey işlemlerinin saf titanyumun zayıf aşınma direncini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Yüzey işlemleri içerisinde hem korozyon hem de aşınma direnci açısından en iyi sonuçlar plazma ile nitrülenmiş numunelerde elde edilmiştir. Dubleks yüzey işlemi uygulanmış numuneler içinde en iyi özellikleri, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C'de nitrülenmiş ve akabinde ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numuneler sergilemiştir.

**2014, 154 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Saf titanyum, akımsız Ni-B kaplama, plazma nitrüleme, dubleks, aşınma, korozyon, ısıl işlem, SEM, XRD

## **ABSTRACT**

Ph.D. Thesis

### **INVESTIGATION OF STRUCTURAL, TRIBOLOGICAL, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLESS Ni-B COATED AND PLASMA NITRIDED PURE TITANIUM**

İlhan ÇELİK

Ataturk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Pure titanium has been widely used in many engineering fields because of its superior properties such as excellent corrosion resistance, high strength/weight ratio, and biocompatibility. However, pure titanium has poor wear resistance. Thus, it does not available in the desired rate. In this reason, many surface treatments have been applied to improve the poor tribological properties of pure titanium.

In this study, electroless Ni-B coating, plasma nitriding, and duplex surface treatments, which are the combination treatments of electroless Ni-B coating and plasma nitriding, were applied the surfaces of the pure titanium. Heat treatment during one-hour at 400°C was applied the specimens after the surface treatments. Experiments about electroless Ni-B coating were carried out during one-hour at 95°C in electroless Ni-B bath and experiment studies about plasma nitriding were conducted at the processing temperature of 500°C, 600°C, 700°C in the 4-hours processing time. Structural properties of the different surface treated materials were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Micro-hardness measurements were made for the determination of mechanical properties and the pin-disc wear tests were made to determine of tribological properties. Furthermore, potentiostat/galvanostat device was used to investigate the electro-chemical properties. It was observed that poor wear resistance of pure titanium was improved by means of all surface treatments. In the wear and corrosion resistances in the surface treatments, the best results were obtained for the plasma nitrided specimens. In addition, the best properties in the duplex surface treated specimens were obtained from heat treated specimens, which were coated electroless Ni-B and plasma nitrided at 700°C, subsequently.

**2014, 154 pages**

**Keywords:** Pure titanium, electroless Ni-B, plasma nitriding, duplex, wear, corrosion, heat treatment, SEM, XRD

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında değerli yardımlarını, anlayışını ve desteklerini esirgemeyen tez yöneticim Sayın Doç. Dr. Mehmet KARAKAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında ve yapılan analizlerde desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Fatih YETİM'e, Sayın Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e, Sayın Doç. Dr. Hikmet ALTUN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Özgü BAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Hikmet ÇİÇEK'e ve tezin hazırlanmasında emeği geçen, ismini sayamadığım bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde yapılan analizler esnasında katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya ve Sayın Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e teşekkürü borç bilirim.

Doktora öğrenimim boyunca "BİDEB 2211 - Yurt İçi Doktora Burs Programı" kapsamında katkı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve hayatım boyunca bana destek olan kıymetli annem Ayşe ÇELİK'e ve değerli babam Mümtaz ÇELİK'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca gösterdikleri destek, sabır ve anlayışlarıyla her zaman yanımda hissettiğim değerli eşim Betül ÇELİK'e ve biricik oğlum Ediz ÇELİK'e teşekkür ederim.

İlhan ÇELİK

Mart 2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>21</b>
2.1. Saf Titanyum (Kalite 2).....	21
2.1.1. Saf titanyumun özellikleri.....	22
2.1.1.a. Yapısal ve fiziksel özellikler .....	22
2.1.1.b. Tribolojik özellikler .....	23
2.1.1.c. Korozyon davranışı.....	24
2.2. Akımsız Nikel Kaplama .....	25
2.2.1. Akımsız nikel kaplamanın tarihi gelişimi.....	25
2.2.2. Akımsız nikel kaplamanın özellikleri.....	26
2.2.2.a. Avantajları.....	26
2.2.2.b. Sınırlılıkları .....	27
2.2.3. Akımsız nikel kaplama banyo bileşenleri ve özellikleri.....	28
2.2.4. Akımsız nikel kaplamada nikelin kaynağı.....	28
2.2.5. Akımsız nikel kaplamada indirgeyici kimyasallar .....	28
2.2.6. Akımsız nikel kaplamada reaksiyon ürünleri .....	29
2.2.6.a. Ortofosfit .....	29
2.2.6.b. Borat .....	29
2.2.6.c. Hidrojen iyonları (H <sup>+</sup> ).....	30
2.2.7. Akımsız nikel kaplamaların sınıflandırılması.....	30
2.2.8. Akımsız Ni-B kaplama .....	30
2.2.9. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları .....	32
2.2.9.a. Petrol ve kimya sanayi.....	32
2.2.9.b. Tıp, diş hekimliği ve eczacılık .....	32

2.2.9.c. Yazı ve dokuma sanayi .....	32
2.2.9.d. Havacılık ve Uzay sanayi .....	33
2.2.9.e. Paketleme ve nakliye sanayi .....	33
2.2.9.f. Madencilik .....	33
2.2.9.g. Ağaç, kâğıt ve ahşap sanayi .....	34
2.2.9.h. Otomotiv sanayi .....	34
2.2.9.j. Kalıp ve döküm sanayi .....	34
2.2.9.k. Elektronik sanayi.....	35
2.2.9.l. Askerî sanayi.....	35
2.3. Plazma .....	35
2.3.1. Plazmanın elde edilmesi .....	37
2.3.1.a. Elektrik boşalması ile plazma elde etme.....	38
2.3.2. Plazmanın özellikleri .....	41
2.3.3. Plazmanın kullanım alanları .....	42
2.3.4. Plazma ile yapılan termokimyasal yüzey işlemleri.....	42
2.3.4.a. Plazma karbürleme .....	43
2.3.4.b. Plazma borlama .....	44
2.3.4.c. Plazma nitrokarbürleme .....	44
2.3.4.d. Plazma nitrürleme.....	45
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>47</b>
3.1. Deney Malzemesi.....	47
3.2. Akımsız Ni-B Kaplama .....	48
3.3. Plazma Nitrürleme İşlemi .....	49
3.4. Aşınma Deneyleri.....	51
3.5. Korozyon Deneyleri .....	52
3.6. Isıl İşlem Deneyleri .....	54
3.7. Mikro-sertlik Ölçümleri.....	55
3.8. XRD Analizleri .....	55
3.9. SEM Analizleri .....	56
3.10. Numune Kodları.....	57



<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>59</b>
4.1. Yapısal Analiz.....	59
4.1.1. XRD analizleri .....	59
4.1.2. SEM analizleri.....	76
4.1.2.a. Yüzey görüntüleri .....	76
4.1.2.a. Kesit görüntüleri .....	87
4.2. Mikro-sertlik İncelemeleri.....	92
4.3. Tribolojik Analizler .....	95
4.4. Korozyon Analizleri.....	114
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>134</b>
KAYNAKLAR.....	141
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat
Å	Angstrom
A	Amper
EDS	Enerji dağılım spektrometre
HV	Vickers sertlik birimi
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
kV	Kilovolt
mV	Milivolt
pH	Potansiyel hidrojen birimi
SEM	Taramalı elektron mikroskop
XRD	X ışını kırınım ölçer
HMK	Hacim merkezli kübik
YMK	Yüzey merkezli kübik
SPH	Sıkı paket hegzagonal
OCP	Açık devre potansiyeli
$\theta$	Kırınım açısı
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu\text{m}$	Mikrometre

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çimentolu kalça protezini oluşturan elemanlar .....	3
Şekil 1.2. Gevşemiş ve yer değiştirmiş protez .....	5
Şekil 2.1. Saf titanyumun sıcaklığa bağlı olarak sahip olduğu kristal yapıları .....	23
Şekil 2.2. Titanyum ve alaşımlarında etkili olan aşınma mekanizmasının çalışmasını gösteren diyagram .....	24
Şekil 2.3. Elektrolitik kaplama ve akımsız kaplama işlemleri ile yapılan kaplamaların şematik resmi .....	27
Şekil 2.4. Plazma örneği .....	36
Şekil 2.5. Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği .....	39
Şekil 2.6. Elektriksel boşalma ve katot düşümü.....	41
Şekil 3.1. Deneysel olarak kullanılan saf titanyumun EDS grafiği. ....	47
Şekil 3.2. Akımsız Ni-B kaplama deney düzeneği.....	49
Şekil 3.3. Plazma Nitrüleme Deney Düzeneği.....	50
Şekil 3.4. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi .....	51
Şekil 3.5. Korozyon test düzeneği.....	53
Şekil 3.6. Isıl işlem fırını.....	54
Şekil 3.7. Mikro-sertlik ölçüm cihazı. ....	55
Şekil 3.8. XRD cihazı. ....	56
Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	57
Şekil 4.1. Saf titanyumun XRD grafiği.....	59
Şekil 4.2. Saf titanyumun EDS analiz sonucu.....	60
Şekil 4.3. İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıtılma tabii tutulmuş saf titanyuma ait XRD spektrumları.....	61
Şekil 4.4. Akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun EDS analizi.....	62
Şekil 4.5. Akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun ısıtılma sonrası EDS analizi. ....	63
Şekil 4.6. İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de nitrülenmiş saf titanyuma ait XRD spektrumları. ....	65
Şekil 4.7. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C’de nitrülenmiş, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrülenmiş ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrülenmiş saf titanyuma ait XRD spektrumları. ....	67

<b>Şekil 4.8.</b> Akımsız Ni-B kaplama üzerine 600°C’de plazma nitrüleme yapılan saf titanyumun EDS analiz sonucu. ....	68
<b>Şekil 4.9.</b> Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C’de nitrülenmiş, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrülenmiş ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrülenmiş saf titanyum numunelerin ısıl işlem sonrasına ait XRD spektrumları. ....	70
<b>Şekil 4.10.</b> 600°C’de plazma nitrüleme işlemi sonrası akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işlem uygulanan saf titanyum ile 700°C’de plazma nitrüleme işlemi sonrası akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işlem uygulanan saf titanyum numunelere ait XRD spektrumları. ....	72
<b>Şekil 4.11.</b> 600°C’de plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ait EDS analizi. ....	73
<b>Şekil 4.12.</b> 600°C’de plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işleme tabi tutulan saf titanyuma ait EDS analizi. ....	74
<b>Şekil 4.13.</b> İşlemsiz, 500°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış, 600°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış ve 700°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait XRD spektrumları. ....	75
<b>Şekil 4.14.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve nitrülenmiş saf titanyum numunelerin yüzey fotoğrafları. ....	77
<b>Şekil 4.15.</b> Nitrüleme işleminden sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyum ve akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrüleme uygulanmış saf titanyum numunelere ait yüzey fotoğrafları. ....	79
<b>Şekil 4.16.</b> Akımsız Ni-B kaplama üzerine yapılan nitrüleme işleminden sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyum, plazma nitrülenmiş yüzey üzerine akımsız Ni-B kaplanan saf titanyum numunelere ait yüzeylerin fotoğrafları. ....	81
<b>Şekil 4.17.</b> Saf titanyum numunelere ait yüzeylerin SEM görüntüleri. ....	82
<b>Şekil 4.18.</b> Saf titanyum numunelere ait yüzeylerin SEM görüntüleri. ....	83
<b>Şekil 4.19.</b> Salar de Uyuni tuz gölünün taban yüzeyini gösteren fotoğraf. ....	84
<b>Şekil 4.20.</b> Akımsız Ni-B kaplama üzerine plazma nitrüleme uygulanmış saf titanyum numunelere ait SEM görüntüleri. ....	85

<b>Şekil 4.21.</b> Plazma nitrülenmiş yüzey üzerine akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelere ait SEM görüntüleri .....	87
<b>Şekil 4.22.</b> Saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B'nin kesit görüntüsü .....	88
<b>Şekil 4.23.</b> Farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyumun kesit görüntüleri: (a) 500°C, (b) 600°C ve (c) 700°C .....	90
<b>Şekil 4.24.</b> Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra (a) 500°C, (b) 600°C ve (c) 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyumun kesit görüntüleri. ....	91
<b>Şekil 4.25.</b> (a) 600°C ve (b) 700°C'de nitrüldikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelerin kesit görüntüleri. ....	92
<b>Şekil 4.26.</b> Bütün yüzey işlemleri sonrasında elde edilen yüzey sertlik değerleri. ....	93
<b>Şekil 4.27.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C'de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun sürtünme katsayısı-süre grafiği.....	95
<b>Şekil 4.28.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği. ....	97
<b>Şekil 4.29.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrüldikten sonra 400°C'de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği. ....	98
<b>Şekil 4.30.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.....	99
<b>Şekil 4.31.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrüldikten sonra 400°C'de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği. ....	100
<b>Şekil 4.32.</b> İşlemsiz, 600°C ve 700°C'de nitrüldikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, 600°C ve 700°C'de nitrüldikten sonra akımsız Ni-B kaplanan ve sonrasında 400°C'de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği. ....	101
<b>Şekil 4.33.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıtım uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği. ...	102
<b>Şekil 4.34.</b> Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri .....	103

<b>Şekil 4.35.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği. ....	104
<b>Şekil 4.36.</b> Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri .....	106
<b>Şekil 4.37.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve akımsız Ni-B üzerine nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği. ....	108
<b>Şekil 4.38.</b> Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri .....	109
<b>Şekil 4.39.</b> İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği. ....	110
<b>Şekil 4.40.</b> Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri .....	111
<b>Şekil 4.41.</b> İşlemsiz ve farklı yüzey işlemleri uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı-yüzey sertliği ilişkisi. ....	113
<b>Şekil 4.42.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun OCP grafiği. ....	114
<b>Şekil 4.43.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait OCP grafiği. ....	115
<b>Şekil 4.44.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürendikten sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun OCP grafiği. ....	116
<b>Şekil 4.45.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait OCP grafiği. ....	116
<b>Şekil 4.46.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürendikten sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği. ....	117
<b>Şekil 4.47.</b> İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, kaplama sonrasında 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği. ....	118
<b>Şekil 4.48.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun akım yoğunluğu-potansiyel grafiği. ....	119

<b>Şekil 4.49.</b> Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri. ....	121
<b>Şekil 4.50.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği. ....	123
<b>Şekil 4.51.</b> Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri .....	124
<b>Şekil 4.52.</b> İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de nitrürendikten sonra 400°C’de 1 saat ısıtılmış saf titanyumun akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.....	125
<b>Şekil 4.53.</b> Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri. ....	126
<b>Şekil 4.54.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği. ....	127
<b>Şekil 4.55.</b> Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri .....	128
<b>Şekil 4.56.</b> İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürendikten sonra 400°C’de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.....	129
<b>Şekil 4.57.</b> Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri .....	130
<b>Şekil 4.58.</b> İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve kaplama sonrasında 400°C’de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.....	132
<b>Şekil 4.59.</b> Korozyona uğramış saf titanyumun SEM resimleri.....	133

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Türkiye’de kullanılan biyomalzemelerin satış değerleri. ....	6
Çizelge 2.1. Alüminyum, demir ve titanyumun temel fiziksel özellikleri. ....	22
Çizelge 2.2. Akımsız kaplama banyolarının genel bileşimi. ....	31
Çizelge 3.1. Saf titanyum (Kalite 2) (%) kimyasal bileşimleri. ....	47
Çizelge 3.2. Akımsız Ni-B deney parametreleri. ....	48
Çizelge 3.3. Plazma Nitrüleme Deneyi Parametreleri. ....	50
Çizelge 3.4. Pim-disk aşınma deney şartları. ....	51
Çizelge 3.5. Korozyon deneylerinde kullanılan ringer solüsyonunun içeriği. ....	52
Çizelge 3.6. Korozyon deneyleri kurulum verileri. ....	54
Çizelge 3.7. Deneylerde kullanılan numunelerin kodları ve açıklamaları. ....	58
Çizelge 4.1. Farklı yüzey işlemleri uygulanmış saf titanyumun deney sonuçları. ....	88
Çizelge 4.2. Aşınma deneyi sonuçları. ....	96
Çizelge 4.3. İşlemsiz ve bütün parametrelerde yüzey işlemi uygulanmış saf titanyum numunelerin polarizasyon sonuçları. ....	122



## 1. GİRİŞ

Endüstriyel alanda; seramikler, metaller, polimerler olmak üzere çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerin her biri, ayırt edici fiziksel ve mekanik özelliklere sahipken, elde edilme yöntemleri de birbirinden farklı işlemlerden oluşmaktadır. Mühendislik malzemesi olarak çok geniş bir kullanım alanına sahip olan metaller, doğada bulunan cevherlerden elde edilmektedir. Nitekim metaller, sahip oldukları süneklik, metalik parlaklık ve elektrik iletkenliği gibi belli karakteristik özellikler sayesinde, doğadaki diğer katı maddelerden kolayca ayırt edilebilmektedir (Denney 1955). Doğada metal oksit olarak bulunan metal cevherleri, çok karmaşık ve pahalı işlemlerden geçirilerek saf metal haline getirilmektedir (Fukuyama *et al.* 1993; Imam and Froes 2010; Zhang *et al.* 2011; Muth *et al.* 2013). Böylece metaller, mühendislik uygulamaları için arzu edilen mekanik özelliklere sahip malzemeler haline gelmektedir. Demir alaşımları, alüminyum, magnezyum ve bakır gibi demir dışı alaşımlar olarak sınıflandırılabilen metallerin içerisinde bulunan titanyum, diğer metallerle karşılaştırıldığında nispeten yeni bir mühendislik malzemesi olarak kabul edilebilir (Mark and Waqar 2007).

Titanyum, rutil ( $TiO_2$ ) ve ilmenit ( $FeTiO$ ) minerallerinden meydana gelmektedir. Rutil minerali doğada çok az oranda bulunurken, ilmenit nispeten daha fazla oranda bulunmaktadır. Avustralya, Hindistan ve Meksika değerli rutil yataklarına sahipken ilmenit yatakları ise Norveç, Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya, Brezilya ve Kanada sınırları içerisinde bulunmaktadır. Son yıllarda, Kuzeydoğu Rusya ve Kazakistan'da da yeni titanyum cevheri yatakları keşfedilmiştir. Cevher zenginleştirme işlemleri ve metalürjik işlemler sonrasında ilmenit mineralinden hem titanyum metali hem de saf demir elde edilebilmektedir. Ayrıca, sahil kumlarında mevcut olan ilmenit mineralinin işlenmesiyle titanyum ve demir üretimi yapılabilmektedir. Bu işlem, özellikle Avustralya ve Güney Afrika başta olmak üzere birçok ülkede başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Sibum 2003; Coşkun 2006).

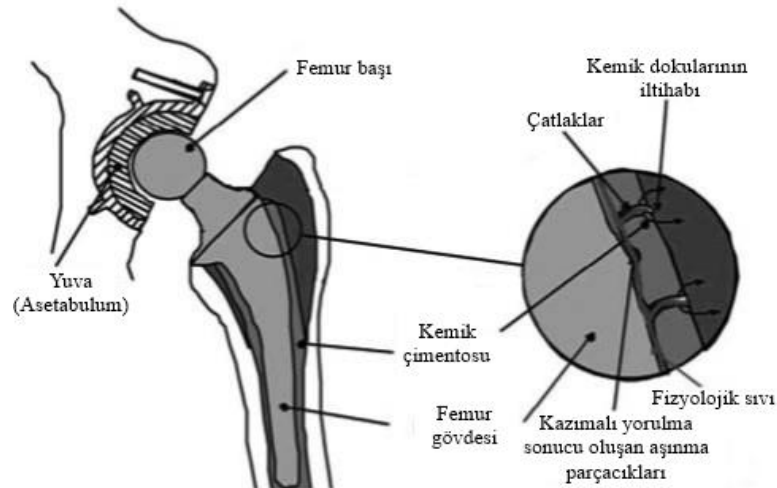
1940'lı yıllar itibariyle ticari anlamda kullanımı mümkün olmaya başlayan titanyum, son yıllarda mineral ve metal olarak çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda kullanılır hale gelmiştir. Rutil ve ilmenit minerallerinden elde edilen  $TiO_2$ ; kâğıt, boya, plastik ve tekstil sanayinde pigment olarak kullanılmaktadır. Özellikle uzay endüstrisinde meydana gelen gelişmeler sonucu, metalik titanyum elde edilmesinde kullanılmaya başlanan titanyum mineralleri, yakın zamana kadar daha çok beyaz pigment olarak kullanılmıştır (Coşkun 2006).

İlk başlarda titanyumdan, daha çok yapısal mühendislik parçalarının imalatında yararlanılmıştır. 1950'li yıllarda ise düşük yoğunluk, yüksek gerilme direnci ve yüksek ısıya dayanabilme gibi özelliklere sahip titanyum alaşımlarının geliştirilmesiyle, havacılık sanayisinde kullanılan önemli bir malzeme konumuna gelmiştir (Uzun ve Bayındır 2010). Sahip oldukları mükemmel korozyon direnci sayesinde özellikle kimya ve gıda endüstrilerinde de çokça kullanılır hale gelmişlerdir (Kul 2009). Ayrıca titanyum ve alaşımları; otomotiv sanayisi, güç üretimi, petrokimya endüstrisi, dental ve medikal uygulamaları da içine alan çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (Sibum 2003; Rack and Qazi 2006).

Titanyum ve alaşımları, pek çok alanda kullanılmasına karşın, biyoyumluluğu yüksek bir malzeme olduğunun anlaşılmasıyla (Lemons *et al.* 1976; Kasemo 1983), implant malzemesi olarak diş hekimliği ve medikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Titanyumun medikal alanda biyomalzeme olarak kullanımı 1960'lı yıllarda mümkün olmuştur (Balazic *et al.* 2007). Titanyum ve alaşımları; paslanmaz çelik, krom-kobalt (Cr-Co) alaşımları, saf niyobyum (Nb) ve saf tantal (Ta) gibi medikal uygulamalarda kullanılan diğer malzemelere nazaran, arzu edilen özellikleri daha iyi karşıladığı için metalik malzemeler arasında medikal uygulamalar için en uygun malzemelerdir (Lütjering and Williams 2007). Titanyumun diğer metalik biyomalzemelere göre daha avantajlı olmasının sebebi, sahip olduğu elastisite modülü değeridir. Paslanmaz çelik (~200GPa) (Nunes and Piedade 2013) ve Cr-Co alaşımı (210-253GPa) (Phama *et al.* 2011) gibi malzemelere göre daha düşük elastisite modülüne sahip olan titanyum (110GPa) (Inoue 2000), kemiğin (~18GPa) elastisite modülüne diğerlerine oranla daha yakın bir malzeme özelliği göstermektedir (Katti

2004). Yüksek elastisite modülüne sahip implantlar ile kemik arasında homojen bir yük transferinin olmaması, implant malzemesinin oluşan kuvveti aynı oranda kemiğe dağıtamamasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, implant ile temas eden kemik bölgelerinde çatlama ve ileri safhalarda kırılmalar meydana gelmektedir (Gross and Abel 2001). Bu nedenle, vücut içerisinde kullanılan biyomalzemelerin, bünyelerinde birçok özelliği barındırması beklenir.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokularının kaybolan işlevlerini yerine getirmek, hasarlı dokuların kendilerini onarmalarına katkı sağlamak veya eksik kalan fonksiyonları desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerden müteşekkil olup sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas eden malzemelerdir (Gümüşderelioğlu 2002). Bir malzeme, canlı bir dokuyla temas halinde olacak şekilde kullanılacaksa o malzemenin, kas hareketleri ve vücut ağırlığı gibi mekanik etkilere, korozyon ve parçalanma gibi kimyasal etkilere, sıcaklık ve radyasyona karşı dayanıklı olması istenir; ayrıca dokularla uyumluluk içerisinde ve toksik etki yapmadan (osteointegrasyon) çalışması beklenir (Ceyhan ve Köse 2011). Şekil 1.1’de, kalça protezi ile kemik arasında meydana gelen uyumsuzluk nedeniyle oluşan hasarlar görölmektedir. İmplant ile kemik arasındaki yük dağılımının homojen olmamasından dolayı kemikte çatlakların oluştuğu görölmektedir. Ayrıca implant malzemesinden salınan metal iyonlarının kemik dokusunda iltihaplanmaya neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1.1. Çimentolu kalça protezini oluşturan elemanlar (Geringer *et al.* 2005).

Şekil 1.1'den de anlaşılacağı üzere, vücut içerisinde kullanılan biyomalzemelerin yaygınlaşması ve uzun süreli kullanımlar nedeniyle bazı sıkıntılar ve biyomalzeme uygulamalarında bir takım kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır:

- Pıhtılaşma,
- Korozyon,
- Kireçlenme,
- İltihaplanma,
- Hücre zehirlenmesi,
- Kan ile uyumsuzluk,
- Mekanik özelliklerde kısıtlar (esneklik, hafiflik, dayanım, yorulma, ömür),
- Ekonomiklik,
- Hammadde sıkıntısı,
- Cerrahi olarak tatbik edilebilirlik, uygulanabilirlik,
- Tasarım, şekillendirilebilirlik, üretim,
- Onarılabilirlik, onarım koşulları gibi kısıtlamalar, biyomalzemelerin imalatı veya kullanımını sırasında ortaya çıkan sorunlardır (Yetim 2009).

Metalik biyomalzemeler, her ne kadar biyouyumlu olsalar da uzun süreli kullanımlarda zararlı etkilere neden olabilmektedir. İmplantın vücutta geçirdiği süre arttıkça metal iyonlarının vücut içerisine salınımı da artmaktadır. Nitekim genç ve aktif bir insana implant takıldığında, bu implantın 30-40 yıl kadar vücutta kalacağı düşünüldüğünde, söz konusu implanttan vücuda iyon salınımı meydana geleceği ve bunun sonucunda kansere bile yol açabilecek sorunlara neden olabileceği, endişe verici bir durum olarak görülmektedir. Bu olumsuzluğu en aza indirmek için gençlerde implant malzemesi olarak seramik-seramik yüzeyler tercih edilmektedir (Nevelos *et al.* 2001). Hayvanlar üzerinde yapılan birçok deneyde, implant ile temas eden dokularda iltihaplanma ve tümör oluşumları gözlenmiştir. İmplant takılan bazı insanlarda da bu tür tümör oluşmuş vakalar olsa da, implant takılan insanların toplam sayısı göz önüne alındığında, bu vakaların sayısı önemsiz olarak kabul edilebilmektedir (Gillespie *et al.* 1988).

Günümüzde kullanılmakta olan ve biyouyumluluğu kanıtlanmış metal, plastik ve seramik malzemeler, biyolojik olarak inert yani kimyasal tepkimeye duyarsız olarak kabul edilmelerine rağmen, implantın takıldığı bölgedeki dokular, çevresinde yabancı cisim reaksiyonu oluşturarak implanta karşı biyolojik tepki gösterebilmektedirler. Bu tepkilerin sonucunda implant, gevşeme eğilimine girerek sıkıntılı bir sürecin başlamasına neden olur. Bu durum, kemiğin osteoblast işlevlerini kısıtlar ve yeni kemik oluşumunun engellenmesine neden olur. Hastanın her hareket etmesinde, implantın da gevşeme eğilimi artacaktır (Şekil 1.2). Ortaya çıkan aşınma parçacıkları, kemiğin kendini yenilemesini engelleyecektir. Sonuçta bir kısır döngü oluşarak kemik erimesi ve bunu takip eden implant gevşemesi, daha fazla aşınma ürününün açığa çıkmasına neden olur (Mulroy and Harris 1996).



**Şekil 1.2.** Gevşemiş ve yer değiştirmiş protez (Aydın 2011).

Bu kısıtlamalar göz önüne alındığında, biyomalzeme olarak kullanılacak bir malzemeden bazı özellikler taşınması istenmektedir:

- Mukavemet değeri, aşınma direnci, esneklik ve hafiflik gibi özellikleri; yerini aldığı dokunun özelliklerine yakın/uyumlu olması,
- İltihaplanma, doku ölümü, pıhtılaşma, enfeksiyon, korozyon, hücre zehirlenmesi gibi olumsuz etkiler doğurmaması bakımından biyolojik bütünlük ve uyumluluk göstermesi,
- Hammadde temininin kolay ve ekonomik olması,
- Üretim, tasarımın, şekillendirilebilirliğinin kolay ve ekonomik olması,
- Cerrahi olarak tatbik edilebilir ve gerekli durumlarda onarılabılır olması (Yetim 2009).

Teknolojinin hızla gelişmesi, insanların işyerlerinde ya da günlük hayatlarında yaralanarak uzuvlarını kaybetmeleri ve hastalıklar nedeniyle biyomalzemeler, günümüz dünyasında önemi giderek artan bir unsur olmuştur. Nitekim Amerika’da 12 milyon ve Almanya’da 2.5 milyon hastaya her yıl medikal implant uygulanmaktadır (Ceyhan ve Köse 2011). Amerika’da 2008 yılında 136 milyar dolarlık medikal cihaz satışı gerçekleşmiştir. Dünya genelinde 2013 yılında, medikal cihaz satışı değerinin 286 milyar dolar olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Ratner *et al.* 2013). Ülkemizde implant takılan hasta sayısı ile ilgili sağlıklı bilgi bulunmamakla birlikte, TÜİK verilerine göre 2005 ile 2011 yılları arasında satılan biyomalzemelerin TL cinsinden değerleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Türkiye’de kullanılan biyomalzemelerin satış değerleri (TÜİK).

Yıl	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Satış Değeri (Milyon TL)	53	60	64	95	110	124	194

Çizelge 1.1'den de anlaşılacağı üzere, ülkemizde her geçen yıl daha fazla hastaya medikal implant uygulaması yapılmaktadır. İmplant olarak en fazla oranda kullanılan biyomalzeme ise titanyum ve alaşımlarıdır.

Titanyum; korozyon direnci, mukavemet ve biyouyumluluk açısından paslanmaz çelik ve Cr-Co alaşımından daha iyi özellikler sergilemesine karşın, sertlik açısından daha zayıf yapıya sahiptir (Güven ve Delikanlı 2006).

Saf titanyum, çok iyi korozyon direncine ve biyouyumluluğa sahip olmasına rağmen, dayanım değerlerinin ve aşınma direncinin düşük olması nedeniyle biyomalzeme olarak kullanımı sınırlı kalmıştır (Oliviera *et al.* 1998). Saf titanyumun bu olumsuz yönlerini iyileştirmek, hem mühendislik uygulamalarında hem de biyomedikal uygulamalardaki kullanım oranını artırmak için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, saf titanyuma Al ve V elementleri katılarak Ti-6Al-4V alaşımı geliştirilmiştir. Üretilen ilk titanyum alaşımı özelliğini taşıyan Ti-6Al-4V, havacılık ve uzay sanayisinde kullanılmak üzere geliştirilen bir malzemedir. Zamanla, biyomalzeme olarak da kullanılabilmesi görülerek medikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Boyer 1996; Ferrero 2005; Uzun ve Bayındır 2010). Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar, Ti-6Al-4V alaşımında bulunan Al ve V elementlerinin vücuda zararlı etkilerinin olduğunu ortaya çıkarmıştır. Alaşımın ihtiva ettiği alüminyum, vücutta alerjik etkilere ve nörolojik sistemi etkileyerek Alzheimer hastalığına sebep olmaktadır. Vanadyum ise vücutta toksik etkilere ve uzun süreli kullanımlarda kanser gibi çok ciddi rahatsızlıkların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Wang 1996; Sun *et al.* 1997; Hallab *et al.* 2002). Vanadyumun olumsuz etkileri nedeniyle bu alaşım elementinin yerine niyobyum ve demir kullanılarak yeni Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2.5Fe  $\alpha+\beta$  tipi alaşımlar geliştirilmiştir (Long and Rack 1998; Niinomi 2002). Mekanik ve tribolojik davranış açısından Ti-6Al-4V alaşımına yakın özellikler sergilemelerine rağmen, bu alaşımlarda da alüminyumun mevcut olması, biyomedikal uygulamalar için söz konusu olan problemin hâlâ devam ettiğini göstermektedir (Mark and Waqar 2007).

Biyomedikal uygulamalar için saf titanyumun yeterli dayanıma sahip olmaması ve geliştirilen titanyum alaşımlarının ihtiva ettiği elementlerin zararlı etkilerinin olması, araştırmacıların bu konu üzerinde daha farklı çalışmalar yapmalarına zemin hazırlamıştır. Tane boyutu küçük malzemelerin dayanım değerlerinin yüksek olması, araştırmacıların dikkatini, mühendislik malzemelerinin tane boyutunu küçültme yollarını aramaya çekmiştir. Aşırı oranda plastik deformasyon teknikleriyle birçok malzemenin tane boyutunda incelleme sağlanmış ve dayanım değerlerinde artış elde edilmiştir. Bakır ve alaşımları, nikel ve alaşımları, magnezyum ve alaşımları, alüminyum ve alaşımları gibi birçok mühendislik malzemesine uygulanmış olan aşırı plastik deformasyon teknikleriyle başarılı sonuçlar alınmıştır (Kamado *et al.* 2000; Zhiguo and Chaoying 2007; Fu *et al.* 2009; Lobos *et al.* 2012). Aşırı oranda plastik deformasyon teknikleri saf titanyuma da uygulanmış ve saf titanyumun mekanik özelliklerinde artış sağlanmıştır (Çelik 2010; Purcek *et al.* 2011; Gunderov *et al.* 2013). Saf titanyumun dayanım değerlerindeki artışa rağmen, aşınma direncinde herhangi bir iyileşme görülmemiştir (Purcek *et al.* 2009). Bunun sebebi, titanyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, sürtünme ve temasın olduğu uygulamalarda saf titanyumun aşınma direncini olumsuz etkilemesidir.

Titanyum, oksijene karşı ilgisi yüksek bir malzemedir. Bu nedenle, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda bile, ortamdaki oksijenle etkileşime girerek yüzeyinde titanyum-oksit (TiO<sub>2</sub>) oluşmaktadır. Özellikle 500°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça hızlı bir şekilde oksidasyona uğramaktadır (Hirose *et al.* 1993; Dutta *et al.* 1999; Göttlicher *et al.* 2013; Umetsu *et al.* 2013). Düşük sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakası, kararsız bir yapıya sahiptir. Bu oksit tabakası, titanyumun korozyona karşı dirençli olmasını sağlarken sürtünme ve temasın olduğu uygulamalarda aşınma direncinin zayıf olmasına neden olmaktadır. Nitekim titanyumun başka bir malzemeyle teması halinde, titanyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası yüzeyden kolayca kopabilmektedir. Kopan oksit parçaları, temas eden yüzeyler arasında kalarak abrazif etki yapmakta ve daha fazla oksit tabakasının yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Oksit tabakasının kopmasıyla açığa çıkan taban malzeme, tekrar oksijenle etkileşime girerek yüzeyde oksit tabakası oluşturarak bu kısır döngünün devam etmesini



sağlamaktadır. Oksidatif aşınma olarak adlandırılan bu durum, titanyumun zayıf aşınma direncinin temel sebebidir (Budinski 1991; Purcek *et al.* 2009).

Aşınma hasarı, bütün alanlarda kullanılan mühendislik malzemeleri için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu sorunu tamamen ortadan kaldırmak mümkün değildir. Ancak mühendislik malzemelerinin aşınmaya maruz kalan yüzeylerinin uygun bir yüzey işlemiyle kaplanmasıyla aşınma hasarının etkisi azaltılabilmektedir. Termokimyasal işlemler, iyon aşılama, elektrokimyasal kaplama ve akımsız kaplama gibi yüzey işlemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Saf titanyumun aşınmaya karşı direncini artırmak amacıyla da çok sayıda kaplama yöntemi ve yüzey işlemleri uygulanmıştır (Vijayaraghavan and Bensalem 1994; Fu *et al.* 1999; Yen and Lin 2003; Yang *et al.* 2007; Çelik 2010; Hu *et al.* 2010; Richard *et al.* 2010; Lin *et al.* 2012).

Akımsız nikel kaplamalar; petrol ve kimya sanayisi, tıp, eczacılık, diş hekimliği, havacılık ve uzay sanayisi, otomotiv ve savunma sanayisi gibi pek çok alanda kullanılabilecek özelliklere sahip kaplamalardır (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008). Akımsız nikel kaplamalar; magnezyum alaşımları, paslanmaz çelikler, alüminyum alaşımları ve bakır gibi pek çok malzemeye uygulanabilmektedir. (Novák *et al.* 2010; Shong *et al.* 2012; Tian *et al.* 2013; Wang *et al.* 2013).

Sürtünmenin olduğu uygulamalarda kullanılan saf titanyumun düşük aşınma direnci, birçok sıkıntıyı da beraberinde getirmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere, bu olumsuz durumu yüzey mühendisliğinin sağladığı çözümlerle aşmak mümkündür. Bu sorun aşılırken malzemeyi kullandığımız uygulamada malzemeden istenen özelliklerin kaybolmaması beklenir. Eğer saf titanyum, medikal uygulamalarda kullanılacaksa biyouyumluluğunun devam etmesi önemli bir meseledir. Literatür bilgilerine göre akımsız nikel kaplamaların medikal ve dental uygulamalarda kullanılabileceği vurgulanmaktadır. Ancak burada göz önünde bulundurulması gereken önemli bir konu da nikel salınımıdır. Nikel salınımının vücutta alerjik etkilere neden olduğu bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Briceñoa *et al.* 2013; Mazinianian *et al.* 2013). Bununla birlikte, muhtevasında yaklaşık %50 oranında nikel barındıran TiNi

şekil hafızalı alaşımlar; diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerin üretiminde yaklaşık 35 yıldır kullanılmaktadır (Haasters *et al.* 1990). Biyopsi uygulamalarında yararlanmak üzere yapılan DLC/TiNi mikrokafes ile ilgili bir çalışmada, hem DLC'nin hem de TiNi'nin hücre kültür yöntemi kullanılarak yapılan biyouyumluluk analizinde, her iki yapının da biyouyumluluğunun kanıtlandığı vurgulanmıştır (Fu *et al.* 2007). Mükemmel şekil hafıza etkisi, süperelastiklik ve iyi korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde biyomedikal alanda yoğun bir şekilde kullanılan TiNi alaşımlar (Otsuka and Wayman 1998), vücuda yerleştirilebilir ilaç verme sistemleri, stentler, ortodontik kemer telleri, tanı ve tedavi sondalarının farklı türleri gibi yeni tıbbî cihazlar olarak kullanılır hale gelmiştir (Van Moorleghem *et al.* 1998). Özellikle stent olarak kullanıldığında kolay yerleştirilebilme, düşük maliyetli olması, hastaların rahatsızlığındaki ve iyileşme süresindeki düşüş gibi özelliklerinden dolayı avantaj sağlamaktadır (Zheng *et al.* 2006). Akciğer organ nakli sonrası merkezi hava yolu darlıklarını tedavi etmek için antifungal ilaçlarla birlikte TiNi stent uygulamaları yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Xie *et al.* 2013). Literatürde, nikel bazlı TiNi alaşımlardan yapılmış stentlerle ilgili uygulamalara yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur (Jardin *et al.* 2004; Kuribayashi *et al.* 2006; Miranda *et al.* 2008; Lee *et al.* 2011; Park *et al.* 2012). Ayrıca, dental uygulamalarda da nikel-titanyum alaşımlarından yoğun bir şekilde yararlanılmaktadır (Itin *et al.* 2000; Lim and Oshida 2001; Zheng and Huang 2001; Radev *et al.* 2009).

Metal implantlarda bulunan kobalt, krom ve nikel gibi metal iyonları vücutta belli enzimatik reaksiyonlar için gerekli olan temel eser elementlerdir. Ortama aşırı miktarda salınmaları durumunda toksik etki gösterebilmektedirler. Bununla birlikte, temel eser element olmayan titanyum ve alüminyumun da benzer biçimde toksik etkisi söz konusu olabilmektedir (Köse 2013). Buradan, vücut içerisinde kullanılan implant malzemeler ne kadar biyouyumlu olurlarsa olsunlar, belli bir süreden sonra vücut içerisine metal iyonlarının salındığı ve bu durumun alerjik ve toksik etkilere neden olduğu sonucu çıkmaktadır. Bu nedenle implant malzemelerinin, doğru yerde ve doğru zaman aralığında kullanılması gerekmektedir.

Akımsız nikel kaplama; metalik iyon kaynağı, indirgeyici kimyasal madde, reaksiyon hızlandırıcı ve pH ayarlayıcı gibi bileşenleri içeren bir çözelti içerisine kaplanacak taban malzemenin yerleştirildiği ve bir potansiyelin oluşturulduğu oto-katalitik bir işlemdir (Khan *et al.* 2007). İlk kez Brenner ve Riddell tarafından geliştirilen ve 1950 yılında bu iki araştırmacı tarafından patenti alınan akımsız nikel kaplama işlemi, çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Sha *et al.* 2011).

Akımsız nikel kaplama işlemlerinde, hipofosfit indirgeyiciler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Akımsız Ni-P olarak isimlendirilen bu kaplamalarla ilgili çalışmalara araştırmacılar büyük ilgi göstermektedirler (Yamada *et al.* 1990; Stremsdoerfer *et al.* 1994; Wang *et al.* 2011; Venkatesha and Ranganatha 2012; Stankiewicz *et al.* 2013). Ancak son yıllarda, indirgeme veriminin yüksek olması nedeniyle bor hidrür indirgeyiciler önem kazanmaya başlamış ve birçok araştırmacı tarafından incelenmeye başlanmıştır (Tsujimura *et al.* 2002; Dervos *et al.* 2004; Correa *et al.* 2013).

Akımsız Ni-B kaplamaların özellikleri, kaplamanın yapısında mevcut olan bor miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Baudrand and Brengston 1995). Akımsız Ni-B kaplamalar mikro-kristal nikel ve/veya amorf Ni-B faz karışımından oluşmaktadır ve kaplamanın bileşimindeki bor miktarı arttıkça yapısındaki amorf faz miktarında da artış görülmektedir (Delaunois and Lienard 2002). Akımsız Ni-B kaplamalara ısı işlem uygulandığında ise kaplamanın sahip olduğu mekanik özelliklerde önemli derecede değişiklikler meydana gelmektedir (Anik *et al.* 2008). Bor miktarı açısından doygunluğa ulaşmış bir kaplama yapısı oluştuğu için 250°C'de uygulanan ısı işlem sonrasında yapıda Ni-B fazı oluşmaya başlamaktadır. Isıl işlem 380°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulandığında ise yapı tamamen kristalize olmaktadır (Lee *et al.* 2005).

Akımsız Ni-B kaplanmış yüzeydeki bor miktarı %2'den az ise kaplama yapısı, mikro-kristalin nikel içerisindeki bordan oluşan ve kolonsal olarak büyüyen bir mikroyapıdan meydana gelmektedir. Bor miktarı %2 ile %6 arasındaki bir değerde ise kaplama yapısı, amorf ve mikro-kristalin fazlardan oluşmaktadır. Bor miktarının %6 ve daha

fazla olduğu durumlarda ise kaplama yapısı tamamen amorf olmaktadır (Domínguez-Ríos *et al.* 2012). %6'dan daha az oranda bor miktarı olan Ni-B kaplamalara 850°C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulandığında kaplama yapısı, tamamen Ni<sub>3</sub>B fazından meydana gelmektedir. Ancak bor miktarının %6'yı geçtiği durumlarda ise Ni<sub>2</sub>B fazı da oluşmaktadır (Dervos *et al.* 2004).

Akımsız Ni-B kaplamalar, uygulandıkları farklı taban malzemelerin yüzey sertliklerine ve aşınma dirençlerine olumlu katkı sağlamaktadır (Riddle and Bailer 2005; Yae *et al.* 2011). Özellikle, ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra yüzey sertliğinde artış meydana gelmektedir (Kaya *et al.* 2008; Vitry *et al.* 2009; Pal *et al.* 2011). Isıtılma işlemi sonrasında kaplama yapısının kristalleşmesi bu artışın en temel nedenidir. Ayrıca ısıtılma işlemi birlikte kristalleşmeye başlayan kaplama yapısında meydana gelen mikro çatlaklar da sertlikteki artışın nedenlerinden biridir (Anık vd 2009). Isıtılma işlemi, akımsız Ni-B kaplanmış yüzeyin sertliğini öylesine arttırmaktadır ki sert krom kaplamaların yüzey sertliği değerlerine yakın değerlere çıkmaktadır (Domínguez-Ríos *et al.* 2012).

Isıtılma işleminin akımsız Ni-B kaplamaların sertliğine ve buna bağlı olarak aşınma direncine olumlu etkisi bulunmaktadır (Narayanan *et al.* 2003; Ziyuan *et al.* 2004; Krishnaveni *et al.* 2005). 400-450°C sıcaklık değerlerinde yapılan ısıtılma işlemi maksimum yüzey sertliği elde edilmektedir. Bununla birlikte birçok araştırmacı tarafından en yüksek sertliğin elde edildiği ısıtılma işlemi sıcaklığının 400°C olduğu rapor edilmiştir (Delaunois and Lienard 2002; Hamid *et al.* 2010). Gilley *et al.* (2012), akımsız Ni-B kapladıkları 4130 çeliğine 250°C, 400°C, 550°C ve 700°C sıcaklıklarında ısıtılma işlemi uygulamışlar ve en düşük aşınma oranını 400°C'de ısıtılma işlemi görmüş numunede elde ettiklerini bildirmişlerdir. Srinivasan *et al.* (2010) da akımsız Ni-B kaplamaya ısıtılma işlemi uygulamışlar ve 400°C'de uygulanan ısıtılma işleminin ardından elde edilen aşınma direncinin, ısıtılma işlemi uygulanmamış akımsız Ni-B kaplamaya nazaran daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısıtılma işlemi sonrasında akımsız Ni-B kaplamanın sertliğinde ve buna bağlı olarak aşınma direncinde meydana gelen azalmanın nedeni, ısıtılma işlemi oluşan nikel boritlerin büyüme eğilimine girmeleridir. Ayrıca taban malzemenin yüksek

sıcaklıklarda, kaplama yapısında bulunan bor ile metal borit (demir borit gibi) oluşturması da sertlik ve aşınma direncinin azalmasında etken olarak görülmektedir (Krishnaveni *et al.* 2005). Eğer akımsız Ni-B kaplanmış numuneler, fırın içerisine oksijen vererek ısıtılıp tutulursa yine en yüksek sertlik ve aşınma direnci 400°C’de yapılan ısıtılıp işlem sonrasında elde edilmektedir. 550°C ve 700°C’deki ısıtılıp işlemler sonrasında aşınma direncinde meydana gelen azalmaya ise kaplama yapısında oluşan borik asitlerin neden olduğu rapor edilmiştir (Gilley *et al.* 2012).

Akım kullanılarak ya da akımsız üretilen Ni-P kaplamalarla ilgili çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, akımsız Ni-B kaplamaların üretimi ve özellikleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı çok azdır (Oraon *et al.* 2008). Bu bağlamda, akımsız Ni-B kaplamaların korozyon özellikleri üzerine yapılan çalışmalar da asgari düzeyde kalmıştır. Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon dirençleri iyi olmasına karşın, akımsız Ni-P kaplamalara nazaran daha yüksek korozyon hızına sahiptir (Narayanan *et al.* 2003; Dervos *et al.* 2004; Ziyuan *et al.* 2004). %3.5 sodyum klorür çözeltisi içerisinde yapılan korozyon deneyinde akımsız Ni-B kaplamanın akım direnci ( $R$ )  $3844\Omega\text{cm}^2$  iken akımsız Ni-P kaplamanın akım direnci  $7960\Omega\text{cm}^2$ ’dir. Yani akımsız Ni-P kaplamalar daha iyi korozyon direnci sergilemektedir (Narayanan *et al.* 2003). Benzer sonuçlar, AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde yapılan çalışmada da elde edilmiştir (Zhang *et al.* 2008). % 3.5 sodyum klorür çözeltisi içerisinde, 316L paslanmaz çelik malzeme korozyon deneyine tabi tutulduğunda, korozyon nedeniyle paslanmaz çelik üzerinde çukurcuk tip korozyon hasarı meydana gelmiştir. 316L paslanmaz çelik üzerine akımsız Ni-B kaplama yapıp korozyon deneyi yapıldığında ise taban malzemedeki herhangi bir korozyon hasarı oluşmadığı görülmüştür. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğunda artış olmasına karşın, yani taban malzemeye göre korozyon direncinde düşüş meydana gelmesine rağmen, kaplama, korozif ortamın bütün saldırganlığını kendi üzerinde toplayarak taban malzemenin zarar görmesini engellemiştir. Bu bağlamda, paslanmaz çelik gibi hali hazırda korozyon direnci yüksek olan malzemeler, akımsız Ni-B kaplanarak katodik olarak korunabilmektedir (Bülbül *et al.* 2013). Bu çalışmanın sonuçları, AISI 304 paslanmaz çelik malzemeye kaplanan akımsız Ni-B ile ilgili çalışmanın sonuçlarıyla paralellik göstermektedir (Bülbül *et al.* 2012).

Akımsız Ni-B kaplamanın korozyon direnci, ısıtma işlemi uygulandıktan sonra belli oranda düşüş eğilimi göstermektedir (Dervos *et al.* 2004). Isıtma işlemi birlikte kaplamanın amorf olan yapısı kristalize olmakta ve Ni-B kaplamada tane sınırlarının ve dislokasyonların yoğunluğunda artış meydana gelmektedir. Bu yapısal kusurların yoğunluğunun artmasıyla kaplamanın korozyon direncinde düşüş meydana gelmektedir (Anık and Körpe 2007). Isıtma işlemi sonucu ortaya çıkan Ni-B fazları, bölgesel galvanik hücreler oluştururlar, bunun sonucunda galvanik etkileşimler ortaya çıkmakta ve buna bağlı olarak da korozyon direncinde azalma meydana gelmektedir (Narayanan *et al.* 2003).

Akımsız Ni-B kaplamalarla ilgili yapılan çalışmalar sonucunda, Ni-B kaplamaların tıbbi cihaz ve uygulamalarda da kullanılabilmesi umut verici bir gelişme olarak görülmektedir. Bülbül (2011) yaptığı bir çalışmada, AISI 304 paslanmaz çelik üzerine akımsız Ni-B kaplamış ve Ni-B kaplı malzemenin 37°C'de ve 24 saat boyunca *in vitro* test ile anti bakteriyel özelliğini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda, akımsız Ni-B kaplamaların anti bakteriyel özelliğe sahip olduğu vurgulanmıştır.

Titanyum ve alaşımlarının yüzey sertliğini arttırmak ve zayıf tribolojik özelliklerini (aşınma ve hücre uyumu gibi) iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan yüzey işlemlerinden biri de plazma nitrüleme yöntemidir (Yılbaş *et al.* 1996; Avelar-Batista *et al.* 2005; Zhao *et al.* 2013). Termokimyasal bir yüzey işlemi olan plazma nitrüleme yöntemiyle, titanyumun yüzeyinde  $\delta$ -TiN ve  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazları oluşmaktadır (Molinari *et al.* 1997; Silva *et al.* 1999; Lakshmi *et al.* 2002). Plazma nitrüleme işlemi sonrası, yüzeyde oluşan bileşik tabaka ve bileşik tabakanın altında oluşan difüzyon tabakası (Yasavol and Mahboubi 2012) sayesinde malzemenin yorulma ve aşınma direncinde iyileşme meydana gelmektedir (Yıldız 2009). Plazma nitrüleme işlemi sonrasında oluşan difüzyon tabakası, saf titanyumdaki  $\alpha$ -Ti yapısı içerisine, azot atomlarının difüze olmasıyla oluşmaktadır (Fouquet *et al.* 2004).

Plazma nitrüleme işlemi etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. İşlem sıcaklığı, işlem süresi, gaz karışım oranı, gaz basıncı, uygulanan akım ve gerilim, plazma nitrüleme işlemi etkileyen faktörlerdir. Bu faktörler, plazma nitrüleme sonrası

oluşan yapının özelliklerini etkilemektedir. Nitrüleme sonrası elde edilecek olan yapıyı etkileyen en önemli faktör ise işlem sıcaklığıdır (Mubarak *et al.* 2010).

Yildiz *et al.* (2008), titanyum alaşımı olan Ti-6Al-4V malzemesini 650°C, 700°C ve 750°C’de, 1, 2 ve 4 saatlik sürelerde plazma nitürleme işlemine tabi tutarak bütün sıcaklıklarda ve sürelerde difüzyon tabakasının oluştuğunu, işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça difüzyon tabakası kalınlığı ve yüzey sertliği değerinin arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek sertlik değerinin, en fazla difüzyon tabakası kalınlığının ve en iyi aşınma direncinin 750°C’de 4 saat süreyle yapılan plazma nitürleme işlemiyle elde edildiğini vurgulamışlardır.

Titanyum ve alaşımlarının plazma ile nitürlenmesi işleminde, işlem sıcaklığının yüksek olması, nitürlenmiş yüzeyin istenilen özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Arzu edilen iyi yüzey özelliklerinden biri de aşınma direncinin yüksek olmasıdır. İşlem sıcaklığının ve süresinin artmasıyla, nitürlenmiş titanyum yüzeyinin aşınma direncinin de arttığı birçok çalışmada dile getirilmiştir (Yildiz *et al.* 2008; Yetim 2009). Aynı işlem sıcaklığında yapılan plazma nitürleme işlemlerinde de, işlem süresinin artmasıyla yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde artış meydana geldiği görülmüştür. Yıldiz and Alsaran (2010), Ti-6Al-4V alaşımına 750°C’de 1, 2 ve 4 saat boyunca plazma nitürleme işlemi uygulayarak en yüksek sertlik değerine ve aşınma direncine 750°C’de 4 saatlik işlem süresinde ulaşıldığını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada, titanyum alaşımına %25 argon ve %75 azot gaz karışımında, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklık değerlerinde ve 4 saat işlem süresinde plazma nitürleme işlemi uygulanmıştır. 700°C’nin altındaki nitürlenmiş yüzeylerde  $\delta$ -TiN fazının oluşmadığı rapor edilmiştir. 700°C’nin üzerinde yapılan işlemlerden sonra ise sert  $\delta$ -TiN fazı elde edilmiş ve bu nedenle işlemsiz numunelere göre tribolojik özellikler açısından iyileşme sağlanmıştır. 700°C’nin üzerinde nitürlenmiş numunelerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranlarının, işlemsiz ve 700°C’nin altında nitürlenmiş numunelere nazaran daha düşük olduğu rapor edilmiştir (Rahman *et al.* 2007). Ti-6Al-4V alaşımına 650°C, 750°C ve 850°C’de plazma nitürleme işlemi uygulanmış (Lanning and Wei 2004), 750°C ve 850°C’de nitürlenmiş numunelerin benzer mikro-yapıya sahip oldukları vurgulanmıştır. İşlem sıcaklığının artmasıyla

yapıdaki  $\delta$ -TiN yoğunluğunun arttığı görülmüş ve aşınma oranının da önemli derecede azaldığı bildirilmiştir. Roliński (1989), titanyum alaşımını 730°C, 830°C ve 1030°C’de izotermal olarak 730-930°C sıcaklık aralığında ise döngüsel olarak plazma nitrürleme işlemine tabi tutmuştur. Bütün nitrürleme şartları için aşınma direncinde artış sağlanırken 1030°C’de nitrürlenmiş malzemede elde edilen aşınma direnci, diğer sıcaklık şartlarına göre çok fazla bir artış göstermemiştir.

Plazma nitrürleme işleminde, gaz karışım oranının etkisi de önemli bir yer tutmaktadır. Gaz karışım oranı,  $\delta$ -TiN ve  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazlarından oluşan bileşik tabaka üzerinde etkili iken, difüzyon tabakası üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir (Chen and Jaung 1997). Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alaşımının %100 azot, %80 azot + %20 hidrojen ve %80 azot + %20 argon gaz karışım oranlarında plazma nitrürleme işlemlerine tabi tutulduğu bir çalışmada (Anandan *et al.* 2013), hidrojen ve argon gazları katılarak gaz karışımındaki azot gazı seyreltildiğinde, taban malzemeye olan difüzyon kabiliyetinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, aşınma deneyleri sonucunda, en iyi aşınma direncinin %80 azot + %20 hidrojen ve %80 azot + %20 argon gaz karışım oranlarında elde edildiği vurgulanmıştır.

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda oluşan oksit tabakası (Neupane *et al.* 2013), aşınma direncine olumsuz etki yaparken korozyon direncine olumlu katkı sağlamaktadır. Yüzeyde oluşan bu oksit tabakası sayesinde titanyum ve alaşımları, yüksek korozyon direncine sahip malzemeler sınıfına girmektedir. Oksitleme etkisi olan çözeltilere ve klorid iyonlarına karşı yüksek dirence sahip olan oksit tabakası sayesinde titanyum ve alaşımları, deniz suyunun zararlı korozif etkilerine karşı dirençli olduğu için denizcilik sektörüyle ilgili uygulamalarda çok sık olarak kullanılmaktadır (Yetim 2009).

Titanyum ve alaşımlarına plazma nitrürleme işlemi uygulandığında, yüzey özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişikliklerden biri de farklı ortamlarda göstereceği korozyon direncidir. Nitrürlenmiş titanyum ve alaşımlarının korozyon davranışları, farklı korozif ortamlarda deneysel olarak test edilmektedir. Titanyum ve alaşımları, biyomedikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanıldığı



için yapay vücut sıvısı (SBF) ve Ringer çözeltisi gibi ortamlardaki korozyon özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Yildiz *et al.* 2008; Yetim *et al.* 2011; Pohrelyuk *et al.* 2013; Pohrelyuk *et al.* 2014). Titanyum alaşımlarının SBF içerisindeki korozyon dirençleri, nitrürlendikten sonra iyileşme eğilimi göstermektedir. Eğer nitrürlenmiş titanyum alaşımına oksidasyon işlemi uygulanırsa nitrüleme işlemiyle elde edilen koruyucu özelliklerin bozulduğu rapor edilmiştir (Pohrelyuk *et al.* 2014). Başka bir çalışmada, 750°C’de 4 saat boyunca nitrüleme işlemine tabi tutulan Ti-6Al-4V alaşımı, Ringer çözeltisi içerisinde korozyon testine tabi tutulmuş ve nitrüleme işlemi sayesinde korozyon direncinde artış meydana geldiği bildirilmiştir (Yildiz *et al.* 2009). Nötr ve asidik Hanks çözeltisi içerisinde korozyon testine tabi tutulan işlemsiz ve nitrürlenmiş titanyum alaşımı numunelerinin, korozyon akım yoğunluğu açısından birbirine yakın değerlere sahip olduğu ve aralarında önemli bir farkın bulunmadığının belirtildiği bir çalışmada, korozyon potansiyeli açısından, nötr Hanks çözeltisi içerisinde yapılan deneylerde nitrürlenmiş numunelerin daha soy davranış sergilediği, asidik çözelti içerisinde ise her iki grup numunenin de soy davranış sergilediği rapor edilmiştir (Venugopalan *et al.* 1999).

NaCl ve %5 HCl çözeltileri içerisinde korozyon testi yapılan bir başka çalışmada ise Ti-6Al-4V alaşımı, 750°C ve 900°C’de 6 saat boyunca plazma nitrüleme işlemine tabi tutularak NaCl çözeltisi içerisinde yapılan korozyon testinde, işlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin hepsinin de iyi korozyon direnci sergilediği görülmüştür. İşlemsiz titanyum alaşımının yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakası ve nitrürlenmiş numunelerin yüzeylerinin inert olması nedeniyle bütün numuneler, NaCl çözeltisinde korozyona karşı iyi direnç göstermişlerdir. Korozif açıdan çok saldırgan olan %5’lik HCl çözeltisi içerisinde yapılan korozyon testinde ise işlemsiz numune korozyona uğramış, nitrürlenmiş numuneler ise korozyona karşı iyi direnç sergilemişlerdir. Nitrürlenmiş numuneler arasında ise en iyi korozyon direncini 900°C’de nitrürlenmiş numune göstermiştir. Bunun sebebinin, 900°C’de nitrürlenmiş numunedeki yoğun fazın korozyon direnci yüksek  $\delta$ -TiN olması gösterilmiş, nitekim 750°C gibi düşük sıcaklıklarda nitrüleme yapıldığında, korozyon direnci zayıf  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının yoğunluğu arttığından, bu sıcaklıkta nitrürlenmiş numunenin korozyon direncinin daha zayıf olduğu rapor edilmiştir (Rossi *et al.* 2003).

Titanyum ve alaşımlarının medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılıyor olması, farklı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bunlardan biri de implant yüzeyindeki bakteriyel yapışma eğilimidir. İmplant yüzeyinde bakteri oluşumu, implantı çevreleyen doku tarafından biyolojik tepki verilmesine yol açmaktadır. Bunun sonucunda implantta gevşeme durumu meydana gelebilmektedir. İmplant yüzeyindeki bakteri yoğunluğunun azaltılması için çeşitli yollara başvurulmaktadır. Örneğin; kateterlerin yüzeyine gümüş kaplama yapılarak kateterin yüzeyinin anti-bakteriyel özelliğe sahip olması sağlanmaktadır (Atilla ve Alpaslan 2002). Buradan, implant olarak kullanılan metallerin, vücuda yerleştirildiklerinde zayıf anti-bakteriyel özellik sergilediği sonucu çıkmaktadır. Lin *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada, ticari saflıktaki titanyumun bakteriyel yapışma özelliği üzerine plazma nitrürleme işleminin etkisini inceleyerek plazma nitrürleme işlemi sonucunda, bakteriyel yapışma oranında işlemsiz saf titanyuma nazaran %42.6'lık bir azalma meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Bu durum, implant malzemeler açısından umut verici bir gelişme olarak nitelendirilmiş, aynı zamanda konuyla ilgili daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

Saf titanyum ile Ti-6Al-4V alaşımının plazma nitrürlenmesi sonucu meydana gelen tabakanın oluşumu hemen hemen aynı şekilde gerçekleşmektedir. Ancak, Ti-6Al-4V alaşımı nitrürlendiğinde bileşik tabaka ile difüzyon tabakası arasında, saf titanyum nitrürlendiğinde ortaya çıkmayan  $Ti_2AlN$  tabakası oluşmaktadır (Farè *et al.* 2012). Bu tabaka, bileşik tabaka ile difüzyon tabakası arasında bariyer görevi görerek azot difüzyonunun Ti-6Al-4V alaşımının merkezine doğru ilerlemesine engel olmaktadır.  $Ti_2AlN$  tabakası, difüzyon tabakasının genişliğine olumsuz yönde herhangi bir etkide bulunmazken bileşik tabakanın gelişimini engellemektedir. Bu nedenle, özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürleme işlemleri sonrasında saf titanyumun yüzey sertliği, Ti-6Al-4V alaşımınınkinden daha yüksek olmaktadır (Chen and Jaung 1997).

Son yıllarda, mühendislik malzemelerinin tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla aynı yüzeye birden fazla yüzey işlemi uygulanmaktadır (Aghaie-Khafri and Abady 2012; Li *et al.* 2013; Boromei *et al.* 2013; Ly *et al.* 2013; Ryu *et al.* 2013). Dupleks yüzey işlemi olarak adlandırılan bu yöntemle, iki farklı kaplamanın

kendilerine has iyi özellikleri taban malzemenin yüzeyine kazandırılmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının tribolojik özelliklerini iyileştirmek için yüzeylerine sert kaplamalar yapılmaktadır. Taban malzeme, kaplamaya oranla daha yumuşak olduğu için, taban malzemedan kaplamaya yeterli destek verilememektedir. Bu durumda, uygulanan kaplamanın kullanım ömrü arzu edilen süreden daha az olmaktadır. Bu olumsuz durumu iyileştirmek için titanyum ve alaşımlarına ön işlem olarak difüzyonel yüzey işlemleri uygulanmaya başlanmıştır. Örneğin; önce plazma nitrülenmiş daha sonra nitrülenmiş yüzeye DLC kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımının aşınma direnci, sadece DLC kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımınınkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Çünkü nitrüleme işlemiyle yüzey altındaki deformasyon oranında meydana gelen azalma neticesinde, hem taban malzemedan kaplamaya gelen destek artmakta hem de DLC kaplamanın ömrü uzamaktadır (Meletis *et al.* 1995). Benzer sonuçlar, Yetim *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada da bulunmuştur.

Titanyum alaşımının tribolojik özelliklerini iyileştirmek için mikro-ark oksidasyon ve DLC kaplamanın dubleks olarak uygulandığı bir çalışmada, olumlu sonuçların alındığı bildirilmiştir. Ön işlem olarak uygulanan mikro-ark oksidasyon sayesinde DLC kaplamanın taban malzemeye adezyonunun ve yük taşıma kapasitesinin arttığı bildirilmiştir (Arslan *et al.* 2013). Ticari saflıktaki titanyuma da plazma nitrüleme ve TiN kaplama dubleks olarak uygulanmış, saf titanyumun yüzey ve tribolojik özelliklerinde iyileşme meydana geldiği vurgulanmıştır (Tong *et al.* 2011; Tong *et al.* 2012). Plazma nitrüleme ve anodizasyon işlemlerinin dubleks olarak uygulandığı bir çalışmada, ticari saflıktaki titanyumun sahip olduğu en yüksek sertlik değeri nitrüleme sonrasında elde edilmiştir. Nitrülenmiş yüzeyin üzerine uygulanan anodizasyon işlemi sonrasında, plazma nitrülenmiş duruma göre sertlik ve aşınma direncinde düşüş olduğu görülmüştür. Anodizasyon işlemi sonrasında, yüzeyde inert yapıya sahip TiO<sub>2</sub> fazı oluştuğu için dubleks yüzey işlemi sonrasında en yüksek tribo-korozyon direnci elde edildiği bildirilmiştir (Albayrak *et al.* 2013).

Bu çalışmada amaç, ticari saflıktaki (Kalite 2) titanyuma akımsız Ni-B kaplama, plazma nitrüleme işlemi ve her iki yüzey işleminden oluşan dubleks yüzey işlemleri uygulayarak saf titanyumun zayıf tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi ve uygulanan yüzey işlemlerinin saf titanyumun korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Dubleks yüzey işlemleri iki şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk grupta, akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numuneler plazma nitrüleme işlemine tabi tutulmuş; diğer grupta ise plazma ile nitrülenmiş numuneler akımsız Ni-B kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Akımsız Ni-B kaplama işlemi, 95°C sıcaklığındaki çözelti içerisinde 1 saat boyunca uygulanmıştır. Plazma nitrüleme işlemi ise 500°C, 600°C, 700°C sıcaklık değerlerinde, %75N<sub>2</sub>-%25H<sub>2</sub> gaz karışım oranında ve 4 saat işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. Yüzey işlemleri uygulandıktan sonra mekanik özelliklerin tespit edilebilmesi için mikro-sertlik ölçümleri, tribolojik özelliklerin belirlenebilmesi için aşınma deneyleri, korozyon özelliklerinin tayin edilebilmesi için de elektrokimyasal deneyler yapılmıştır. Ayrıca SEM ve XRD cihazları kullanılarak yapısal analizler yapılmıştır. Akımsız nikel kaplamaların saf titanyumun özelliklerine etkisi şimdiye kadar hiçbir araştırmacı tarafından incelenmemiştir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan ön deneylerin sonuçları, yapısal olarak incelenmiş ve bilimsel bir dergide yayımlanmıştır (Bülbül ve Çelik 2014).

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Saf Titanyum (Kalite 2)

Titanyum, yer kabuğunda yaklaşık olarak %0.6 oranında bulunur. Gezegenimizin yanı sıra; meteorlarda, güneşte, taşlarda bulunabildiği gibi bitkilerde ve insan vücudunda da bulunabilir (Kaynar 1991). Alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra yeryüzünde en bol olan yapısal metaldir. Titanyumun en önemli mineral kaynağı, ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) ve rutile ( $\text{TiO}_2$ )'dir. İlk kez, 1791'de rahip ve amatör maden bilimci olan Wilhelm Gregor tarafından bilinmeyen bir element olarak keşfedilmiştir. 1795 yılında ise Gregor'a benzer şekilde, Alman Kimyager Martin Heinrich Klaproth, titanyumu bilinmeyen bir elementin oksiti olarak tanımlamış ve Yunan mitolojisinde yeryüzünün güçlü oğulları olarak betimlenen Titanlar'a atfen, bu bilinmeyen elemente "Titanyum" ismini vermiştir (Lütjering and Williams 2007).

Yüksek enerji potansiyeline sahip olan saf titanyum, kullanılabilir duruma getirilene kadar Adell tarafından geliştirilen birçok işlemde geçer (Kaynar 1991). Titanyumun ticarî olarak kullanımı ise II. Dünya Savaşı'ndan sonra başlamıştır. Saflaştırmasının zorluğu ve saflaştırma işleminin ileri teknoloji gerektirmesi nedeniyle 1940'lı yıllara kadar endüstriyel malzeme olarak kullanılamamıştır. Bu dönemde, Wilhelm Kroll'un geliştirdiği "Kroll" adı verilen yöntemle seri üretime geçilmiş ve endüstriyel uygulamalarda daha sık kullanılabilir hale gelmiştir (Kahraman 2003). Özellikle Amerika, titanyumun ticarî olarak kullanılabilmesiyle ilgili, 1951 yılında sponsor olarak şirketlere teşvik programları uygulamaya başlamıştır. Aynı yıllarda İngiltere de titanyum üretimine başlamış ve Avrupa'nın ana titanyum üreticisi haline gelmiştir (Lütjering and Williams 2007). Titanyum, başlangıçta daha çok yapısal mühendislik uygulamalarında kullanılmıştır. İleriki süreçte ise diğer metallerle nazaran daha iyi dayanım/ağırlık oranına sahip olmasından dolayı, havacılık sektöründe kullanılmaya başlanmıştır (Ribeiro *et al.* 2001; Kul 2009). Bununla birlikte, titanyumun biyouyumluluğunun keşfedilmesiyle, biyomedikal uygulamalarda kullanımı ise 1960'lı yıllarda başlamıştır (Balazic *et al.* 2007). Günümüzde, hediyelik eşya sektörü

de dâhil olmak üzere, birçok sektörde yoğun bir şekilde kullanılan titanyum, ticarî anlamda önemi giderek artan bir ürün grubunu oluşturmaktadır.

### 2.1.1. Saf titanyumun özellikleri

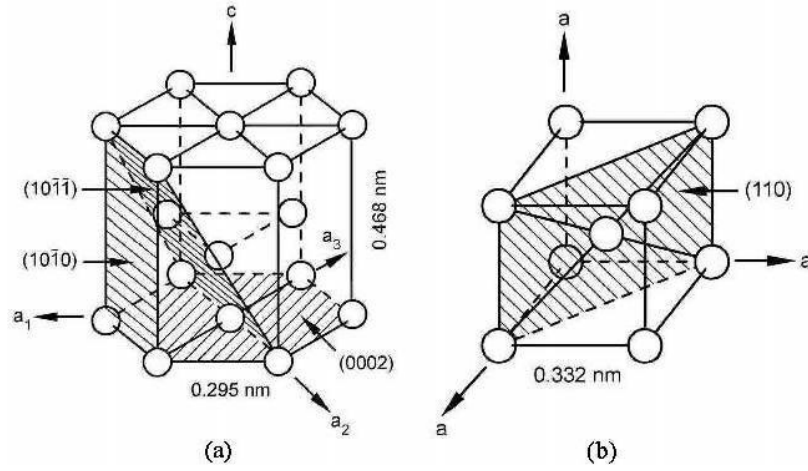
#### 2.1.1.a. Yapısal ve fiziksel özellikler

Titanyum,  $4.54\text{gr/cm}^3$  yoğunluğu ile pek çok metale nazaran daha hafif bir metaldir. Alüminyum ile demir arasında bir yoğunluğa sahip olan titanyumun elastisite modülü, demirden düşük ve alüminyumdan yüksektir (Çizelge 2.1). Ayrıca, titanyumun ergime sıcaklığının yüksek oluşu, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır.

**Çizelge 2.1.** Alüminyum, demir ve titanyumun temel fiziksel özellikleri (Smith 2001).

Özellikler	Alüminyum	Demir	Titanyum
Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )	2.7	7.87	4.54
Oda sıcaklığındaki kristal yapı	YMK	HMK	SPH
Ergime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	660	1536	1668
Elastisite modülü (GPa)	72	197	115

Allotropik özelliğe sahip olan titanyum,  $883^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıya sahip  $\alpha$  fazından oluşmaktadır.  $883^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise titanyum, hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahip  $\beta$  fazına dönüşmektedir (Şekil 2.1).

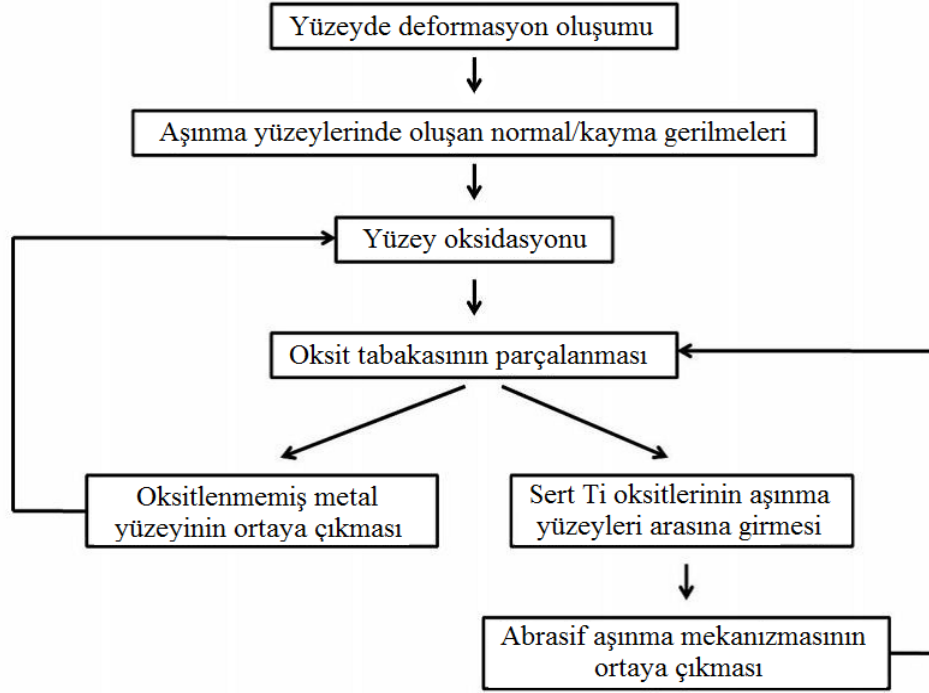


**Şekil 2.1.** Saf titanyumun sıcaklığa bağlı olarak sahip olduğu kristal yapıları:

\* (a) 883°C'nin altında SPH yapı (α-fazı) ve (b) 883°C'nin üzerinde HMK yapı (β-fazı) (Lütjering and Williams 2007).

### 2.1.1.b. Tribolojik özellikler

Aşınma, iki katı yüzey arasında oluşan malzeme transferi veya temas eden yüzeylerde, sürtünmenin etkisiyle meydana gelen aşınma neticesinde oluşan malzeme kaybı olarak tanımlanabilir. Aşınma, temas eden yüzeyler arasında meydana geldiğinden; abrasif, adhesif ve yorulma aşınması gibi farklı aşınma mekanizmaları şeklinde olabilir. Titanyumda ise etkin aşınma mekanizması oksidatif aşınmadır (Budunski 1991). Titanyum, oksijene affinitesi yüksek bir metaldir. Bu nedenle, oda sıcaklığında bile titanyumun yüzeyinde nano boyutta oksit tabakası oluşmaktadır. Özellikle 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, titanyumun hava ile teması sonucunda oksit tabakasının kalınlığı ve oluşum hızı artmaktadır (Hirose *et al.* 1993). Oksidatif aşınma mekanizması, titanyumun yüzeyinde oluşan bu oksit tabakasının, yüzeyde meydana gelen etkileşimler neticesinde bozularak yüzeyden kopması şeklinde oluşmaktadır. Oksit tabakasının kopmasının ardından kalan yüzey, tekrar oksijenle etkileşime girerek hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Bununla birlikte, yüzeyden kopan sert titanyum oksit parçacıkları, temas eden yüzeyler arasına girerek abrasif aşınmaya neden olmaktadır. Bu etki, sonradan oluşan oksit filminin parçalanmasını kolaylaştırarak aşınma hızının daha da artmasına sebep olmaktadır (Çelik 2010). Titanyumda meydana gelen oksidatif aşınma mekanizmasının şematik resmi Şekil 2.2'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Titanyum ve alaşımlarında etkili olan aşınma mekanizmasının çalışmasını gösteren diyagram (Kul 2009).

### 2.1.1.c. Korozyon davranışı

Genel olarak korozyon, metalik malzemelerin katı, sıvı ve gazlar tarafından bozunması sonucu özelliklerini kaybetmesi ve kullanılamaz hale gelmesi olarak tanımlanabilir. Korozyon hasarı, genellikle malzemenin yüzeyinin saldırgan ortamla teması sonucu meydana gelmektedir. Bu bağlamda, malzeme yüzeyinin durumu, korozyon kaynaklı hasar için belirleyici bir faktördür. Titanyumun yüzeyinde oluşan kararlı ve koruyucu oksit tabakası, titanyumun korozyona karşı dirençli bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Bu oksit tabakası, genel anlamda titanyumu korozyondan korumakta, ancak korozyonu tamamen durdurmamaktadır, korozyon hızını yavaşlatmaktadır. Bu bağlamda titanyum, oksitleyici ortamlarda korozyon direnci yüksek bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Munoz-Morris *et al.* 2003).

İndirgeyici ortamlar, titanyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasının etkinliğini kaybetmesine neden olur. Bu nedenle titanyumun korozyon direnci, sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi ortamlarda düşüktür (Lütjering and Williams 2007). Ayrıca,



korozif ortamın etkisiyle titanyumun bazı mekanik özelliklerinde kötüleşmeler görülebilmektedir (Kul 2009).

## **2.2. Akımsız Nikel Kaplama**

Akımsız nikel kaplama tekniği, taban malzeme yüzeyinde, nikel iyonlarının bir indirgeyici etkisiyle indirgenerek nikel metaline dönüşmesi işlemidir (Krishnan *et al.* 2006; Kılıçarslan vd 2010).

Akımsız nikel kaplama işlemi ile elde edilen kaplama tabakasında, ağırlıkça nikel oranı yaklaşık olarak %85-95 seviyelerindedir ve nikel ile birlikte fosfor ve bor gibi elementler de yüzeye bağlanır. Malzeme yüzeyine fosfor ve bor gibi elementlerle birlikte kaplanan nikel, “metal-cam” adı verilen amorf bir yapı meydana getirir. Oluşan bu amorf kaplama mikroyapısal olarak incelendiğinde, bütün metallerde bulunan tane ve tane sınırlarının bu amorf yapıda mevcut olmadığı görülmektedir. Bu durum, akımsız kaplamaların korozyon direnci açısından yeterli dirence sahip olduğunu göstermektedir (Erbil 1993).

Bu yöntem, uzay ve madencilik sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, akımsız nikel kaplama yöntemiyle iletken ya da iletken olmayan çeşitli malzemeler üzerine elektrik akımına gerek kalmaksızın kaplama yapılabilmektedir (Khoperia *et al.* 1997).

### **2.2.1. Akımsız nikel kaplamanın tarihi gelişimi**

Aslında oldukça yeni olmasına rağmen akımsız nikel kaplama, 1844 yılında Wurtz tarafından, nikelin sulu çözeltisinin hipofosfit ile indirgenerek bir yüzeye biriktirilmesi ile keşfedilmiştir (Biddut 2005). Elde edilen kaplamanın kalitesiz ve pürüzlü olması nedeniyle tekniğe ilgi gösterilmemiş ve uzun yıllar gelişmemiştir. Wurtz'den yaklaşık 67 yıl sonra Breteau, nikel-fosfor alaşımlı ilk parlak metalik kaplamayı elde etmeyi başarmıştır (Matik 2010). 1916'da ise Roux, sıcak nikel nitrat sodyum

hipofosfit–sitrata ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini (ABD Patent 1.207.218) almıştır (Eraslan 2010). Fakat bu çözelti, temas ettiği parçalar ve kaplama tankı da dâhil olmak üzere bütün yüzeylerde kaplama reaksiyonu meydana getirdiğinden, Roux'un tekniği kullanılabilir bir kaplama işlemi olarak değerlendirilmemiştir. 1944 yılında Brenner ve Riddel, akımsız kaplama tekniğini kullanarak endüstriyel uygulamaya yönelik çalışmalar yapmışlar ve bu tekniğin isim babası olmuşlardır. Brenner ve Riddel, akımsız kaplamalar hakkındaki ilk deney raporunu hazırlamışlar ve bu tekniğin geliştirilebileceği yönünde görüş ortaya koymuşlardır. Nitekim günümüzde, akımsız kaplamalar birçok avantaja sahip olmuş ve geniş bir yelpazede kullanılır hale gelmiştir (Taheri 2003).

## **2.2.2. Akımsız nikel kaplamanın özellikleri**

### **2.2.2.a. Avantajları**

Akımsız nikel kaplamanın diğer yöntemlere nazaran en büyük avantajı, arzu edilen birçok özelliği bir arada sunuyor olmasıdır. Bu özellikler, maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Agarwala and Agarwala 2003):

- a.** İyi korozyon ve aşınma direnci,
- b.** Lehimlenebilirlik,
- c.** Yağlayıcılık,
- d.** Homojen kaplama kalınlığı.
- e.** Kaplama kalınlığının çeşitli işlemlerle kontrol edilebilmesi,
- f.** Manyetik özellikler,
- g.** Düşük işçilik maliyeti,
- h.** Karmaşık şekilli malzemelerin homojen bir şekilde kaplanabilmesi,
- i.** Özdirenç,
- j.** Yüksek yansıtma,
- k.** Düşük sürtünme katsayısı.



**Şekil 2.3.** Elektrolitik kaplama ve akımsız kaplama işlemleri ile yapılan kaplamaların şematik resmi (Anonymous 2014).

Ayrıca, akımsız nikel kaplamanın işlem sıcaklığı düşük olduğundan, kaplanacak metal malzemelerin mekanik özelliklerinde herhangi bir olumsuz etki yapmamaktadır. Bununla birlikte, düşük işlem sıcaklığı, plastik türü malzemelerin de bu yöntemle kaplanabilmelerine olanak sağlamaktadır.

#### 2.2.2.b. Sınırlılıkları

Akımsız nikel kaplamaların sınırlılıkları şu şekildedir (Baudrand 1994):

- a. Yüksek kimyasal maliyet,
- b. Kırılganlık (sertliği yüksek kaplamalarda),
- c. Nikel-fosfor kaplamaların düşük kaynak kabiliyeti,
- d. Önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiva eden parçaların akımsız nikel kaplamadan önce bakır kaplanması gerekliliği,
- e. Elektrolitik metotlarla karşılaştırıldığında düşük kaplama oranı.

### 2.2.3. Akımsız nikel kaplama banyo bileşenleri ve özellikleri

Katalitik indirgeme sonucu meydana gelen akımsız nikel kaplama işleminde, çözelti ile katalitik yüzey temas ettikçe reaksiyon da devam eder. Kaplama işlemi, elektrik akımına ihtiyaç duyulmaksızın yapıldığından kaplanan yüzeyler çözeltiyle temas ettikçe kaplama işlemi sürekliliğini sürdürür ve malzemenin bütün yüzeyi hemen hemen aynı oranda kaplanır (Gürlek 2009).

Akımsız nikel kaplama çözeltileri; nikelin kaynağı, indirgeyici kimyasal, reaksiyon hızlandırıcı, reaksiyon yavaşlatıcı (inhibitör) ve pH ayarlayıcı gibi farklı özellikteki kimyasalların karışımından elde edilir. Ayrıca, kaplama işlemi esnasında ortaya çıkan ve kaplama kalınlığını ve özelliklerini doğrudan etkileyen reaksiyon ürünleri de çözeltiyi oluşturan faktörlerdendir. Nikel iyon miktarı, sıcaklık, pH, dengeleyici miktarı, bileşik yapıcı madde miktarı, banyo yaşı, banyo yükü ve çözeltisinin karıştırılması akımsız nikel kaplama banyolarını kontrol eden parametrelerdir (Riedel 1991).

### 2.2.4. Akımsız nikel kaplamada nikelin kaynağı

Akımsız nikel kaplamalarda nikeli elde etmek için nikel klorür ( $\text{NiCl}_2$ ) ve nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4$ ) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, hidrazin esaslı akımsız nikel kaplama banyolarında nikel asetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) kullanılmaktadır (Mallory and Hajdu 1991).

### 2.2.5. Akımsız nikel kaplamada indirgeyici kimyasallar

Kaplamanın birçok özelliğinin kazanılmasında önemli etkiye sahip olan indirgeyiciler, nikel klorür veya nikel sülfatla reaksiyona girerek nikelin elde edilmesini sağlar. Akımsız nikel kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında farklı indirgeyici kimyasallar kullanılmaktadır. Bunlar; sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum borhidrit ( $\text{NaBH}_4$ ), amino-boranlar (DMAB) ve hidrazin ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ) kimyasallarıdır (Baudrand

1994). Kullanılan indirgeyici kimyasala bağlı olarak kaplamanın bileşiminde ve özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Akımsız nikel kaplama banyolarının sınıflandırılması, kaplama bileşiminde büyük oranda etkili olan indirgeyici isimleri ile yapılmaktadır.

#### **2.2.6. Akımsız nikel kaplamada reaksiyon ürünleri**

Kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen ürünler, akımsız nikel kaplama çözeltilerinde kaplanma işlemine ve kaplama parametrelerine doğrudan etki eden maddelerdir. Kaplama banyosunun performansını etkileyen ortofosfit ( $HPO_3$ ) veya borat ( $BO_2$ ), hidrojen iyonları ( $H^+$ ) ve çözeltide tam olarak çözünmeyen metaller, akımsız kaplama işlemi sırasında açığa çıkmaktadır (Gürlek 2009; Matik 2010).

##### **2.2.6.a. Ortofosfit**

Nikelin indirgenmesi sırasında ortofosfit iyonu ( $HPO_3^-$ ) birikmesi, çözelti içerisinde reaksiyonun belirli aşamalarında meydana gelir. Ortofosfit konsantrasyonunun artmasıyla, kaplamanın fosfor içeriğinde bir artma, kaplama oranında ise genellikle bir azalma meydana gelir. Nikel-fosfitin çökmesi sırasında ortofosfit birikmesi nedeniyle pürüzlü ve gözenekli bir kaplama elde edilir. Çözeltideki fosfitin çözülebilirliğini artırmak için çözeltiye sitrik asit veya glikolik asit ilave edilir (Gürlek 2009; Matik 2010).

##### **2.2.6.b. Borat**

Borat birikmesi, bor indirgeyicili akımsız nikel kaplama banyolarında meydana gelmektedir. Borhidrit ve aminobor indirgeyicili akımsız nikel kaplama banyolarında, borhidrit veya borik asitin indirgenmesinde metal borat iyon birikmesi oluşur. Oluşan borat iyonları, çözeltide bozunmaya sebep olmaz ve kaplama oranı üzerinde çok fazla etkiye sahip değildir (Gürlek 2009; Matik 2010).

### 2.2.6.c. Hidrojen iyonları (H<sup>+</sup>)

Hidrojen iyonları, indirgeme reaksiyonu sonucu ortaya çıkmaktadır ve kaplama banyosunun pH değerini düşürmektedir. Açığa çıkan hidrojen iyonlarının miktarı, kullanılan indirgeyici kimyasallara göre değişiklik göstermektedir. Bor bileşikli çözeltilerde hipofosfit indirgeyicili çözeltilere göre daha az hidrojen açığa çıkmaktadır. Akımsız nikel kaplama işlemi sırasında pH değerinin sabit kalabilmesi için çözeltilere dengeleyiciler ilave edilmektedir. Bu amaçla genellikle asetat, propionat ve süksinik tuzları kullanılmaktadır (Gürlek 2009; Matik 2010).

### 2.2.7. Akımsız nikel kaplamaların sınıflandırılması

Akımsız nikel kaplamalar, çeşitli faktörlere göre sınıflandırılmaktadır. Genelde sınıflandırma yapılırken kaplamanın bileşim ve özelliklerini etkileyen faktörler göz önünde bulundurulmaktadır. Bu sınıflandırmalar aşağıda verilmiştir:

- a. Kaplama banyosunun pH değerine göre sınıflandırma: asidik ve alkali,
- b. Kaplama bileşimine göre sınıflandırma: nikel-fosfor, nikel-bor ve diğer çoklu alaşım kaplamalar,
- c. Kullanılan indirgeyici kimyasala göre sınıflandırma: hipofosfit, borhidrür, DEMB ve DMAB (Matik 2010).

### 2.2.8. Akımsız Ni-B kaplama

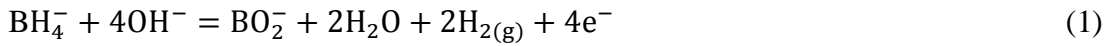
Yukarıda da belirtildiği üzere, kaplama bileşiminde borhidrür ihtiva eden akımsız nikel kaplamalara akımsız Ni-B kaplamalar denilmektedir. Bileşik yapıcı madde miktarı, nikel iyon miktarı, sıcaklık, pH değeri, dengeleyici miktarı, banyo ömrü, banyo yükü ve banyonun karıştırılması, akımsız banyoları etkileyen temel parametrelerdir (Mallory and Hadju 1991). Çizelge 2.2.'de banyo bileşenlerinin görevleri verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Akımsız kaplama banyolarının genel bileşimi (Bülbül vd 2008).

Bileşikler	İşlevi
Metalik iyonlar	Kaplanacak metal kaynağı
İndirgeyici madde	Elektron kaynağı
Bileşik yapıcı madde	Metalle bir bileşik oluşturur, metalik iyon çözünürlüğünü artırır, hidroksitlerin çökmesini önler, bu da kararlılığı artırır.
Dengeleyici	Kararlılığı artırır

Akımsız kaplama uygulamalarında kullanılan en iyi indirgeyici madde, sodyum hipofosfit ve dimetilaminborandan daha verimli indirgeyici olan borhidrür iyonudur (Keong *et al.* 2002). Sodyum hipofosfitle veya diğer boron bileşikleriyle indirgenen kaplamalardan daha iyi özellikler sergileyen sodyum borhidrür ile indirgenen akımsız kaplamalar, arzu edilen sertlik ve aşınma direnci değerlerini sağlamaktadır (Ekmekçi 2012).

Akımsız kaplama sırasında borhidrür aşağıdaki reaksiyonla oksidize olur:



Kaplama reaksiyonları ise kaplama banyosunda aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Boron kaplamasının oluşmasını sağlayan reaksiyon, 2 numaralı reaksiyondur. Elde edilen kaplama oranının reaksiyon 1, kaplama yapısındaki boron içeriğinin ise reaksiyon 2 tarafından belirlendiği düşünülmektedir. 1. reaksiyondaki elektronların 4 kat daha fazla serbest kalması nedeniyle kaplama oranında meydana gelen değişiklik,

kaplama yapısındaki boron içeriğinden daha yüksek olmaktadır. Bu artış, her faktörün benzer büyüklükteki 1. ve 2. reaksiyonların oranlarını etkilemesiyle meydana gelmektedir.  $BH_4$  aynı zamanda iki farklı reaksiyon arasında oksidize olduğu için reaksiyon 1 ve 2 arasındaki rekabet dengeli olmalıdır. 4 elektronun serbest kalmasından dolayı nikel iyon indirgenmesinin sürdüğü ana reaksiyon ise 3 numaralı reaksiyondur. Sonuç olarak, reaksiyon 4 ile oluşan suyun indirgenmesi, kuvvetli alkalın sulu çözeltisi olan kaplama banyosunda meydana gelmektedir (Ekmekçi 2012).

### **2.2.9. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları**

#### **2.2.9.a. Petrol ve kimya sanayi**

Akımsız nikel kaplamaların tuzlu sulu ortamlar, asitler ve gazlarla etkileşimde olduğu durumlarda gösterdiği direnç dikkate alınır; valfler, tıkaçlar, çamur pompaları, dalgıç pompalar, ısı eşanjörleri, ayırıcılar, ambalaj makineleri ve boru üretiminde akımsız nikel kaplamalar kullanılabilir (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.b. Tıp, diş hekimliği ve eczacılık**

Korozyon ve aşınma direnç potansiyeli göz önüne alındığında akımsız nikel kaplamalar; çelik, alüminyum ve paslanmaz çelik gibi malzemelere alternatif olabilir. Bu bağlamda; makaslar, dikme iğneleri, kısaçlar, pensler ve kullanıldıktan sonra atılan deri altı iğneleri için kullanılabilir. Ayrıca eczacılıkta; çıkımlar, ayırma elekleri, hap tasnifleyiciler ve doldurma teçhizatları olarak kullanılabilir (Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.c. Yazı ve doküman sanayi**

Silindirin sonradan yüzey bitirme veya öğütme yapmadan boyutlandırılması, dengeleme ve kaplanması, akımsız Ni-B kaplamanın homojen bir kaplama olması



nedeniyle mümkündür. Ni-B'nin yağlayıcılık özelliği ve aşınma direncinden dolayı makine parçalarının ömrü büyük ölçüde artar. Dokuma sanayisindeki uygulamalarda ise vida açıcı kılavuz, lif takviyeciler, dokuma bıçakları, dokuma tezgâhı takımları, makaralar, masuralar, örgü makineleri ve kazıma aletlerinde kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.d. Havacılık ve Uzay sanayi**

Motor elemanları, yapısal uçak iskeletleri, iniş dişli parçaları, yakıt ikmal sistemleri, kompresör kanatları ve servo valfleri gibi birçok uçak parçasında Ni-B kaplama kullanılabilir. Karmaşık şekilli parçaların akımsız Ni-B ile kaplanabilmesi nedeniyle kaynaklı tanklarda, karmaşık hidrolik valflerde ve manifold sistemlerinde de bu kaplama kullanılabilir (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.e. Paketleme ve nakliye sanayi**

Ni-B kaplamanın aşınma ve korozyon direnci dikkate alındığında paketleme makineleri ve gıda ambalajlama makinelerinde de kullanılabilir. Sodyum hidroksit, çeşitli gıda asitleri, balık yağları gibi çok farklı türde ürünü ambalajlamak için kullanılabilir. Hidrolik silindirlerde, solucan tipi besleyiciler, şaftlar, zincir-kayış tertibatları ve diğer kapalı sızdırmazlık parçalarında, üniformluğu nedeniyle Ni-B kaplamalar uygulanabilir. Gıda sektöründe nakliye-ambalaj uygulamaları olarak, pnömatik konserve makineleri, hamburger kalıpları, ızgaralar, çörek vb. ısıtıcıları, pişirme kapları, tava, fritözler ve çikolata kalıpları kullanım alanı olarak düşünülebilir (Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.f. Madencilik**

Hem koroziv hem de abrazif olan kazıma ortamları ve maden ocak sularının genellikle asidik olması nedeniyle, korunamayan çelikte yüksek oranda hasar olabilir. Ayrıca

kazıma sırasında ortaya çıkan toz toprak ciddi oranda erozyona sebep olabilir. Bu tür ortamlara dayanabilecek düzeyde olduğu düşünülen Ni-B kaplamalar, hidrolik elemanları, jet pompalarında silindir başları, boru hattı bağlantıları ve parçalarında, maden mühendisliği alet, araç ve gereçlerinde uygulanabilir (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.g. Ağaç, kâğıt ve ahşap sanayi**

Odun içerisinde bulunan tuz ve organik asitler gibi saldırgan ortamlar, ciddi korozyon ve abrazyon şartlarıdır ve ağaç, kâğıt, ahşap takımları bu şartlar altında çalışır. Ni-B kaplamalar, bu şartlara karşı iyi koruma sağlayacaktır ve ağaç kesme ve dilimleme amacıyla kullanılan bıçak tutucu kapak levhaları ve yontma plakaları için kullanılabilir (Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.h. Otomotiv sanayi**

Diskli frenlerde yastık tutucu, fren silindiri, senkromeç dişliler, piston çubukları, amortisörler, direksiyon sistemi, egzoz susturucusu, egzoz borusu, egzoz manifoldu ve kilitleme elemanları olarak akımsız Ni-B kaplamalar kullanılabilir (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

#### **2.2.9.j. Kalıp ve döküm sanayi**

Akımsız Ni-B kaplamaların bütün yüzeyde homojen bir şekilde kaplanabilmesi ve aynı zamanda yağlayıcılık özelliği nedeniyle kalıplama sanayisinde önemli bir yer tutabileceği düşünülebilir. Ni-B kaplamanın yağlayıcılık özelliği sayesinde enjeksiyon sırasında düzgün akış ve parçanın hızlı ve kolay çıkması sağlanacaktır. Yüksek sıcaklıklardaki yüksek sertliğinden dolayı, kalıp ve dökümlerin erozyonunu ve abrazyonunu en aza indirip kullanım ömürlerinin artmasını sağlayabilir. ABS, PVC, polikarbonat, akrilik, termoplastik ilaveli malzemeler gibi plastikleri kalıplama sırasında üretilen korozif buharlara karşı koruma sağlamak amacıyla akımsız Ni-B

kaplama kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

### **2.2.9.k. Elektronik sanayi**

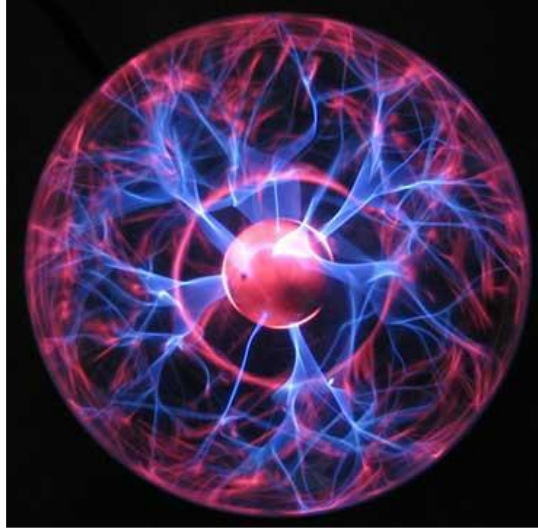
Akımsız Ni-B kaplamaların korozyona direnç ve lehimlenebilme kabiliyeti, yüzeye homojen olarak kaplanabilmesi, uygun elektriksel, ısı ve fiziksel özellikleri nedeniyle; eş eksenli konnektörler, başlıklar, bilgisayar sürücü mekanizmaları, muhafaza elemanları, kutular, ısı alıcılar, diyot kutuları, kapaklar, kilitleme elemanları, hafıza diskleri ve makaralarda kullanılabilir (Agarwala and Agarwala 2003; Bülbül vd 2008).

### **2.2.9.l. Askerî sanayi**

Akımsız nikel kaplamaların aşınma ve korozyon dirençlerinin yanı sıra optik özellik gibi diğer karakteristik özelliklerinin sayesinde, askerî alandaki birçok soruna çözüm bulunabilir. Ateşleyici fûnye takımlarında, fûnyelerde ve ateşli silahlarda kullanılabilir (Colaruotolo and Tramontana 1990; Agarwala and Agarwala 2003).

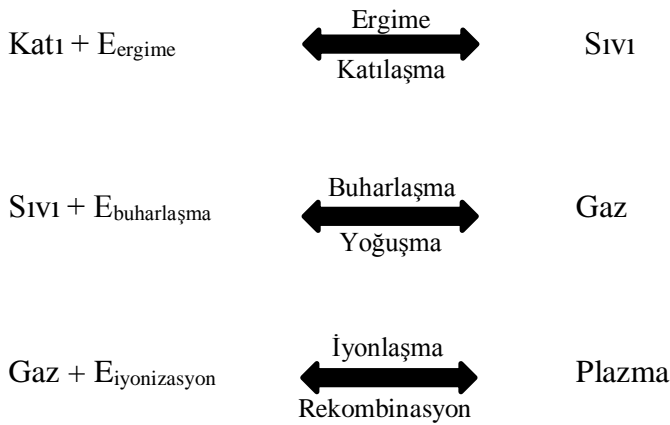
## **2.3. Plazma**

Yeryüzündeki maddelerin çoğu, maruz kaldıkları ısı ve basınç miktarı nedeniyle katı, sıvı ve gaz fazlarından meydana gelmektedir. Bununla birlikte, oldukça yüksek sıcaklıklarda bulunan maddeler, dördüncü faz olan plazma halinden oluşmaktadır. Plazma; maddeyi oluşturan atomların, bileşiği meydana getiren öğelerinden uzaklaşmaları ile oluşmaktadır (Develi 2010).



**Şekil 2.4.** Plazma örneği (Develi 2010).

Maddenin hallerini birbirinden ayıran temel özellik, sahip oldukları enerji miktarıdır. Bu bağlamda, bulunduğu konumdaki (hal) enerjisinin artırılması ya da azaltılması ile maddenin hal değişimi sağlanabilmektedir. Örneğin; katı bir maddeye eritme enerjisi verilirse sıvı, sıvı haline buharlaştırma enerjisi verilirse gaz ve gaz haline de iyonlaştırma enerjisi verilirse plazma haline dönüşür. Verilen bu enerjiler geri alındığı takdirde madde, sırasıyla eski haline geri döner (Karadeniz 1990).



Maddelerin farklı enerji konumlarına karşılık gelen halleri, moleküller ve atomlar olduğundan, bunların da birbirleri arasında değişimini sağlamak mümkündür. Molekül oluşturmak için atomların birleşerek bir araya gelmesine rekombinasyon, moleküllerin atomlarına ayrılması olayına ise disosiyasyon adı verilir. Bu bağlamda, bir molekülü atomlarına ayırmak için o molekülün disosiyasyon enerjisi kadar bir enerji vermek

gerekmektedir. Eğer verilen bu enerji geri alınırsa atomlar tekrar birleşerek molekül oluştururlar ve bu olay tersinirdir (Topçuoğlu 2010).

### **2.3.1. Plazmanın elde edilmesi**

İyonizasyon enerjisinden daha yüksek bir enerji verilen atom iyonize olur. Plazma elde edebilmek için bu işlemin bir gaz kütlesine uygulanması gerekmektedir. Gaz kütlesine, plazma için gerekli olan enerji mekanik, ısı, ışın ve elektrik enerjisi olarak verilebilir. Buna göre plazma elde edilış şekilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Karadeniz 1990):

#### **a. Isı enerjisi vererek plazma elde etme**

- Plazma fırını
- Q Makinası
- Kimyasal reaksiyon ısıyla plazma elde edilmesi

#### **b. Sıkıştırma ile plazma elde etme (Mekanik)**

- Balistik kompresör
- Mekanik impuls dalgası tüpü
- Elektromagnetik impuls dalgası tüpü
- Magnetik sıkıştırma ile plazma elde edilmesi

#### **c. Işınla plazma elde etme**

- Elektron ışını ile plazma elde etme
- Lazer ışını ile plazma elde etme

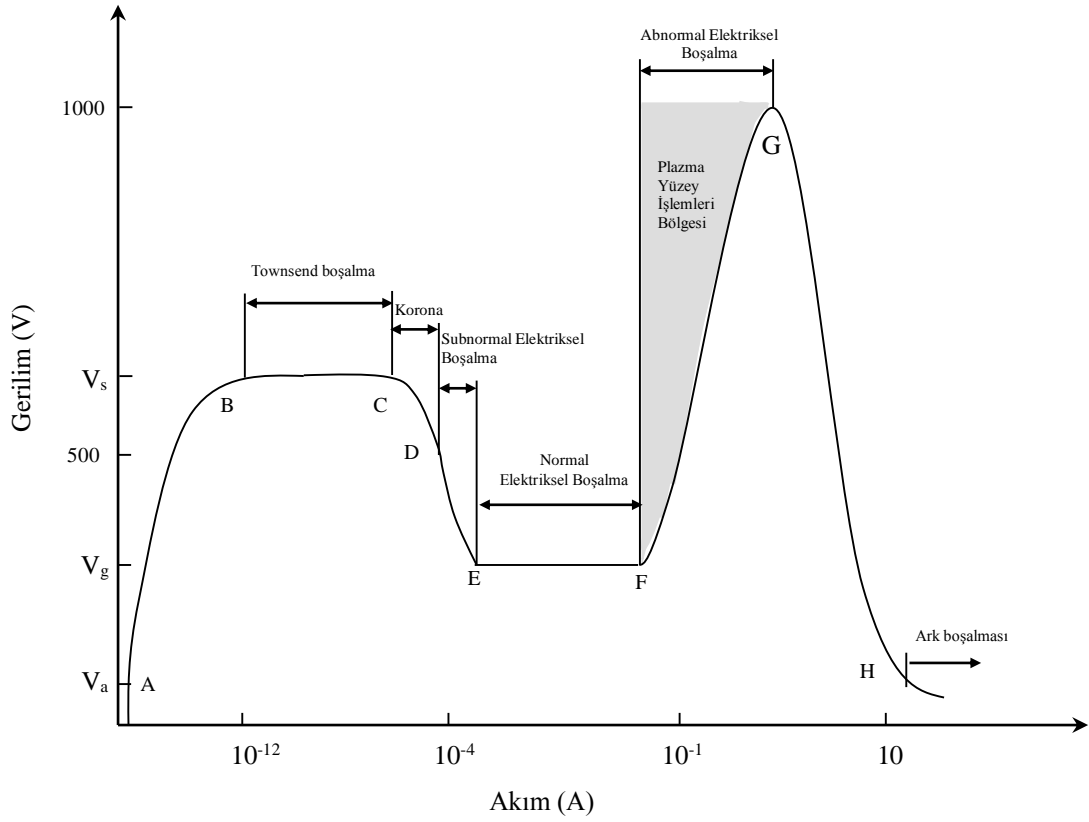
#### **d. Elektrik boşalması ile plazma elde etme**

- Glow-deşarj (Glimm-boşalması) ile plazma elde etme
- Elektrik arkı ile plazma elde etme
- Korona boşalması ile plazma elde etme
- Elektrik atlaması (Funkenentladung) ile plazma elde etme

Bu yöntemlerden en önemlisi ve yaygın olarak kullanılanı elektrik boşalması ile plazma elde etme işlemidir.

### **2.3.1.a. Elektrik boşalması ile plazma elde etme**

Elektriksel boşalma mekanizmasında, gaz içinde bulunan iki iletken plaka içerisine bir elektrik gerilim kaynağı bağlanırsa ve belirli şartlar gerçekleşirse plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde olan bir gerilim uygulandığı takdirde bu iki plaka arasından bir elektrik akımı akar. Buradan akan akımın büyüklüğü dikkate alınarak meydana gelen elektrik boşalma sistemleri sınıflandırılır. Şekil 2.5'te çeşitli gaz boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği verilmiştir. Sistemde elektrik arki olabilmesi için akımın 10 A'dan büyük olması gerekmektedir. Plazma termokimyasal işlemler voltaj-akım ilişkisinin tek değerli fonksiyon olduğu yer olan, abnormal boşalma bölgesinde oluşur (Karadeniz 1990).



**Şekil 2.5.** Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği (Edenhofer 1974).

Bir elektrik arkında üreticinin artı (+) kutbunun bağlı olduğu iletken anot, eksi (-) kutbunun bağlandığı iletken ise katot olarak isimlendirilir. Bu iki kutup arasında uygulanan gerilim nedeniyle anot ile katot arasında  $E=U/L$  (volt/cm) ile ifade edilen bir elektrik alanı meydana gelir. Bu elektrik alanı, ark içerisindeki yüklü parçacıklara  $F=q \cdot e$  ile ifade edilen bir kuvvet değerinde etki eder. Bu kuvvet, tek katlı iyonize olmuş atomlar için  $F_{iyon} = q \cdot E$  ve elektron için  $F_e = -q \cdot E$  olarak verilebilir. Etki eden kuvvet sonucu, elektronlar katottan anota doğru, iyonlar ise anottan katoda doğru hareket eder. Elektronlar, hız ile kütle arasındaki ters orantı nedeniyle iyonlardan çok daha hızlı hareket ederler. Bunun sebebi, elektronların hem kütle hem de hacim olarak iyonlardan daha küçük olmalarıdır (Karakan 2004).

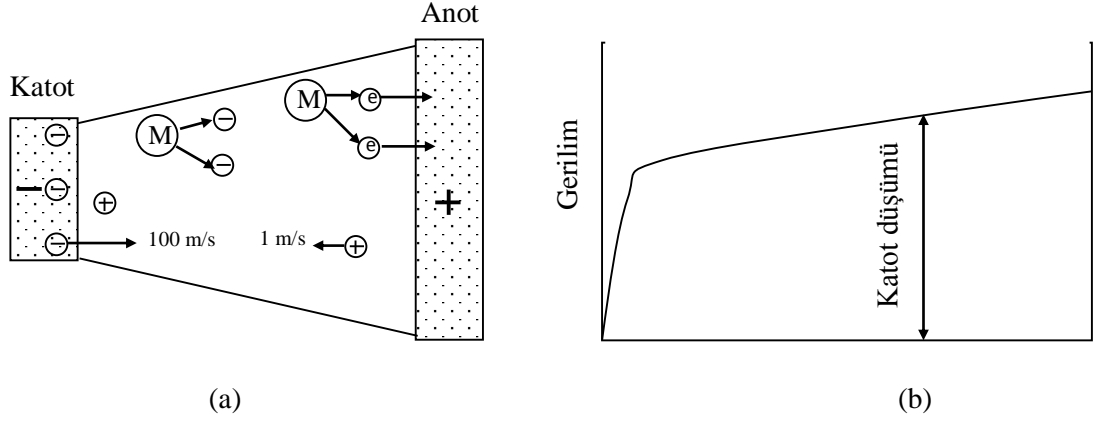
Anot ile katot arasında tatbik edilen elektriki gerilim dolayısı ile katot önünde oluşan elektrik alanı sayesinde katottan ortaya çıkan akım taşıyıcı elektronlar, elektrik arkında, ark mekanizmasını başlatan ilk nüveyi oluşturur. Daha sonra bu elektronlar,

anot istikametindeki hareketleri nedeniyle elde ettikleri kinetik enerjilerini diğer atomlara çarparak o atomlara verirler ve onları iyonize etmelerinden dolayı ark içerisindeki elektron ve iyon miktarı artar. Akabinde, katodun ısınmasıyla da ısı enerjisi ile emisyon devreye girmektedir. Burada bahsi geçen katı bir malzemeden elektron çıkarma işlemi olan elektron emisyonu dört farklı yolla oluşmaktadır. Bunlar; katı malzemeye elektrik alanı tatbik ederek, ısı enerjisi vererek, küçük kütlelerin bombardımanı ile ve ışın enerjisi iledir. Elektriksel boşalmanın oluşması için ise iki şart vardır. Bunlar; gaz atomlarının çarpışma yoluyla iyonizasyonu ve pozitif iyonların katoda gelip çarptıklarında (bombardıman) katodik elektronların çıkmasıdır (sekonder elektron emisyonu) (Karadeniz 1990).

Gazın molekül ve atomlarının uyarılması için sisteme potansiyel fark uygulanması gerekir ve bunun sonucunda gaz iyonize olur. Böylece elektriksel boşalma denilen parıltılı olay meydana gelir. Gazın pozitif iyonlarının negatif uca bağlanmış altlığa doğru hızlanarak yüksek bir kinetik enerji ile yüzeye çarpması ve ortaya çıkan enerji ile altlığın ısınması, bu yöntemin en büyük avantajıdır. Böylelikle ek bir ısıtma tertibatına gerek kalmaz (Karakan 2004).

Anoda giden elektronlara karşı direnç gösteren anot önünde biriken elektronlar, anodun önündeki bölgede plazma bölgesine nazaran daha yüksek elektrik alanı oluşmasına neden olur. Nitekim aynı yükler birbirini iteceğinden anoda ulaşmak isteyen elektronlar, bulut içinden geçerken daha dolambaçlı yol izleyecekler ve aynı zamanda anot ve katot önünde hızları düşecektir. İş parçası ile anot arasındaki gerilim düşümü doğrusal değildir, ancak iş parçası önünde çoğalan pozitif yük tarafından büyük ölçüde değiştirildiği için direnç o bölgede artar. Bu durum, katot önündeki iyonlar için de benzerdir. Bu farklılık elektrik arkını, elektrik alanı yönünden anot bölgesi, katot bölgesi ve plazma bölgesi olarak üç parçaya böler. Buna göre, uygulanan gerilimin hemen hemen hepsi katot önünde birkaç mm'lik mesafede azalır (Şekil 2.6b).





**Şekil 2.6.** Elektriksel boşalma ve katot düşümü (Karakan 2004).

Katodik gerilim düşümü bölgesinde meydana gelen çarpışma ve iyonizasyon işlemleri sonucunda, işlem gazının mükemmel plazma haline gelmesi, iş parçasının hemen önünde olur. Kalan bölgede ise yük taşıyıcılarıyla biraz zenginleştirilmiş olan normal işlem gazı bulunur. Anot ile katot arasındaki mesafenin belirleyici bir etken olmamasının nedeni bu durumdur. İş parçasının çevresiyle sınırlı olan katotta meydana gelen parlaklık, iş parçasının bütün yüzeyinin mor renkli bir parlaklıkla kaplanmasına sebep olur ve böylece bütün yüzeyde homojen bir sertlik elde edilir (Karakan 2004).

### 2.3.2. Plazmanın özellikleri

Maddeler katı halde iken atomları arasında belli bir mesafe bulunur. Sıvı halde iken atomlar arasındaki bu mesafe artarken gaz halindeyken atomlar arasındaki bağ mesafesi daha da artar. Plazma halinde ise atomlar iyonlaşır ve birbirleri ile çarpışma eğilimine girerler. Diğer üç halin olduğu gibi plazma halin de kendine özgü özellikleri vardır:

- a.** Plazma içerisindeki pozitif yüklerin (iyonların) sayısı, negatif yüklerin (elektronların) sayısına eşittir.
- b.** Plazma içerisinde iyonizasyon, disasyasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon sürekli olarak meydana gelmektedir.

- c. Plazma içerisindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısı olduğundan, plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir.
- d. Plazma, dışarıdan bir etki olmadığı sürece silindirsimetrik bir yapıya sahiptir.
- e. Yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahip olan plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi ve plazma çıkış hızı, plazma ekseninde maksimumdur. Radyal yönde dışı doğru bu değerler hızla azalır.
- f. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla tesir edilebilir.
- g. Plazmanın enerji yoğunluğu ve sıcaklığı sınırsız bir biçimde arttırılabildiğinden, plazmayı magnetik ve termik olarak sıkıştırmak mümkündür (Karadeniz 1990).

### 2.3.3. Plazmanın kullanım alanları

Plazma, yaygın kullanım alanına sahip bir işlemdir. Plazmanın en önde gelen kullanım alanı elektronik sanayisidir. Çok büyük ölçekli entegre mikroelektronik devrelerin üretiminde önemli bir yere sahip olan plazma işlemi ayrıca; biyoloji ve biyomedikalde, kağıt endüstrisinde, uzay sanayisinde, materyal aşındırma veya sertleştirme teknolojisinde, tekstil endüstrisinde, elmas film ve süper iletken film büyütmede, yarıiletken teknolojisinde, elektronik çip yapımında, iletişim teknolojisinde, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve su arıtma sistemlerinde, tehlikeli ve zararlı atık arıtmada, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve uçak endüstrisinde, savunma sanayisinde, kristal büyütmede, radar ve füzyon araştırmalarında kullanılmaktadır (Develi 2010).

### 2.3.4. Plazma ile yapılan termokimyasal yüzey işlemleri

Yüzey işlemlerinde kullanımı günümüzde yaygınlaşarak devam eden plazma işleminin temelleri yaklaşık olarak 70 yıl önce Bernhard Berghaus tarafından atılmış, Yu. M. Lakhtin gibi birçok araştırmacı tarafından geliştirilmiş (Petrova 2010) ve günümüzde endüstri için vazgeçilmez bir unsur olmuştur. Plazma ile yapılan yüzey işlemlerinde amaç, karbon veya azot gibi arayer atomlarını parça yüzeyine göndermektir. Bu atomlar malzeme içerisinde bulunan alaşım elementleriyle birleşerek aşınma ve korozyona dayanıklı bir yapı oluşturur. Yüzey sertleştirmede

etkili bir yöntem olan ve daha da geliştirilmesi için ciddi bir potansiyele sahip (Petrova *et al.* 2012) plazma ile yapılan termokimyasal yüzey işlemlerinin çeşitleri aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.3.4.a. Plazma karbürleme**

Düşük karbonlu çeliklerin 850-925°C sıcaklıklar arasında yüzeylerine karbon emdirilmesi işlemine karbürleme adı verilir. Eagan, 1934 yılında plazma ile karbürleme işlemi hakkındaki ilk çalışmayı yapmış ve konuyla ilgili patenti almıştır. 1960 yılında ise Vanin tarafından plazma ile karbürleme sistemi kurulmuştur. Fakat Vanin'in kurduğu bu sistemin bilinen karbürleme işlemine göre avantajının olmadığı görülmüştür. Son yıllarda kurulan plazma ile karbürleme sistemlerinin ise bilinen tekniklere göre birçok avantajının olduğu anlaşılmış ve günümüzde endüstriyel amaçla birçok plazma ile karbürleme sistemi kurulmuştur (Çelik vd 2002).

Plazma ile karbürleme işlemi, kullanılan gaz ve gerilim değeri hariç, plazma ile nitrürleme işlemi ile hemen hemen aynıdır. Bu işlemde doğru akım kullanılmaktadır. Anot ile katot arasına genellikle 1000 voltluk bir gerilim uygulanarak plazma oluşturulan plazma ile karbürleme işleminde gaz basıncı 1-20 torr'dur. Karbürleme gazı ise genellikle hidrokarbondur (Krishnaraj and Roy 2013). Karbürleme işlemi, tamamen ostenitik şartlarda meydana geldiğinden ostenitik termokimyasal işlem olarak sınıflandırılabilir. İşlem, 850-1050°C arasındaki sıcaklıklarda yapılmaktadır. İşlem sonrası soğuma vakum ortamında olduğundan malzemenin ısıl çarpılması yok denecek kadar azdır. Parçaların geometrisi homojen tabaka elde edilmesi için önemli olmadığı için her geometriye sahip malzemede homojen kalınlık elde edilebilir. Ayrıca bütün yardımcı ekipmanların maliyetinin atmosfer ekipmanlarının maliyetlerine yakın durumda olması, plazma parametreleri ile karbürleme mekanizmasının kontrol kolaylığı sağlaması, karbürleme ve yağda sertleştirme vakum altında olduğu için tane sınır oksitleri oluşmaması ve yapının kontrol edilebilmesi nedeniyle endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Son yıllarda bazı araştırmacılar, 500°C gibi düşük sıcaklıklarda plazma karbürleme işlemini uygulamışlar ve aşınma direncinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir (Adachi and Ueda 2013).

### 2.3.4.b. Plazma borlama

Düşük sürtünme katsayısına sahip, çok sert, yüksek sıcaklık mukavemeti fazla olan ve korozyon dirençli malzeme yüzeyleri elde edilmesi son yüzyılın başlarından itibaren çalışılmaya başlanan borlama ile mümkün olmuştur. Bir termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemi olan borlamada, bor atomları metal yüzeyine termokimyasal olarak yayınarak sert bor tabakası oluştururlar. Borlama işlemi esnasında malzeme yüzeyinde sertliği 1800-2000HV değerinde FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakaları oluşur. Elde edilen bu sert tabaka aşınmaya karşı dayanımı artırmaktadır. Borlama işlemi, yaklaşık olarak 700-1100°C sıcaklıkta, değişik ortamlarda (katı, sıvı, gaz veya plazma) alaşımsız ve alaşımlı çeliklere, dökme demirlere, demir dışı metal ve alaşımlarına (Ni, Co, Mo, Ti), bu alaşımların toz metalürjisi yöntemiyle üretilen tozlarına, bazı süper alaşımlar ile sermetler gibi birçok malzeme grubuna uygulanabilir. B<sub>4</sub>C-KBF<sub>4</sub>-SiC tozları kullanılarak uygulanan paket borlama, ticari amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanılan tek borlama işlemidir (Karakan vd 2002).

Yaklaşık olarak 30 yılı aşkın süredir plazma borlama ile çalışılmasına rağmen, yöntem henüz tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Yöntem, Ar ve H<sub>2</sub> gazları ile birlikte bor kaynağı olarak BCl<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub> veya B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> kullanılarak 800-1000°C sıcaklıkta, yaklaşık 10<sup>-2</sup> Pa gibi düşük bir basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılan borlama işlemidir. Gaz karışım oranları, işlem sıcaklığı, malzeme kompozisyonları, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğu yardımıyla mikroyapı ve demirbor tabakalarının büyümesi kontrol edilebilmektedir. Plazma borlama yöntemi, Almanya'da otomotiv sektöründe kullanılmakta olup üstün özellikleri nedeniyle endüstrinin dikkatini çekmiş ve üzerinde yapılan araştırmalar artmıştır (Karakan vd 2002).

### 2.3.4.c. Plazma nitrokarbürleme

Martenzitik paslanmaz çelik (Liu *et al.* 2012), östenitik paslanmaz çelik (Abd El-Rahman *et al.* 2005), düşük karbonlu çelik (Li and Manory 1996) ve sıcak iş çeliği (Zlatanovic *et al.* 2004) gibi malzemelere uygulanan plazma nitrokarbürleme işlemi;

katı, sıvı ve gaz ortamında ya da elektriksel boşalma şartlarında gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde hem sıvı hem de gaz atmosferinde çok sık olarak uygulanmaktadır. Plazma nitrokarbürleme işleminde amaç, istenen şartlara uygun tek fazlı  $\epsilon$ -nitrür tabakasının oluşturulmasıdır. Ancak, işlem esnasında yüzeyden saçılan karbonların etkisiyle istenen şartların oluşmasında birçok zorluk ortaya çıkmaktadır. Çünkü saçılan karbon, nitrürleme için seçilen gaz karışımına çok fazla miktarda karışırsa beyaz tabaka ( $\epsilon$ )'nın içerisinde ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) sementiti oluşturabilir. Bu durum ise bu tabakanın işlevini tam olarak görmesini engelleyebilir (Çelik *et al.* 2005).

Plazma şartlarında gerçekleştirilen nitrokarbürleme, çevreyle dost olması, gaz ve enerji tüketiminin az olması ve uygun işlem değişkenleri ile tek fazlı  $\epsilon$ -nitrür fazının elde etmenin kolay olması nedeniyle tercih edilmektedir. Yöntemin endüstride kullanımını son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır (Çelik *et al.* 2005).

#### **2.3.4.d. Plazma nitrürleme**

1960'lı yıllardan itibaren uygulama alanı bulan plazma (iyon) nitrürleme, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre nispeten yeni bir yöntem olmakla birlikte, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre sağlamış olduğu üstünlükler nedeniyle günümüzde pek çok alanda uygulanmaktadır. Sadece iş parçasının ısıtılması ve aynı yüzey sertliği için işlem süresinin daha kısa olması nedeniyle sağlanan enerji tasarrufu, plazma nitrürleme işleminin en önemli üstünlüklerindedir. Bunun yanı sıra; işlem sırasında ölçü değişimi ve deformasyon riskinin minimum düzeyde olması, düşük basınçlarda çalışıldığından gaz tasarrufunun maksimum düzeyde olması, nitrürasyon yapılması istenilmeyen yani sertleşmesi istenilmeyen yüzeylerin mekanik olarak izolasyonunun mümkün olması, gaz veya diğer atıklarla çevreyi kirletmemesi, insan sağlığı açısından zararlı olmaması, nitrürleme parametrelerinin dolayısıyla işlemin otomasyona uyumlu olması, iş parçası üzerindeki tüm girinti, çıkıntı ve delikler üzerinde homojen bir azot difüzyonunun sağlanabilmesi, nitrürlenecek parçanın büyüklüğü ve ağırlığının önemli olmaması da bu yöntemin sağlamış olduğu diğer üstünlüklerdir (Özdemir ve Erten 2005).

Yaygın olarak hidrojen ve azot gazlarının karışımı ile gerçekleştirilen (Sun and Bell 1991; Alsaran *et al.* 2002) ve günümüzde askeri amaçlı olarak da kullanılan plazma ile nitrürleme işlemi, özellikle motor pistonlarında, krank millerinde, valflerde, kam milinde, dişlilerde, matkap, zımba gibi kesici takımlarda, derin çekilebilen malzemelerde, dönme ve eğilmeye maruz kalan tüm makine parçalarında kullanılmaktadır. Ekonomikliği ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle plazma nitrürleme işleminin endüstride kullanım alanı artmıştır (Çelik *et al.* 2005).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

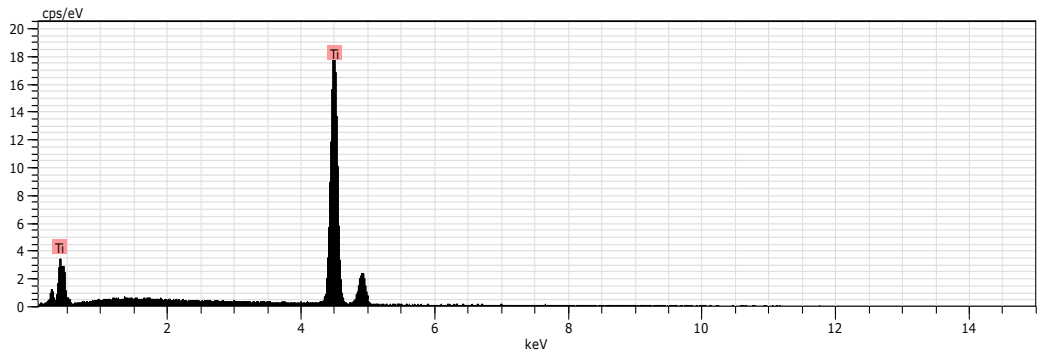
#### 3.1. Deney Malzemesi

Bu çalışmada deney malzemesi olarak boyutları 15x15x5mm olan ticari saflıktaki titanyum (Kalite 2) kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilen saf titanyum numuneler, sırasıyla 60, 400, 800, 1200 SiC zımparalar ile parlatıldıktan sonra yağ giderimi ve yüzey aktifleştirme işlemleri için sırasıyla aseton ve HCl çözeltileri içerisinde yaklaşık 15 saniye süresince bekletilmiştir. Her bir ara safhada, saf su ile durulama yapılmıştır. Numuneler, sıcak hava fanıyla kurutulduktan sonra yüzey işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Saf titanyum (Kalite 2) (%) kimyasal bileşimleri.

Deney Malzemesi	Kimyasal Bileşim (%)					
	O	H	N	Fe	C	Ti
Saf Titanyum (Kalite 2)	0.25	0.015	0.03	0.3	0.1	Geri Kalan

Şekil 3.1’de ticari saflıktaki titanyumun EDS grafiği verilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelerin sembolleri ve hangi işlemin uygulandığı ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Deneylerde kullanılan saf titanyumun EDS grafiği.

### 3.2. Akımsız Ni-B Kaplama

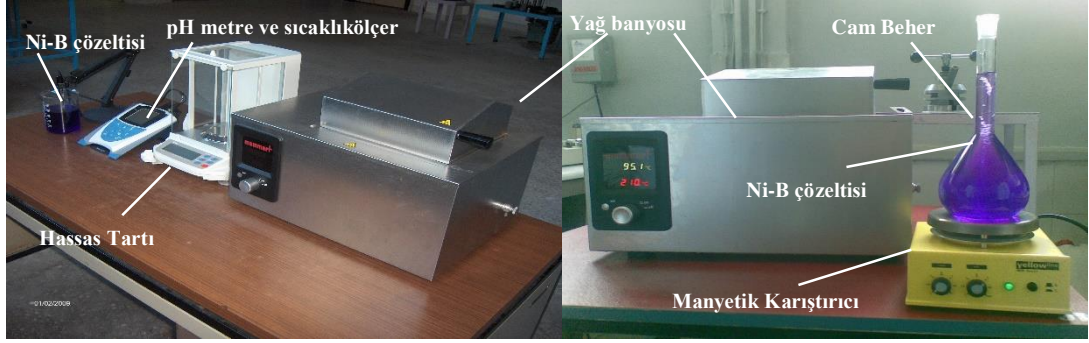
Akımsız Ni-B kaplama işleminde kullanılan malzemeler Şekil 3.2’de verilmiştir. 1 litre kaplama çözeltisi hazırlamak için 5gr NiCl<sub>2</sub> (metalik iyon kaynağı), 45gr NaOH (alkalinitenin muhafazası için), 50ml NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> etilendiamin (bileşik yapıcı madde), 0.00725gr Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Dengeleyici), 0.6gr NaBH<sub>4</sub> (indirgeyici madde) ve saf su kullanılmıştır. Kaplama çözeltisini hazırlamak için kullanılan maddelerin miktarlarının ölçümünde dijital hassas tartı kullanılmıştır. Çözeltinin pH’ı, pHmetre yardımıyla ölçülmüş, pH değeri 13.5 ve rengi koyu mor olan bir çözelti hazırlanmıştır.

**Çizelge 3.2.** Akımsız Ni-B deney parametreleri.

Numune İsmi	Ön İşlem	Akımsız Ni-B Deney Parametreleri			
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	pH	Çözelti (gr/l)
Ti_NiB	Yok	95	60	13.5	5gr NiCl <sub>2</sub> , 45gr NaOH, 50ml NH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub> , 0.00725gr Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 0.6gr NaBH <sub>4</sub>
Ti_Nit.500_NiB	Nitrürleme	95	60	13.5	
Ti_Nit.600_NiB	Nitrürleme	95	60	13.5	
Ti_Nit.700_NiB	Nitrürleme	95	60	13.5	

Elde edilen homojen çözelti, kaplanacak olan numunelerin koyulduğu kabın içerisine dökülmüştür. Ni-B çözeltisiyle doldurulan kap, 95°C sıcaklığa ayarlanmış olan yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş, 60 dakikalık kaplama sürecinin ardından numuneler çıkarılarak durulanmıştır. Kaplama işleminin ardından numunelerin bazılarında 400°C’de 1 saat süreyle ve argon gazı ortamında ısıl işlem uygulanmıştır.





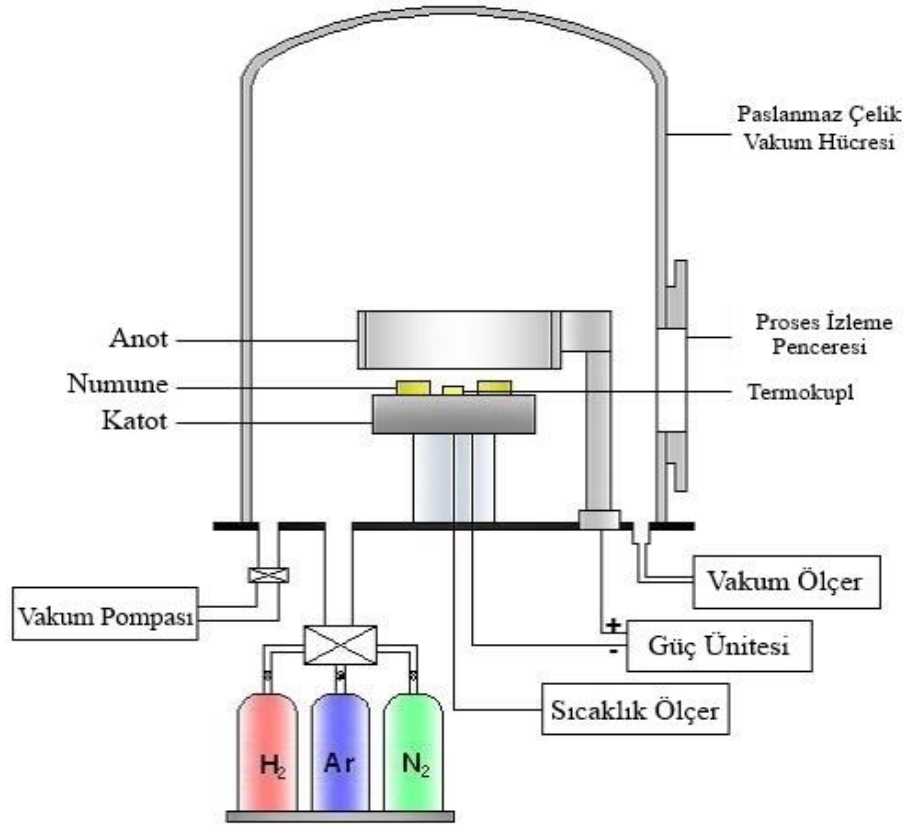
**Şekil 3.2.** Akımsız Ni-B kaplama deney düzeneği.

### 3.3. Plazma Nitrürleme İşlemi

Plazma nitrürleme işlemi, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklık değerlerinde 4 saat işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan gaz karışımı, %75 azot (N<sub>2</sub>) ve %25 hidrojen'dir (H<sub>2</sub>). Çalışma basıncı ise 500Pa'dır. Numunelerin yüzeyleri sırasıyla 80, 220, 400, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile temizlenmiş ve deneye hazır hale getirilmiştir. Deney, Şekil 3.3'te resimde görülen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Numuneler deney düzeneğine yerleştirildikten sonra sisteme güç kaynağından elektrik akımı verilip sistemde temassızlık olup olmadığı kontrol edilmiştir. Gerekli kontrollerden sonra sistem yaklaşık 2Pa basınca kadar vakuma alınmıştır. Ardından sisteme hidrojen gazı verilmiş ve 500Pa çalışma basıncında sistemin kararlı hale gelmesi beklenilmiştir. Sistem kararlı hale geldikten sonra, hidrojen gazı ile dolu sisteme akım verilmiş ve plazma oluşturulmuştur. Yaklaşık 15 dakika kadar bu işleme devam edilmiştir, böylece numunelerin yüzeyleri, mevcut olan nem vs. istenmeyen maddelerden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından akım kesilmiş ve hidrojen gazının valfi kapatılmıştır. Sistem tekrar 2Pa basınç seviyelerine kadar vakuma alınmış ve daha sonra hidrojen gazı sisteme verilmiştir. Çizelgeden %25 hidrojen gazının hangi basınca tekabül ettiğine bakılmış ve hidrojen gazı için yeterli basınç değerine ulaşıldığında azot tüpünün valfi açılmıştır. Sistem basıncı 500Pa basınca gelinceye kadar azot gazı gönderilmiştir. Sistem 500Pa basınçta kararlı hale gelince akım verilmiştir. Kademeli olarak çalışma sıcaklığına çıkılmış ve bu sıcaklıkta plazma nitrürleme işlemi, 4 saat boyunca uygulanmıştır.

Deney sona erdikten sonra vakum ortamında numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Plazma nitrürleme deneyi parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Yüzey işlemlerinin ardından numunelerin bazılarında 400°C'de 1 saat süreyle ve argon gazı ortamında ısıl işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Plazma Nitrürleme Deney Düzenegi (Yetim 2009).

Çizelge 3.3. Plazma Nitrürleme Deneyi Parametreleri.

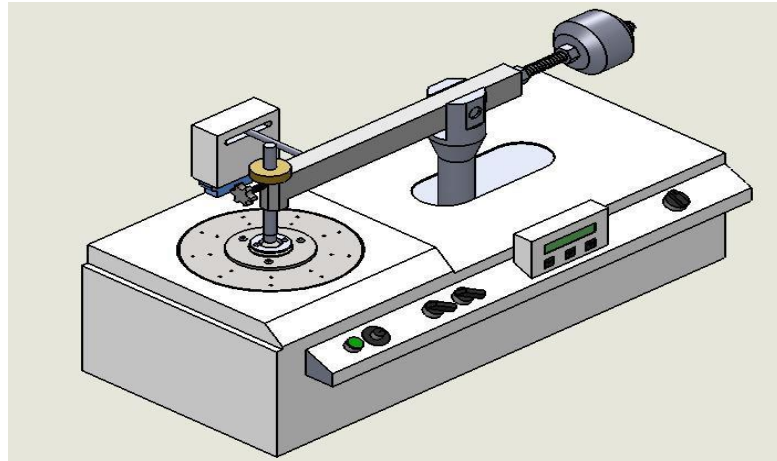
Numune İsmi	Ön İşlem	Plazma Nitrürleme Deneyi Parametreleri			
		Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Basınç (Pa)	Gaz Karışımı
Ti_Nit.500	Yok	500	4	500	% 75 N <sub>2</sub> + % 25 H <sub>2</sub>
Ti_Nit.600	Yok	600	4	500	
Ti_Nit.700	Yok	700	4	500	
Ti_NiB_Nit.500	Ni-B	500	4	500	
Ti_NiB_Nit.600	Ni-B	600	4	500	
Ti_NiB_Nit.700	Ni-B	700	4	500	

### 3.4. Aşınma DeneYleri

Yüzey işleMi uygulanmış saf titanyumun tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 3.4'te gösterilen Turkeyus PODTW&RWT pim-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Numuneler, 6 mm çapındaki alümina esaslı bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Uygulanan pim-disk aşınma deney şartları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Yapılan deneyler esnasında sürtünme katsayısı, cihaz tarafından otomatik olarak verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** Pim-disk aşınma deney şartları.

Parametreler	Değerler
Uygulanan Yük (N)	2
Aşınma Hızı (mm/sn)	36.65
İz Çapı (mm)	10
Sıcaklık (°C)	23±2
Nem (%RH)	47±3
Bilye Çapı (mm)	6
Aşınma Mesafesi (m)	141



**Şekil 3.4.** Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi (Çomaklı 2013).

Hacimsel aşınma oranını bulmak için aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

Aşınma mesafesi = Aşınma izinin çevresi × Dönme devri × Aşınma Zamanı

$$\text{Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{\text{Uygulanan yük} \times \text{Aşınma mesafesi}}$$

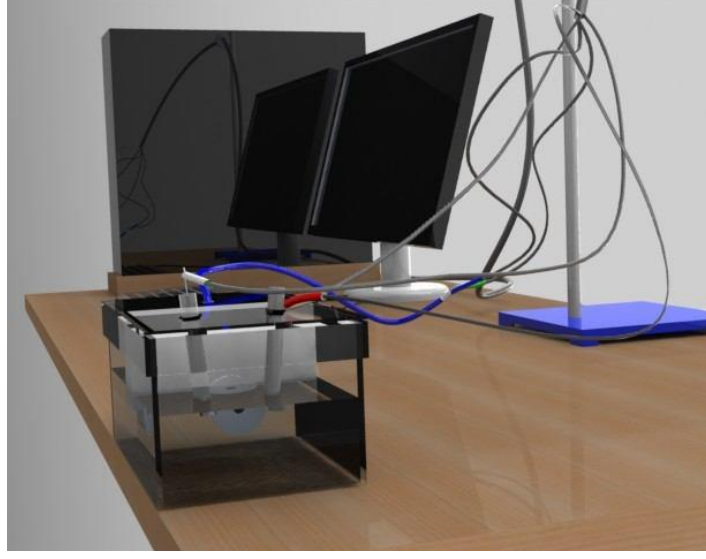
### 3.5. Korozyon Deneyleri

Korozyon testleri yüzey işlemi uygulanmış saf titanyumun korozyon karakteristiklerinin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Korozyon deneylerinde pH değeri 7.25 olan Ringer solüsyonu kullanılmıştır. Ringer solüsyonunun içeriği Çizelge 3.5'te verilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Korozyon deneylerinde kullanılan ringer solüsyonunun içeriği.

Reaktif	Miktar (gr/l)
Sodyum klorür	6
Potasyum klorür	0.3
Sodyum laktat (%100'lük)	3.1
Kalsiyum klorür, 2H <sub>2</sub> O	0.2
Enjeksiyonluk su k.m.	1000 ml

Korozyon deneyleri GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat /Galvanostat/ ZRA cihazında, Potansiyodinamik Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği kullanılarak yapılmıştır. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak grafit çubuk ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır (Yıldız 2009). Korozyon test düzeneği Şekil 3.5'te verilmiştir.



**Şekil 3.5.** Korozyon test düzeneği (Çomaklı 2013).

Numunelerin önce açık devre potansiyel değişimleri ölçülmüş (OCP, potansiyel-zaman eğrileri) ve Ringer solüsyonu ortamındaki her bir numunenin deney süresi 3 saat olarak ayarlanmıştır. Açık devre potansiyeli; korozyon hücresine herhangi bir potansiyel ya da akım uygulanmadığında, referans elektrota göre çalışma elektrotunun sahip olduğu potansiyeldir. Korozyonun başlaması için polarizasyonun yeterli mertebede gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu sebeple, potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerinin öncesinde numuneler üzerine OCP (açık devre potansiyeli) tekniği yapılmıştır.

Potansiyodinamik eğrileri, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileridir. Potansiyodinamik eğrileri korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyon deneylerinde kullanılan veriler Çizelge 3.6'da verilmiştir. Yapılan potansiyel taramasında başlangıç ve bitiş potansiyel değerleri, açık devre potansiyeline veya referans elektrotuna göre ölçülebilir. Yapılan deneylerde, potansiyel değerleri  $E_{oc}$  (açık devre potansiyeli)'ye göre yapılmıştır.

**Çizelge 3.6.** Korozyon deneyleri kurulum parametreleri.

<b>Kurulum Parametreleri</b>	<b>Değerler</b>
Başlangıç Potansiyeli (V)	-0.25 vs Eoc
Bitiş Potansiyeli (V)	+2.5 vs Eoc
Tarama Hızı (mV/sn)	1
Numune Veri Alım Peryodu (sn)	1
Numune Alanı (cm <sup>2</sup> )	0.3848

### 3.6. Isıl İşlem Deneyleri

Akımsız Ni-B, plazma nitrüleme ve her ikisinin kombineli bir şekilde uygulandığı yüzey işlemlerine tabi tutulmuş saf titanyum numunelere, Nabertherm L 5/11 Isıl İşlem Fırını'nda (Şekil 3.6), argon gazı ortamında 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemin ardından numuneler, argon gazı ortamında oda sıcaklığına kadar fırın içerisinde soğutulmuştur.



**Şekil 3.6.** Isıl işlem fırını.

### 3.7. Mikro-sertlik Ölçümleri

Yüzey işlemleri uygulanmış saf titanyum ile işlemsiz saf titanyumun yüzey sertlikleri, Şekil 3.7'de görülen Buehler Micromet 2001 mikro-sertlik cihazında ölçülmüştür. Batıcı uç olarak  $136^\circ$  tepe açısına sahip Vickers uç kullanılmıştır. Ölçümler, 100gr'lık yükte ve 15sn boyunca gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Mikro-sertlik ölçüm cihazı.

### 3.8. XRD Analizleri

Numunelerin XRD ölçümleri;  $\lambda=1.5405\text{\AA}$  dalga boyunda,  $\text{CuK}\alpha$  radyasyon kaynaklı Rigaku-2200D/Max marka geniş aralıklı difraktometre cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.8). XRD ölçümleri,  $2\theta=20-80^\circ$  tarama açısında ve 2 derece/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.8.** XRD cihazı.

### **3.9. SEM Analizleri**

Çalışmalarımızda kullandığımız numunelerin kesit görüntüleri, yüzey topoğrafyaları, aşınma izleri ve korozyon ürünlerinin resimleri Şekil 3.9’da görülen Zeiss Evo LS10 marka taramalı elektron mikroskobu ile Karadeniz Teknik Üniversitesi’nde görüntülenmiştir.





**Şekil 3.9.** Taramalı Elektron Mikroskobu.

Kesit görüntüsü alınacak olan kaplanmış numuneler öncelikle bakalite alınmıştır. Daha sonra 400, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile zımparalanmış ve ardından alümina ile parlatılmıştır. Bu işlemlerin ardından numuneler dağlanmış ve SEM görüntüleri bu şekilde çekilmiştir.

### **3.10. Numune Kodları**

Araştırma Bulguları ve Tartışma bölümünde kolaylık sağlaması açısından, yapılan yüzey işlemleri sonucunda elde edilen numunelerin her birine kod verilmiştir. Bu kodlar ve kodların açıklamaları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Deneyleerde kullanılan numunelerin kodları ve açıklamaları.

<b>Kod</b>	<b>Açıklama</b>
İşlemsiz Ti	Yüzey işleme uygulanmamış saf titanyum
Ti_NiB	Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum
Ti_NiB+400	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.500	500°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.600	600°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.700	700°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.500_NiB	500°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.600_NiB	600°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.700_NiB	700°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış saf titanyum
Ti_NiB_Nit.500	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 500°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_NiB_Nit.600	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 600°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_NiB_Nit.700	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 700°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.500+400	500°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde 400°C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.600+400	600°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde 400°C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.700+400	700°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde 400°C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum
Ti_Nit.500_NiB+400	500°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum
Ti_Nit.600_NiB+400	600°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum
Ti_Nit.700_NiB+400	700°C'de plazma nitrürleme işlemi ve akabinde akımsız Ni-B kaplama uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum
Ti_NiB_Nit.500+400	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 500°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum
Ti_NiB_Nit.600+400	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 600°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum
Ti_NiB_Nit.700+400	Akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 700°C'de plazma nitrürleme işlemi uygulanmış, sonrasında 400°C'de ısıtım işlemi tabii tutulmuş saf titanyum

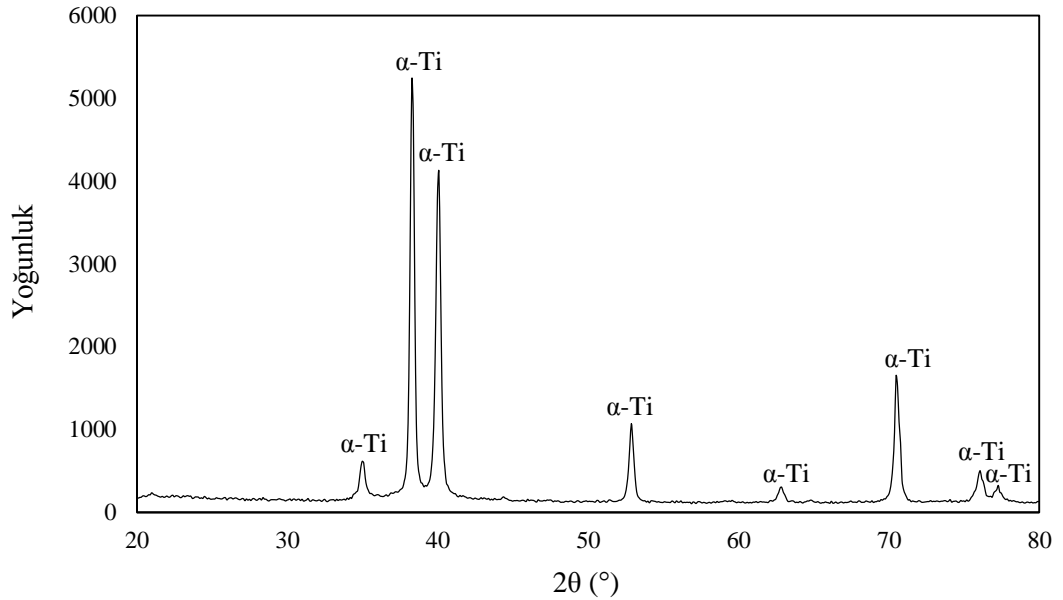
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, saf titanyum (Kalite 2) numunelere; akımsız Ni-B kaplama, plazma nitrürleme ve bu iki yüzey işleminden oluşan dubleks yüzey işlemi uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen veriler aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

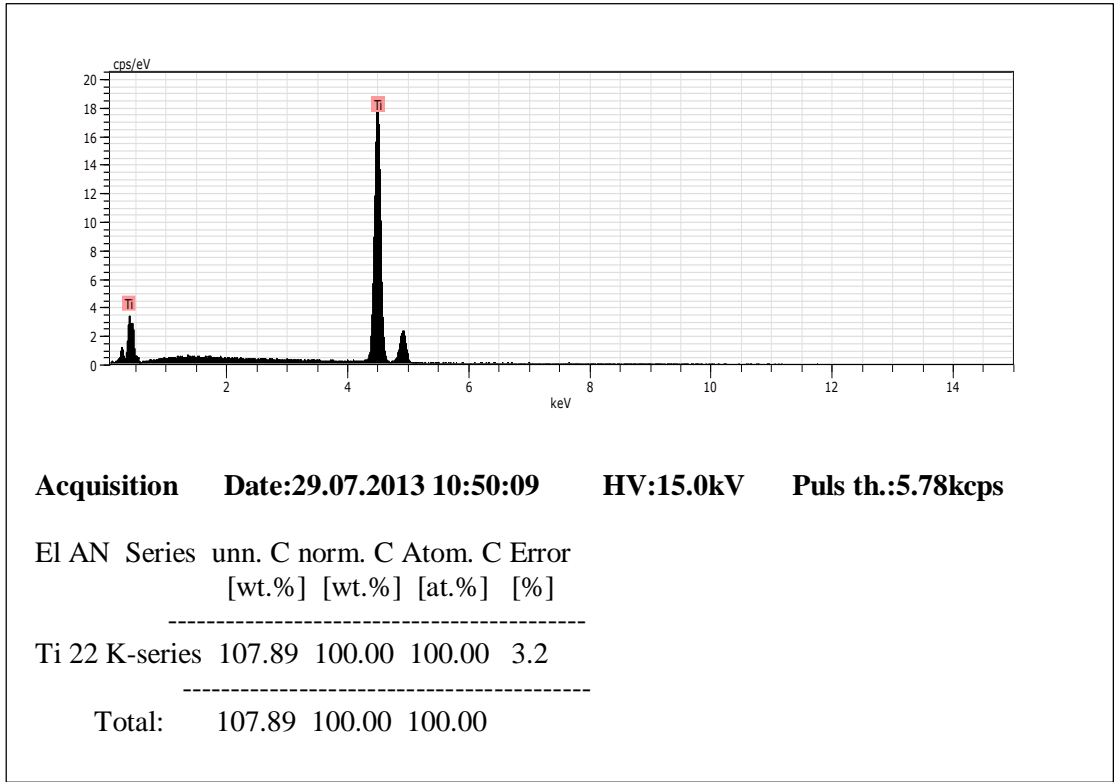
##### 4.1. Yapısal Analiz

###### 4.1.1. XRD analizleri

Şekil 4.1’de verilen saf titanyumun XRD grafiğinden de görüldüğü üzere, ICDD 01-089-3725 numaralı kart dikkate alındığında saf titanyumun yapısının tamamen hegzagonal  $\alpha$ -Ti fazından meydana geldiği anlaşılmaktadır (Purcek *et al.* 2009). Çalışmada kullanılan saf titanyumun EDS analiz sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir.

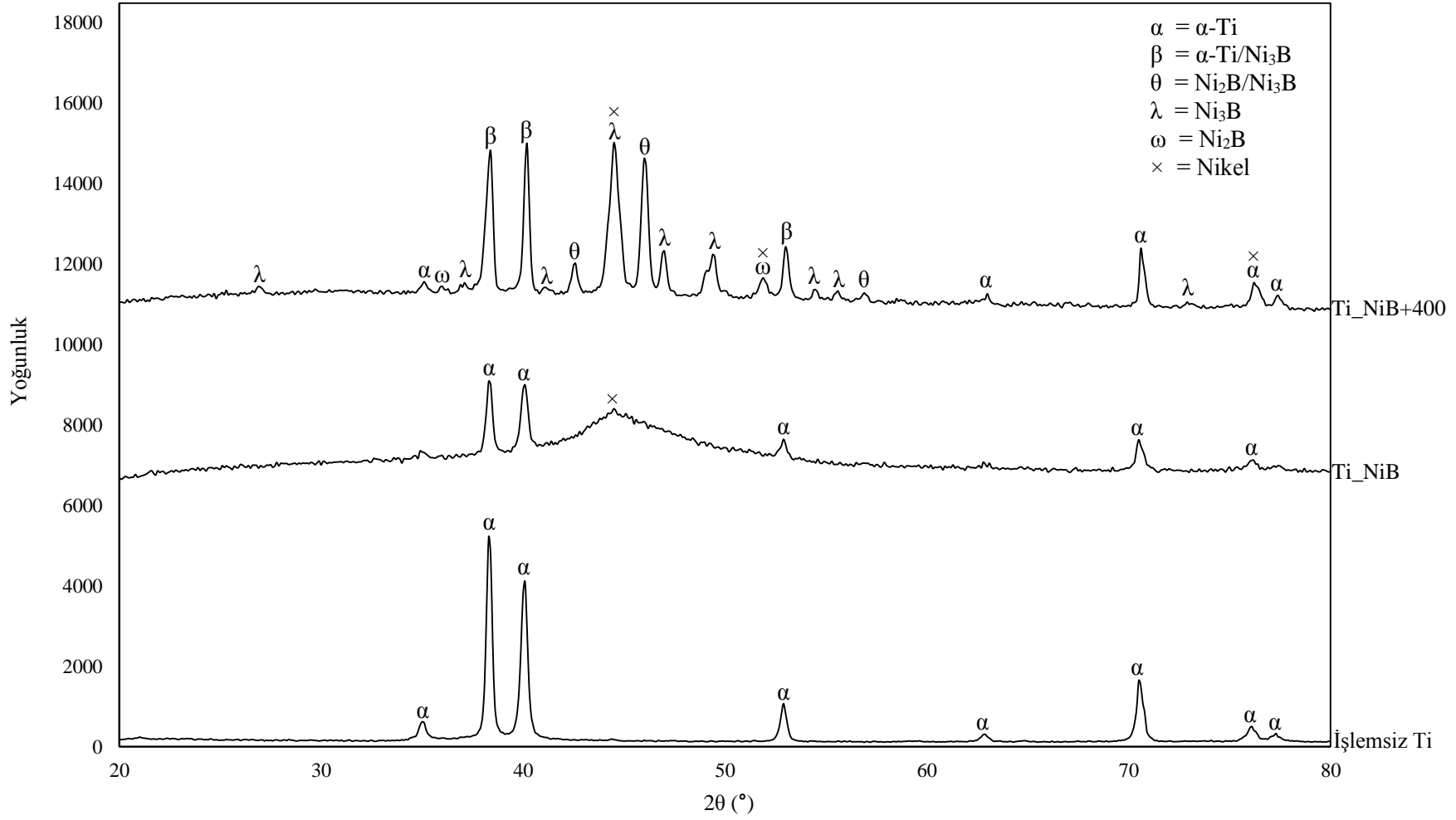


Şekil 4.1. Saf titanyumun XRD grafiği.



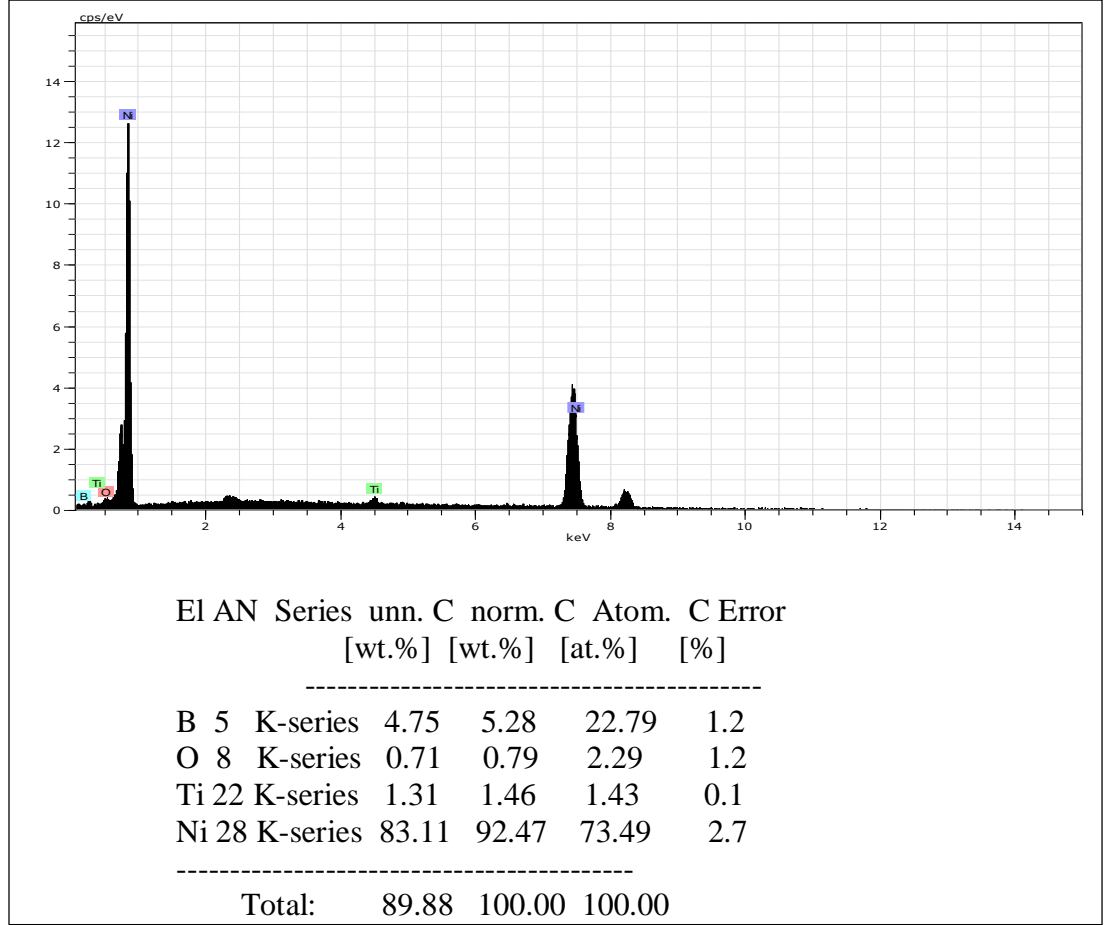
**Şekil 4.2.** Saf titanyumun EDS analiz sonucu.

Şekil 4.3'te akımsız Ni-B kaplanmış ve sonrasında ısı işlem görmüş saf titanyuma ait XRD grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde kaplamaların XRD spektrumlarında, saf titanyum taban malzeme üzerine yapılan akımsız Ni-B kaplama işlemi sonucunda, taban malzemedan gelen piklerin kısmen perdeleniği ve uygulanan ısı işlemi ardından Ni ve B difüzyonu ile taban malzemeye ait olmayan yeni fazların oluştuğu dikkat çekmektedir. Akımsız Ni-B kaplamanın (Ti\_NiB) XRD grafiğinde  $2\theta=44.1^\circ$  ile  $2\theta=52.2^\circ$  arasındaki bölge, kaplamanın amorf bölgesini göstermektedir.  $2\theta=44.6^\circ$ 'de Ni fazından gelen pikin yanı sıra,  $2\theta=35^\circ$ ,  $2\theta=38.3^\circ$ ,  $2\theta=40.1^\circ$ ,  $2\theta=52.9^\circ$ ,  $2\theta=70.5^\circ$ ,  $2\theta=76.2^\circ$  ve  $2\theta=77.4^\circ$  taban malzemedan yansıyan düşük yoğunluklu pikler görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplama işleminde kaplamanın kristal yapısını, metal alaşımının ayrışması belirler. Çözeltideki bor ayrışması nispeten büyük olduğu için (%5.28 ağırlıkça) nikel fazının çekirdeklenmesi önlenmektedir ve bu durum kaplama yapısının amorf olmasına neden olur (Krishnaveni *et al.* 2005). Ni-B amorf alaşımı,  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  içeren çeşitli kümelerden oluşabilir (Li *et al.* 2001). Böyle bir durumda  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  kümelerinin rastgele paketlenmesi, kafes yapısının makroskobik olarak düzenli şekillenmesine engel olur (Chen *et al.* 2008).



**Şekil 4.3.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıl işleme tabi tutulmuş saf titanyuma ait XRD spektrumları.

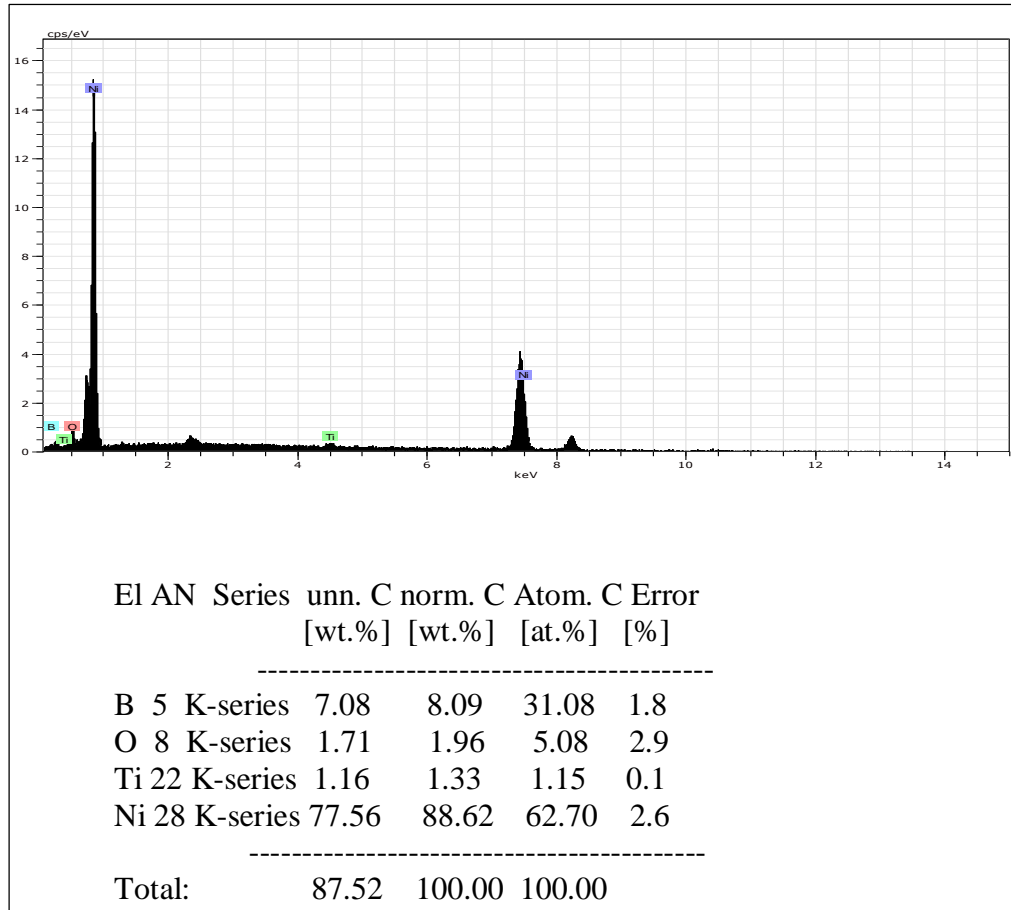
Saf titanyuma uygulanan akımsız Ni-B kaplama sonrası elde edilen yüzeyin EDS analiz sonucu Şekil 4.4'te verilmiştir. EDS analiz sonucuna göre kaplama, ağırlıkça; %5.28 oranında Bor, %0.79 oranında Oksijen, %1.43 oranında Titanyum ve %92.47 oranında Nikel'den oluşmaktadır.



**Şekil 4.4.** Akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun EDS analizi.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplama, 400°C'de 1 saat süreyle ısıtılma tabi tutulduğunda (Ti<sub>2</sub>NiB+400) amorf olan yapı kristalin hale dönüşmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Durrani 2008; Nazarian-Samani *et al.* 2010; Pal *et al.* 2011). Isıl işlem sonucunda elde edilen yapı incelendiğinde, yapının CuAl<sub>2</sub>-θ tipi hacim merkezli tetragonal Ni<sub>2</sub>B ve Fe<sub>3</sub>C sementit tipi ortorombik Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluştuğu görülmektedir (Raghavan 2007). Buradan Ni<sub>3</sub>B fazının, dökme demir ve çelik

malzemeler içerisinde bulunan  $Fe_3C$  sementit yapısı ile kristalografik olarak izotopik olduğu anlaşılmaktadır (Bülbül ve Çelik 2014).  $Ni_2B$  için 00-048-1222 numaralı ICDD kart ve  $Ni_3B$  için 00-048-1223 numaralı ICDD kart dikkate alındığında;  $2\theta=27^\circ$ ,  $2\theta=37.1^\circ$ ,  $2\theta=41.2^\circ$ ,  $2\theta=47^\circ$ ,  $2\theta=49.2^\circ$ ,  $2\theta=49.5^\circ$ ,  $2\theta=54.5^\circ$ ,  $2\theta=55.7^\circ$  ve  $2\theta=73^\circ$ 'deki pikler  $Ni_3B$  fazına ait piklerdir.  $2\theta=36^\circ$  ve  $2\theta=51.9^\circ$ 'deki pikler  $Ni_2B$  fazına aittir.  $2\theta=38.4^\circ$ ,  $2\theta=40.2^\circ$  ve  $2\theta=53^\circ$ 'deki pikler saf titanyum/ $Ni_3B$  pikleridir. Bu üç pikin yoğunluğu, ısıl işlemle birlikte ortaya çıkan  $Ni_3B$  fazı nedeniyle artmıştır.  $2\theta=42.6^\circ$ ,  $2\theta=46^\circ$  ve  $2\theta=57^\circ$ 'deki pikler ise  $Ni_2B/Ni_3B$  pikleridir. Isıl işlem sonrası akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun EDS analizi Şekil 4.5'te verilmiştir. Isıl işlem sonrasında kaplamadaki Bor oranı ağırlıkça %8.09'a yükselirken Nikel oranı ise ağırlıkça %88.62'ye düşmüştür.



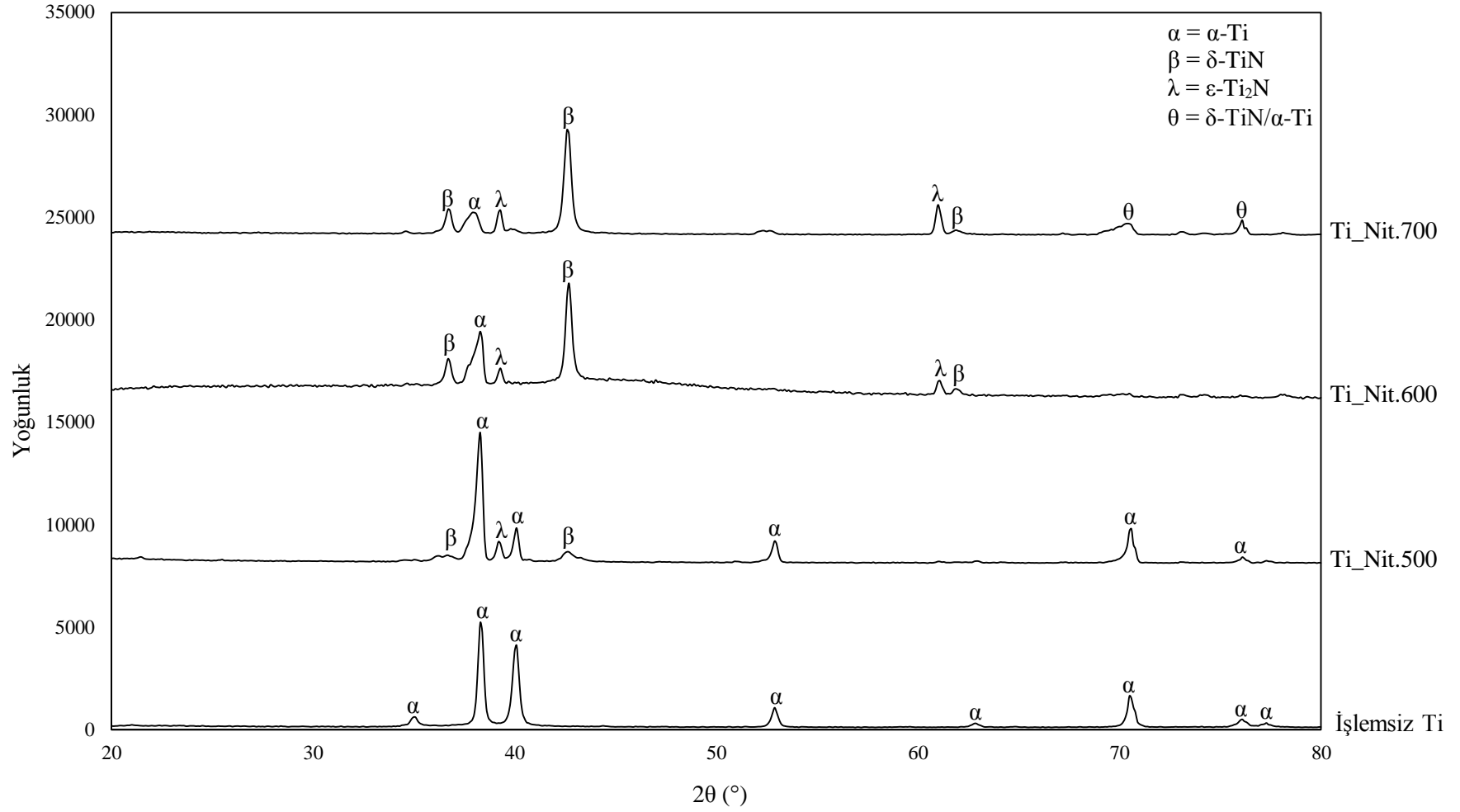
Şekil 4.5. Akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun ısıl işlem sonrası EDS analizi.

Şekil 4.6'da 4 saat süreyle 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda plazma nitrürleme işlemine tabi tutulmuş saf titanyum numunelerin XRD grafikleri verilmiştir. Literatürde, karmaşık bir süreç olarak ifade edilen titanyum alaşımlarında nitrürlenmiş tabakanın oluşumu, basitleştirilmiş fiziksel bir model ile aşağıdaki gibi açıklanabilir:

$\beta$  dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklar için geçerli olan bu model, difüzyon kurallarına dayalı olan bir modeldir. Plazma nitrürleme işlemi sırasında, titanyum içerisine doğru difüze olan azot atomlarının  $\alpha$ -Ti yapısı içerisinde arayer çözeltisi oluşturması sonucu meydana gelen tabakaya difüzyon tabakası denilmektedir. Azot atomlarının arayer çözeltisi oluşturma işlemi,  $\alpha$ -Ti yapısının azot çözme kabiliyeti sürdüğü müddetçe devam eder. Eğer  $\alpha$  fazının çözebileceği değerden daha yüksek bir değerde azot yoğunluğu meydana gelirse azot ile zenginleştirilmiş  $\alpha$ -Ti yapısının üzerinde  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı oluşur. Benzer şekilde, azot yoğunluğunun  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının oluşumu için gerekli olan değerden fazla olması durumunda ise  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı  $\delta$ -TiN fazına dönüşür. Azot yoğunluğunun yanı sıra bu faz dönüşümünü etkileyen en önemli parametreler, işlem sıcaklığı ve süresidir (Malinov *et al.* 2003).

Uygun işlem sıcaklığı ve sürelerinde yapılan plazma nitrürleme işleminin ardından titanyum yüzeyinde  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N/ $\delta$ -TiN yapısı meydana gelir ve bu yapı "bileşik tabaka" olarak isimlendirilir. Bunun sonucunda, yüzeyde arayer azot atomları ile zenginleştirilmiş  $\alpha$ -Ti yapısından oluşan difüzyon tabakası ile bu tabakanın üzerinde  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarından oluşan bileşik tabaka elde edilmiş olur (Zheceva *et al.* 2006). Plazma nitrürleme işlemiyle saf titanyum ve alaşımlarının nitrürlenmesi sonucunda  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarının oluşması hem işlem süresiyle hem de işlem sıcaklığıyla doğrudan ilişkilidir. Kararlı  $\delta$ -TiN fazının 600°C ve üzerindeki sıcaklık değerlerinde meydana geldiği literatürdeki çalışmalarda vurgulanmaktadır (Yılbaş *et al.* 1996; Fouguet *et al.* 2004). İşlem sıcaklığının artmasıyla taban malzemedan gelen  $\alpha$ -Ti fazına ait piklerin yoğunluğu azalmaktadır. Bu durum, bileşik tabakayı oluşturan  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarının yoğunluğunun arttığını kanıtlamaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur (Lakshmi *et al.* 2002; Fouguet *et al.* 2004; Rahman *et al.* 2007; Yılmaz 2008; Yıldız 2009; Yetim 2009).



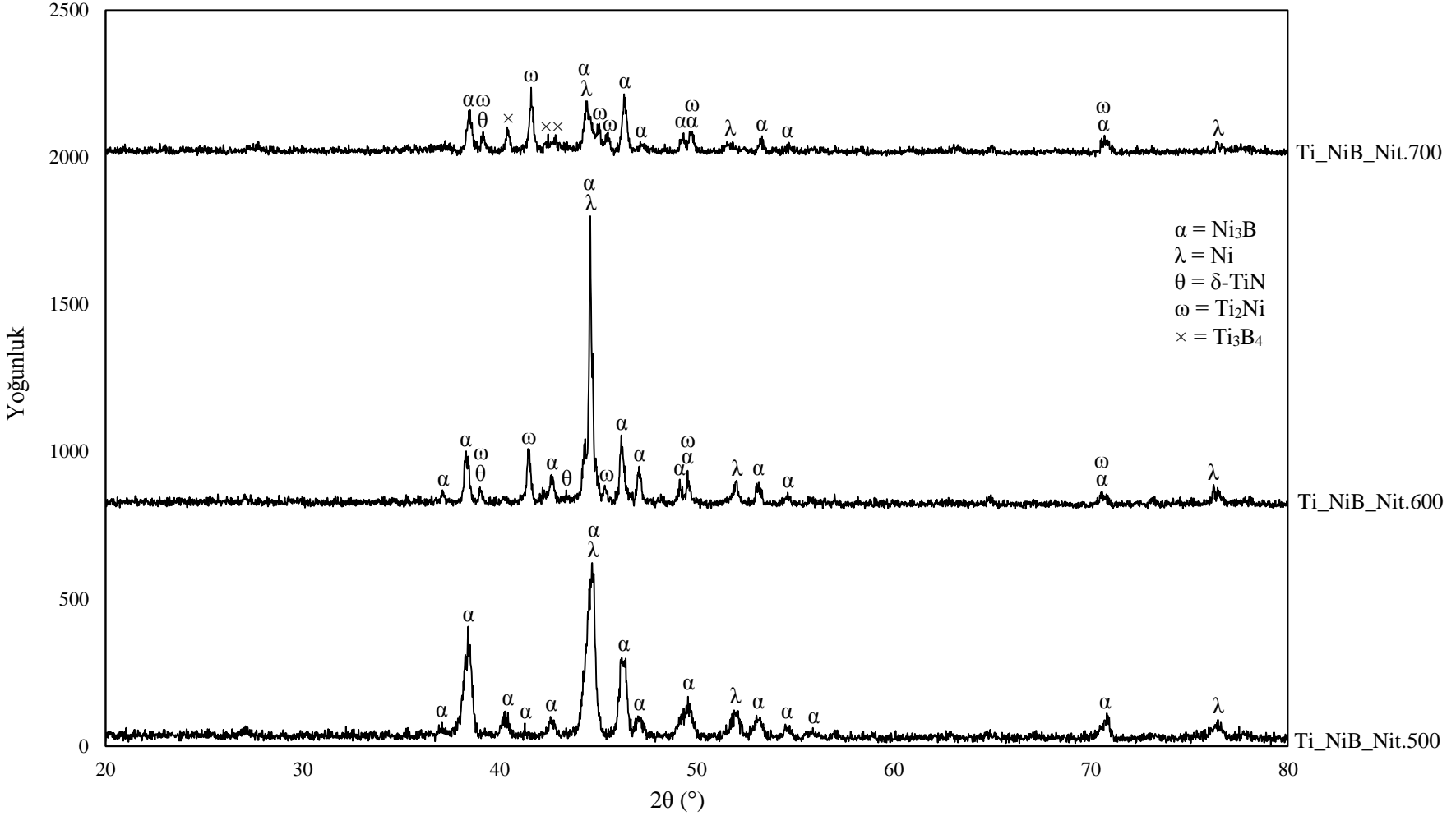


Şekil 4.6. İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de nitrülenmiş saf titanyuma ait XRD spektrumları.

$\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı için ICDD 01-076-0198 numaralı kart ile  $\delta$ -TiN fazı için ICDD 01-087-0633 numaralı kart ışığında, 500°C'de nitrürleşmiş saf titanyum (Ti\_Nit.500) numunenin grafiği incelendiğinde,  $2\theta=35^\circ$  ve  $2\theta=77.4^\circ$ 'deki taban malzemedeki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte  $2\theta=39.2^\circ$ 'de  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı ve  $2\theta=42.7^\circ$ 'de ise  $\delta$ -TiN fazı ortaya çıkmıştır. 600°C sıcaklıkta nitrürleşmiş saf titanyumun (Ti\_Nit.600) XRD grafiğine bakıldığında, taban malzemedeki  $2\theta=38.3^\circ$ 'deki pik hariç bütün piklerin yok olduğu görülmektedir. 500°C'de nitrürleşmiş saf titanyumda  $2\theta=42.7^\circ$ 'de ortaya çıkan  $\delta$ -TiN fazı, 600°C'de nitrürleşmiş saf titanyumda çok daha fazla belirginleşerek yoğunluğu yüksek bir faz haline gelmiştir. Ayrıca 600°C'de nitrürleşmiş saf titanyumda  $2\theta=36.7^\circ$  ve  $2\theta=62.2^\circ$ 'lerde  $\delta$ -TiN fazı ile  $2\theta=61.1^\circ$ 'de  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı olduğu görülmektedir. 700°C'de nitrürleşmiş saf titanyumda (Ti\_Nit.700) ise yapıdaki ana fazın  $\delta$ -TiN fazı olduğu görülmektedir. 600°C'de nitrürleşen saf titanyumdaki  $\delta$ -TiN fazlarına ait piklerin, 700°C'de daha belirgin olduğu ve bunun sonucunda yapının daha da kararlı bir hale geldiği anlaşılmaktadır (Yılmaz 2008).

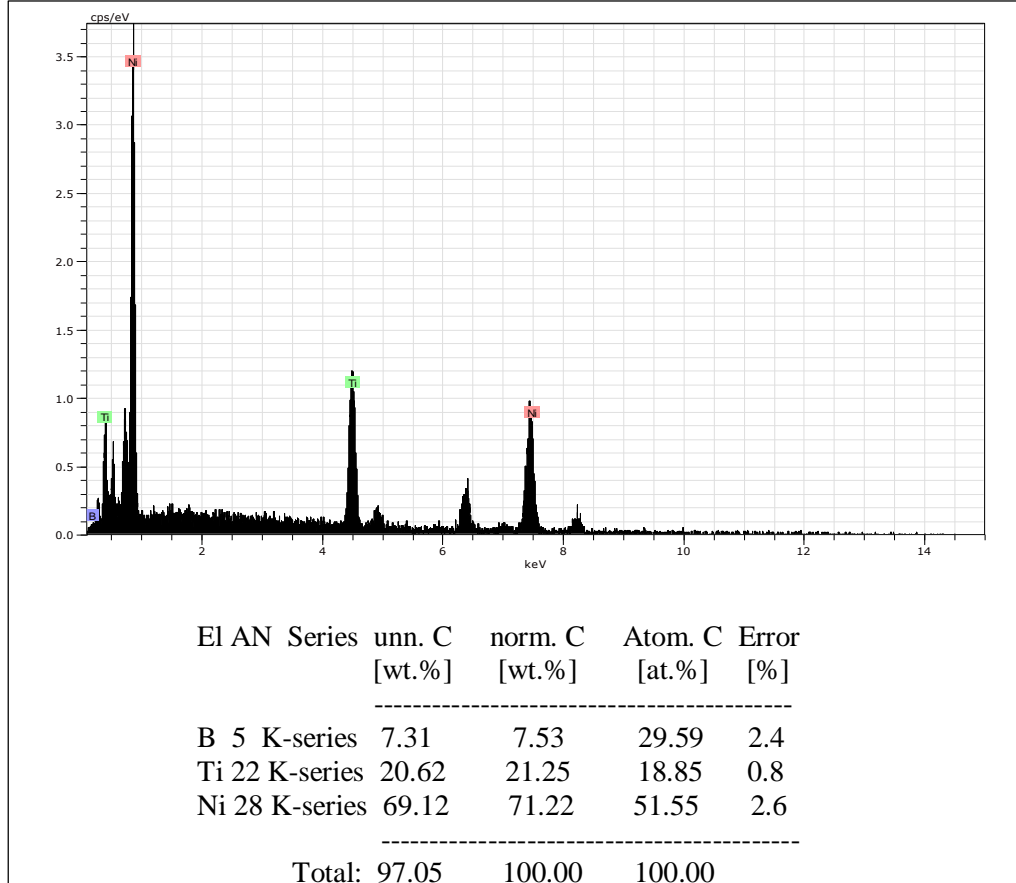
Şekil 4.7'de akımsız Ni-B kaplama üzerine 4 saat boyunca 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda plazma nitrürleme işlemine tabi tutulmuş saf titanyum numunelere ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerin analizlerinde; Ni<sub>3</sub>B fazı için ICDD 00-019-0834,  $\delta$ -TiN fazı için ICDD 00-002-1221, Ti<sub>2</sub>Ni fazı için ICDD 01-072-0442, Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> fazı için ICDD 00-019-1364 ve Ni fazı için ICDD 01-070-1849 numaralı kartlardan faydalanılmıştır. Isıl işlem uygulanmadığında amorf bir yapıya sahip olan akımsız Ni-B kaplamadaki Ni ve B, farklı sıcaklıklarda üzerine uygulanan plazma nitrürleme işlemlerinin ardından Ti ve N ile etkileşime girerek kristalin bir yapıya sahip yüzey elde edilmesini sağlamıştır. Bu dubleks yüzey işleminin XRD grafiğindeki piklerinin yoğunluğu, sadece plazma nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyum numunelerin piklerinin yoğunluğundan çok daha düşüktür.

Akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C'de nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyumun (Ti\_NiB\_Nit.500) XRD grafiği incelendiğinde, Ni<sub>3</sub>B fazının yapıya hâkim olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca,  $2\theta=44.4^\circ$ ,  $2\theta=51.8^\circ$  ve  $2\theta=76.4^\circ$ 'lerde Ni fazı bulunmaktadır.



**Şekil 4.7.** Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C’de nitrülenmiş, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrülenmiş ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrülenmiş saf titanyuma ait XRD spektrumları.

Akımsız Ni-B kaplama üzerine 600°C’de nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyumda da (Ti\_NiB\_Nit.600) yapıda Ni<sub>3</sub>B fazının hâkimiyeti bulunmaktadır. Ni<sub>3</sub>B ve Ni fazlarının yanı sıra 2θ=39.1°, 2θ=41.4°, 2θ=45.3°, 2θ=49.5°, 2θ=70.5°’lerde Ti<sub>2</sub>Ni ve 2θ=39.1° ve 2θ=43.5°’lerde δ-TiN fazları ortaya çıkmıştır. Ayrıca, 2θ=44.4°’deki pikin yoğunluğunun, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C’de nitrürleme yapılan saf titanyuma göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.8’de akımsız Ni-B kaplama üzerine 600°C’de nitrürleme yapılan saf titanyuma ait EDS analiz sonucu verilmiştir. EDS analiz sonucuna göre kaplanmış yüzey ağırlıkça; %7.53 oranında Bor, %21.25 oranında Titanyum ve %71.22 oranında Nikel’den oluşmaktadır.



**Şekil 4.8.** Akımsız Ni-B kaplama üzerine 600°C’de plazma nitrürleme yapılan saf titanyumun EDS analiz sonucu.

Akımsız Ni-B kaplama üzerine 700°C’de plazma nitrürleme yapılan saf titanyumun (Ti\_NiB\_Nit.700) XRD grafiği incelendiğinde ise fazlara ait piklerin yoğunluğunun

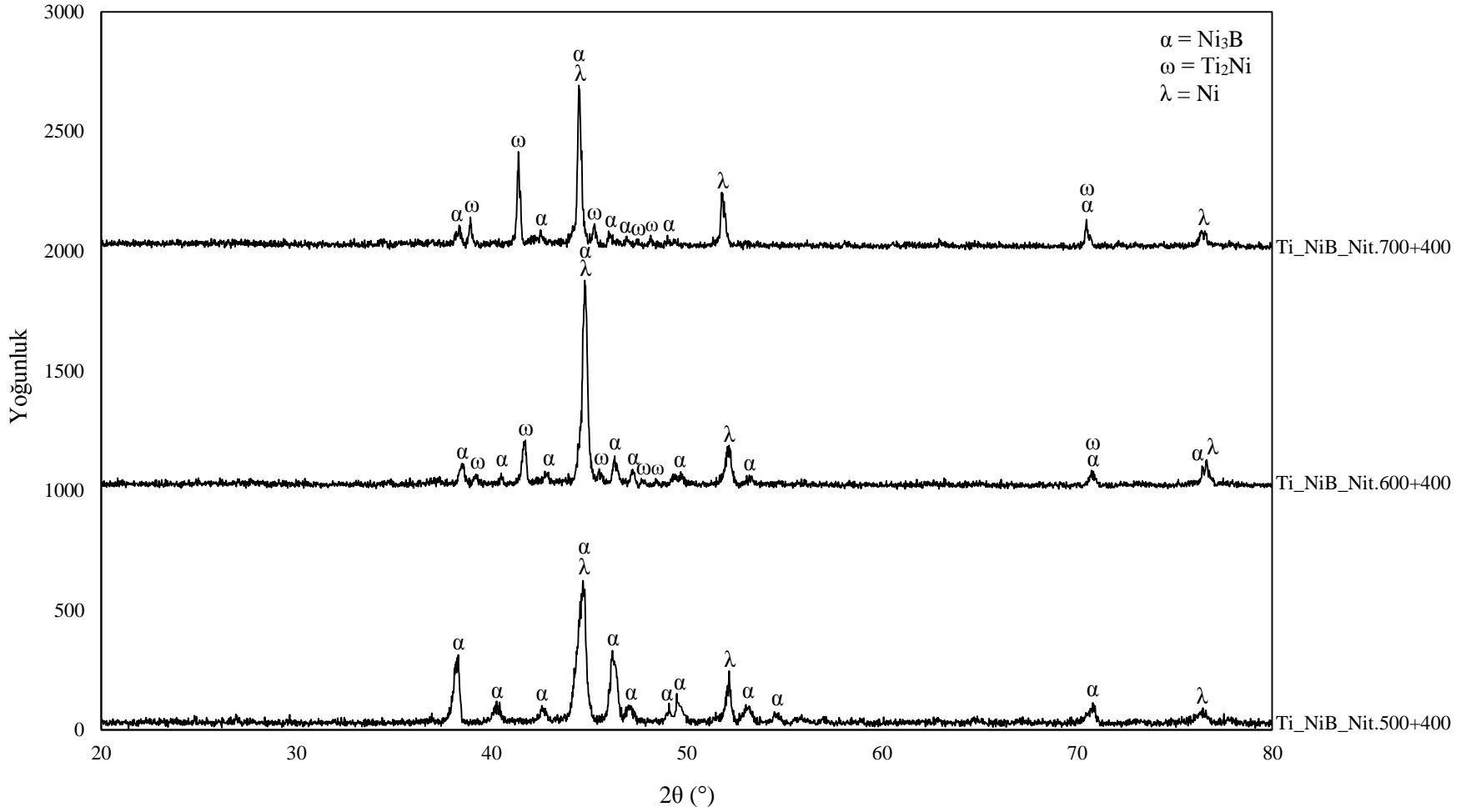
azaldığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, Ti\_NiB\_Nit.600'de var olan bazı piklerin ortadan kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca,  $2\theta=40.4^\circ$ ,  $2\theta=41.7^\circ$ ,  $2\theta=42.8^\circ$ 'lerde  $Ti_3B_4$  ve  $2\theta=45.1^\circ$ 'de  $Ti_2Ni$  fazlarının ortaya çıktığı görülmektedir.

Şekil 4.9'da akımsız Ni-B kaplama üzerine 4 saat boyunca  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  ve  $700^\circ C$  sıcaklıklarda plazma nitrürleme işlemi uygulandıktan sonra  $400^\circ C$ 'de 1 saat süreyle argon gazı ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş ve yine argon gazı ortamında fırın içerisinde soğutulmuş saf titanyum numunelere ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerin analizlerinde;  $Ni_3B$  fazı için ICDD 00-019-0834,  $Ti_2Ni$  fazı için ICDD 01-072-0442 ve Ni fazı için ICDD 01-070-1849 numaralı kartlardan faydalanılmıştır.

Isıl işlem uygulanan, akımsız Ni-B kaplama üzerine  $500^\circ C$ 'de nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyumun (Ti\_NiB\_Nit.500+400) XRD grafiği incelendiğinde, yapının Ni ve B tarafından oluşturulan fazlardan müteşekkil olduğu görülmektedir.  $2\theta=44.4^\circ$ ,  $2\theta=51.8^\circ$  ve  $2\theta=76.4^\circ$ 'lerde Ni fazı bulunmaktadır. Geri kalan pikler  $Ni_3B$  fazını göstermektedir.

Isıl işlem uygulanan, akımsız Ni-B kaplama üzerine  $600^\circ C$ 'de nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyumun (Ti\_NiB\_Nit.600+400) XRD grafiğine bakıldığında,  $2\theta=39.1^\circ$ ,  $2\theta=41.6^\circ$ ,  $2\theta=45.4^\circ$ ,  $2\theta=47.6^\circ$ ,  $2\theta=48.5^\circ$  ve  $2\theta=70.7^\circ$ 'lerde  $Ti_2Ni$  fazının ortaya çıktığı görülmektedir. Isıl işlemle birlikte piklerin yoğunluklarında dikkate değer derecede düşüş olmuştur. Ayrıca, Ti\_NiB\_Nit.600'de mevcut olan  $2\theta=37.1^\circ$ ,  $2\theta=43.3^\circ$  ve  $2\theta=54.6^\circ$ 'lerdeki piklerin, ısıl işlemin ardından ortadan kayboldukları görülmektedir.

Isıl işlem uygulanan, akımsız Ni-B kaplama üzerine  $700^\circ C$ 'de nitrürleme işlemi uygulanmış saf titanyumun (Ti\_NiB\_Nit.700+400) XRD grafiği incelendiğinde ise yapının  $Ni_3B$ , Ni ve  $Ti_2Ni$  fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Özellikle  $Ti_2Ni$  fazına ait piklerin yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Bunun yanında, ısıl işlem uygulanmamış durumda (Ti\_NiB\_Nit.700) yapıda bulunan  $Ti_3B_4$  fazının, ısıl işlem uygulandıktan sonra yok olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Ti\_NiB\_Nit.600+400'de  $2\theta=40.5^\circ$  ve  $2\theta=53.2^\circ$ 'lerde mevcut olan  $Ni_3B$  fazı ortadan kaybolmuştur.



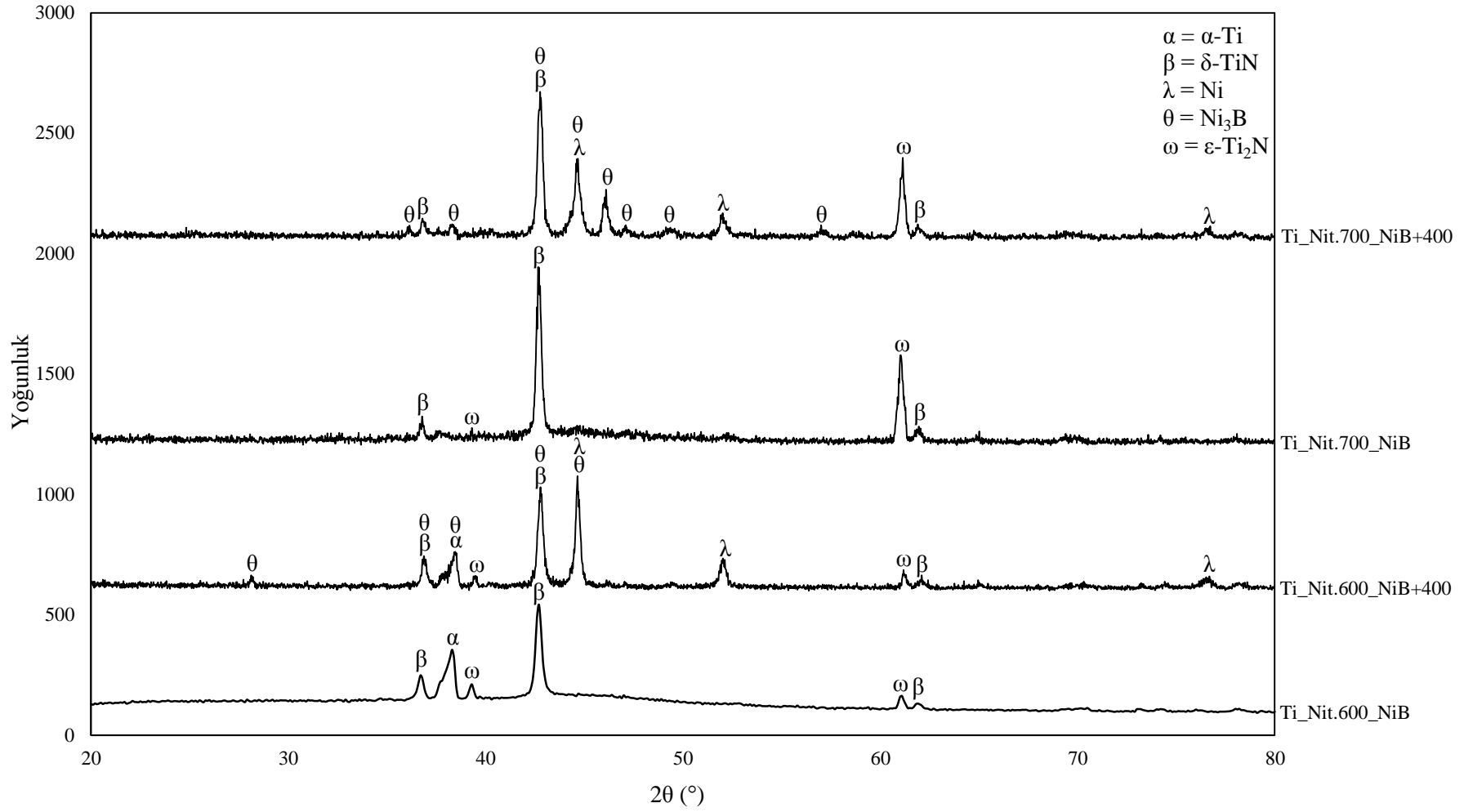
**Şekil 4.9.** Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C’de nitrülenmiş, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrülenmiş ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrülenmiş saf tityum numunelerin ısıl işlem sonrasına ait XRD spektrumları.

Şekil 4.10'da, 4 saat boyunca 600°C ve 700°C sıcaklıklarda plazma nitrüleme işlemi uygulandıktan sonra akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işleme tabi tutulan saf titanyum numunelere ait XRD grafikleri verilmiştir. 500°C'de yapılan plazma nitrüleme işlemi sonrasında akımsız Ni-B kaplama işlemi uygulanmış ancak kaplama elde edilememiştir. Bu nedenle bu işlem parametrelerine ait XRD spektrumları verilmemiştir.

Grafiklerin analizlerinde; Ni<sub>3</sub>B fazı için ICDD 01-082-1699, ε-Ti<sub>2</sub>N fazı için ICDD 00-017-0386, Ni fazı için ICDD 01-070-0989 ve δ-TiN fazı için ICDD 01-087-0633 numaralı kartlardan faydalanılmıştır.

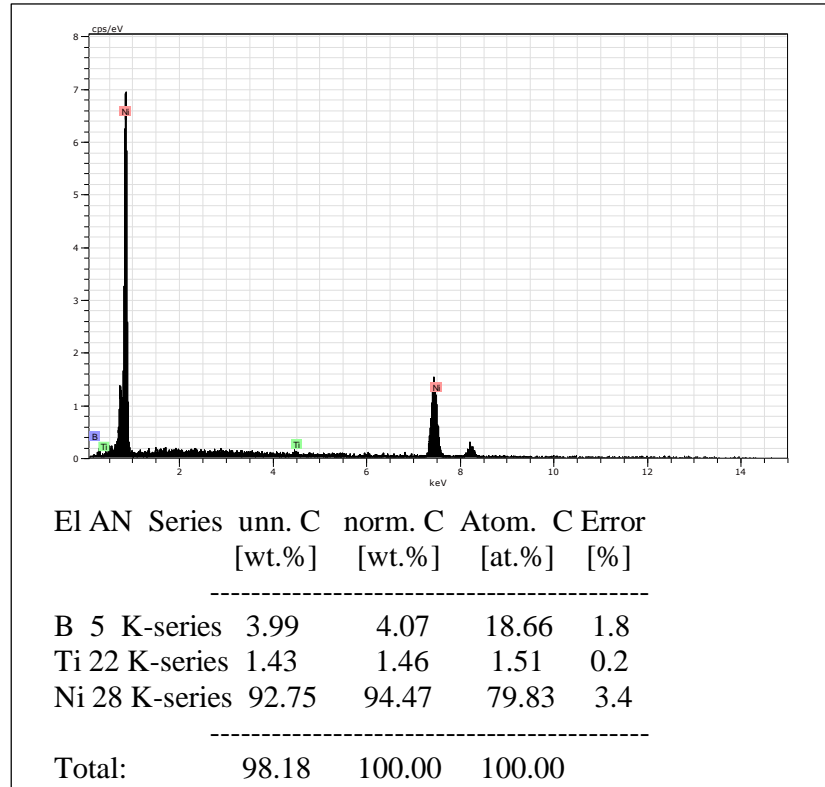
600°C sıcaklıkta plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun (Ti\_Nit.600\_NiB) XRD grafiği incelendiğinde, akımsız Ni-B kaplamanın amorf yapısı nedeniyle plazma nitrüleme işlemi sonrası oluşan fazlara ait piklerin kısmen perdelendiği görülmektedir. 2θ=38.3°'de taban malzemedeki gelen pik mevcuttur. 2θ=36.7°, 2θ=42.7° ve 2θ=62.2°'lerdeki pikler δ-TiN fazına aitken, 2θ=39.2° ve 2θ=61.1°'lerde ise ε-Ti<sub>2</sub>N fazı bulunmaktadır. 600°C'de plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ait EDS analizi Şekil 4.11'de verilmiştir. EDS analiz sonucuna göre kaplanmış yüzey ağırlıkça; %4.07 oranında Bor, %1.46 oranında Titanyum ve %94.47 oranında Nikel'den oluşmaktadır.

Isıl işlem uygulanan, 600°C sıcaklıkta plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun (Ti\_Nit.600\_NiB+400) XRD grafiğine bakıldığında, Ni-B kaplamanın amorf olan yapısının kristalize olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda; 2θ=28.1°, 2θ=36.7°, 2θ=38.3°, 2θ=42.7°, 2θ=44.6°'lerde Ni<sub>3</sub>B fazı ve 2θ=44.6°, 2θ=52.1°, 2θ=76.6°'lerde ise Ni fazı oluşmuştur. 2θ=36.7°, 2θ=42.7° ve 2θ=62.2°'lerdeki pikler δ-TiN fazına ait olup, 2θ=39.2° ve 2θ=61.1°'lerde ise ε-Ti<sub>2</sub>N fazı bulunmaktadır. Isıl işlem uygulanmış, 600°C'de plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ait EDS analizi Şekil 4.12'de verilmiştir. EDS analizine göre kaplanmış yüzeyin yapısı ağırlıkça; %3.99 oranında Bor, %1.03 oranında Titanyum ve %94.97 oranında Nikel'den oluşmaktadır.



**Şekil 4.10.** 600°C’de plazma nitrüleme işlemi sonrası akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işlem uygulanan saf titanyum ile 700°C’de plazma nitrüleme işlemi sonrası akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıl işlem uygulanan saf titanyum numunelere ait XRD spektrumları.



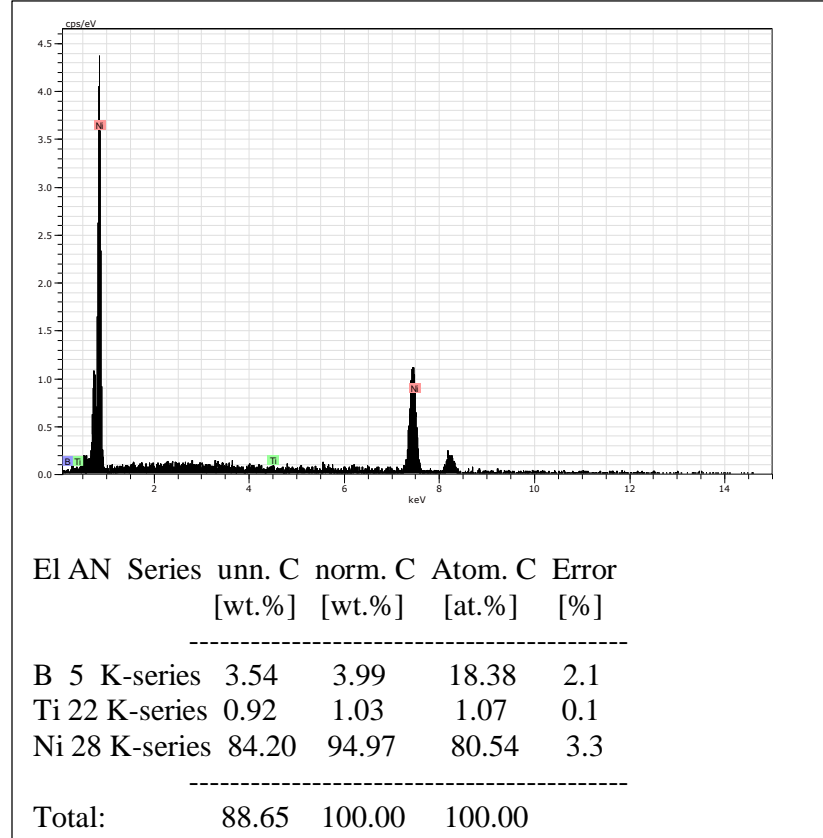


**Şekil 4.11.** 600°C’de plazma nitrürleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ait EDS analizi.

700°C sıcaklıkta plazma nitrürleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun (Ti\_Nit.700\_NiB) XRD grafiği incelendiğinde, akımsız Ni-B kaplamanın amorf yapısının burada da etkili olarak, plazma nitrürleme işlemi sonrası oluşan fazlara ait pikleri kısmen perdelediği görülmektedir. Ancak buradaki perdelene, 600°C sıcaklıkta yapılan plazma nitrürleme işleminden daha düşük boyutta meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak, 700°C sıcaklıkta plazma nitrürleme işlemiyle tamamen kararlı bir yapıya sahip olan  $\delta$ -TiN fazının oluşması düşünülmektedir.  $2\theta=36.7^\circ$ ,  $2\theta=42.7^\circ$  ve  $2\theta=62.2^\circ$ ’lerde  $\delta$ -TiN fazına ait pikler mevcut olup,  $2\theta=39.2^\circ$  ve  $2\theta=61.1^\circ$ ’lerde ise  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazına ait pikler görülmektedir.

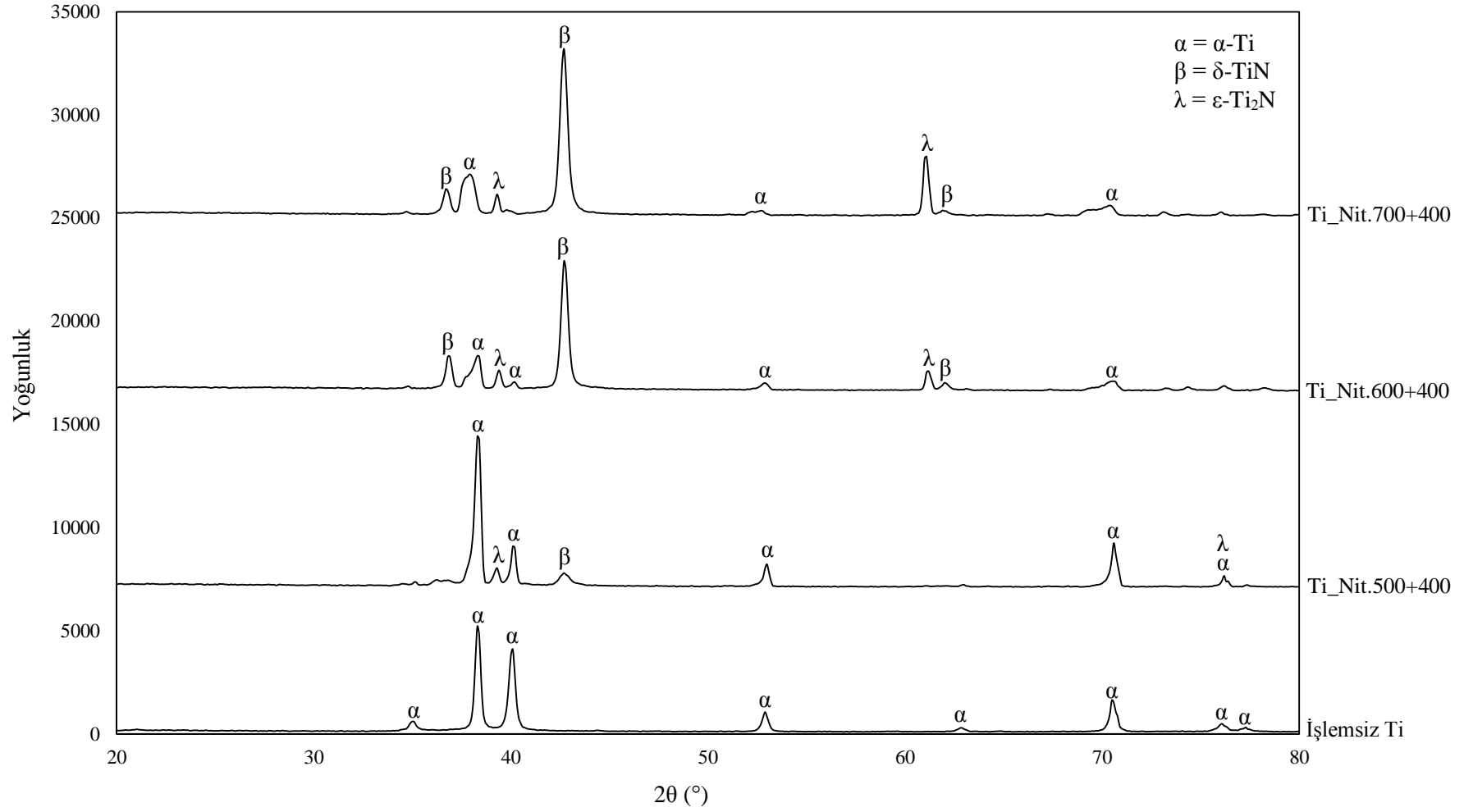
Isıl işlem uygulanan, 700°C sıcaklıkta plazma nitrürleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun (Ti\_Nit.700\_NiB+400) XRD grafiğine bakıldığında, ısıl işlemin etkisiyle, amorf yapıdaki Ni-B kaplamanın kristalin bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Amorf yapının kristalize olmasıyla birlikte  $2\theta=36.1^\circ$ ,  $2\theta=36.7^\circ$ ,

$2\theta=38.2^\circ$ ,  $2\theta=42.7^\circ$ ,  $2\theta=44.6^\circ$ ,  $2\theta=46^\circ$ ,  $2\theta=49.3^\circ$ ,  $2\theta=57^\circ$ lerde  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazı ile  $2\theta=44.6^\circ$ ,  $2\theta=52.1^\circ$ ,  $2\theta=76.6^\circ$ lerde Ni fazı ortaya çıkmıştır.



**Şekil 4.12.** 600°C’de plazma nitrüleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplanan ve akabinde ısıtılma işlemine tabi tutulan saf titanyuma ait EDS analizi.

Şekil 4.13’te 4 saat süreyle 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda plazma nitrüleme işlemlerinin ardından ısıtılma işlemine tabi tutulmuş saf titanyum numunelere ait XRD grafikleri görülmektedir. 400°C’de yapılan ısıtılma işleminin, nitrülenmiş saf titanyum numunelerde, yapısal olarak herhangi bir değişikliğe yol açmadığı anlaşılmıştır.



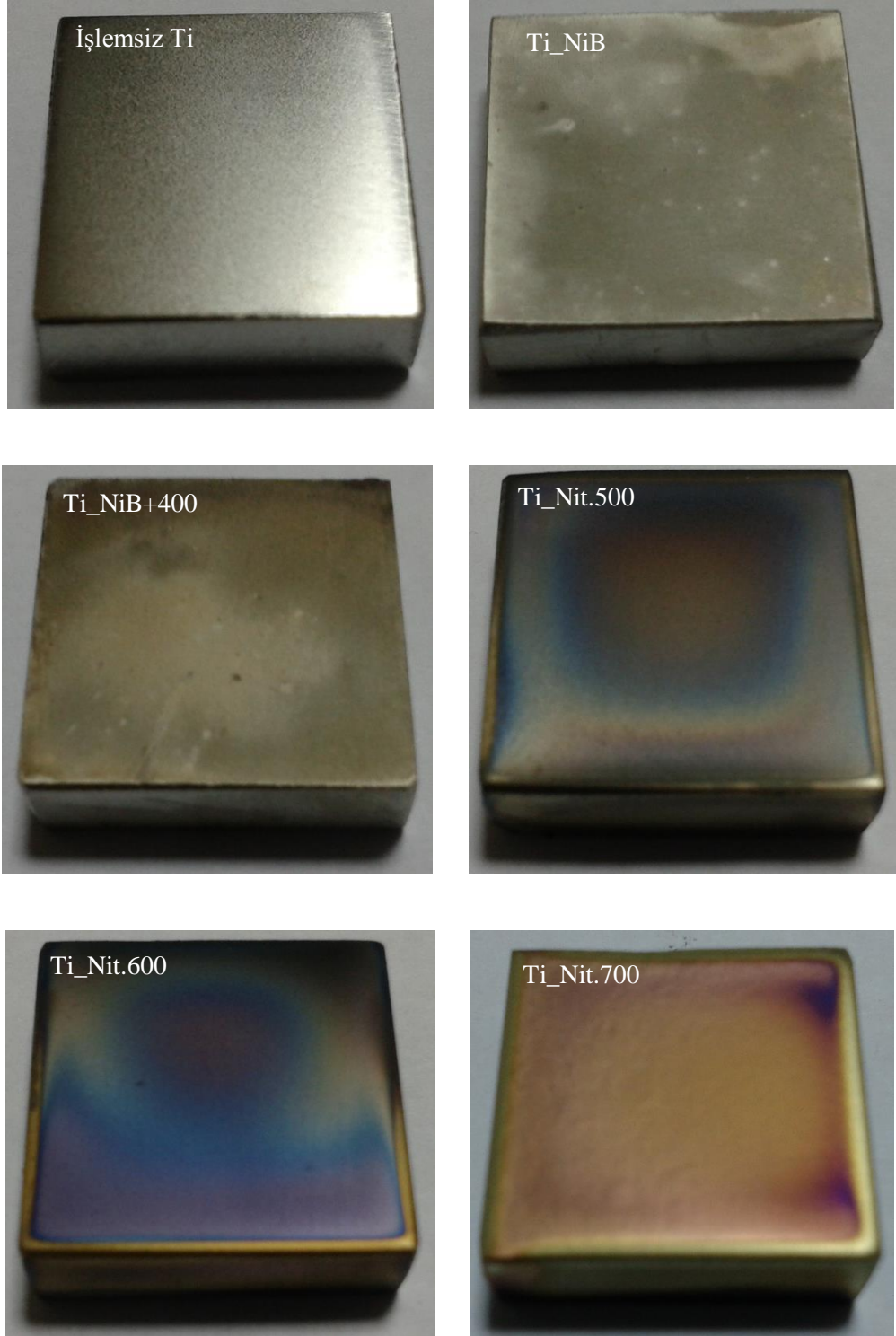
**Şekil 4.13.** İşlemsiz, 500°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış, 600°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış ve 700°C’de nitrülenmiş ve sonrasında ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait XRD spektrumları.

#### 4.1.2. SEM analizleri

##### 4.1.2.a. Yüzey görüntüleri

İşlemsiz saf titanyumun, farklı yüzey işlemleri uygulanan saf titanyumun ve yüzey işlemleri sonrası ısıtılma işlemi uygulanan saf titanyumun yüzey fotoğrafları Şekil 4.14'te verilmiştir. İşlemsiz saf titanyumun, mat-gri bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplama sonrası elde edilen yüzey de gri tonda bir renge sahipken akımsız Ni-B kaplamaya ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra ise yüzeyin renk tonu, açık griye yakın bir görünüm kazanmıştır.

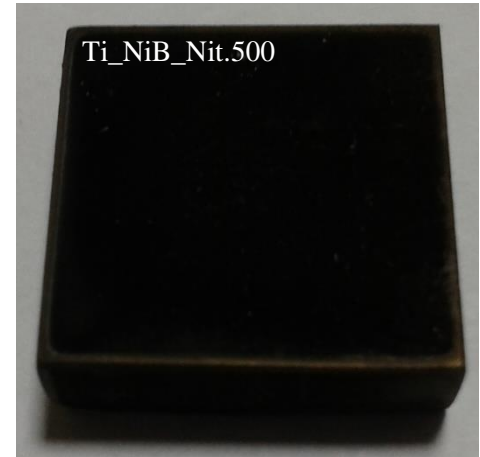
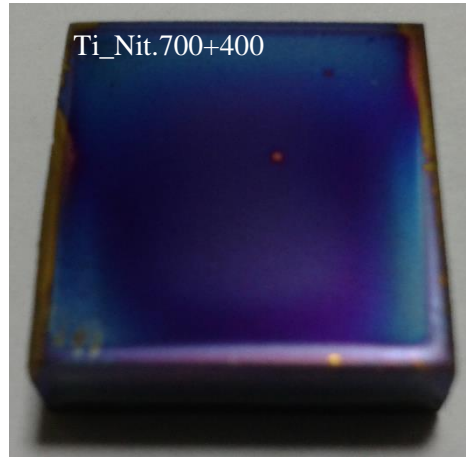
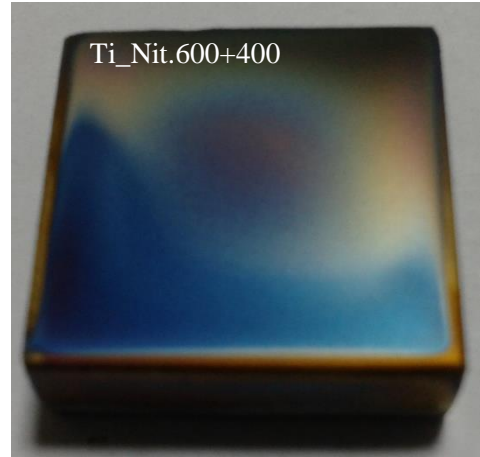
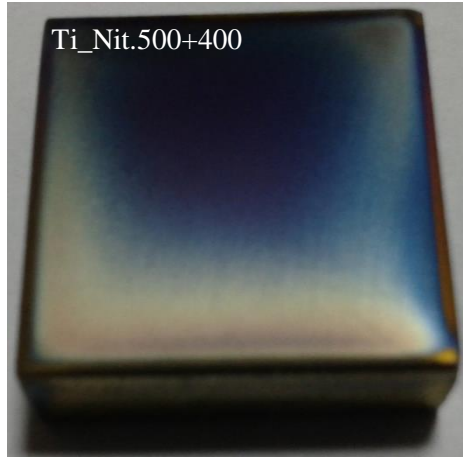
Plazma nitrürleme işleminden sonra saf titanyumun yüzeyinin sarı tonda bir renge sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nitrürleme işleminin sıcaklığı arttıkça özellikle 700°C'de uygulanan nitrürleme işleminden sonra yüzeyde hâkim olan sarı renk tonunun, altın sarısı renge dönüştüğü görülmektedir. Zhecheva *et al.* (2005) ve Nolan *et al.* (2006), yüzeyde oluşan altın sarısı rengin, modifiye edilmiş tabakada mevcut olan nitrürlerden ve ağırlıklı olarak  $\delta$ -TiN fazından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

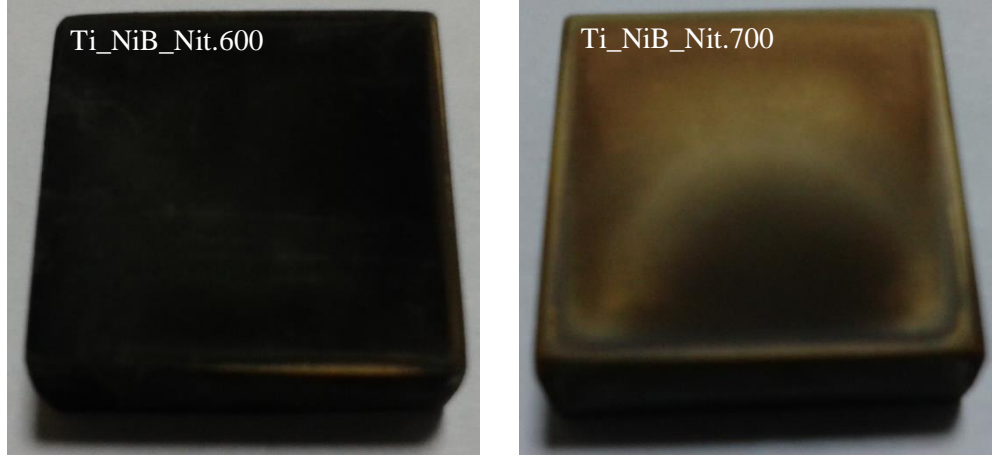


**Şekil 4.14.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve nitrülenmiş saf titanyum numunelerin yüzey fotoğrafları.

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, plazma nitrüleme işleminden sonra 400°C sıcaklıkta 1 saat uygulanan ısıtılmanın, sarı renkli yüzeyin mavi renkli bir yüzeye dönüşmesine neden olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle 700°C'de uygulanan nitrüleme işleminden sonra oluşan altın sarısı yüzey, ısıtılma işleminden sonra tamamen mavi renkte bir yapıya dönüşmüştür.

Akımsız Ni-B kaplamanın üzerine plazma nitrüleme işlemi uygulandığında ise saf titanyumun yüzeyi porozif bir yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.15). Özellikle, akımsız Ni-B kaplama sonrası 500°C ve 600°C sıcaklıklarında yapılan plazma nitrüleme sonrası yüzey, siyah bir renge sahip olmuştur. 700°C'deki plazma nitrüleme işleminden sonra ise yüzeyin sarımsı bir renk aldığı görülmektedir.

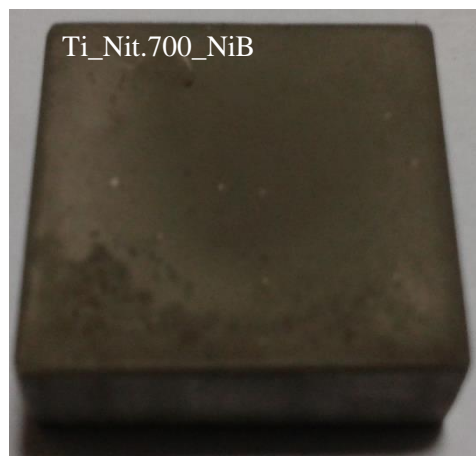
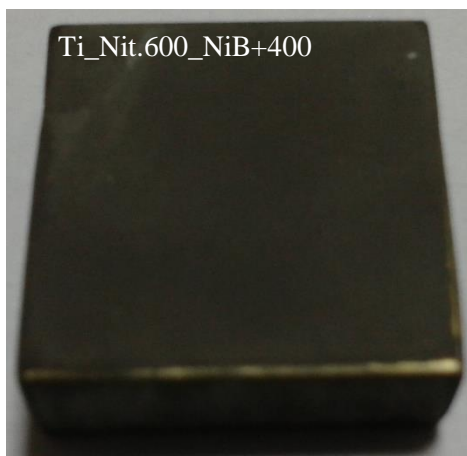
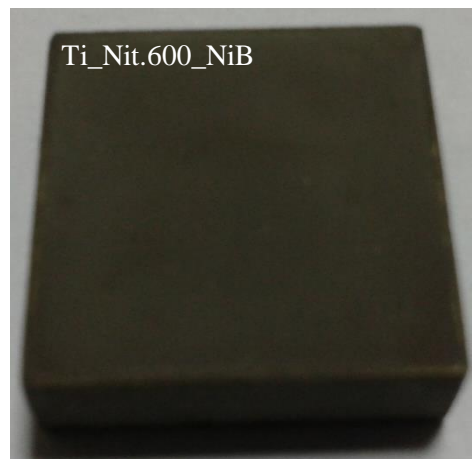
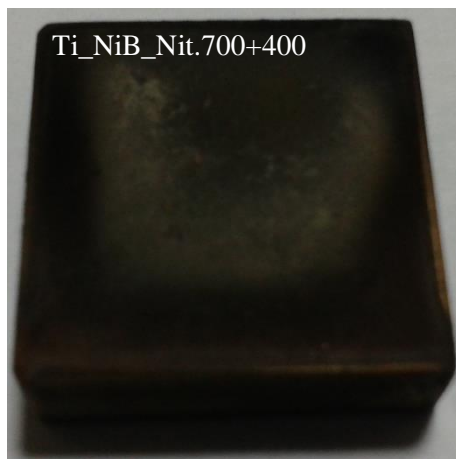
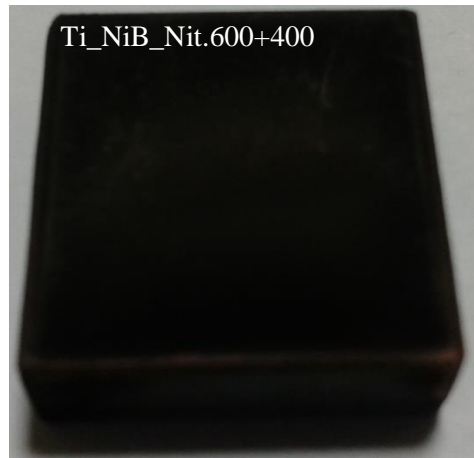
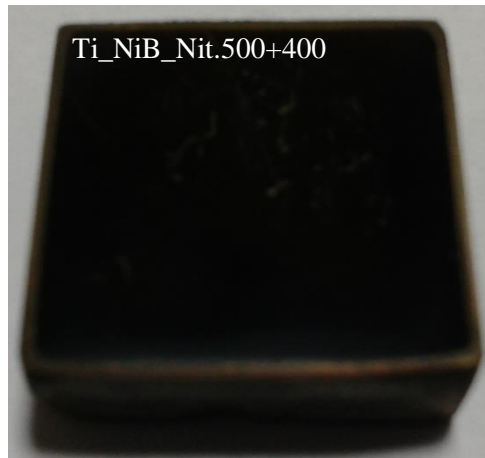




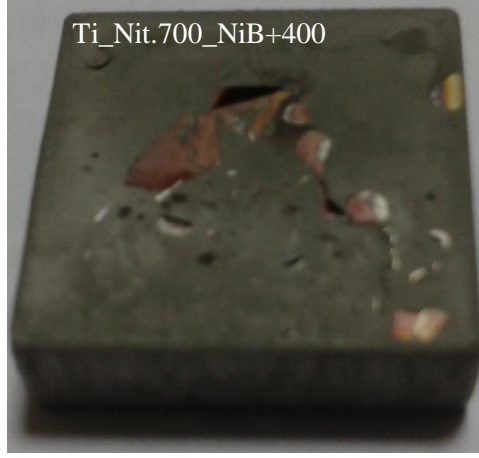
**Şekil 4.15.** Nitrürleme işleminden sonra ısıtılmış saf titanyum ve akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrürleme uygulanmış saf titanyum numunelere ait yüzey fotoğrafları.

Akımsız Ni-B kaplama üzerine yapılan plazma nitrürleme işlemlerinden sonra ısıtılmış saf titanyum ve akımsız Ni-B kaplama üzerine 700°C’de yapılan nitrürleme işleminden sonra oluşan sarımsı yüzeyin, siyah renkli bir yüzey haline dönüştüğü Şekil 4.16’da görülmektedir.

Plazma nitrürleme işlemi üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplamaya ait yüzey fotoğrafları Şekil 4.16’da verilmiştir. 500°C’de uygulanan plazma nitrürleme işleminden sonra akımsız Ni-B kaplama işlemi yapılmış ancak kaplama elde edilememiştir. 600°C ve 700°C sıcaklıklarında yapılan plazma nitrürleme işlemlerinden sonra uygulanan akımsız Ni-B kaplama işlemiyle saf titanyumun yüzeyinde grimsi bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Isıtılmış saf titanyum ve akımsız Ni-B kaplama üzerine 700°C’de plazma nitrürlemenin üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplamanın nitrürlenmiş yüzeyden ayrıldığı görülmüştür. Plazma nitrürleme + akımsız Ni-B kaplama işlemleri, kaplamanın taban malzemeye tutunması açısından en iyi sonucu, 600°C’de uygulanan plazma nitrürleme üzerine yapılan akımsız Ni-B kaplama işleminde göstermiştir.



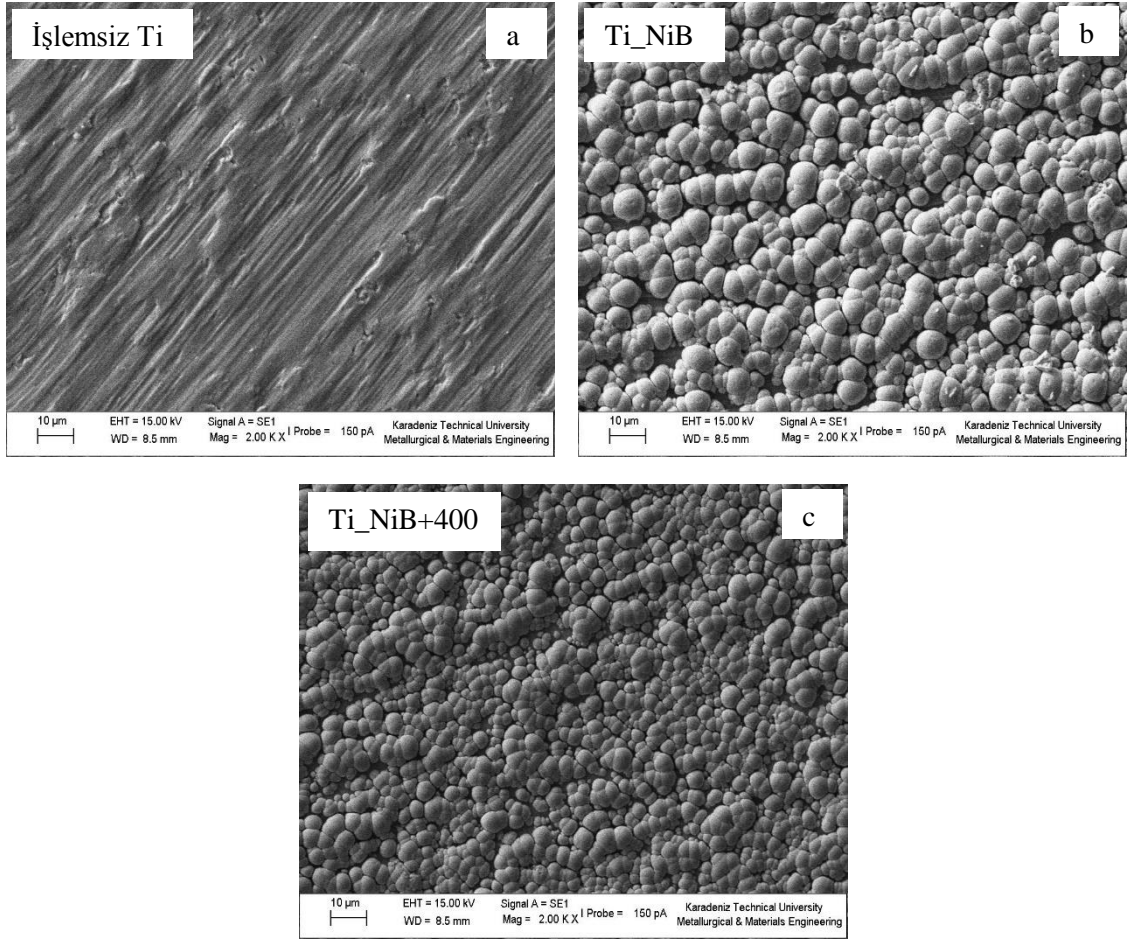




**Şekil 4.16.** Akımsız Ni-B kaplama üzerine yapılan nitrürleme işleminden sonra ısıtılmış saf titanyum, plazma nitrürlenmiş yüzey üzerine akımsız Ni-B kaplanan saf titanyum numunelere ait yüzeylerin fotoğrafları.

Şekil 4.17’de; işlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat boyunca ısıtılmış saf titanyuma ait yüzeylerin SEM görüntüleri verilmiştir.

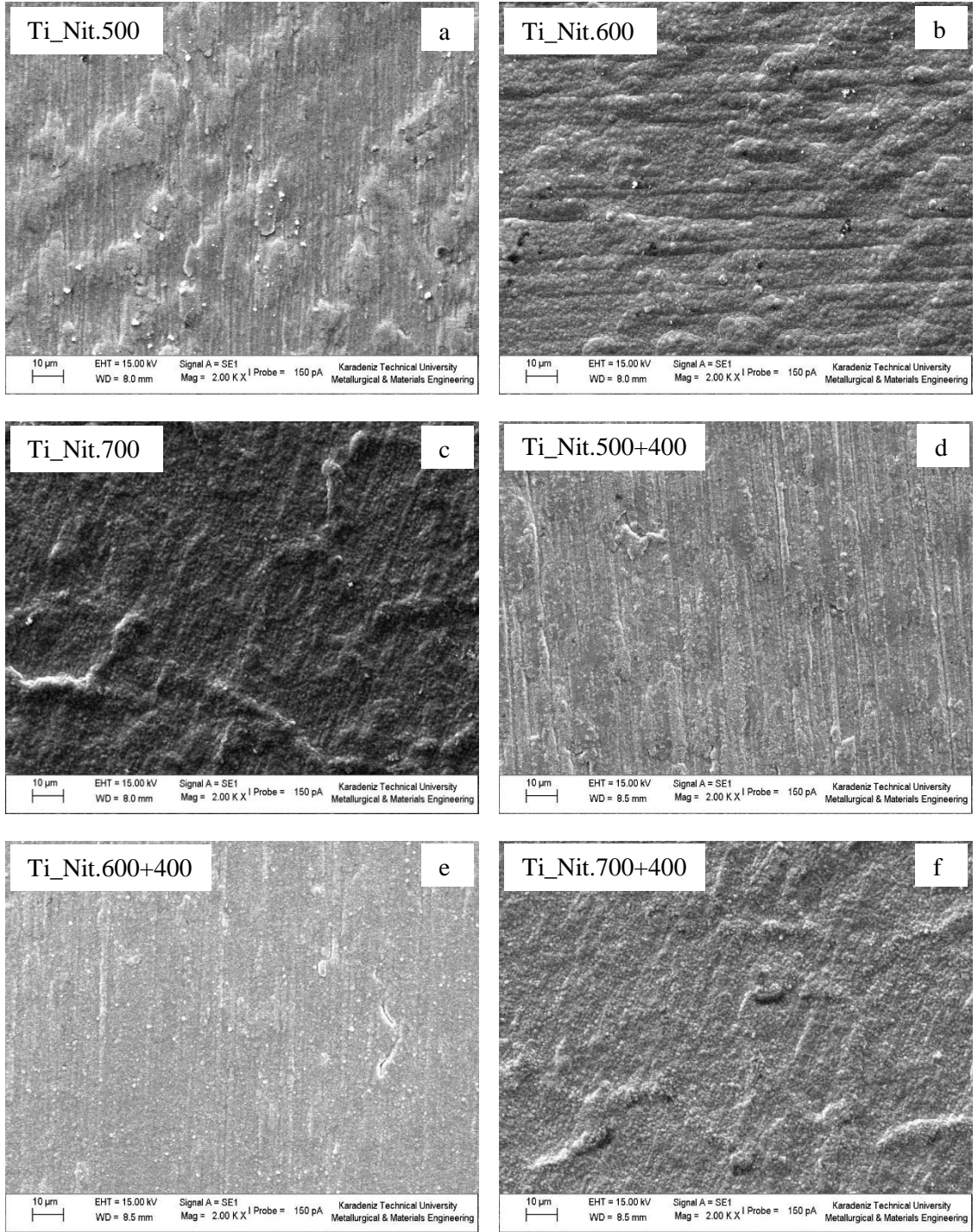
İşlemsiz saf titanyumun yüzey pürüzlülük değeri ortalama 0.1 µm civarındadır. Akımsız Ni-B kaplama (Ti\_NiB) sonrası saf titanyumun yüzeyinde oluşan kaplamanın yapısı “karnabahar” görünümlü bir yapıdır (Krishnaveni *et al.* 2005; Anik *et al.* 2008; Anık vd 2009; Ekmekçi 2012; Bülbül *et al.* 2013). Karnabahar görünümlü yapı, farklı büyüklükteki yumruların oluşmaktadır. Bu yumruların büyüklüğü, ortalama 5 µm civarında bir değere sahiptir. XRD analizlerine bakıldığında, akımsız Ni-B kaplamaya uygulanan ısıtılmış işlem ile yapının, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluşan kristalin bir yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır (Dervos *et al.* 2004). Isıtılmış işlem sonrasında yumruların büyüklüğü 2-3 µm mertebelerine küçülmüştür. Bunun sonucunda kaplama yüzeyinin pürüzlülük değeri azalma meydana gelmiştir. Nitekim, ısıtılmış işlem uygulanmadan önce yüzey pürüzlülük değeri ortalama 0.68 µm iken ısıtılmış işlem uygulandıktan sonra ortalama 0.45 µm seviyelerine gerilemiştir.



**Şekil 4.17.** Saf titanyum numunelere ait yüzeylerin SEM görüntüleri:

\*(a) İşlemsiz, (b) Akımsız Ni-B kaplanmış, (c) Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıl işlem uygulanmış.

Şekil 4.18’de; 500°C (Ti\_Nit.500), 600°C (Ti\_Nit.600) ve 700°C (Ti\_Nit.700) sıcaklıklarında plazma ile nitrülenmiş saf titanyumun yüzeyi incelendiğinde, nitrülenmiş tabakanın, XRD analizlerinden elde edilen verilere göre  $\delta$ -TiN fazının oluşturduğu bir yapıdan meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça  $\delta$ -TiN fazı, kolonsal olarak büyüyüp öbekler oluşturma eğilimine girmiş (Yetim 2009) ve bu yapı, artan sıcaklıkla beraber malzemenin daha fazla iyon bombardımanına maruz kalmasıyla oluşmuştur (Mishra *et al.* 2003). Bu yapı özellikle, 700°C (Ti\_Nit.700) sıcaklıkta uygulanan plazma nitrüleme işlemi sonucunda oluşmuştur. Ayrıca, 700°C’de nitrülenmiş yüzey, Bolivya’da bulunan bir tuz gölünün taban yüzeyine benzeyen damarlı bir görünüm kazanmıştır (Şekil 4.19).



**Şekil 4.18.** Saf titanyum numunelere ait yüzeylerin SEM görüntüleri:

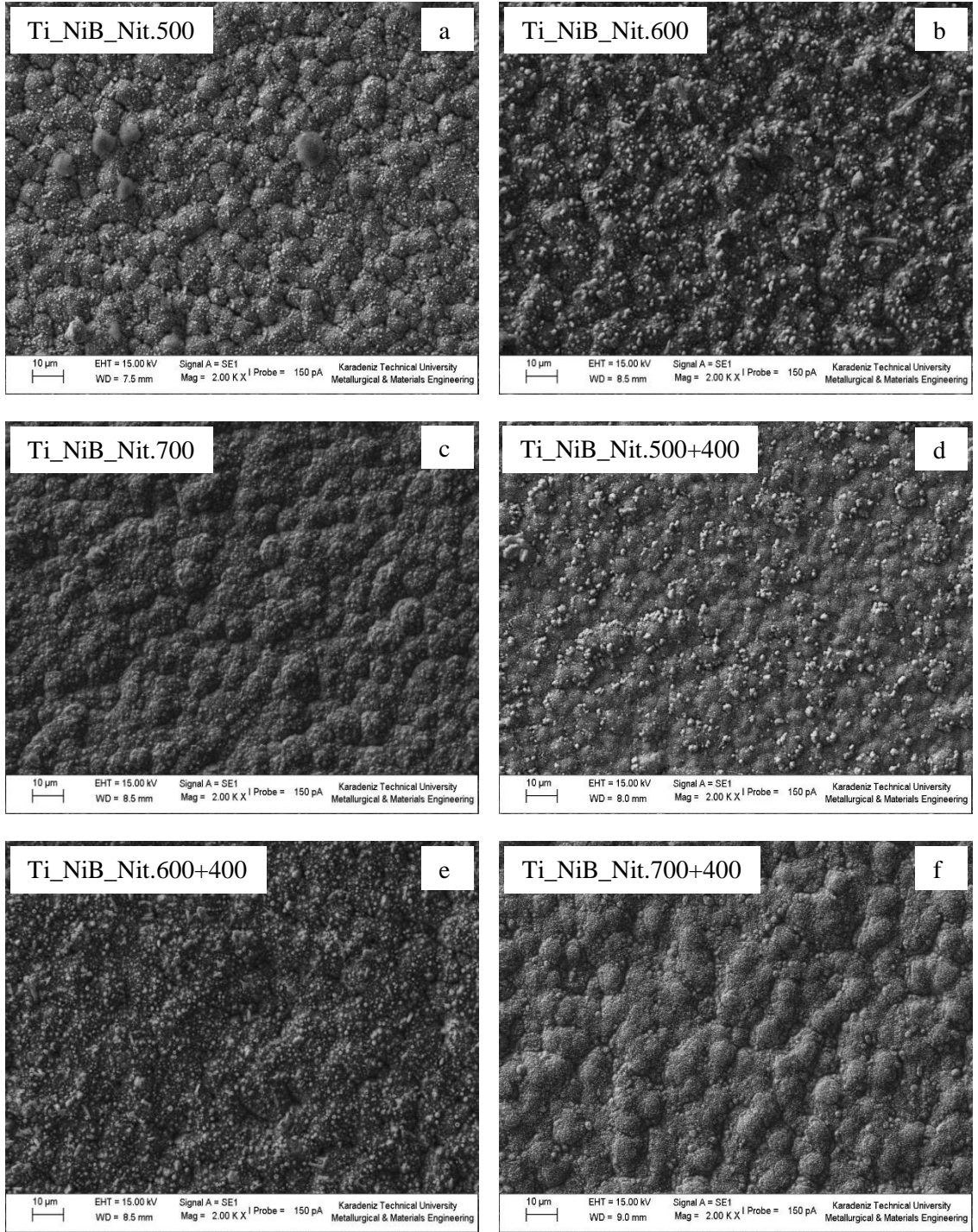
\*(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C sıcaklıklarında nitrürlenmiş; (d), (e) ve (f) nitrüleme sonrası ısıtıl işlem uygulanmış.



**Şekil 4.19.** Salar de Uyuni tuz gölünün taban yüzeyini gösteren fotoğraf (Bolivya).

Plazma nitrüleme işlemlerinin ardından uygulanan ısıl işlem sonucunda, XRD analizleri ile elde edilen bilgilere göre herhangi bir yapısal değişiklik olmamasına karşın, yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.18).

Şekil 4.20’de, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C (Şekil 4.20a), 600°C (Şekil 4.20b) ve 700°C (Şekil 4.20c) sıcaklıklarında yapılan plazma nitrüleme işleminden sonra saf titanyumun yüzeyinde oluşan yapı görülmektedir. Genel hatlarıyla incelendiğinde nitrüleme işlemleri sonucunda akımsız Ni-B kaplamanın sahip olduğu yumrulu öbeklerden oluşan karnabahar yapısının kaybolmadığı anlaşılmaktadır. XRD analizleri incelediğinde, iki katlı olarak uygulanan yüzey işlemlerinin ardından yapıdaki hâkim fazın Ni<sub>3</sub>B olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, amorf yapıdaki akımsız Ni-B kaplama üzerine yapılan plazma nitrüleme işlemlerinin 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılmasıdır. Nitekim, akımsız Ni-B kaplamanın amorfluğu, 380°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalin bir yapıya dönüştüğünden (Narayan and Seshadri 2004), 4 saatlik nitrüleme işlemleri sonucunda amorf yapı, Ni<sub>3</sub>B olarak kristalin bir yapıya dönüşmüştür. İki katlı olarak yapılan bu yüzey işlemlerinin ardından ısıl işlem uygulandığında, Şekil 4.20’de görüldüğü üzere morfolojik olarak belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak, XRD analizleri dikkate alındığında akımsız Ni-B kaplama üzerine uygulanan 700°C’deki plazma nitrüleme işlemi ile elde edilen yüzeye ısıl işlem uygulandığında (Şekil 4.20f), Ti<sub>3</sub>NiB\_Nit.700’de mevcut olan Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> fazının kaybolduğu anlaşılmıştır.

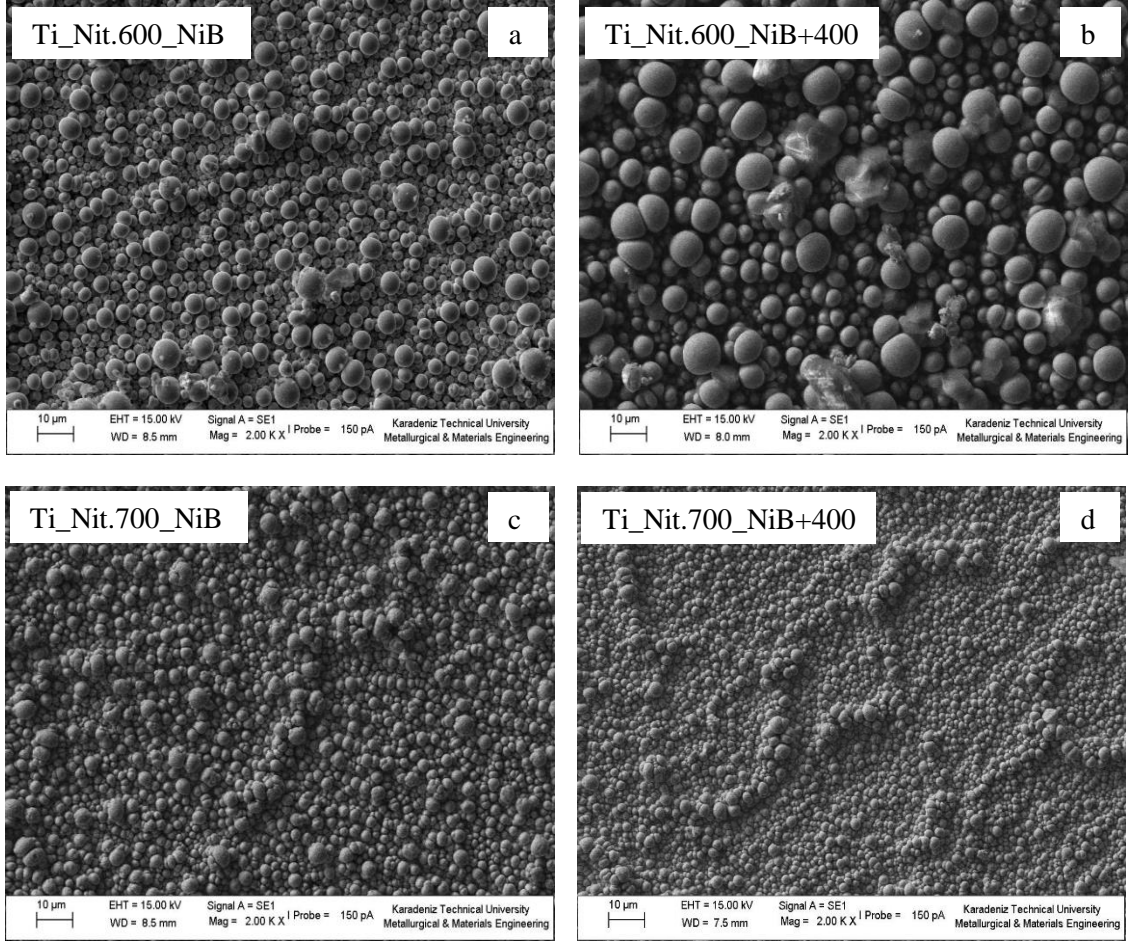


**Şekil 4.20.** Akımsız Ni-B kaplama üzerine plazma nitrüleme uygulanmış saf titanyum numunelere ait SEM görüntüleri:  
 \*(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C sıcaklıklarında nitrülenmiş; (d), (e) ve (f) akımsız Ni-B+nitrüleme sonrası ısıtım işlemi uygulanmış.

Plazma nitrüleme işlemlerinin üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplamalara ait yüzey resimleri Şekil 4.21’de verilmiştir. 500°C’de yapılan plazma nitrüleme işleminin üzerine akımsız Ni-B kaplama uygulanmış, fakat kaplama elde edilememiştir. 600°C (Şekil 4.21a) ve 700°C (Şekil 4.21c) sıcaklıklarında nitrülenen saf titanyuma, akımsız Ni-B kaplama başarılı bir şekilde kaplanabilmiştir. Nitrülenmiş yüzeyin üzerinde elde edilen kaplama, küresel bir formda oluşmuştur.

600°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun yüzeyinde oluşan küresel taneciklerin büyüklüğü yaklaşık 3-4µm iken ısıtma işlemi uygulandıktan sonra tanecikler yaklaşık 8-9µm büyüklüğe ulaşmıştır. Nitekim 600°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülük değeri 0.75µm iken ısıtma işlemi sonrasında ortalama yüzey pürüzlülük değeri 1.05µm seviyelerine kadar yükselmiştir. Isıtma işlemi birlikte artan tane büyüklüğü, yüzey pürüzlülüğünün de artmasına neden olmuştur.

700°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun yüzeyinde oluşan küresel taneciklerin büyüklüğünde ısıtma işlemi sonrasında belirgin bir değişiklik olmamıştır. 700°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülük değeri 0.93µm iken ısıtma işlemi sonrasında ortalama yüzey pürüzlülük değeri 0.95µm olmuştur.



**Şekil 4.21.** Plazma nitrülenmiş yüzey üzerine akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelere ait SEM görüntüleri:

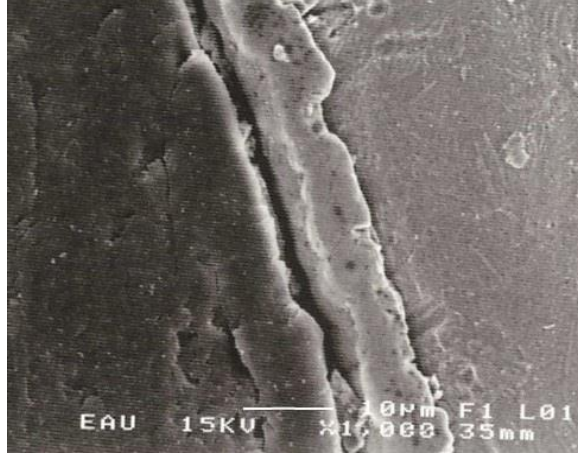
\*(a) 600°C’de nitrülenmiş+akımsız Ni-B kaplanmış, (b) (a)’ya ısıtıl işlem uygulanmış, (c) 700°C’de nitrülenmiş+akımsız Ni-B kaplanmış, (d) (c)’ye ısıtıl işlem uygulanmış.

#### 4.1.2.a. Kesit görüntüleri

Saf titanyuma uygulanan farklı yüzey işlemleri sonrasında elde edilen sertlik değerleri, kaplama kalınlıkları, bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıkları ve yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.22’de akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumun kesit resmi görülmektedir. Kaplama işlemi sonrasında saf titanyumun yüzeyinde yaklaşık olarak kalınlığı 4-5µm olan bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalar, taban malzeme üzerinde genellikle homojen ve kolonsal olarak büyürler. Bu özelliklerinden dolayı da

karmaşık şekilli parçalarda bile homojen bir kaplama elde edilebilmektedir (Agarwala and Agarwala 2003).



Şekil 4.22. Saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B'nin kesit görüntüsü.

Çizelge 4.1. Farklı yüzey işlemleri uygulanmış saf titanyumun deney sonuçları.

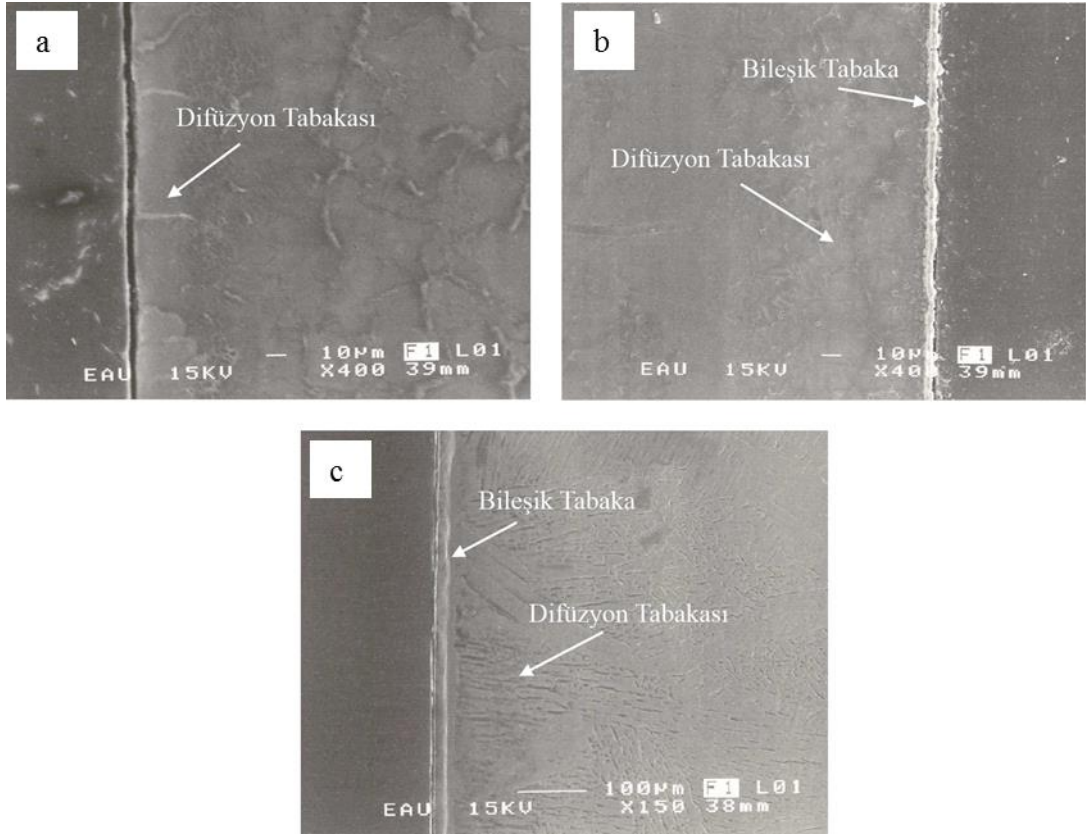
Numune İsmi	Kaplama Kalınlığı (µm)	Bileşik Tabaka Kalınlığı (µm)	Difüzyon Tabakası Kalınlığı (µm)	Yüzey Pürüzlülüğü (µm)	Mikro-sertlik Değeri (HV <sub>0.1</sub> )
İşlemsiz Ti	-	-	-	0.10	229±15
Ti_NiB	4-5	-	-	0.68	313±15
Ti_Nit.500	-	0-2	25-30	0.25	456±15
Ti_Nit.600	-	6-8	65-75	0.27	1119±15
Ti_Nit.700	-	11-13	105-115	0.63	1892±15
Ti_NiB_Nit.500	4-5	-	-	0.45	350±15
Ti_NiB_Nit.600	4-5	-	5-10	0.87	514±15
Ti_NiB_Nit.700	4-5	-	25-30	0.61	627±15
Ti_Nit.600_NiB	4-5	6-8	65-75	0.75	693±15
Ti_Nit.700_NiB	4-5	11-13	105-115	0.93	1027±15

Şekil 4.23'te 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin kesit görüntüleri verilmiştir. Kesit resimleri incelendiğinde plazma nitrüleme işlemi sonrasında yüzeyde sürekli ve belirgin bir bileşik tabakanın oluştuğu görülmektedir.



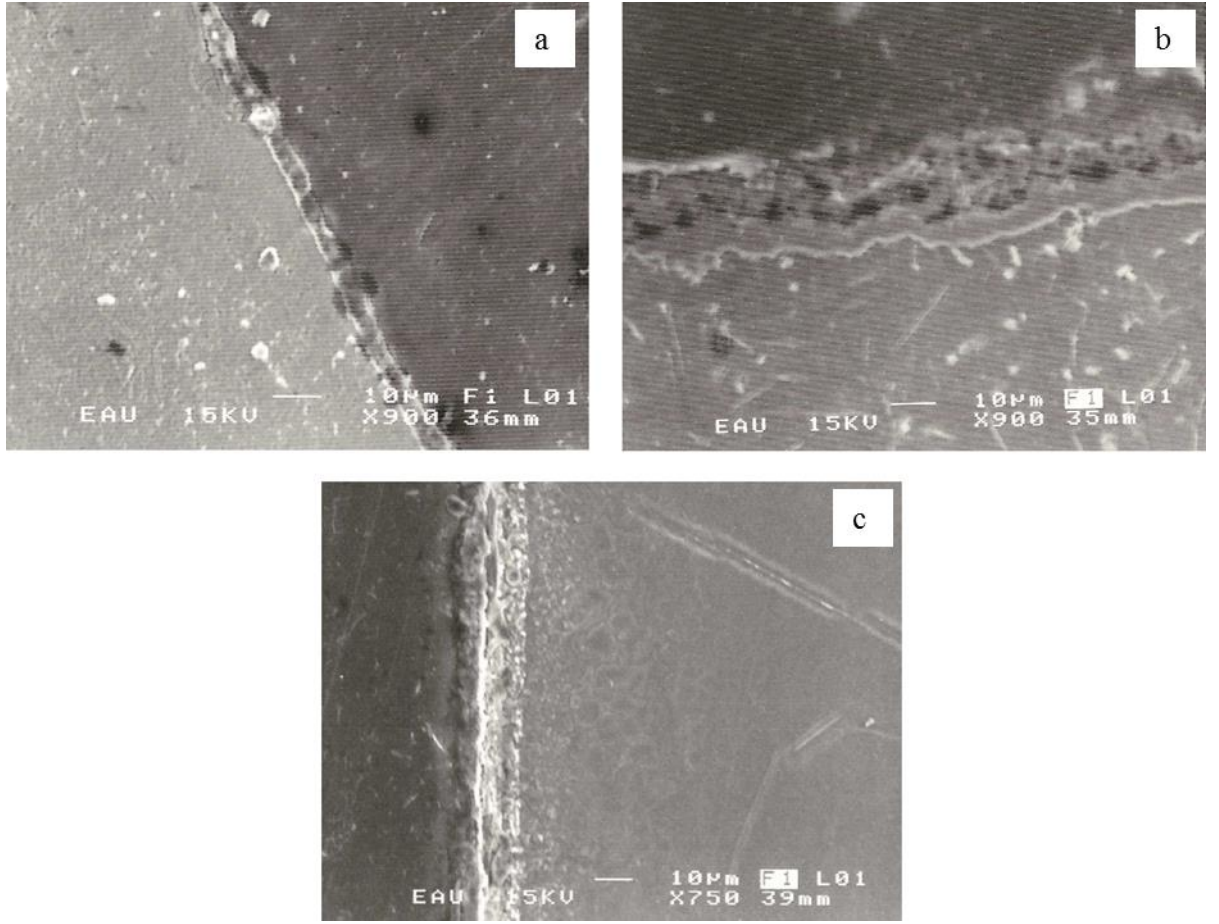
Bileşik tabaka,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarından meydana gelir. Bileşik tabakada ilk olarak  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazı daha sonra da  $\delta$ -TiN fazı oluşur. Kararlı yapıya sahip  $\delta$ -TiN fazı, 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan nitrürleme işlemi sonrasında oluştuğu için (Fouquet *et al.* 2004), 500°C gibi düşük sıcaklıklarda yapılan nitrürleme işlemi sonrasında yapıda ya düşük yoğunluklu bulunur ya da hiç bulunmaz. Nitekim 500°C'de yapılan nitrürleme işlemiyle elde edilen yüzeyin XRD analizinde,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının yanı sıra düşük yoğunluklu  $\delta$ -TiN fazının da bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Bu da küçük kalınlık değerine sahip bir bileşik tabakanın oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.23a). 500°C'de nitrürlenmiş saf titanyumun bileşik ve difüzyon tabakalarının kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Azot atomlarının  $\alpha$ -Ti yapısı içerisine difüze olarak arayer çözültisi oluşturması sonucunda meydana gelen difüzyon tabakasının kalınlığı, büyük ölçüde işlem sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklardaki difüzyon kabiliyeti daha fazla olacağından, artan sıcaklıkla birlikte difüzyon tabakasının kalınlığı da artar. İşlem sıcaklığının artması, difüzyon tabakası kalınlığının artmasının yanı sıra bileşik tabakanın kalınlığının da artmasını sağlamaktadır. Nitekim XRD grafikleriyle birlikte incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte kararlı yapıdaki  $\delta$ -TiN fazının da yoğunluğu artar ve daha kalın bir bileşik tabaka elde edilmiş olur. Şekil 4.23b'de 600°C'de nitrürlenmiş saf titanyumun kesit görüntüsü görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere yapıda belirgin bir bileşik tabaka bulunmaktadır. Bileşik tabakanın altında ise ayırt edilebilecek düzeyde difüzyon tabakasının oluştuğu görülmektedir. Daha önce belirtildiği üzere, plazma nitrürleme işleminde artan sıcaklıkla birlikte hem bileşik tabakanın hem de difüzyon tabakasının kalınlıklarında artış meydana gelmektedir (Çizelge 4.1). Şekil 4.23c'de 700°C'de nitrürlenmiş saf titanyumun kesit resmine bakıldığında bileşik tabaka ve difüzyon tabakası kalınlıklarının arttığı görülmektedir. Artan işlem sıcaklığıyla birlikte azot atomlarının difüzyon kabiliyeti yükselmekte, böylece difüzyon tabakası kalınlığı da artmaktadır. Aynı şekilde, yüzeyde oluşan bileşik tabakanın unsurlarından olan  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğu da artan işlem sıcaklığıyla birlikte artmaktadır. Bunun sonucunda daha kalın ve daha sert yapıdaki bileşik tabaka elde edilmektedir (Çizelge 4.1).



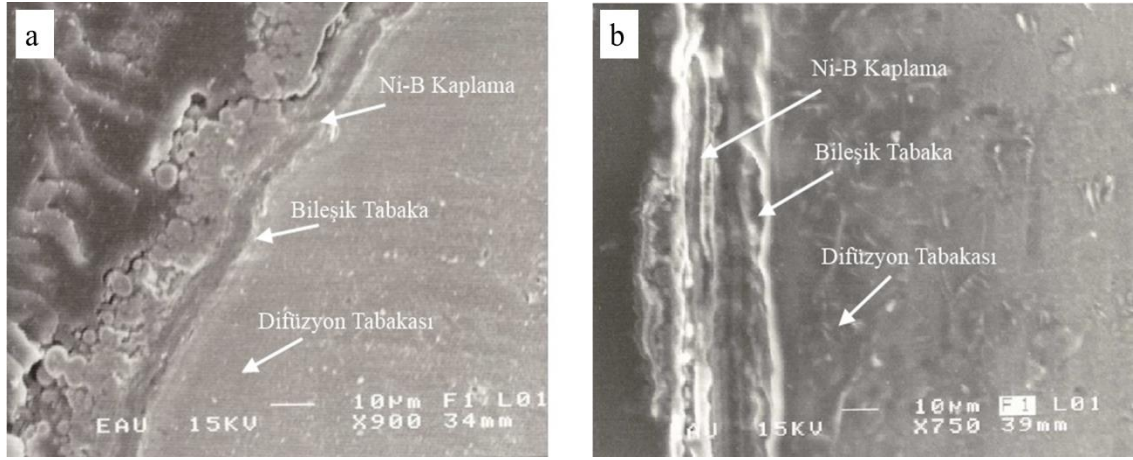
**Şekil 4.23.** Farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyumun kesit görüntüleri: \*(a) 500°C, (b) 600°C ve (c) 700°C.

Şekil 4.24'te akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin kesit görüntüleri görülmektedir. Kesit görüntülerine bakıldığında akımsız Ni-B kaplama tabakaları açıkça görülmektedir. XRD verileri dikkate alındığında akımsız Ni-B kaplama üzerine plazma nitrüleme işlemi uygulandığında bile yapıdaki hâkim fazın  $Ni_3B$  olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Bununla birlikte, nitrüleme işlem sıcaklığının artmasıyla azot atomlarının taban malzemeye az da olsa difüze olduğu ve yüzeyde  $\delta-TiN$  fazının oluştuğu XRD analizleriyle tespit edilmiştir (Şekil 4.24b-c). Özellikle, Şekil 4.24c'de görülen akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyumda, yaklaşık 25-30µm difüzyon tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Her üç parametre için de deneysel sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.24.** Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra (a) 500°C, (b) 600°C ve (c) 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyumun kesit görüntüleri.

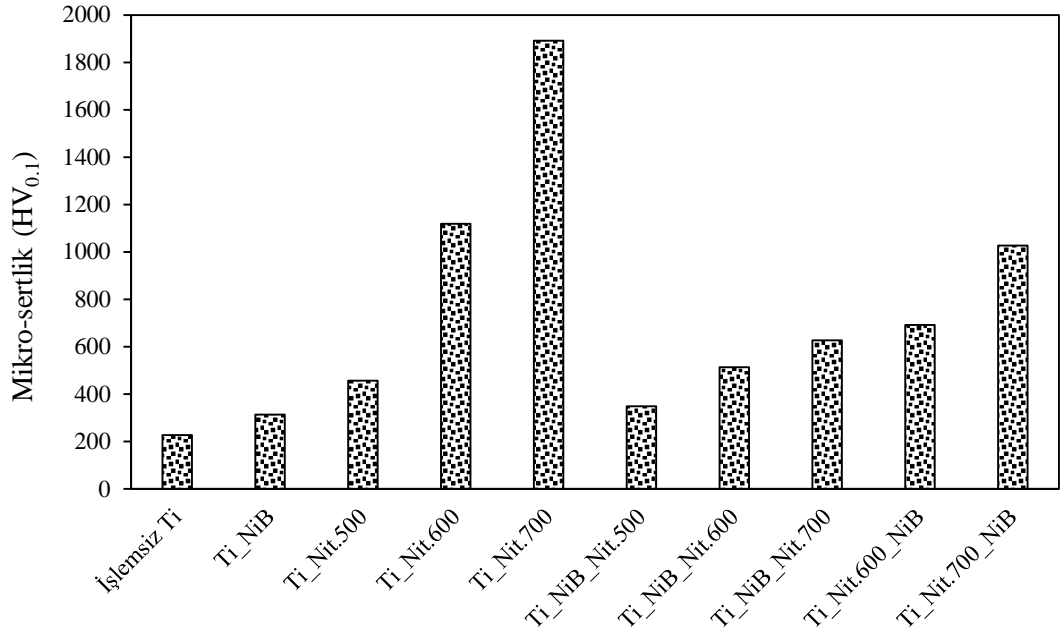
Şekil 4.25'te 600°C ve 700°C'de plazma ile nitrüldikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelere ait kesit görüntüleri verilmiştir. 500°C'de plazma ile nitrülenmiş saf titanyum numunelerin yüzeylerinde ise akımsız Ni-B kaplama elde edilememiştir. Nitrülenmiş yüzeyler üzerine başarılı bir şekilde kaplanan akımsız Ni-B, nitrülenmiş yüzeylerin morfolojisine uyumlu bir şekilde oluşmuştur. Elde edilen kaplama kalınlıklarıyla ilgili detaylı bilgi Çizelge 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.25.** (a) 600°C ve (b) 700°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelerin kesit görüntüleri.

#### 4.2. Mikro-sertlik İncelemeleri

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış, farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş ve dubleks işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait mikro-sertlik değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. İşlemsiz saf titanyumun sertlik değeri yaklaşık olarak 229HV<sub>0.1</sub> iken akımsız Ni-B kaplandıktan sonra sertlik 331HV<sub>0.1</sub> değerine kadar yükselmiştir. Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyuma 400°C’de 1 saat boyunca yapılan ısıl işlem sonrasında ise yüzey sertliği 439HV<sub>0.1</sub> değerine ulaşmıştır. Isıl işlemle birlikte akımsız Ni-B kaplamanın sertliğindeki artışın en temel sebebi, faz dönüşümleridir (Anık vd 2009). Amorf yapıdaki Ni-B kaplama, ısıl işlem sonrasında Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluşan kristalin bir yapıya dönüşmektedir. Söz konusu kristalleşmeyle birlikte, kaplama yapısındaki tane sınırı oranı artmakta ve bu da kaplamanın sertlik değerini yükseltmektedir. Ayrıca ısıl işlemle birlikte meydana gelen faz dönüşümü sonucunda oluşan kristalleşme, kaplama yapısında mikro çatlakların oluşmasına neden olmakta ve bu mikro çatlaklar da kaplama sertliğinin artışına katkı sağlamaktadır (Sharma *et al.* 1998).



**Şekil 4.26.** Bütün yüzey işlemleri sonrasında elde edilen yüzey sertlik değerleri.

500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin sertlik değerlerinin, işlemsiz duruma göre olan artış miktarları Çizelge 4.1 ve Şekil 4.26’da görülmektedir. Plazma ile nitrülenmiş saf titanyumun yüzey sertliğindeki artış, bileşik tabakadaki  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarının yanı sıra, nitrüleme işlemiyle meydana gelen difüzyon tabakasından kaynaklanmaktadır.  $\delta$ -TiN fazı,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazına göre yüzey sertliğini daha fazla oranda artırmaktadır (Yetim 2009). Bu nedenle, 500°C gibi düşük sıcaklık değerlerinde yapılan nitrüleme işlemi sonrasında yüzeyde  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının yoğunluğu daha fazla olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrüleme işlemlerine nazaran daha düşük sertlik değerleri elde edilmiştir. Plazma nitrüleme işlemi sırasında, difüzyon mekanizmasıyla azot atomları  $\alpha$ -Ti kristal kafesi içerisinde arayer katı çözeltilisi oluşturur. Bunun sonucunda,  $\alpha$ -Ti kristal kafesi çarpılır ve böylece dislokasyonların hareketleri kısıtlanmış olur. Dislokasyonların hareketlerinin engellenmesi sonucunda da sertlikte artış meydana gelmektedir (Yılbaş *et al.* 2001). Özellikle, 700°C’de uygulanan plazma nitrüleme işlemi sonucunda, XRD verileri de göz önüne alındığında yüzey yapısındaki  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğunun yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.6). Ayrıca  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının da yapıda mevcut olması, bileşik tabaka kalınlığının artmasına ve bunun sonucunda da sertlik değerinin 1892HV<sub>0.1</sub>’e kadar yükselmesine katkı sağlamıştır.

Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma ile nitrürleme işlemi uygulanarak dubleks yüzey işlemine tabi tutulan saf titanyum numunelerin sertlik değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.26’da görülmektedir. Ön işlem olarak yapılan akımsız Ni-B, amorf yapıya sahip bir kaplamadır. 380°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda amorf olan kaplama yapısı, faz dönüşümü sonucunda kristalize olmaktadır (Narayan and Seshadri 2004). Bu nedenle, XRD verileri de dikkate alındığında plazma nitrürleme işlemlerinden sonra yapının kristalize olduğu ve bütün parametrelerde yapıya hâkim fazın Ni<sub>3</sub>B anlaşılmaktadır (Şekil 4.7). Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C’de nitrürlenmiş saf titanyumun yüzey yapısı sadece Ni<sub>3</sub>B ve Ni fazlarından oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta, azot atomlarının taban malzemeye ulaşamadıkları ve difüze olamadıkları XRD analizleriyle anlaşılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C ve 700°C’de plazma ile nitrürlenmiş saf titanyum numunelerin yüzey yapısında, yüksek sertlik ve süneklik kombinasyonuna sahip Ti<sub>2</sub>Ni fazı (Dong and Wang 2009) ile δ-TiN fazı olduğu için sertlik değerlerinde artış olduğu görülmektedir.

600°C ve 700°C’de plazma ile nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanan saf titanyum numunelerin sertlik değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.26’da görülmektedir. Saf titanyumun plazma ile nitrülenmesi sonucu elde edilen sert tabaka, dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerde destek görevi görerek plastik deformasyon miktarını azaltmış ve sertlik değerlerinin işlemsiz saf titanyuma kaplanan akımsız Ni-B’ye göre 2-4 kat arasında artmasını sağlamıştır. Nitekim direkt saf titanyum taban malzeme üzerine kaplanan akımsız Ni-B’nin sertlik değeri 313HV<sub>0.1</sub> iken 700°C’de plazma ile nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun sertlik değeri 1027HV<sub>0.1</sub> seviyelerine kadar yükselmiştir.

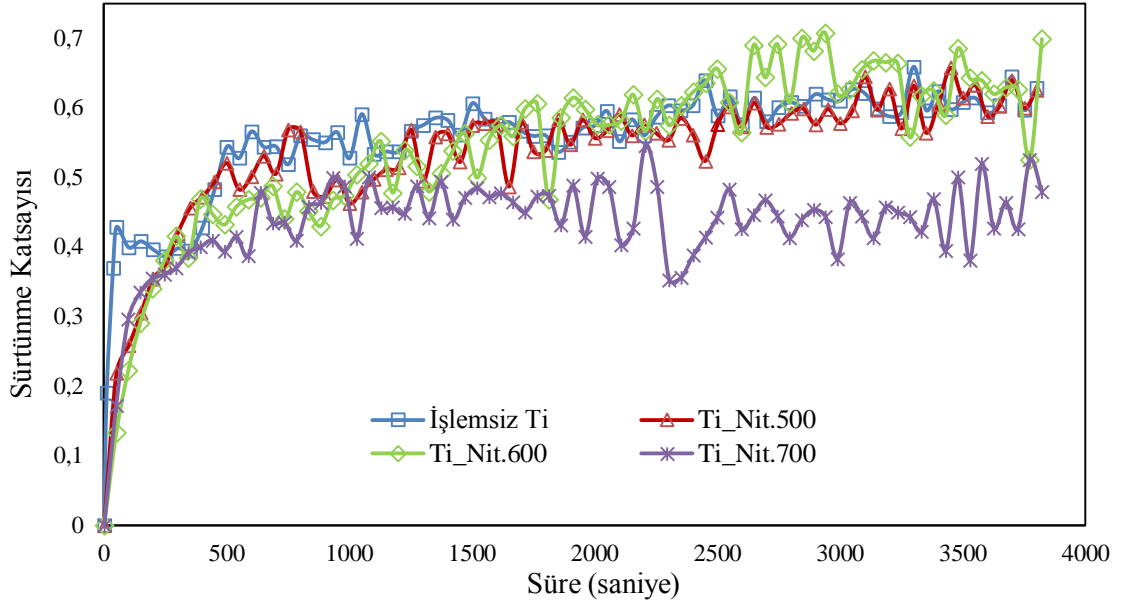


**Çizelge 4.2.** Aşınma deneyi sonuçları.

Numune İsmi	Aşınma Oranı (Nm/μm <sup>3</sup> )	Sürtünme Katsayısı
İşlemsiz Ti	0.991±0.021	0.55
Ti_NiB	0.579±0.015	0.51
Ti_NiB+400	0.472±0.013	0.52
Ti_Nit.500	0.191±0.010	0.53
Ti_Nit.600	0.018±0.003	0.54
Ti_Nit.700	0.014±0.002	0.43
Ti_Nit.500+400	0.185±0.008	0.54
Ti_Nit.600+400	0.013±0.002	0.39
Ti_Nit.700+400	0.012±0.003	0.53
Ti_NiB_Nit.500	0.173±0.009	0.57
Ti_NiB_Nit.600	0.117±0.007	0.64
Ti_NiB_Nit.700	0.032±0.005	0.60
Ti_NiB_Nit.500+400	0.147±0.013	0.60
Ti_NiB_Nit.600+400	0.112±0.011	0.56
Ti_NiB_Nit.700+400	0.025±0.04	0.54
Ti_Nit.600_NiB	0.107±0.009	0.49
Ti_Nit.700_NiB	0.117±0.013	0.40
Ti_Nit.600_NiB+400	0.285±0.012	0.53
Ti_Nit.700_NiB+400	0.157±0.009	0.39

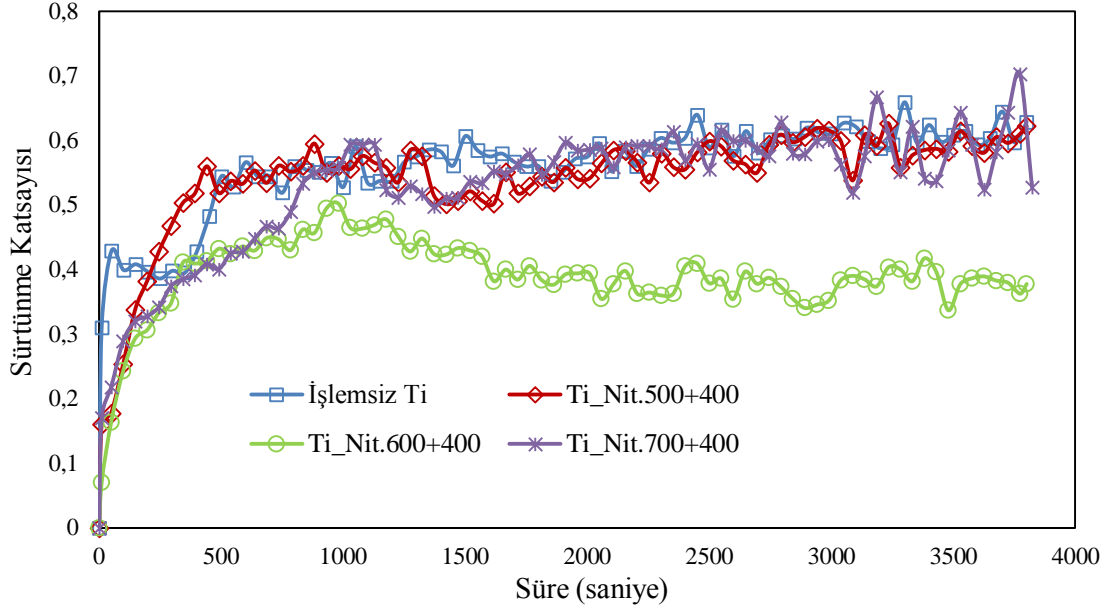
Şekil 4.28’de farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyumun sürtünme katsayısı-süre grafiği verilmiştir. 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla 0.53, 0.54 ve 0.43’tür. 500°C’de nitrülenmiş saf titanyumun sürtünme katsayısı, işlemsiz saf titanyumunkine yakın özellikler sergilerken plazma nitrüleme işlem sıcaklığının artmasıyla grafikteki dalgalanmaların arttığı görülmektedir. Bu dalgalanmaların nedeni, nitrülenmiş saf titanyumun yüzeyinde oluşan tabakayla birlikte yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen artış olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte, daha önce yapılan bazı çalışmalarda (Yetim 2009; Topçuoğlu 2010), özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan plazma nitrüleme işleminden sonra yüzeyde oluşan nitrür tabakasının yapmış olduğu abrasif etkinin söz konusu bu dalgalanmaya sebep olduğu vurgulanmıştır. Ancak, bizim yapmış olduğumuz bu çalışmadaki aşınma izlerine bakıldığında herhangi bir abrasif aşınma izinin oluşmadığı görülmektedir (Şekil 4.36b-c).





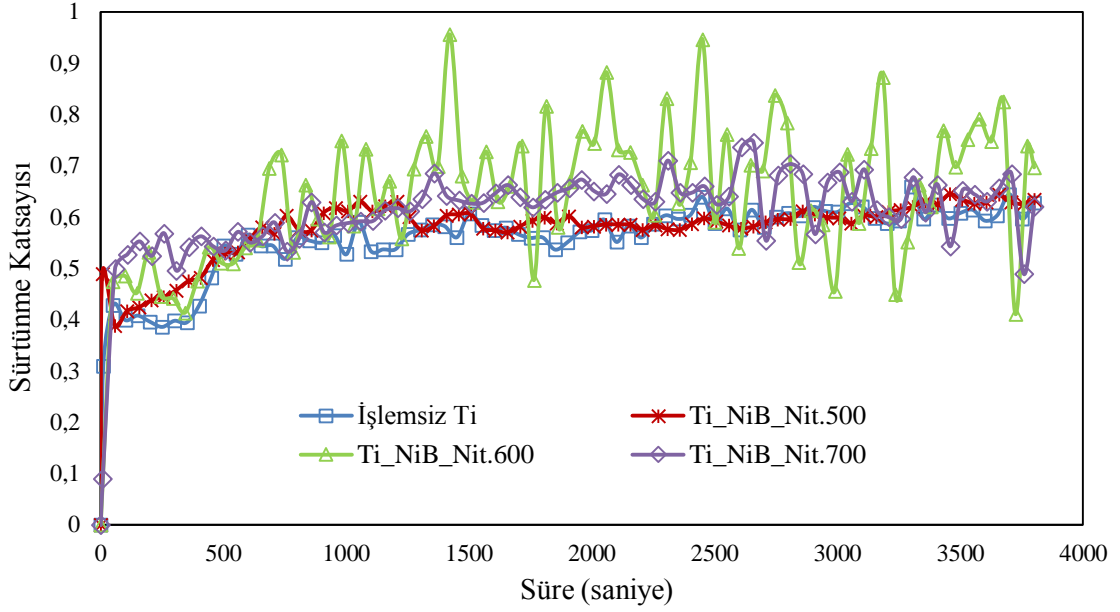
**Şekil 4.28.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.

Farklı sıcaklıklarda plazma ile nitrürendikten sonra 400°C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum numunelere ait olan sürtünme katsayısı-süre grafikleri Şekil 4.29'da verilmiştir. 500°C'de nitrürendikten sonra ısıtım işlemi uygulanan saf titanyumun sürtünme katsayısına ait grafiğin yapısı, ısıtım işlemi uygulanmamışın yapısına benzer karakterdedir. Buna karşın, 600°C'de nitrürendikten sonra ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyumun sürtünme katsayısında yaklaşık %28'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Ayrıca, bu parametredeki sürtünme katsayısı grafiğinin çok az boyutta dalgalanma eğiliminde olduğu görülmektedir. Şekil 4.16 (b) ve (e)'deki yüzey resimlerinden de anlaşılacağı üzere, ısıtım işlemi sonrasında yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen azalma sonucunda, aşındırıcı bilye ile yüzeyin birbirine alışması kolaylaşmış ve böylece grafikteki dalgalanma azalmıştır. 700°C'de nitrürendikten sonra ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyumun ortalama sürtünme katsayısı 0.53'tür. ısıtım işlemi uygulanmamışa göre yaklaşık %23 oranında yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmesine karşın, ısıtım işlemi uygulanmamış saf titanyumun sürtünme katsayısı grafiğinden daha az dalgalanma meydana gelmiştir.



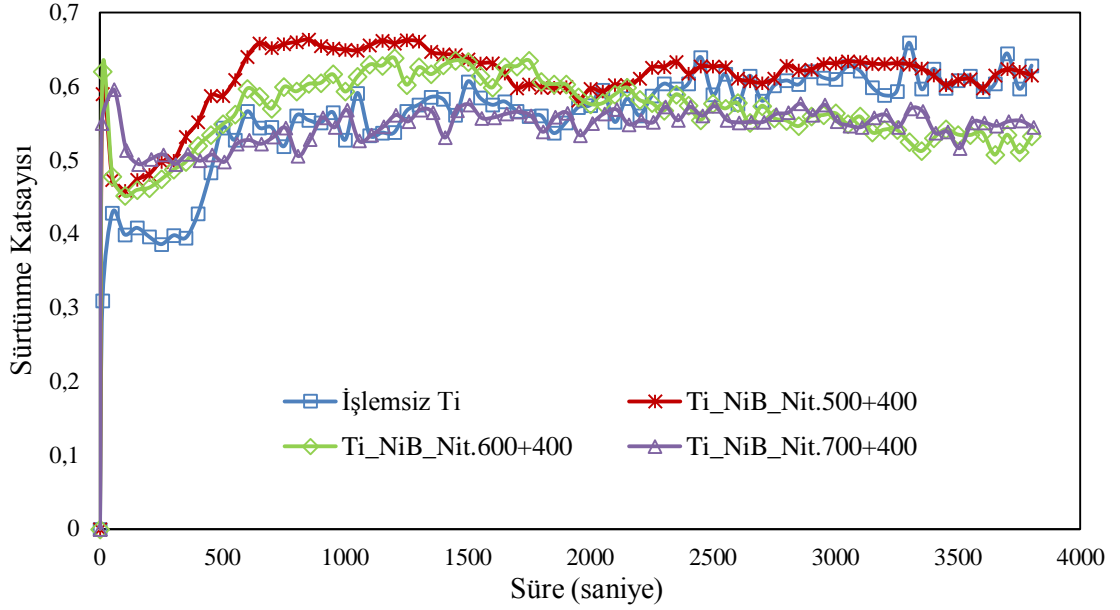
**Şekil 4.29.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrüledikten sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.

Şekil 4.30’da, işlemsiz ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafikleri görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülen saf titanyum numunelerin ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla 0.57, 0.64 ve 0.60’tır. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C ve 700°C’de plazma nitrülen numunelerin sürtünme katsayısı grafiklerinin yapısı kararlı iken akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de plazma nitrülen saf titanyumun sürtünme katsayısı grafiğinin kararsız bir yapıda olduğu görülmektedir. Grafikteki bu dalgalanmaya, işlemsiz numuneye göre yaklaşık olarak 9 kat artan yüzey pürüzlülüğünün sebep olduğu düşünülmektedir.



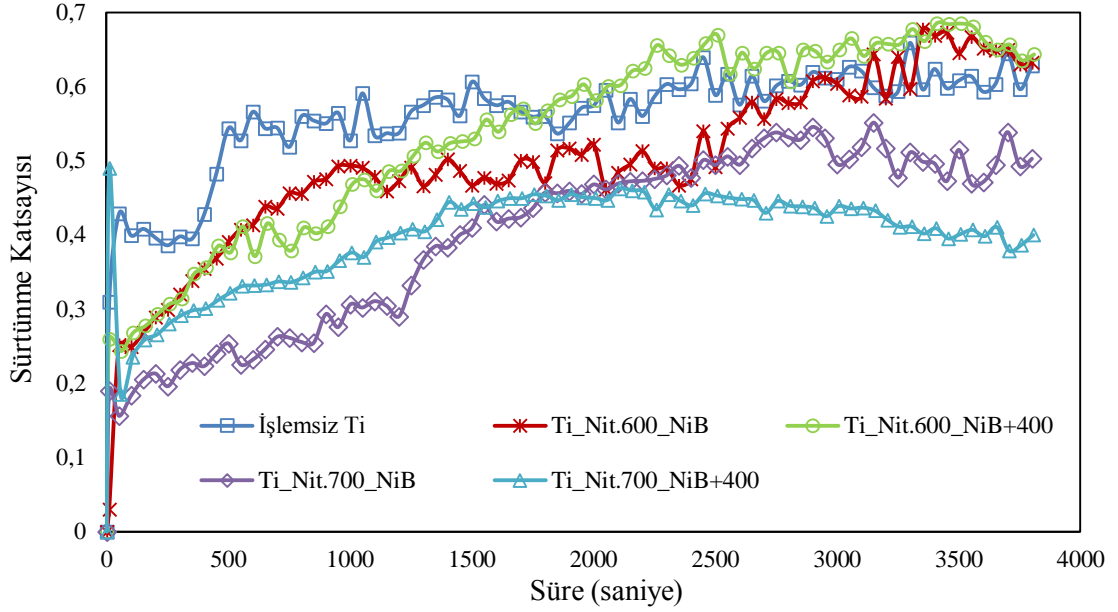
**Şekil 4.30.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve sonrasında 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafikleri Şekil 4.31’de verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere, aşınma testinin başlangıcında sürtünme katsayısı değerinde Hertzian teması (Bell *et al.* 1994; Stoiber *et al.* 2001; Yıldız *et al.* 2008) nedeniyle ani bir artış meydana gelmiş ve daha sonra, pürüzlülük değerinin azalması ve yüzey ile bilyenin birbirine alışmasıyla yüzey pürüzlülük değeri, kararlı bir forma kavuşmuştur. Özellikle, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrürlenmiş saf titanyumun, ısıl işlem sonrasında yüzey pürüzlülük değerindeki yaklaşık %44’lük azalma nedeniyle, ısıl işlem öncesi kararsız formdaki sürtünme katsayısı grafiği, ısıl işlem sonrasında kararlı bir yapıya dönüşmüştür.



**Şekil 4.31.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrüldenikten sonra 400°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.

Şekil 4.32'de; işlemsiz, 600°C ve 700°C'de nitrüldenikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, 600°C ve 700°C'de nitrüldenikten sonra akımsız Ni-B kaplanan ve sonrasında 400°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafikleri görülmektedir. Bu grafikte de, aşınma testi başlangıcında Hertzian temasından kaynaklanan ani bir artış meydana gelmiştir. Grafik incelendiğinde sürtünme katsayısı değerinin kademeli olarak arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum, nitrürlenmiş numunelerin üzerine kaplanan Ni-B kaplamaların katı yağlayıcılık (Baudrand 1994) özelliğini yavaş yavaş kaybettiğini göstermektedir. Bununla birlikte, 700°C'de nitrüldenikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ısıl işlem uygulandığında yağlayıcılık etkisinin aşınma testi sonuna kadar devam ettiği görülmektedir.

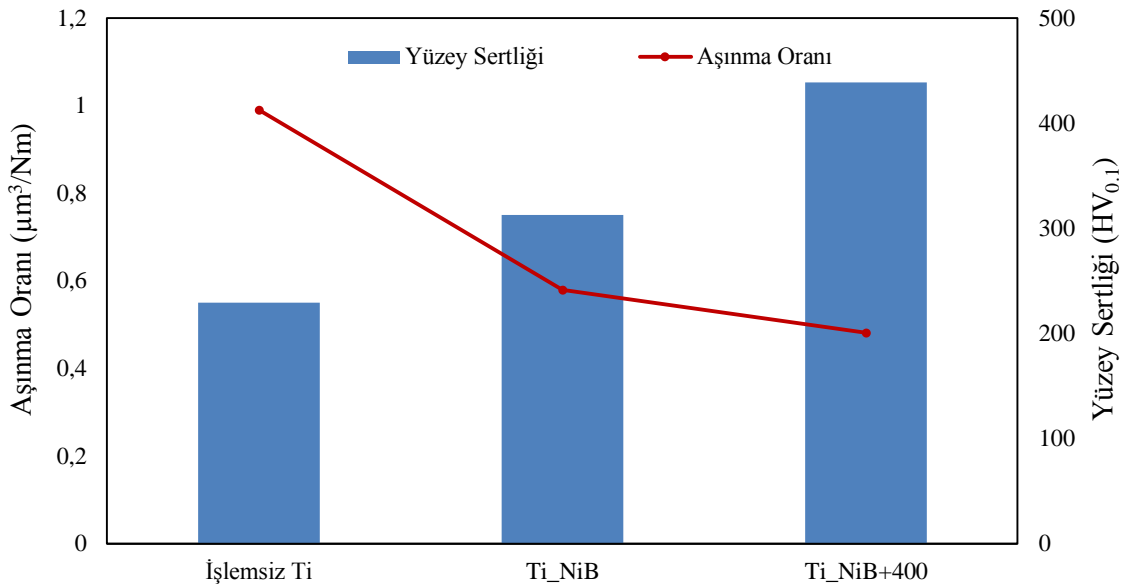


**Şekil 4.32.** İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, 600°C ve 700°C’de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan ve sonrasında 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait sürtünme katsayısı-süre grafiği.

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı ile yüzey sertliği arasındaki ilişki Şekil 4.33’te verilmiştir. Akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıl işlem uygulanmış numunelerin aşınma oranları, işlemsiz numuneye göre azalmıştır (Krishnaveni *et al.* 2005; Riddle and Bailer 2005; Sahoo and Das 2011). Uygulanan ısıl işlemle kaplama yapısında oluşan Ni-B fazları yüzey sertliğini artırmış (Anık vd 2009), böylece ısıl işlemsiz kaplamaya göre aşınma direncinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca, ısıl işlem sonucunda kaplama yapısında meydana gelen kristalleşme, kaplamada mikro çatlaklara neden olmuş ve bu durum, aşınma direncine pozitif etki yapmıştır (Sharma *et al.* 1998).

Şekil 4.34’te işlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri görülmektedir. İşlemsiz saf titanyumun aşınma izlerine bakıldığında (Şekil 4.34a) etkin aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğu görülmektedir. Titanyumun oksijene karşı ilgisinin yüksek olması (La *et al.* 2005), özellikle 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı

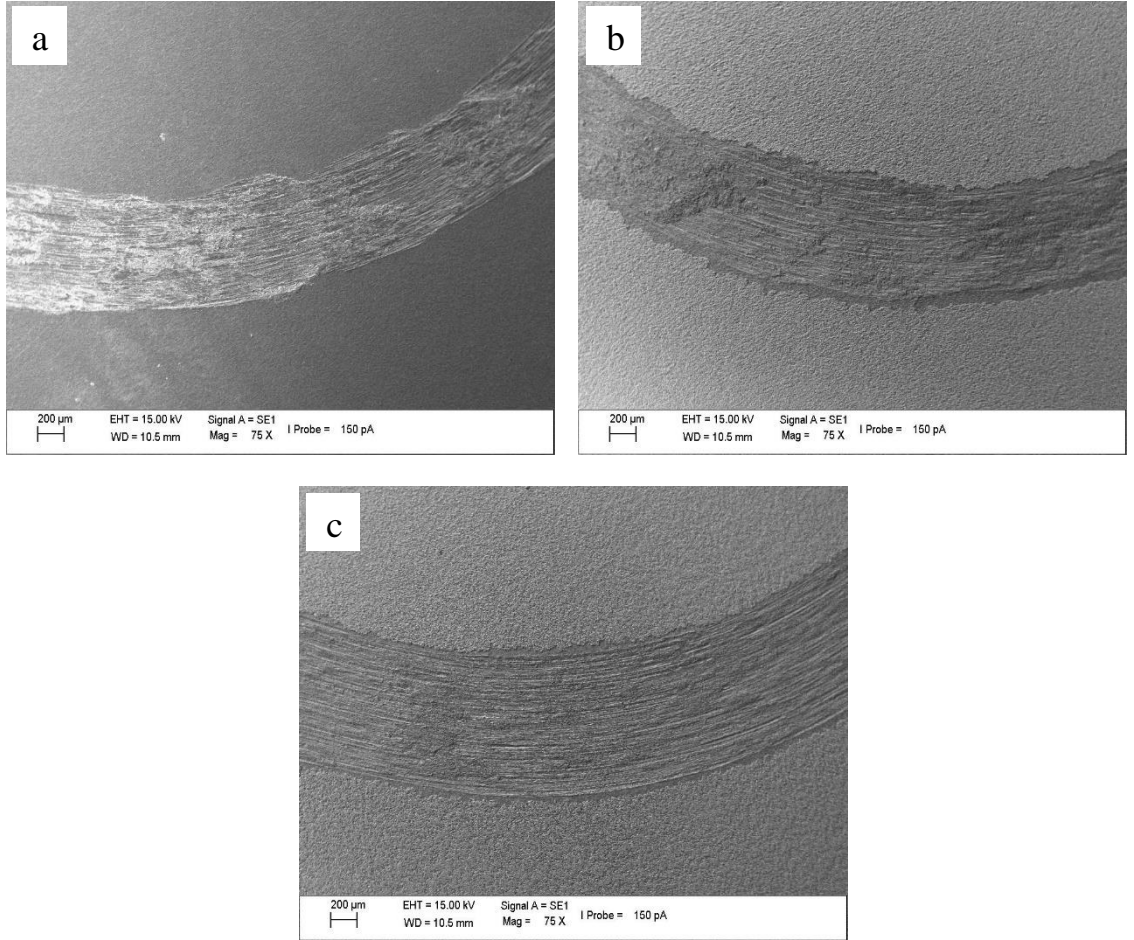
bir şekilde oksidasyona uğramasına neden olmaktadır (Hirose *et al.* 1993; Dutta *et al.* 1999). Titanyumun yüzeyinde oluşan bu oksit tabakasının kararsız yapıda olması, özellikle sürtünme ve temasın yoğun olduğu çalışma şartlarında oksit tabakasının yüzeyden kopmasına neden olmaktadır. Kopan oksit tabakasının yerini, yeniden oluşan oksit tabakası alır ve kopan oksit parçacıklarının temas eden yüzeyler arasında abrasif etki yapmasıyla bu kısır döngü sürekli olarak devam etmektedir. Oksidatif aşınma mekanizması olarak adlandırılan bu durum, titanyumun aşınma direncinin zayıf olmasına neden olmaktadır (Budinski 1991).



**Şekil 4.33.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıtılmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği.

Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumun aşınma izine bakıldığında (Şekil 4.34b), akımsız kaplamanın aşındırıcı bilye ile temas yüzeyi arasında katı yağlayıcılık görevi gördüğü anlaşılmaktadır (Bülbül *et al.* 2013). Aşınma izi geniş olsa da iz derinliğinin az olduğu ve aşınmanın yüzeysel olarak gerçekleştiği görülmektedir. Aşınma devam ederken Ni-B kaplamaya ait partiküller, abrasif etki yerine katı yağlayıcılık görevi görerek iki yüzey arasında düşük sürtünmeli bir transfer filmi oluşturarak aşınma direncinin artmasına katkı sağlamış, ayrıca homojen bir aşınma izinin oluşmasına neden olmuştur. Akımsız Ni-B kaplamaya ısıtılmış işlem uygulandığında ise amorf yapıdaki kaplama,  $\text{Ni}_2\text{B}$  ve  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazlarının

oluşmasıyla kristalin bir yapıya dönüşmüş ve bunun sonucunda sertliğinde artış olmuştur. Buna bağlı olarak aşınma direncinde de iyileşme meydana gelmiştir (Şekil 4.34c).

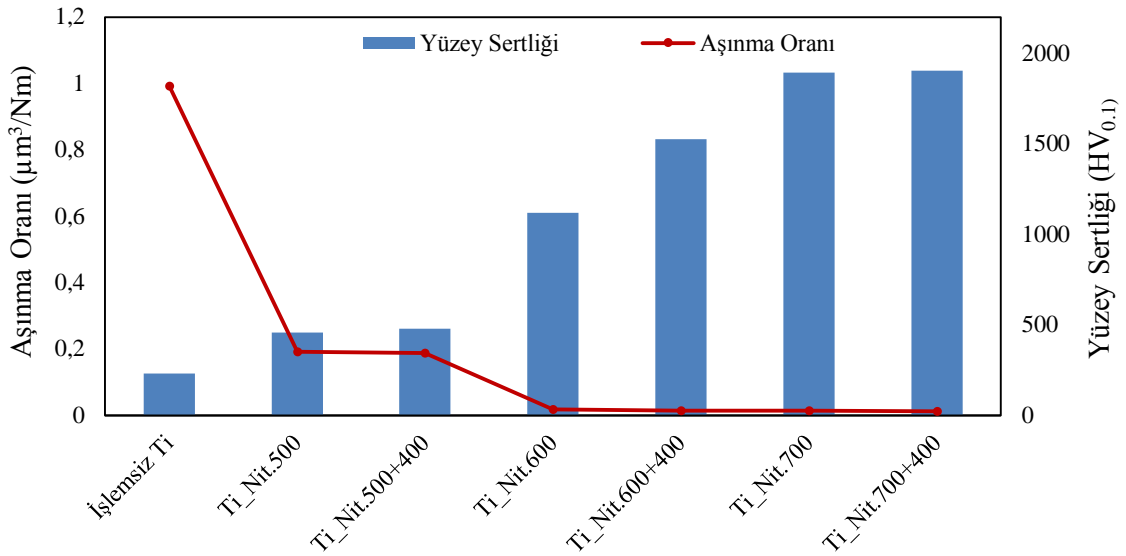


**Şekil 4.34.** Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri:

\*(a) İşlemsiz, (b) Akımsız Ni-B kaplanmış, (c) Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C'de 1 saat ısıtılmış uygulanmış.

Şekil 4.35'te işlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenmiş ve nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği verilmiştir. Plazma nitrüleme sonrasında, işlemsiz saf titanyuma göre aşınma oranında önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Nitrüleme işlemi sonucunda elde edilen yüzeydeki faz yapısı, difüzyon tabakasının ve bileşik tabakanın kalınlığı, saf titanyumun aşınma direncini iyileştiren temel sebeplerdir. İşlem sıcaklığı arttıkça yapıdaki  $\delta$ -TiN oranı artmış ve bunun sonucunda yüzeyin sertlik

değerinde yükselme meydana gelmiştir (Taktak and Akbulut 2007). Buna bağlı olarak da işlem sıcaklığının artışı ile aşınma direnci artışı arasında doğru orantı bulunmaktadır. Nitekim, nitrürlenmiş numuneler arasında en iyi aşınma direnci, 700°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Nitrürlenme sonrası uygulanan ısıtma işlemi sonucunda, XRD analizlerine bakıldığında nitrürlenmiş yüzeyin yapısında belirgin bir değişikliğin olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 4.13). Bu nedenle, 500°C ve 700°C’de nitrürlenmiş numunelerin ısıtma işlemi sonrasındaki sertlik ve aşınma oranları birbirine çok yakın değerlere sahiptir. Bununla birlikte, 600°C’de nitrürlenmiş numunelerin ısıtma işlemi sonrasında yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde belirgin bir artış gözlenmiştir.  $2\theta=42.7^\circ$ ’deki  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğunun, ısıtma işlemi yapılmamış numuneye göre yüksek olması, bu artışın sebebi olarak düşünülmektedir.

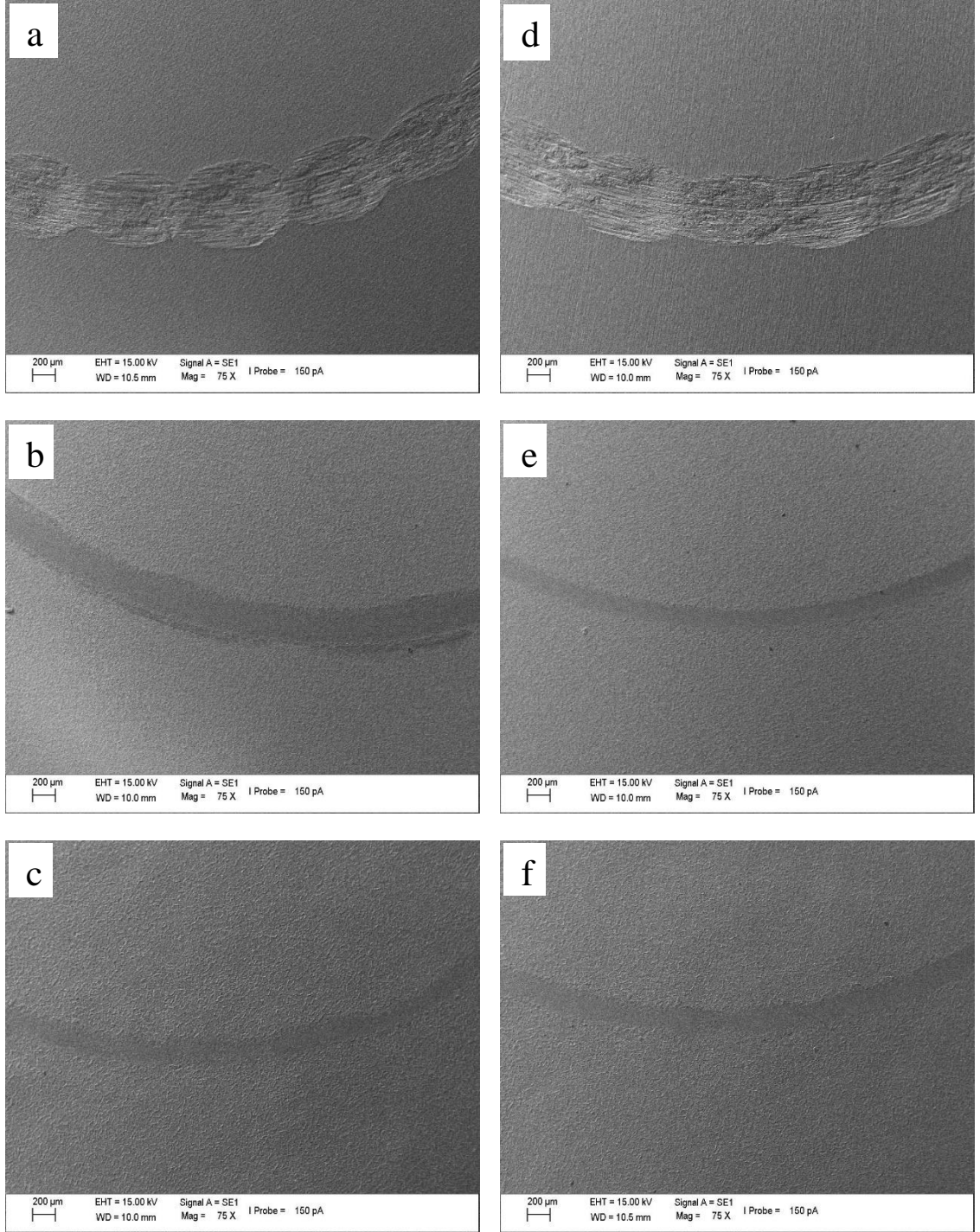


**Şekil 4.35.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve nitrürlenme işlemlerinden sonra 400°C’de 1 saat ısıtma işlemi uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği.

Şekil 4.36’da farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş ve nitrürlenme sonrasında ısıtma işlemi uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma izlerinin SEM resimleri görülmektedir. Bütün nitrürlenme şartlarında aşınma direncinde artış meydana geldiği resimlerden de anlaşılmaktadır. Ancak, düşük nitrürlenme sıcaklıklarında  $\delta$ -TiN fazının çok az oluşması ya da hiç oluşmaması, arzu edilen nitelikte bir bileşik tabakanın oluşmamasına neden olacağından, daha yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlenme işlemlerine göre daha az



aşınma direnci elde edilmesine neden olacaktır. Nitekim, Şekil 4.36a'da 500°C'de nitrürlenmiş saf titanyumun aşınma izi görülmektedir. Bu resimden de anlaşılacağı üzere, diğer nitrürleme parametrelerine nazaran daha geniş bir aşınma izi meydana gelmiştir. Nitrürleme işlemleri arasında en iyi aşınma direnci 700°C'de nitrürlenmiş saf titanyumda elde edilmiştir.  $\delta$ -TiN fazının aşınma direncini artırıcı özelliğe sahip olması (Cooper *et al.* 1994) ve bu fazın en yoğun bir şekilde 700°C'de yapılan nitürleme ile elde edilmesi, en iyi aşınma direncinin bu sıcaklıkta meydana gelmesini açıklamaktadır. Ayrıca, 700°C'de nitrürlendikten sonra ısıl işlem uygulanması da, yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde bir miktar artış olmasına katkı sağlamıştır. Şekil 4.36'da en göze çarpan değişiklik, 600°C'de nitrürlenmiş saf titanyumun aşınma izinin (Şekil 4.36b), ısıl işlem uygulandıktan sonra belirgin bir şekilde azalmasıdır (Şekil 4.36e). Yukarıda da belirtildiği gibi,  $2\theta=42.7^\circ$ 'deki  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğunun ısıl işlem sonrasında artmasıyla aşınma direncinde artış meydana gelmiştir.

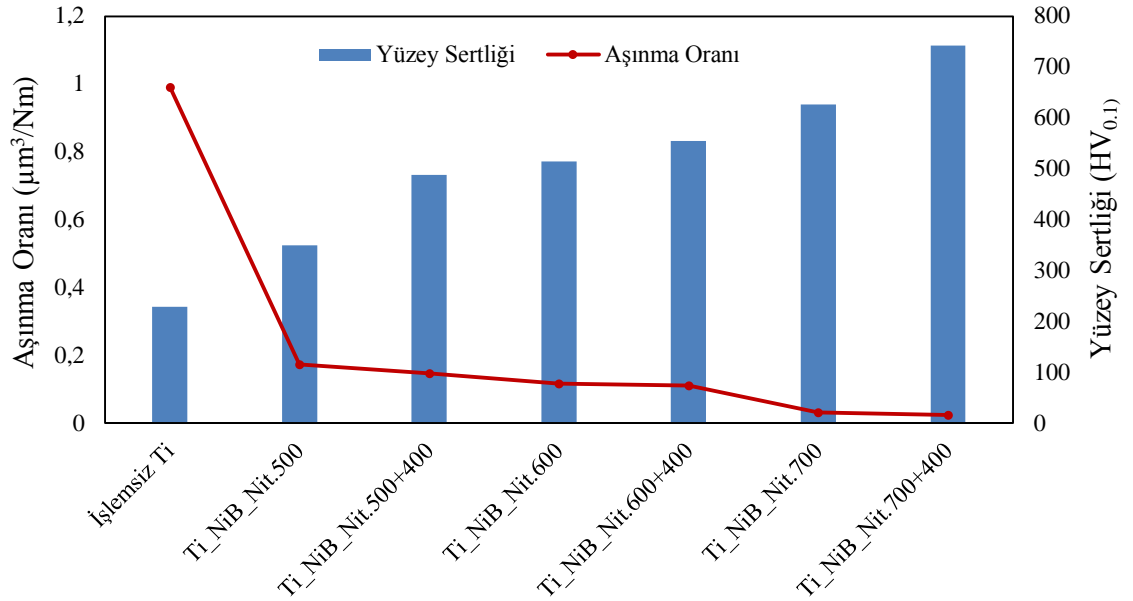


**Şekil 4.36.** Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri:

\*(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C'de plazma nitrürlenmiş; (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C'de plazma nitrürendikten sonra 1 saat ısıl işlem uygulanmış.

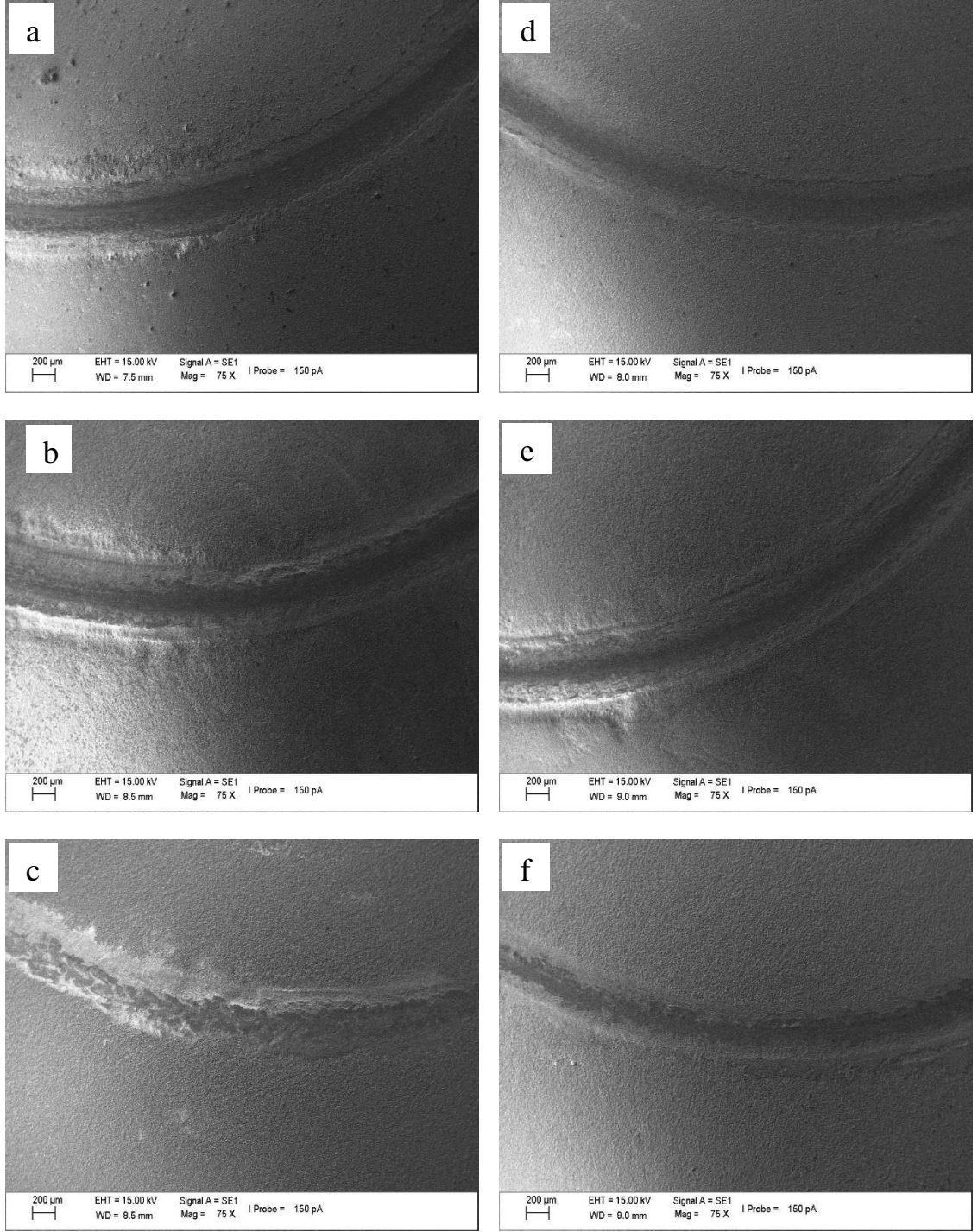
İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrürlenmiş ve akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C'de

1 saat ısıtım işlemi uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı ile yüzey sertliği arasındaki ilişkiyi gösteren grafik, Şekil 4.37’de verilmiştir. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra yapılan bütün nitrüleme şartlarında, saf titanyumun sertliği ve buna bağlı olarak da aşınma direnci artmıştır. Amorf yapıdaki Ni-B kaplama, 380°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalin yapıya dönüşmektedir (Narayan and Seshadri 2004). Plazma nitrüleme işlemleri de 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıldığından amorf yapıdaki Ni-B kaplama, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluşan kristalin bir yapıya dönüşmüştür. Ayrıca, 600°C ve 700°C sıcaklık değerlerinde nitrülenen saf titanyum numunelerinin XRD analizlerine göre yapıda δ-TiN fazının da mevcut olması, sertlik ve aşınma direncinin artmasına neden olmuştur. Şekil 4.37’deki grafikten de görüleceği gibi, akımsız Ni-B kaplama üzerine uygulanan plazma nitrüleme işlemleri sonrasında saf titanyumun sertlik değeri artarken aşınma oranında da azalma meydana gelmiştir. En yüksek sertlik değeri ve en az aşınma oranı, akımsız Ni-B kaplama üzerine 700°C’de yapılan nitrüleme işleminden sonra uygulanan ısıtım işlemi neticesinde elde edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplama+plazma nitrüleme dubleks işlemlerinden sonra uygulanan ısıtım işlemi, sertlik ve aşınma direncinde iyileşme olmasına yardımcı olmuştur.



**Şekil 4.37.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve akımsız Ni-B üzerine nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği.

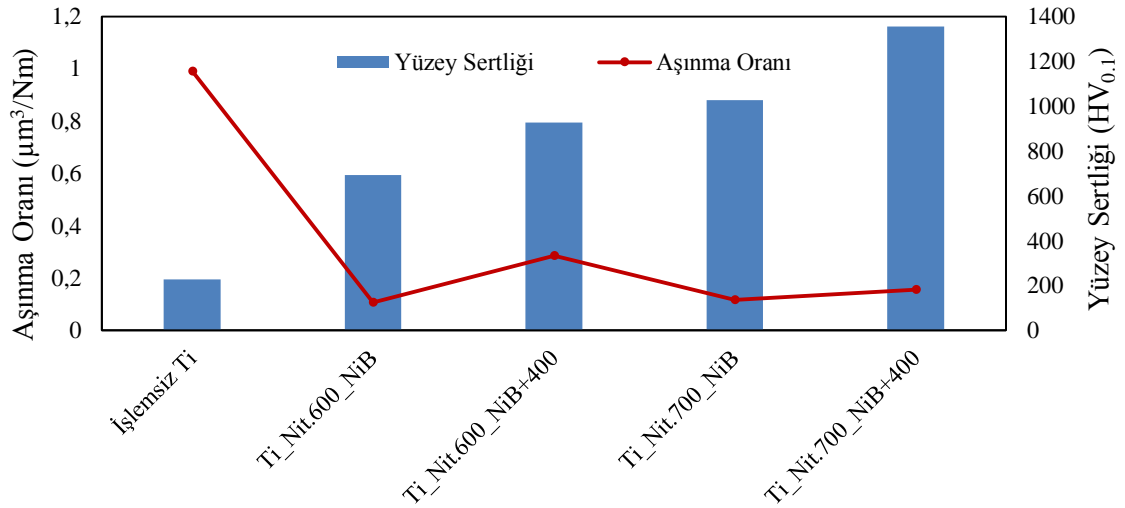
Şekil 4.38’de akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrüleme işlemlerinden sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C ve 600°C’de nitrürlenmiş numunelerin aşınma izinin iç kısmında transfer filmi oluşmuş, kenarlarda ise tabakanın kalın olması ve kopması nedeniyle birikmeler meydana gelmiştir (Şekil 4.38a-b). Isıl işlem uygulandığında ise artan sertlikle birlikte transfer filmin oluşumu azalmış ve aşınma oranında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.38d-e). Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrürlenmiş saf titanyumun aşınma izine bakıldığında yüzeydeki pürüzlülüğün aşınma sırasında bilye tarafından ezildiği ve transfer filmin oluştuğu görülmektedir. 400°C’de 1 saat uygulanan ısıl işlem sonucunda, akımsız Ni-B kaplamanın yağlayıcılık özelliğinin etkisinin arttığı ve bu sayede aşındırıcı bilyenin daha kaygan bir temas yüzeyinde hareket etmesini sağladığı anlaşılmaktadır. Nitekim, bu parametrede yüzey işlemi uygulanmış saf titanyumun sürtünme katsayısı değeri ısıl işlem öncesinde 0.60 iken ısıl işlem sonrasında 0.56 olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.38.** Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri:

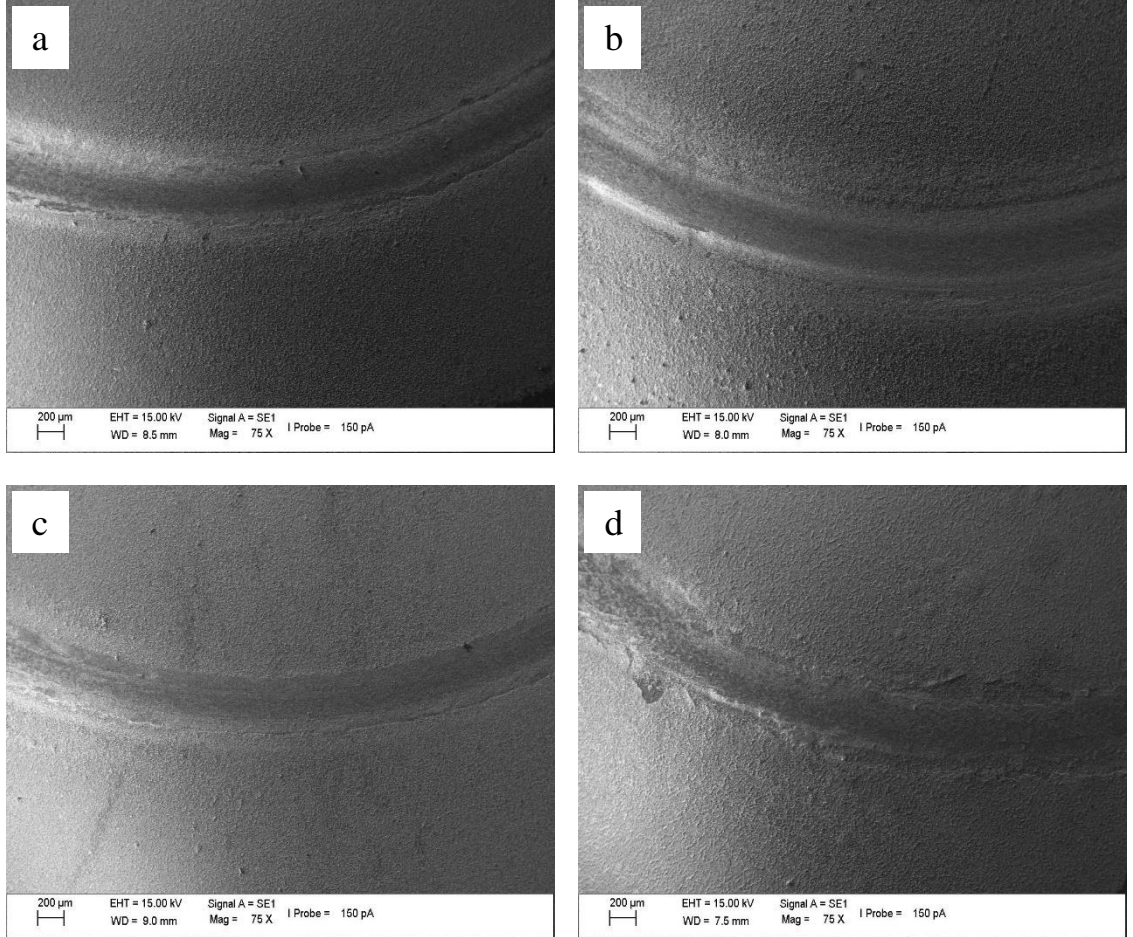
\*Akımsız Ni-B kaplama üzerine (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C'de plazma nitrülenmiş; akımsız Ni-B kaplama üzerine (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C'de plazma nitrüldikten sonra 1 saat ısı işlem uygulanmış.

İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı-yüzey sertliği grafikleri Şekil 4.39’da verilmiştir. Bütün şartlarda, saf titanyumun aşınma direncinin arttığı grafikten anlaşılmaktadır. Uygulanan dubleks yüzey işleminde, ön işlem olarak yapılan plazma nitrüleme işlemi, yüzey sertliğinin artmasını sağlamıştır. Nitekim, işlemsiz saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplama sonrasında yüzey sertliği 313HV<sub>0.1</sub> iken, 600°C ve 700°C’de nitrürlenmiş saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplama sonrasında yüzey sertliği sırasıyla 693HV<sub>0.1</sub> ve 1027HV<sub>0.1</sub> olmuştur. Bununla birlikte, 400°C’de 1 saat boyunca uygulanan ısıtımın ardından yüzey sertliğinde, ısıtım işlemsiz numunelere göre yaklaşık %32-34 oranında artış sağlanmasına karşın, aşınma direncinde azalma meydana gelmiştir. Nitrürlenmiş yüzeyin sert ve seramik bir yapıda olması, akımsız Ni-B kaplamanın nitrürlenmiş yüzeye tutunmasını yani adezyonunu zayıflatan bir etkidir. ısıtım ile birlikte, amorf yapıdaki ve yüzeye zayıf bir şekilde tutunan akımsız Ni-B kaplamanın kristalize olması, nitrürlenmiş yüzeye olan bağının iyice zayıflamasına neden olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda, ısıtım uygulanmadığındaki aşınma oranı, ısıtım uygulanmayan duruma nazaran daha yüksek olmaktadır.



**Şekil 4.39.** İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıtım uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği grafiği.

600°C ve 700°C’de plazma nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma izlerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 4.40’da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere, bütün numunelerde aşınma esnasında bilye ile temas eden yüzeylerde transfer filmi oluşmuştur. Isıl işlem sonrasında sertlik değerinde artış olmasına karşın aşınma direncinde azalma meydana gelmiştir. Özellikle, 700°C’de nitrülenmiş yüzeye kaplanan akımsız Ni-B kaplama sonrası uygulanan ısıl işlem, akımsız Ni-B kaplamanın nitrülenmiş yüzeye olan bağını zayıflatmış ve aşınma testi esnasında kaplamanın kalkmasına sebep olmuştur (Şekil 4.40d).



**Şekil 4.40.** Saf titanyumun aşınma izlerine ait SEM resimleri:

\*(a) 600°C, (c) 700°C’de plazma nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış; (b) 600°C, (d) 700°C’de plazma nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış.

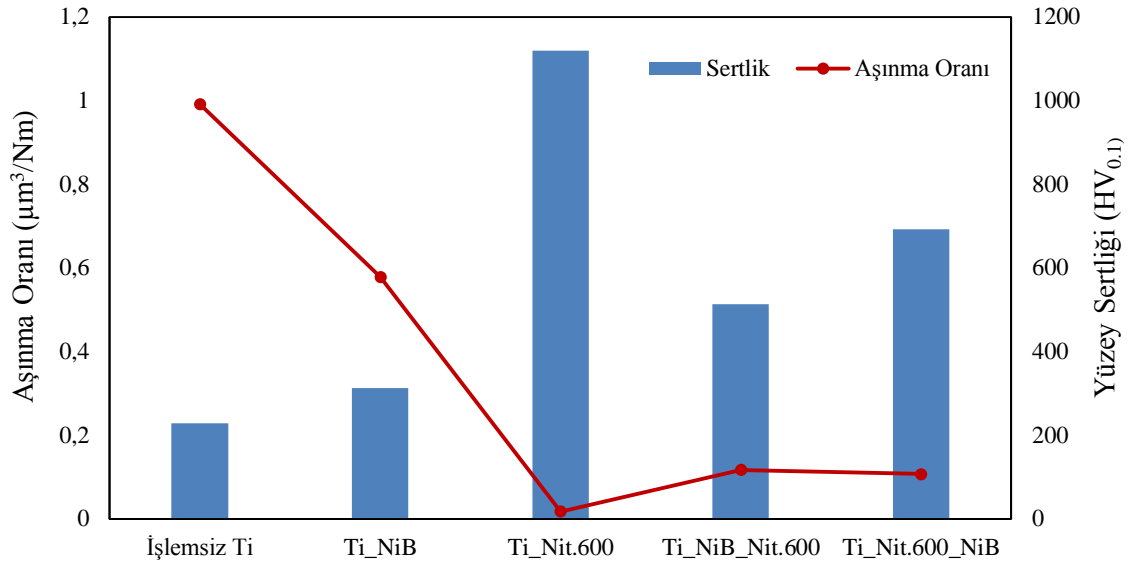
Şekil 4.41'deki grafikte, farklı yüzey işlemi uygulanmış saf titanyumun aşınma oranı-yüzey sertliği ilişkisinin karşılaştırması yapılmıştır. Görüldüğü üzere, yapılan bütün yüzey işlemleri sonucunda yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde artış sağlanmıştır. Bununla birlikte, en yüksek sertlik ve en iyi aşınma direnci 600°C'de nitrürlenmiş numunede elde edilmiştir. Diğer işlemlere nazaran daha düşük sertlik elde edilen akımsız Ni-B kaplama sonrasında, karnabahar yapılı akımsız Ni-B kaplamaların katı yağlayıcılık özelliği sayesinde aşınma direncinde artış sağlanmıştır.

Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de plazma ile nitrülenerek dubleks yüzey işlemi uygulanan saf titanyumun sertlik ve aşınma direnci, sadece akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumunkine göre daha yüksektir. Bunun sebebi, nitrülemeyle birlikte amorf yapıdaki Ni-B kaplamanın kristalize olarak yapıdaki tane sınırı oranının artması ve bunun sonucunda da dislokasyonların kısıtlanan hareketleri nedeniyle sertliğin artmasıdır. Ayrıca difüzyonel bir işlem olan plazma nitrüleme ile akımsız Ni-B'nin taban malzemeye adezyonunun artmasıdır. Bununla birlikte, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de plazma ile nitrülenerek dubleks yüzey işlemi uygulanan saf titanyumun sertlik ve aşınma direnci, sadece 600°C'de plazma ile nitrülenmiş saf titanyumunkine göre daha düşüktür. Nitrüleme işlemi esnasında, akımsız Ni-B kaplama bariyer görevi görerek azotun taban malzemeye difüzyonunu zorlaştırmıştır. Bunun sonucunda, yüksek sertlik sağlayan  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarından oluşan bileşik tabakanın oluşması engellenmiş olmaktadır. Kaplama yapısına, sertlik değeri  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarından daha düşük olan Ni<sub>3</sub>B fazı hâkim olduğu için yüzey yapısı bu fazın özelliklerine bağlı karakterde olmaktadır.

600°C'de plazma ile nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanmış saf titanyumun sertlik ve aşınma direnci, sadece akımsız Ni-B kaplanmış ile akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de plazma ile nitrülenmiş saf titanyum numunelere göre daha yüksektir. Akımsız Ni-B kaplamanın sertlik değerine, kaplandığı taban malzeme de katkı sağlamaktadır. Bu bağlamda, nitrülenmiş saf titanyum taban malzeme, işlem görmemiş saf titanyum taban malzemeye göre daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu için akımsız Ni-B kaplamaya daha iyi destek görevi görmüştür.



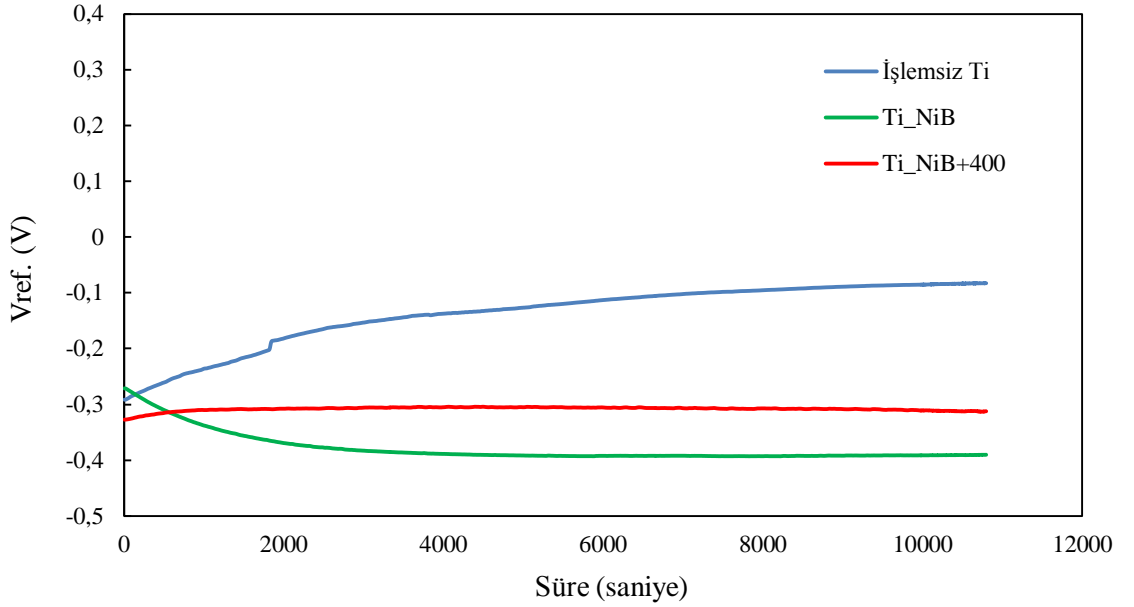
Bununla birlikte, 600°C’de plazma ile nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanmış saf titanyumun sertlik ve aşınma direnci, sadece 600°C’de plazma ile nitrülenmiş saf titanyumunkine göre daha düşüktür. Nitrülenmiş saf titanyumun yüzeyinde, sertlik değerini ve aşınma direncini artıran bileşik tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka, akımsız Ni-B kaplamaya göre çok daha sert karakterdedir. Bu nedenle, nitrülenmiş yüzey üzerine akımsız Ni-B kaplandığında sadece nitrülenmiş yüzeye göre daha düşük sertlik ve aşınma direnci elde edilmektedir.



**Şekil 4.41.** İşlemsiz ve farklı yüzey işlemleri uygulanmış saf titanyum numunelerin aşınma oranı-yüzey sertliği ilişkisi.

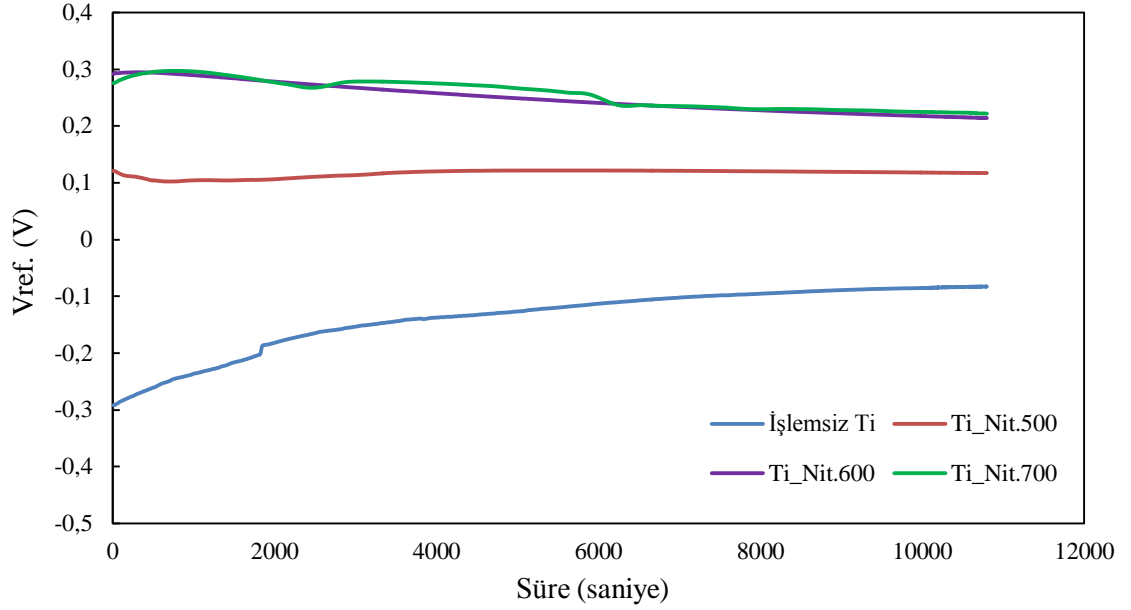
#### 4.4. Korozyon Analizleri

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısı işlem uygulanmış saf titanyumun açık devre potansiyel (OCP) eğrileri Şekil 4.42’de verilmiştir. OCP verilerine göre işlemsiz saf titanyumun daha soy bir davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum (Ti\_NiB), aktifleşme eğilimi göstermekle beraber yaklaşık 4000 saniye sonrasında potansiyelin sabitlendiği görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyuma ısı işlem uygulanması (Ti\_NiB+400) durumunda ise yaklaşık 1000 saniye sonrasında potansiyel değeri sabitlenirken akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyuma nazaran daha soy bir davranış sergilemiştir.



**Şekil 4.42.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısı işlem uygulanmış saf titanyumun OCP grafiği.

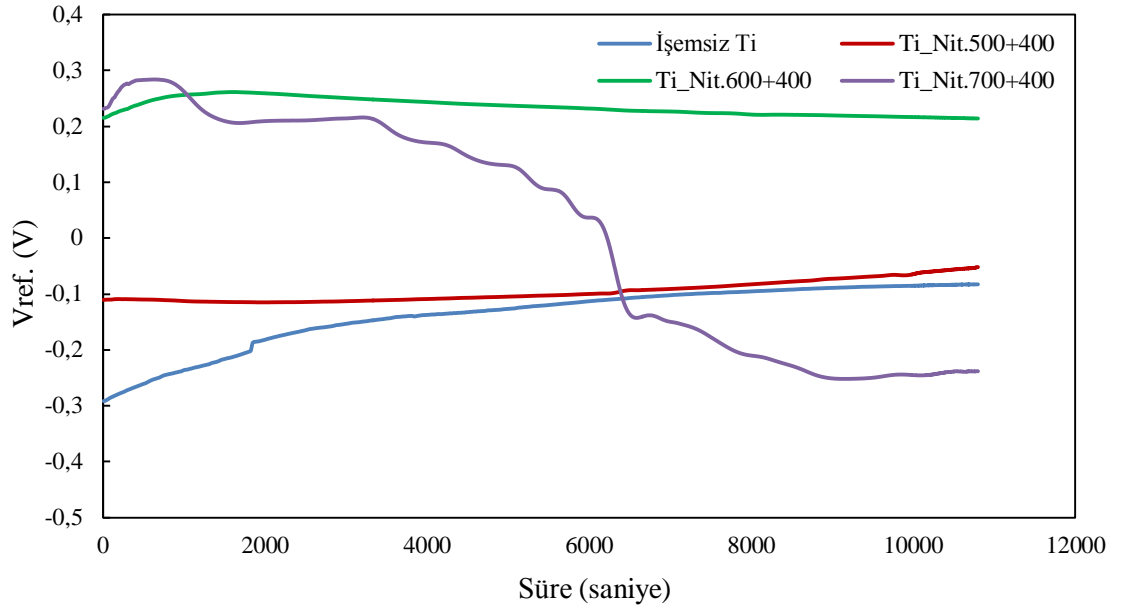
Şekil 4.43’te işlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerinin OCP grafiği verilmiştir. Nitrülenmiş bütün malzemelerin, işlemsiz saf titanyuma göre daha soy bir davranış sergilediği görülmektedir.



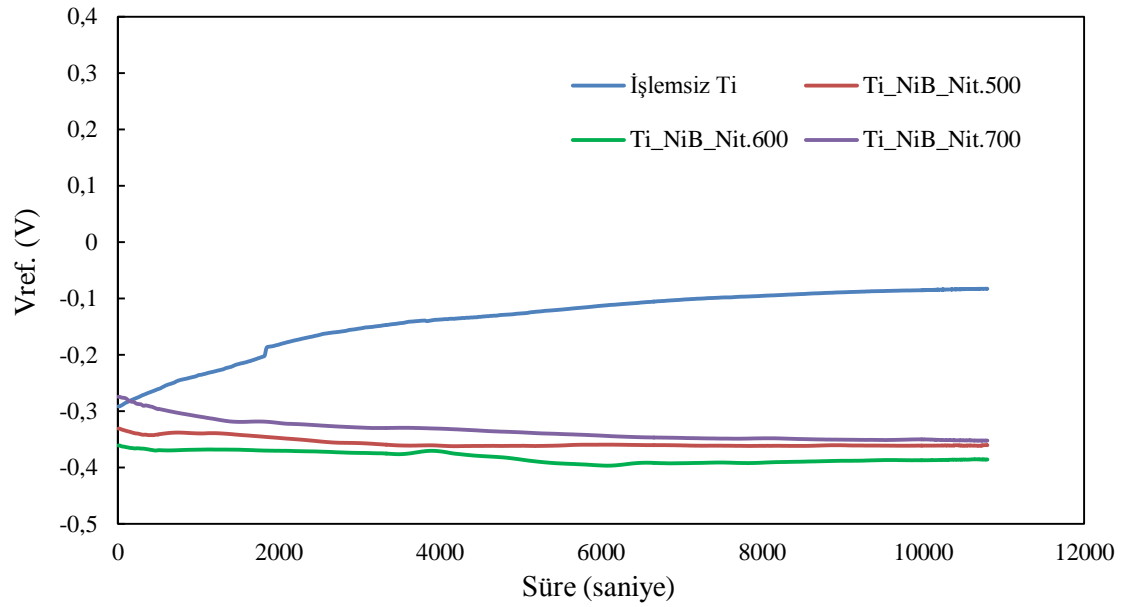
**Şekil 4.43.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait OCP grafiği.

Şekil 4.44’te; işlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrüldikten sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği görülmektedir. 500°C ve 600°C sıcaklıklarda plazma nitrüldikten sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin, işlemsiz saf titanyuma nazaran daha soy davranış sergiledikleri grafikten anlaşılmaktadır. Ancak, 700°C’de plazma nitrüldikten sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyumun OCP eğrisine bakıldığında numune yüzeyindeki koruyucu filmin zamanla kırıldığı ve bunun sonucunda potansiyel değerinin hızla negatife doğru indiği görülmektedir.

Şekil 4.45’te, işlemsiz ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait OCP grafiği görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplama üzerine yapılan nitrüleme işlemlerinin saf titanyumun potansiyel değerini düşürdüğü grafikten anlaşılmaktadır.

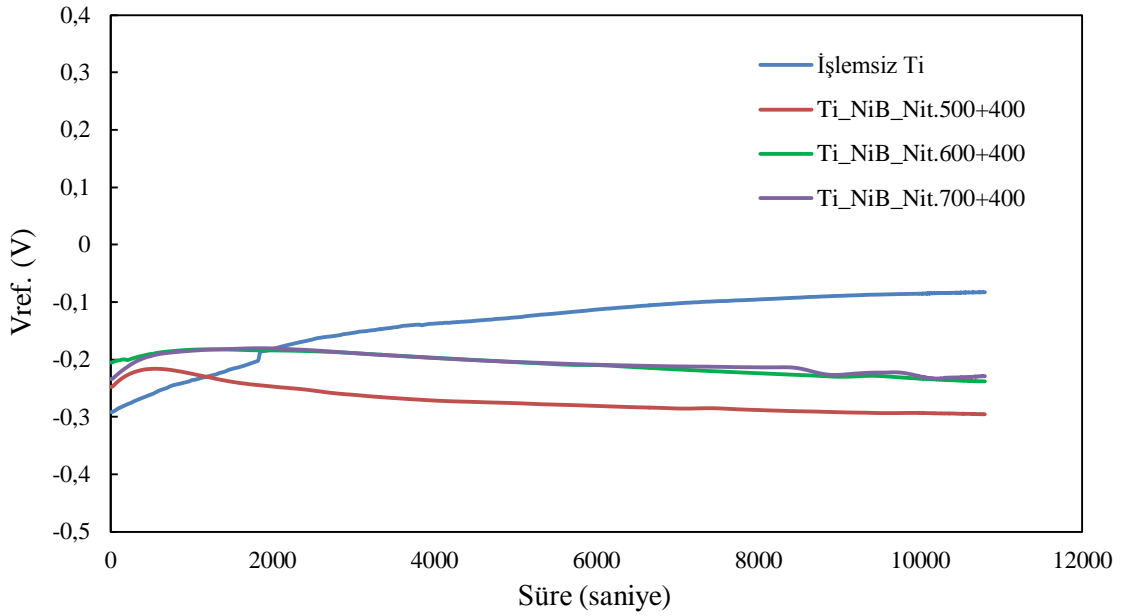


**Şekil 4.44.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrüldikten sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyumun OCP grafiği.



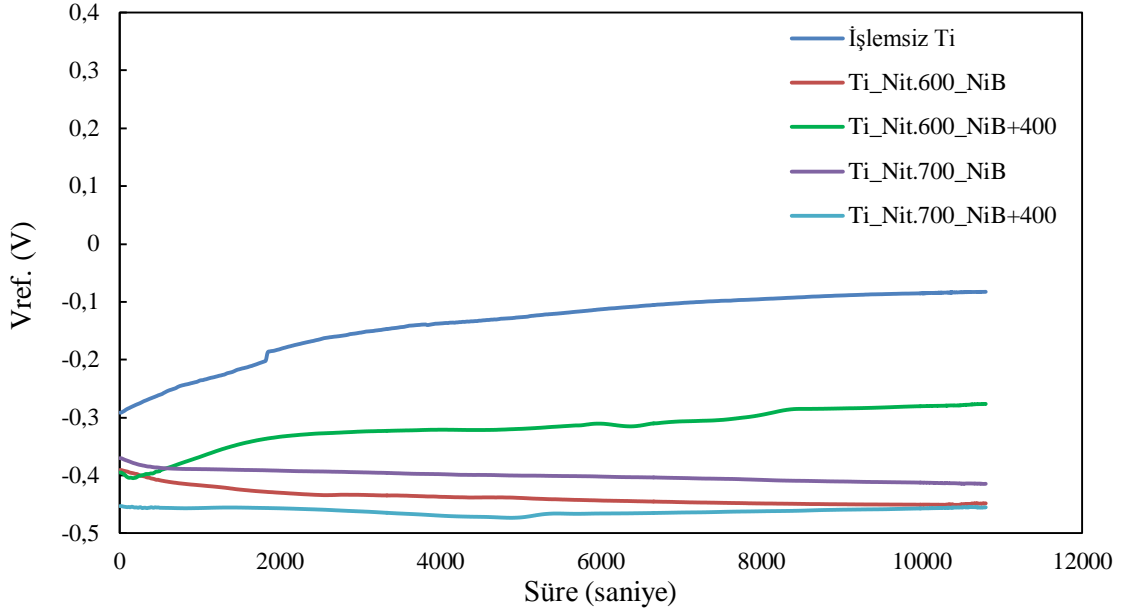
**Şekil 4.45.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait OCP grafiği.

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrürlenmiş ve sonrasında 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği Şekil 4.46'da verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere, akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrüleme işlemi uygulanan saf titanyuma ısıtılmış işlem uygulandığında potansiyel değerinin artan süreyle negatif yönlü olarak değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte numunelerin, ısıtılmış işlemsizlere (Şekil 4.45) nazaran daha soy bir davranış sergilediği görülmektedir.



**Şekil 4.46.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrürendikten sonra 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği.

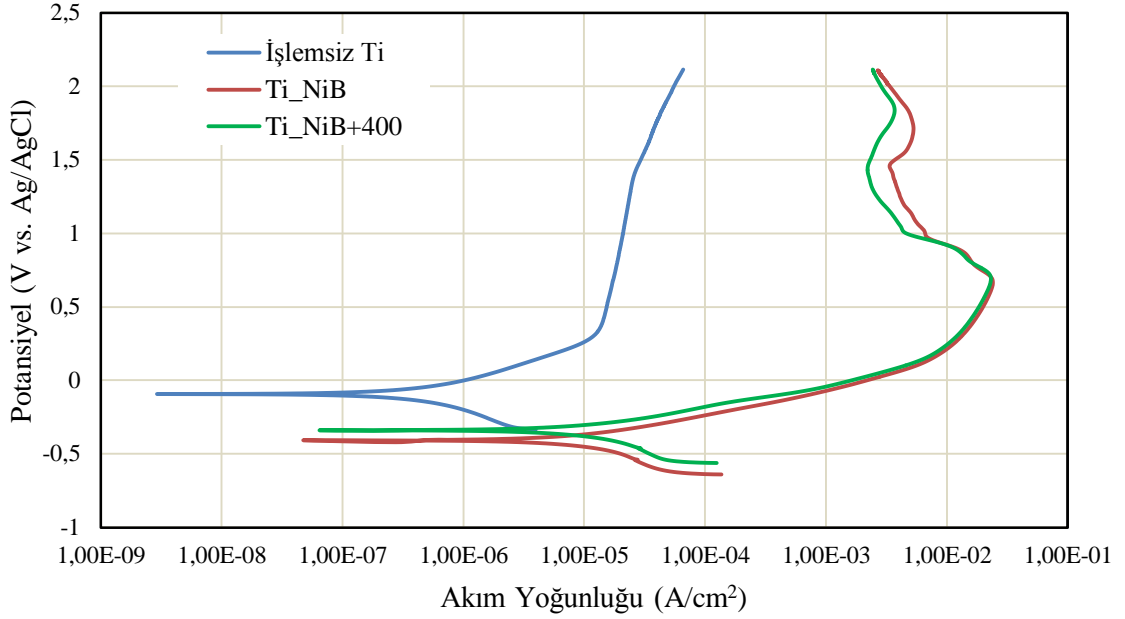
Şekil 4.47'de; işlemsiz, 600°C ve 700°C'de nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, kaplama sonrasında 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği verilmiştir. Bütün numuneler, işlemsiz saf titanyuma göre daha düşük potansiyel değerine sahiptir. Bununla birlikte, 600°C'de nitrürendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve sonrasında ısıtılmış saf titanyumun potansiyel değerinin, ilerleyen süreyle birlikte yükseldiği görülmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, 500°C'de plazma ile nitrürlenmiş saf titanyum numunelerde akımsız Ni-B kaplama elde edilememiştir.



**Şekil 4.47.** İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, kaplama sonrasında 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait OCP grafiği.

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyumun akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri Şekil 4.48’de verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun korozyon akım yoğunluğu  $586 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  olmuş ve işlemsiz saf titanyumunkine göre artış göstermiştir. Ayrıca, akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun korozyon potansiyeli, işlemsiz numuneye göre negatif değere doğru kaydığı görülmektedir.

Saf titanyumun oksijene olan ilgisinin yüksek olması nedeniyle yüzeyinde oluşan oksit tabakası, özellikle korozyona karşı direnç sahibi olmasını sağlamaktadır. Aynı şekilde, paslanmaz çeliklerin yüzeyinde de, krom-oksit tabakası oluşur ve bu sayede korozyona karşı direnç sağlanır. Literatürde akımsız Ni-B kaplanan paslanmaz çeliklerin korozyon deneylerinin sonuçları, bizim çalışmamıza paralel veriler sunmaktadır (Bülbül *et al.* 2012; Bülbül *et al.* 2013).



**Şekil 4.48.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyumun akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

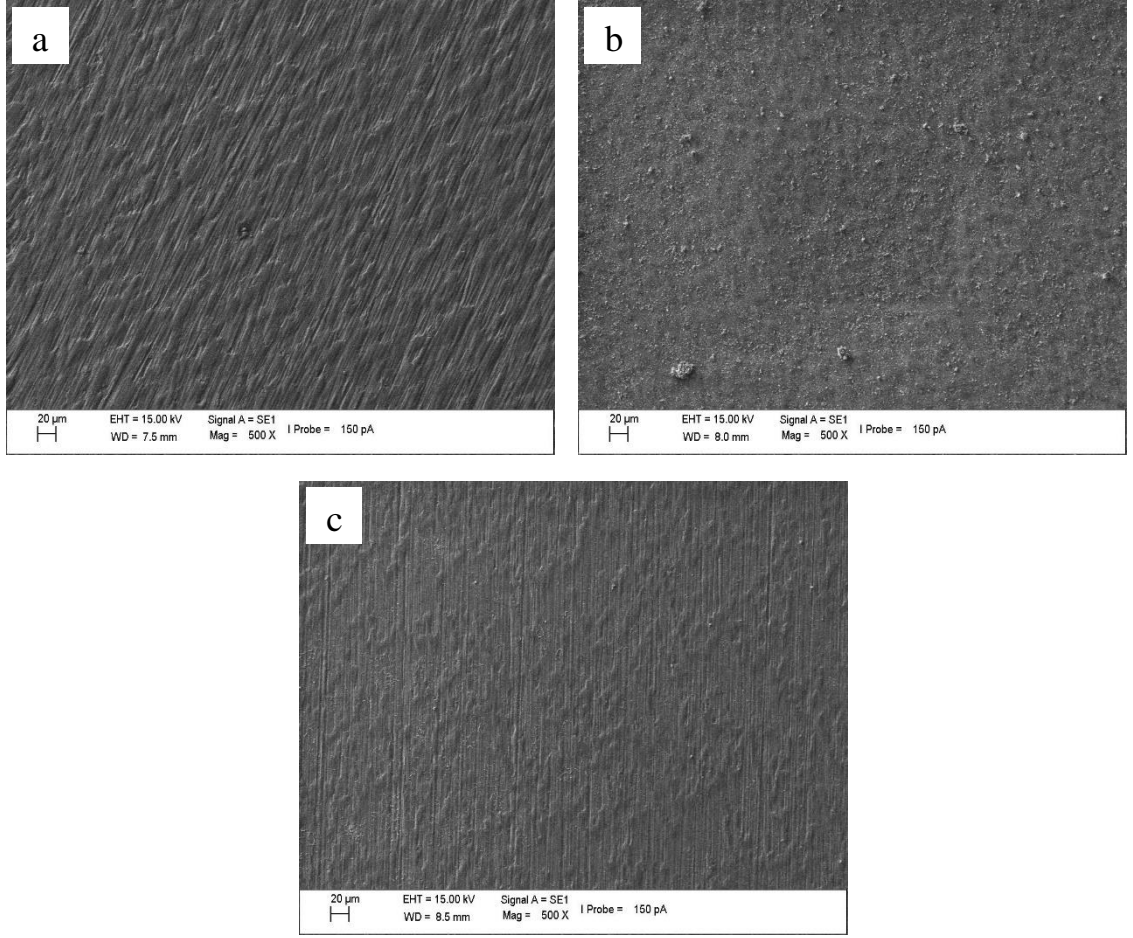
Korozyon deneylerinin sonucunda, akımsız Ni-B kaplamanın saf tiyanyuma nazaran daha fazla anodik karakterde olduğu söylenebilir. Nitekim kaplamalar, taban malzemeye göre anodik ya da katodik özellik sergilerler. Katodik özellik sergileyen kaplamalar, taban malzemeye göre daha soy davranış sergilerler. Bu tür kaplamaların, korozif ortamlarda gözenek, küçük delik ve çatlak gibi kusurlara sahip olmaması büyük önem taşımaktadır. Zira, katodik özellikteki kaplamalarda bu tarz kusurlar mevcut ise saldırgan ortamdaki korozif sıvı ya da gaz, taban malzemeye tesir edecek ve taban malzeme, kaplamadan daha aktif olduğu için korozyon hızlı bir şekilde taban malzemeyi hasara uğratmaya başlayacaktır. Anodik özellik gösteren kaplamalarda ise durum farklıdır. Bu tür kaplamaların yapılarında meydana gelebilecek çatlak, gözenek vb. kusurlar, taban malzemeyi olumsuz yönde etkilemez. Çünkü bu kaplamalar, korozif ortamda taban malzemedan daha aktif oldukları için saldırgan ortam yapıdaki bu kusurlardan taban malzemeye ulaşsa bile taban malzemeye zarar vermez. Sonuç olarak anodik özellik sergileyen kaplamalar, kaplandıkları taban malzemeyi katodik olarak korumaya devam ederler (Bülbül *et al.* 2013). Akımsız Ni-B kaplamaya ısıl işlem uygulanması durumunda, kaplamanın korozyon potansiyelinin pozitif potansiyelle doğru kaydığı görülmektedir.

Korozyon akım yoğunluğunun ise ısıtılmış numuneye göre arttığı görülmektedir. Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplamanın anodik karakteristiğinin artmasına, kaplama yapısının değişimi sebep olmuştur. Isıl işlem nedeniyle amorf yapısı bozulan ve kristalize olan Ni-B kaplamada tane sınırları ve dislokasyonlar gibi yapısal hataların yoğunluğu aniden artmış ve bu yapısal hatalar nedeniyle kaplamanın anodik karakteristiğinde artış meydana gelmiştir (Anık and Körpe 2007). Bununla birlikte, ısıtılmış ortama çıkan Ni-B fazlarının yerel galvanik hücreler oluşturduğu ve galvanik etkileşimlere bağlı olarak da korozyon direncinin düştüğü rapor edilmiştir (Narayan *et al.* 2003).

Akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıtılmış uygulanmış saf titanyumun anodik polarizasyon eğrileri dikkate alındığında anodik akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir (Şekil 4.48). Ayrıca, korozyon potansiyelleri açısından incelendiğinde, akımsız Ni-B kaplama sonrasında korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere doğru kaydığı belirlenmiştir.

Şekil 4.49'da işlemlenmiş, akımsız Ni-B kaplanmış ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 1 saat ısıtılmış uygulanmış saf titanyum numunelere ait korozyon deneyleri sonrasındaki SEM görüntüleri görülmektedir. İşlemlenmiş saf titanyumun korozyona uğramış yüzeyi incelendiğinde neredeyse hiçbir korozyon hasarının oluşmadığı görülmektedir (Şekil 4.49a). Buradan saf titanyumun korozyon direncinin iyi olduğu anlaşılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumun korozyona uğramış yüzeyi incelendiğinde ise korozyon deneyi boyunca kaplamanın yok denecek kadar azaldığı görülmektedir (Şekil 4.49b). Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra ısıtılmış uygulanmış saf titanyumun da, korozyon deneyleri boyunca ısıtılmış duruma benzer karakter sergilediği tespit edilmiştir.





**Şekil 4.49.** Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri:

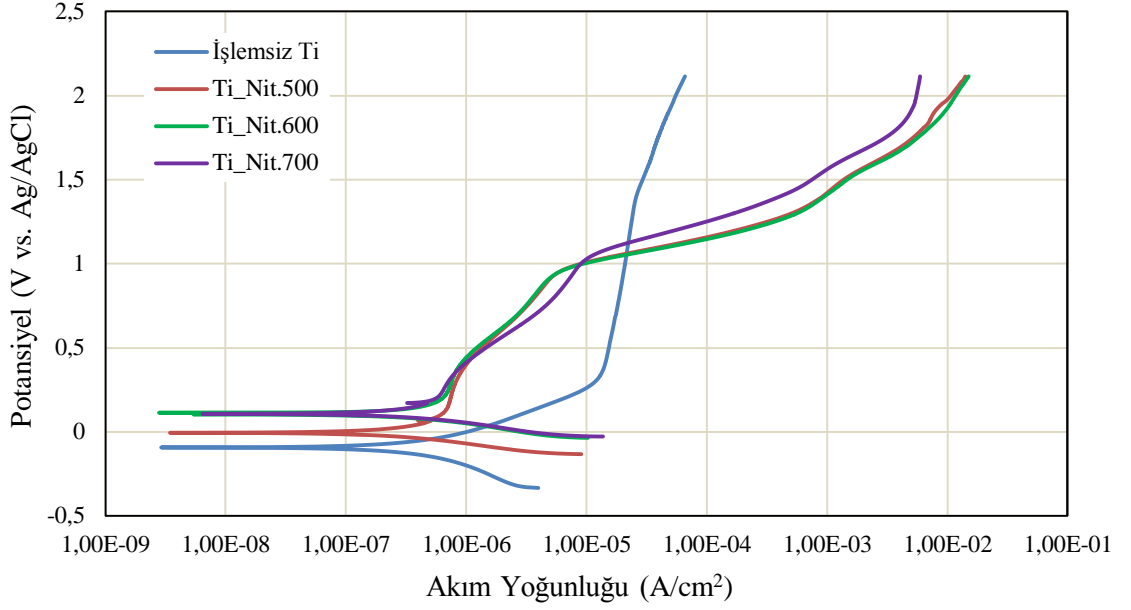
\*(a) İşlemsiz, (b) Akımsız Ni-B kaplanmış, (c) Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısıtılmış uygulanmış.

Bütün numunelere ait korozyon deneylerinin sonuçları, Çizelge 4.3’te detaylı bir şekilde verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** İşlemsiz ve bütün parametrelerde yüzey işlemi uygulanmış saf titanyum numunelerin polarizasyon sonuçları.

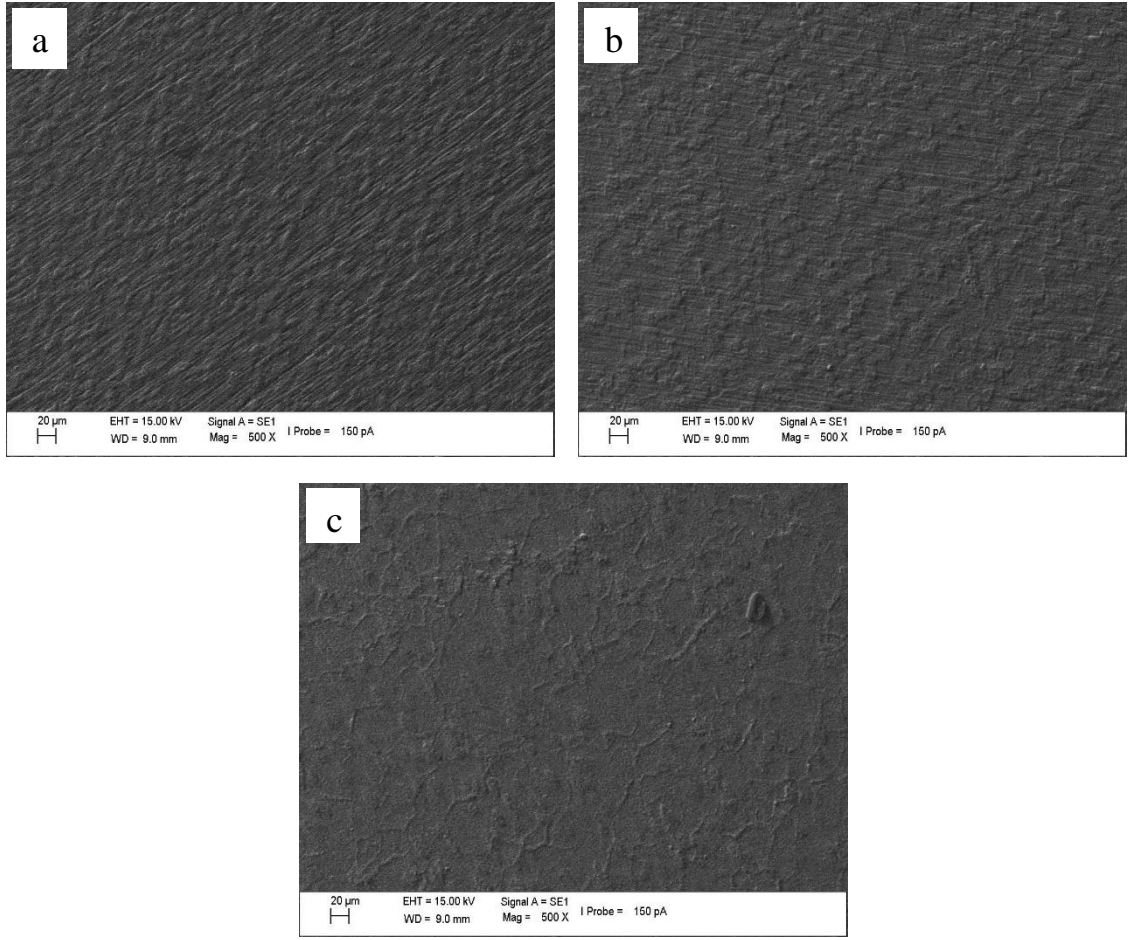
Numune İsmi	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Ecorr (mV)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
İşlemsiz Ti	414x10 <sup>-9</sup>	-93	3.59x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB	586x10 <sup>-9</sup>	-408	5.09x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB+400	1.27x10 <sup>-6</sup>	-340	11.05x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.500	450.33x10 <sup>-9</sup>	-5.3	3.91x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.600	790.33x10 <sup>-9</sup>	104	6.86x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.700	619.5x10 <sup>-9</sup>	107	5.38x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.500+400	276.67x10 <sup>-9</sup>	-96.3	2.4x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.600+400	267.1x10 <sup>-9</sup>	129	2.32x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.700+400	5.97x10 <sup>-6</sup>	-245	51.82x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.500	1.87x10 <sup>-6</sup>	-393	16.21x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.600	22x10 <sup>-6</sup>	-419	190.32x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.700	2.21x10 <sup>-6</sup>	-370	19.24x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.500+400	2.52x10 <sup>-6</sup>	-325	21.84x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.600+400	2.53x10 <sup>-6</sup>	-258	21.95x10 <sup>-3</sup>
Ti_NiB_Nit.700+400	19.53x10 <sup>-6</sup>	-250	143.25x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.600_NiB	3.04x10 <sup>-6</sup>	-477	26.37x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.700_NiB	2.92x10 <sup>-6</sup>	-430	25.37x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.600_NiB+400	107.75x10 <sup>-6</sup>	-299	869.06x10 <sup>-3</sup>
Ti_Nit.700_NiB+400	1.54x10 <sup>-6</sup>	-515	13.33x10 <sup>-3</sup>

Şekil 4.50’de işlemsiz ve farklı sıcaklıklarda plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere, nitrülenmiş saf titanyum numunelerin korozyon akım yoğunlukları, işlemsiz saf titanyumunkine yakın değerlere sahiptir. İşlemsiz saf titanyumun korozyon akım yoğunluğu 414x10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup> iken 500°C’de nitrülenmiş numunenin 450.33x10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup>, 600°C’de nitrülenmiş numunenin 790.33x10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup> ve 700°C’de nitrülenmiş numunenin korozyon akım yoğunluğu ise 619.5x10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup>’dir. Bununla birlikte, anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde ortalama 1V potansiyel değerine kadar nitrülenmiş numunelerin işlemsiz numuneye göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, nitrülenmiş numunelerin korozyon potansiyelleri, işlemsiz numuneye göre daha pozitif potansiyel eğilimi göstermektedir (Çizelge 4.3).



**Şekil 4.50.** İşlemsiz, 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

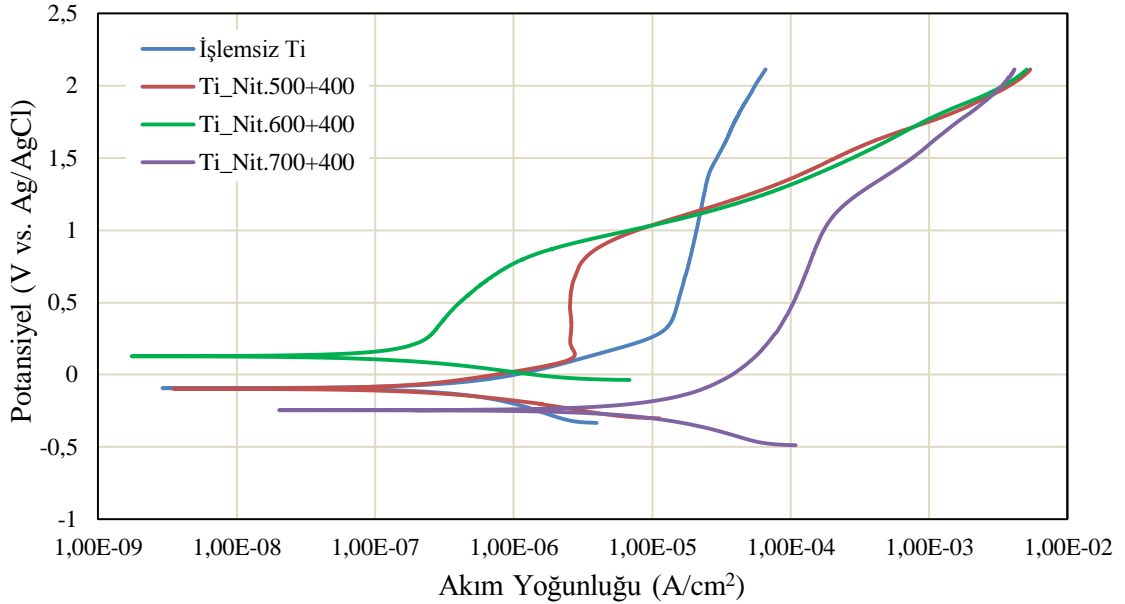
500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin korozyon deneyleri sonrasındaki yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.51’de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri dikkate alındığında etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk korozyonu olduğu anlaşılrsa da numune yüzeylerinde çukurcuk korozyonuna dair herhangi bir iz rastlanmamıştır. 500X büyütmede çekilen SEM resimlerine bakıldığında hemen hemen bütün yüzeylerde eşit oranda korozyonun meydana geldiği görülmektedir.



**Şekil 4.51.** Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri:  
\*(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C’de plazma nitrülenmiş.

Şekil 4.52’de işlemsiz ve farklı sıcaklıklarda plazma nitrülendikten sonra ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri verilmiştir. Nitrülenmiş numunelere ısıl işlem uygulandığında numunelerin korozyon davranışlarında belirgin değişiklikler meydana gelmiştir (Çizelge 4.3). 500°C ve 600°C’de nitrülendikten sonra ısıl işlem uygulanan numunelerin korozyon akım yoğunlukları, işlemsiz saf titanyuma göre daha düşük değere sahiptir. XRD analizlerine göre, özellikle 600°C’de nitrülendikten sonra ısıl işlem uygulanmış numunenin yüzey yapısında bulunan  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğunda, ısıl işlemsiz numuneye göre artış meydana gelmiştir (Şekil 4.13).  $\delta$ -TiN fazının inert olması (Bès *et al.* 2013), saf titanyumun soy davranış sergileme eğilimini artırmış ve korozyon akım yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. 700°C’de nitrülendikten sonra ısıl işlem uygulanmış

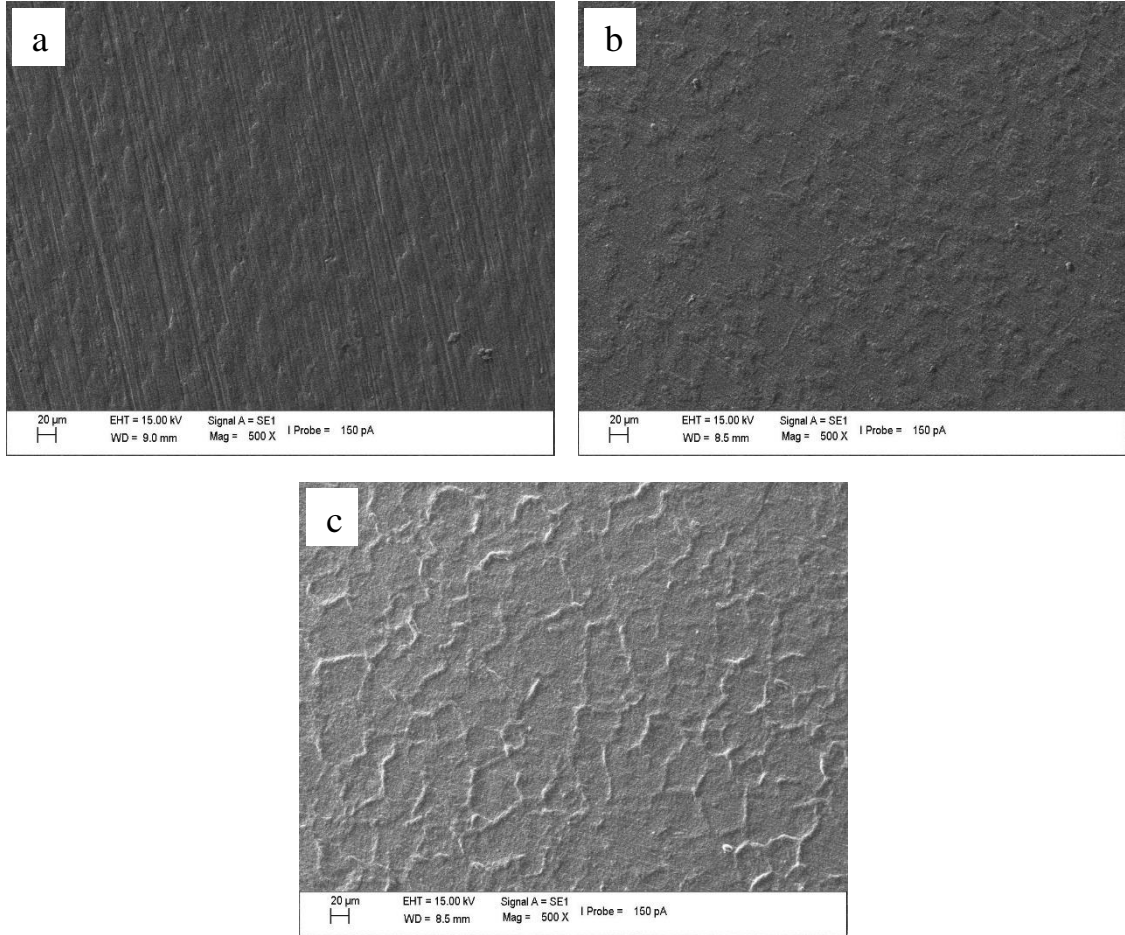
numunenin korozyon akım yoğunluğu  $5.97 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  olmuş ve ısılsız duruma göre belirgin bir artış meydana gelmiştir. Şekil 4.13'teki XRD verilerine göre ısılsız işleme birlikte  $2\theta=61.1^\circ$ 'deki  $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  fazının yoğunluğunda, ısılsız duruma göre artış olduğu görülmektedir.  $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  fazının aktif bir karakterde olması, daha fazla korozyon akım yoğunluğuna sebep olmaktadır (Rossi *et al.* 2003). Bu durum,  $700^\circ\text{C}$ 'de nitrürlendikten sonra ısılsız işlem uygulanmış numunenin korozyon akım yoğunluğunun neden arttığını açıklamaktadır. Anodik polarizasyon eğrileri dikkate alındığında yaklaşık 1.1V potansiyel değerine kadar  $500^\circ\text{C}$  ve  $600^\circ\text{C}$ 'de nitrürlendikten sonra ısılsız işlem uygulanmış numunelerin daha iyi korozyon direnci sergilediği görülmektedir.



**Şekil 4.52.** İşlemsiz,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ve  $700^\circ\text{C}$ 'de nitrürlendikten sonra  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısılsız işlem uygulanmış saf titanyumun akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

$500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ve  $700^\circ\text{C}$ 'de plazma nitrürlendikten sonra ısılsız işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin korozyon deneyleri sonrasındaki yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.53'te verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere, bu numunelerin yüzeylerinde de ısılsız numunelerin korozyona uğramış yüzeylerine benzer bir yüzey mevcuttur. Bu da, aynı korozyon mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte,  $700^\circ\text{C}$ 'de plazma nitrürlendikten sonra ısılsız işlem uygulanmış saf

titanyumun korozyona uğramış yüzeyinde, damarlı yapıdaki  $\delta$ -TiN fazlarının belirgin bir şekilde yer aldığı görülmektedir (Şekil 4.53c).

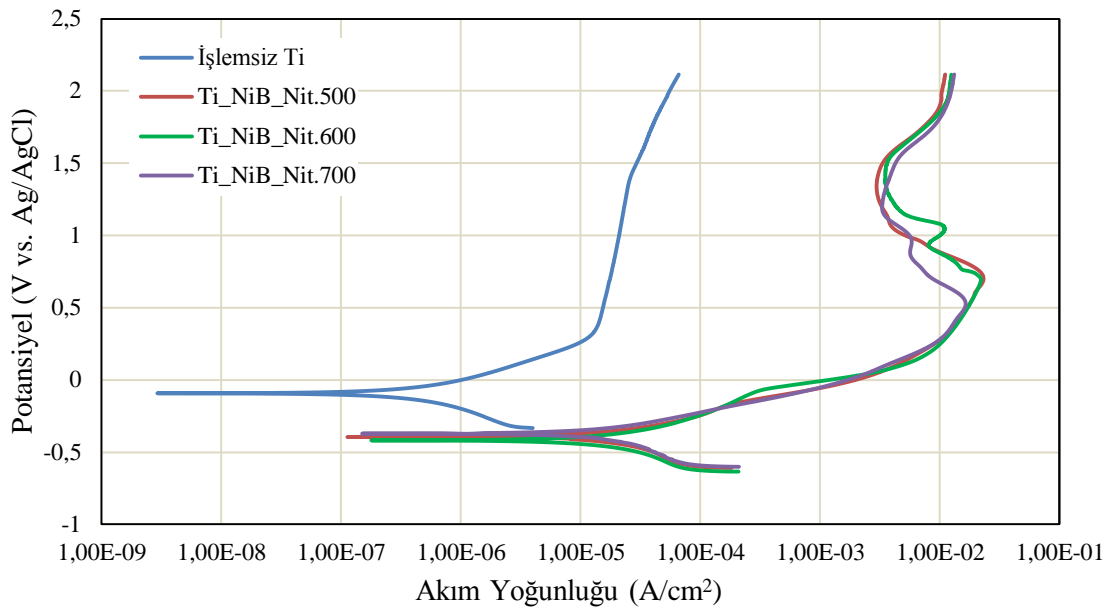


**Şekil 4.53.** Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri:

\*(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C'de plazma nitrüledikten sonra 400°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış.

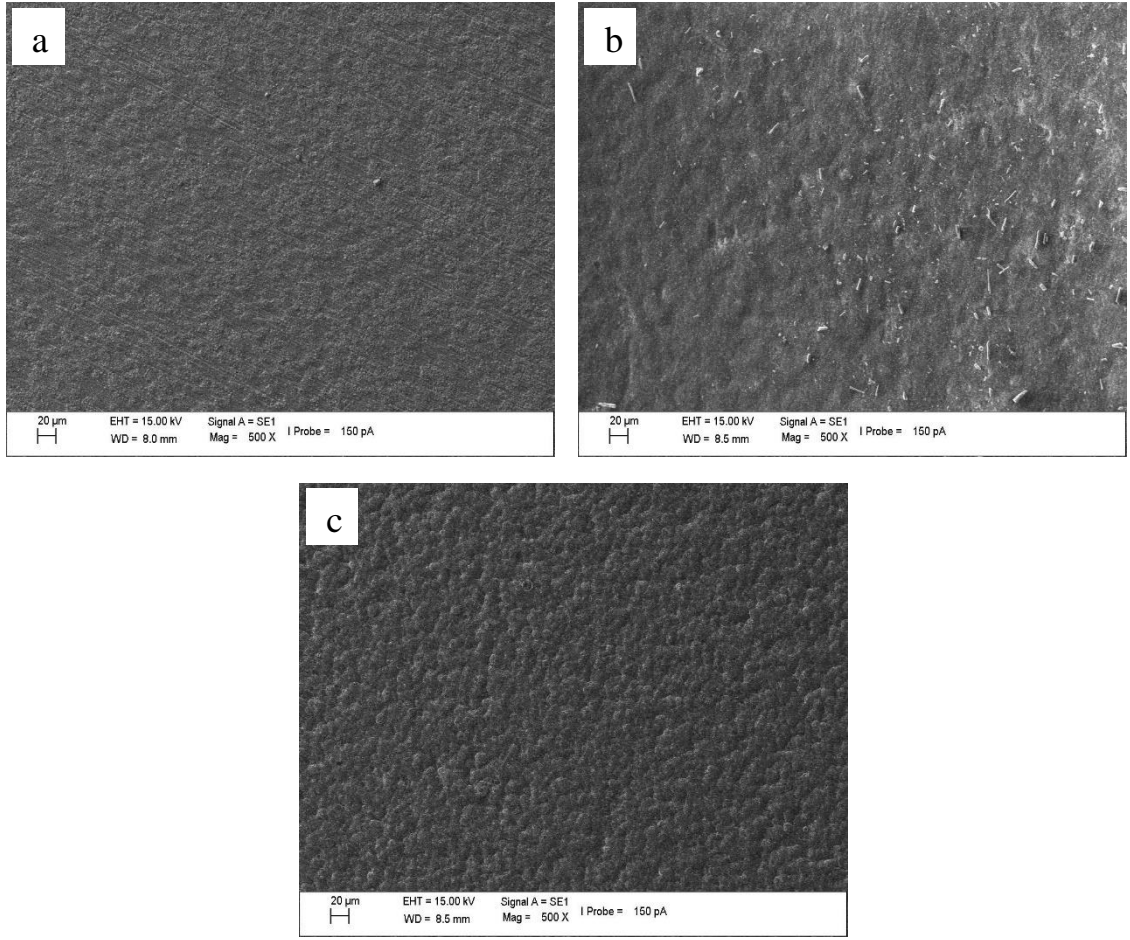
Şekil 4.54'te, işlemsiz ve akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenmiş saf titanyum numunelerin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği görülmektedir. Akımsız Ni-B kaplama üzerine nitrüleme işlemi yapıldığında XRD verilerine göre yapıdaki dominant faz  $Ni_3B$  fazıdır (Şekil 4.7).  $Ni_3B$  fazı, bulunduğu ortamın korozyon akım yoğunluğunu artırıcı özelliğe sahip bir fazdır. Bu nedenle, akımsız Ni-B kaplama+plazma nitrüleme dubleks yüzey işlemleri yapılan numunelerin korozyon akım yoğunlukları, işlemsiz saf titanyumunkine nazaran daha fazladır (Çizelge 4.3). Bununla birlikte, en yüksek korozyon akım yoğunluğu, akımsız Ni-B kaplama

üzerine 600°C’de nitrürleme uygulanan numunelerde çıkmıştır ( $22 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ ). Bu parametrede,  $2\theta=44.4^\circ$ ’deki  $\text{Ni}_3\text{B}$  yoğunluğunun diğer iki parametreye göre çok daha fazla olmasının bu sonucu doğurduğu düşünülmektedir. Anodik polarizasyon eğrileri dikkate alındığında, anodik akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Korozyon potansiyelleri açısından incelendiğinde ise yapılan kaplamaların, potansiyellerin daha negatif değerlere doğru kaymasına neden olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.54.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelerin korozyona uğrayan yüzeylerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C ve 700°C’de nitrürlenmiş numunelerin homojen bir şekilde korozyona uğradığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.55). Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrürlenmiş numunede etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk korozyonu olduğu görülmektedir. Yukarıda da değinildiği gibi, kaplama yapısında bulunan çok yoğun  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazı, numunenin korozyon akım yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda, pürüzlülük oranı yüksek bir kaplama olduğu için kaplamanın sürekliliği kısıtlandığından korozyon sıvısı, oluşan süreksiz bölgelere sızarak buralarda bölgesel çukurcukların oluşmasına neden olmuştur (Şekil 4.55b).



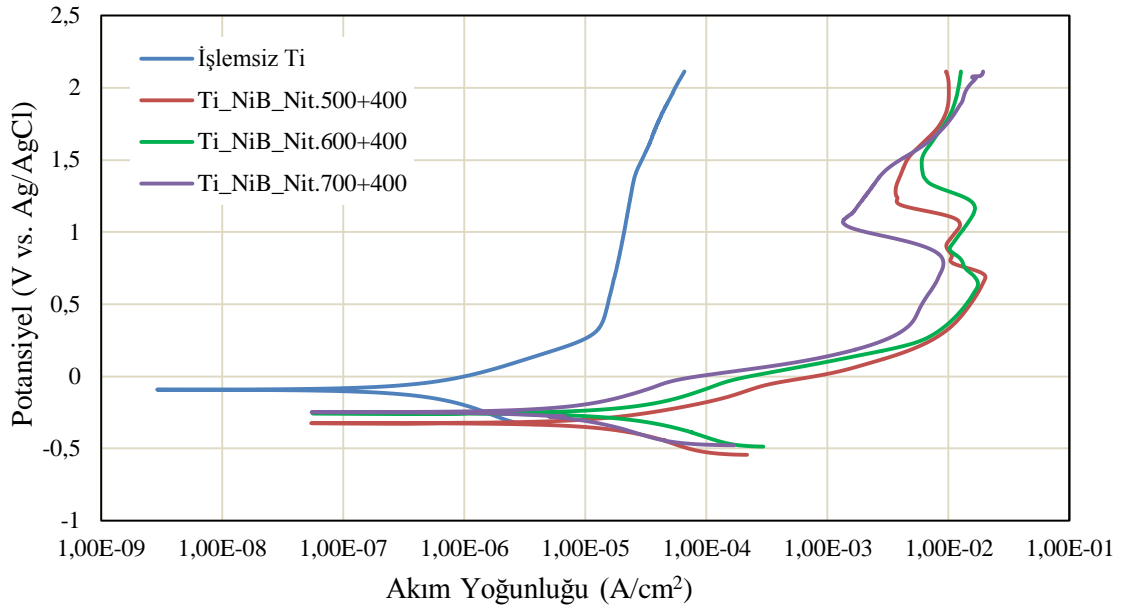
**Şekil 4.55.** Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri:

\*Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C’de plazma nitrülenmiş.

İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C’de plazma nitrülenip 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelerin akım yoğunluğu ile korozyon potansiyeli arasındaki ilişkiyi gösteren grafik, Şekil 4.56’da verilmiştir. Akımsız Ni-B kaplama+plazma nitrüleme dubleks işleminden sonra ısıl işlem uygulandığında ısıl işlemsiz duruma göre korozyon akım yoğunluklarında ve korozyon potansiyelinde artış meydana gelmiştir (Çizelge 4.3). Ti\_NiB\_Nit.600+400’de korozyon akım yoğunluğu  $2.53 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  olmuş ve ısıl işlemsiz duruma göre (Ti\_NiB\_Nit.600) korozyon akım yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi,  $2\theta=44.4^\circ$ deki  $\text{Ni}_3\text{B}$  yoğunluğunun ısıl işlemden sonra azalmasıdır. Ti\_NiB\_Nit.700+400’de ise ısıl işlemsiz duruma göre (Ti\_NiB\_Nit.700) korozyon akım yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. Isıl işlemle birlikte  $2\theta=44.4^\circ$ deki  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazının



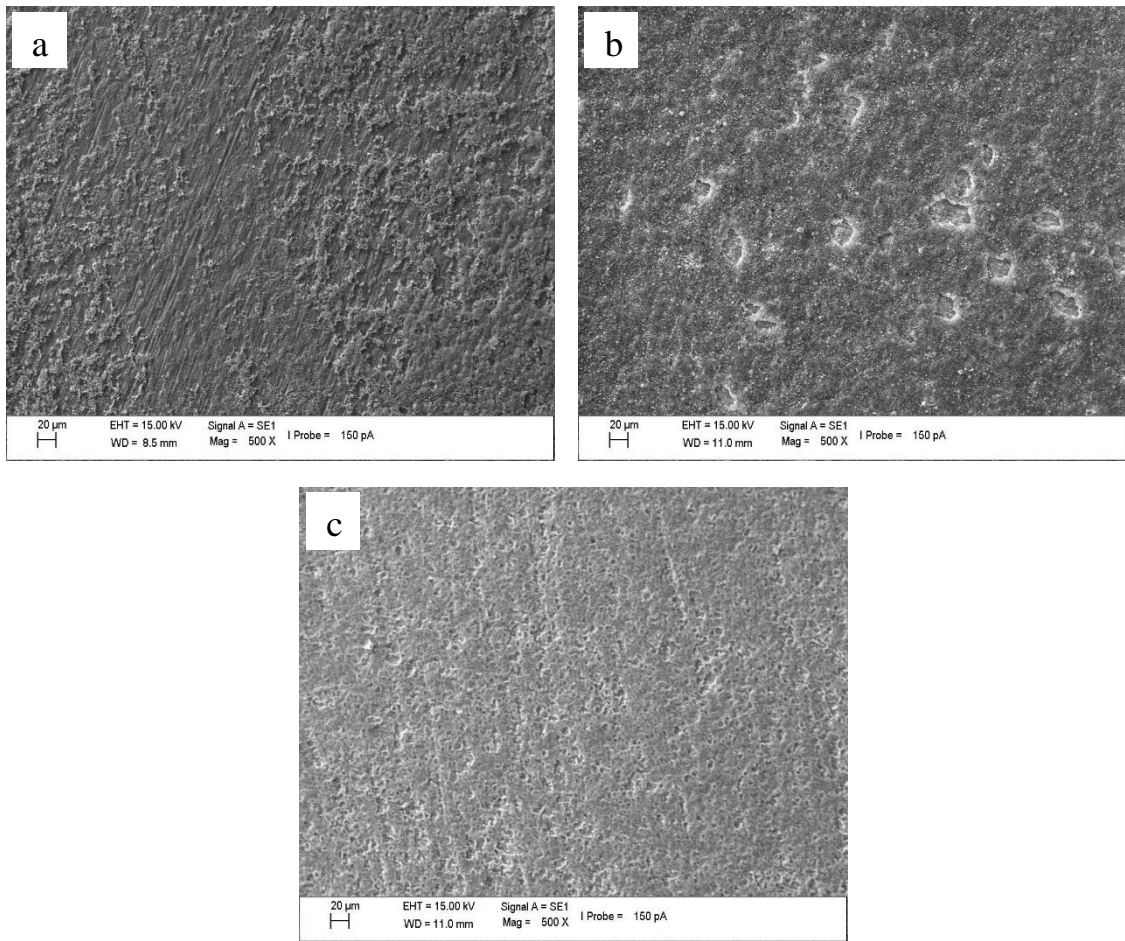
yoğunluğunun yaklaşık 3 kat artmasıyla korozyon akım yoğunluğundaki bu artışın arasında doğru orantı bulunmaktadır. Anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, bu parametrelerde de anodik akım yoğunluklarının işlemsiz numuneye göre arttığı görülmektedir. Korozyon potansiyelleri açısından incelendiğinde ise potansiyellerin daha negatif değerlere doğru kaydığı tespit edilmiştir.



**Şekil 4.56.** İşlemsiz, akımsız Ni-B kaplama üzerine 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrürlenip 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 500°C, 600°C ve 700°C'de plazma nitrülenip 400°C'de 1 saat ısıtılmış saf titanyum numunelerin korozyona uğramış yüzeylerine ait SEM resimlerine bakıldığında (Şekil 4.57) etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk korozyonu olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de nitrülenip ısıtılmış numunede, çukurcuk korozyon mekanizması belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.57b). Metal yüzeyinde çeşitli şekil ve boyutlarda çukurlar meydana gelen korozyonun bu çeşidinde, birbirlerinden kesin sınırlar ile ayrılmış anot ve katot olmak üzere iki farklı bölge oluşmaktadır. Anot, metal yüzeyinde açılan çukurun içerisindeki dar bir bölge iken katot ise çukurun çevresindeki geri kalan alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek

metal in o noktadan kısa sürede tahrip olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle çukur tipi korozyon, bilinen en tehlikeli korozyon türüdür. Çukurcuk korozyonu, korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması nedeniyle derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelmektedir (Yetim 2009). Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C’de nitrrlenip ısıl işlem uygulanan numunede oluşan çukurcukların genişliği yaklaşık 20-30µm iken akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrrlenip ısıl işlem uygulanan numunede ise yaklaşık 5-10µm civarındadır (şekil 4.57c).



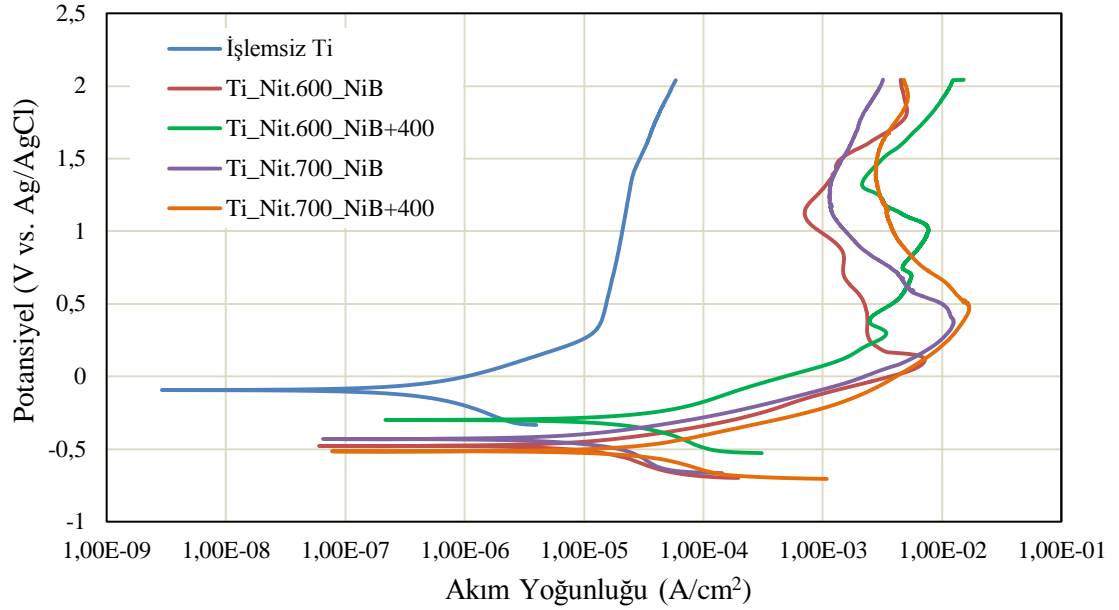
**şekil 4.57.** Korozyona uğramış saf titanyuma ait SEM resimleri:

\*Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C’de plazma nitrürlenmiş ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış.

şekil 4.58’de; işlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrülendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve kaplandıktan sonra 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği görülmektedir. Bütün durumlar için

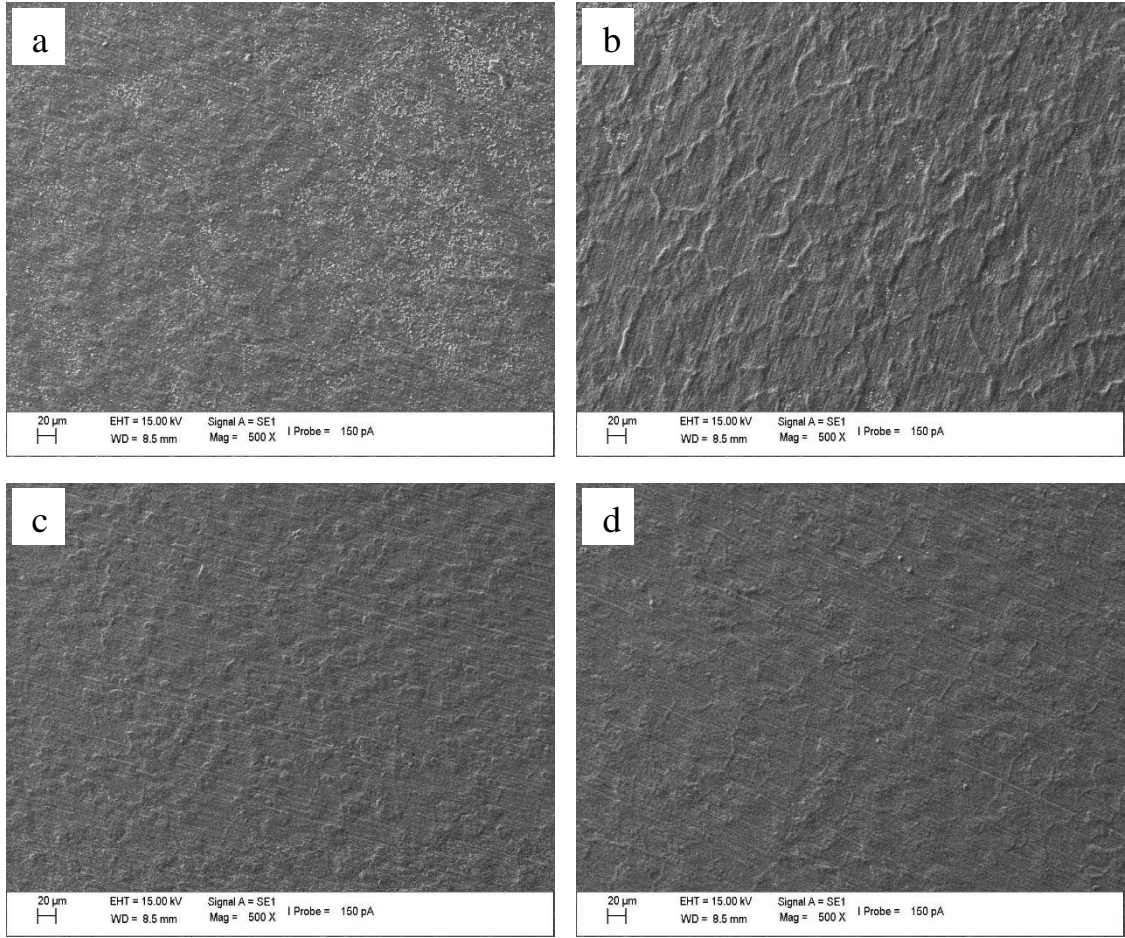
işlemsiz saf titanyuma göre korozyon akım yoğunluklarında artış meydana gelmiştir (Çizelge 4.3). Grafikten de anlaşılacağı üzere korozyon mekanizması, dubleks yüzey işleminin (plazma nitrüleme+akımsız Ni-B) üst katmanını oluşturan akımsız Ni-B kaplamanın karakteristiğini yansıtmaktadır. 600°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan ve sonrasında ısıtıl işlem uygulanan saf titanyumun korozyon potansiyeli (-299mV), diğer yüzey işlemleri uygulanmışlara nazaran daha fazla pozitif değer eğilimi göstermektedir. Isıtıl işlem uygulandığında kristalize olan Ni-B kaplamanın korozyon akım yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. Ancak, 700°C’de nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanan ve sonrasında ısıtıl işlem uygulanan saf titanyumun korozyon akım yoğunluğu değeri azalmıştır ( $1.54 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ ). Bunun sebebi, 700°C’de nitrülenmiş yüzey üzerine kaplanan akımsız Ni-B’nin, ısıtıl işlem uygulandığında, nitrülenmiş yüzeyle arasındaki adezyonun zayıflaması olarak düşünülebilir. Böylece, korozyon deneyinin başlamasından kısa süre sonra akımsız Ni-B kaplama tabakasının yüzeyden uzaklaşmasıyla açığa çıkan inert yapıdaki nitrülenmiş tabaka, ısıtıl işlemsiz duruma göre daha az korozyon akım yoğunluğunun oluşmasına zemin hazırlamıştır.

Anodik polarizasyon eğrileri dikkate alındığında bu kaplama parametrelerinin tamamında anodik akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Korozyon potansiyellerine bakıldığında ise işlemsiz numuneye göre daha negatif potansiyel değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte, Ti\_Nit.600\_NiB+400 parametresinin diğer parametrelere nazaran daha pozitif potansiyel değerine sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.58.** İşlemsiz, 600°C ve 700°C’de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve kaplama sonrasında 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış saf titanyum numunelere ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

Plazma nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış, yüzey işlemlerinden sonra ısıl işlem uygulanmış numunelerin korozyona uğramış yüzeylerinin SEM resimleri Şekil 4.59’da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere bu numunelerde, çukurcuk korozyon mekanizmasına dair izler bulunmamaktadır. Yüzeylerin homojen bir şekilde korozyona uğradığı görülmektedir. Dupleks yüzey işlemindeki üst tabaka olan akımsız Ni-B kaplama, alt tabaka olan nitrülenmiş yüzeye göre daha anodik karakterde olduğu için korozif sıvının bütün etkilerini kendi üzerinde toplamış ve alttaki tabakaya olumsuz bir etkinin olmamasını sağlamıştır. Bu durum, 700°C’de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyuma ait korozyon resminde açıkça görülebilmektedir (Şekil 4.59b).



**Şekil 4.59.** Korozyona uğramış saf titanyumun SEM resimleri:

\*(a) 600°C, (b) 700°C’de plazma nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış; (c) 600°C, (d) 700°C’de plazma nitrüledikten sonra akımsız Ni-B kaplanmış ve akabinde 400°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmış.

## 5. SONUÇLAR

Ticari saflıktaki titanyumun (Kalite 2) zayıf tribolojik özelliklerini iyileştirmek için akımsız Ni-B kaplama, plazma ile nitrürleme ve her iki yöntemin birlikte kullanıldığı dubleks yüzey işlemleri uygulanmış ve uygulanan yüzey işlemleri sonrasında saf titanyumun yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamanın yapısal ve tribolojik özelliklerini en fazla etkileyen parametre ısıtılma işlemidir. Bu nedenle, akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin yanında bu çalışmada saf titanyum numunelere uygulanan bütün yüzey işlemleri de 400°C'de 1 saat boyunca ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlar ve özelliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

### **Akımsız Ni-B Kaplama:**

- Saf titanyum numuneler üzerine akımsız Ni-B kaplama işlemi başarılı bir şekilde uygulanmış ve amorf yapıya sahip bir yüzey elde edilmiştir.
- Akımsız Ni-B kaplama sonucunda elde edilen taneler genellikle karnabahar yapıya sahip ve nodular (yumru) biçimde meydana gelmiştir.
- Argon gazı ortamında ve 400°C'de 1 saat boyunca uygulanan ısıtılma işlemi birlikte, akımsız Ni-B kaplamanın amorf olan yapısı  $CuAl_2-\theta$  tipi hacim merkezli tetragonal  $Ni_2B$  ve  $Fe_3C$  sementit tipi ortorombik  $Ni_3B$  fazlarından oluşan kristalin bir yapıya dönüşmüştür.
- Taban malzeme olan saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülük değeri  $0.1\mu m$  iken akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülük değeri  $0.68\mu m$  seviyelerine yükselmiştir. Akımsız Ni-B kaplamayı oluşturan yumru yapının boyutu, ısıtılma

işlemlerle birlikte küçülmüştür. Nitekim ısıtma işlemi uygulanan akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülük değeri  $0.45\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür.

- İşlemsiz saf titanyumun ortalama sertlik değeri  $229\text{HV}_{0.1}$ 'dir. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra elde edilen ortalama sertlik değeri  $313\text{HV}_{0.1}$  iken akımsız Ni-B kaplamaya  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandığında ise ortalama sertlik değeri  $439\text{HV}_{0.1}$  seviyelerine yükselmiştir. Isıtma işlemi birlikte sertliğin artmasının en temel sebebi, Ni-B kaplamanın amorf olan yapısının faz dönüşümüne uğrayarak kristalleşmesidir. Buna ek olarak literatürdeki kaynaklarda, ısıtma işlemi birlikte Ni-B kaplamanın yapısında mikro çatlakların oluştuğu ve bu mikro çatlakların da sertliğin artışına katkı sağladığı vurgulanmaktadır.
- Akımsız Ni-B kaplama, saf titanyumun aşınma direncini artırmıştır. Karnabahar yapılı akımsız Ni-B kaplama, katı yağlayıcılık görevi görerek iki yüzey arasında düşük sürtünmeli bir transfer filmi oluşturmuş ve aşınma direncinin artmasına katkı sağlamıştır. Akımsız Ni-B kaplamaya ısıtma işlemi uygulandığında ise amorf yapıdaki kaplama,  $\text{Ni}_2\text{B}$  ve  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazlarının oluşmasıyla kristalin bir yapıya dönüşerek sertliğinde artış meydana gelmiş ve buna bağlı olarak da ısıtma işlemsiz akımsız Ni-B kaplamaya nazaran aşınma direncinde iyileşme sağlanmıştır.
- Korozyon deneyleri sonucunda, akımsız Ni-B kaplamanın korozyon akım yoğunluğunun işlemsiz saf titanyumunkinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi birlikte oluşan faz dönüşümü, kaplama yapısında tane sınırı sayısının artmasına ve buna bağlı olarak da korozyon açısından aktif bölgelerin çoğalmasına neden olmaktadır. Ayrıca ısıtma işlemi sonucunda kaplama yapısında mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, akımsız Ni-B kaplamaya ısıtma işlemi uygulandığında korozyon akım yoğunluğu değerinde artış meydana gelmektedir.

### Plazma Nitrürleme:

- Saf titanyumun plazma ile nitrülenmesi sonucunda malzeme yüzeyinde  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ve  $\delta$ -TiN fazlarından oluşan bir bileşik tabaka ve malzeme yüzeyinin altında ise  $\alpha$ -Ti yapısının arayer azot atomlarıyla zenginleştirildiği bir difüzyon tabakası meydana gelmiştir.
- İşlem sıcaklığı arttıkça hem bileşik tabaka kalınlığı hem de difüzyon tabakası kalınlığı artmıştır.
- İşlem sıcaklığı arttıkça  $\delta$ -TiN fazının yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir.
- Plazma nitrürleme ile saf titanyumun yüzey sertliğinde artış sağlanmıştır. En düşük sertlik değeri 456HV<sub>0.1</sub> ile 500°C’de yapılan nitrürleme sonrasında elde edilirken, en yüksek sertlik değeri 1892HV<sub>0.1</sub> ile 700°C’de yapılan nitrürleme işlemi sonrasında elde edilmiştir. 600°C’de yapılan nitrürleme işlemi sonrasında elde edilen sertlik değeri ise 1119HV<sub>0.1</sub>’dir.
- Saf titanyumun plazma ile nitrülenmesi sonucunda yüzey sertliğinde meydana gelen artışın en temel sebebi  $\delta$ -TiN fazıdır. Nitekim işlem sıcaklığı arttıkça yapıdaki  $\delta$ -TiN yoğunluğunda ve sertlik değerinde artış meydana gelmiştir.
- Plazma nitrürleme işlemlerinin hepsiyle saf titanyumun zayıf aşınma direncinde iyileşme sağlanmıştır. En iyi aşınma direnci 700°C’de yapılan nitrürleme işlemi sonrasında elde edilmiştir.
- Plazma nitrürleme işlemleri, saf titanyumun korozyon direncine olumlu bir katkıda bulunmamıştır.  $\delta$ -TiN fazı inert bir yapıya sahip olduğu için korozyon direnci yüksek bir fazdır. Ancak nitrürleme işleminin bütün sıcaklıklarında  $\delta$ -TiN fazının yanı sıra korozyon direnci zayıf  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının da oluşması, korozyon direncinin azalmasına neden olmuştur.



- Plazma nitrürlenmiş numunelere ısıtma işlemi uygulandığında yapısal olarak yeni fazlar ortaya çıkmamıştır. Bununla birlikte, ısıtma işlemi sonucunda her bir sıcaklıkta yapılan nitrürlenmiş yüzeylerin yapısındaki  $\delta$ -TiN faz yoğunluğunun arttığı XRD analizleriyle tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş yüzeylerdeki  $\delta$ -TiN yoğunluğunun ısıtma işlemiyle birlikte artmasıyla hem sertlik hem de aşınma direncinde bir miktar iyileşme olmuştur. Bununla birlikte, özellikle 600°C’de nitrürlenmiş saf titanyuma ısıtma işlemi uygulandığında yüzey yapısındaki  $\delta$ -TiN faz yoğunluğunun  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazınınkinden daha fazla artması nedeniyle korozyon direncinde de artış meydana gelmiştir. Ancak 700°C’de nitrürlenmiş saf titanyuma ısıtma işlemi uygulandığında  $\delta$ -TiN fazının yanı sıra  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N fazının yoğunluğu da artmıştır. Yüzeydeki  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N yoğunluğu arttığı için de korozyon direncinde azalma meydana gelmiştir.

#### **Dubleks Yüzey İşlemi (Akımsız Ni-B Kaplandıktan sonra Plazma ile Nitrürlenmiş Saf Titanyum):**

- Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra plazma ile nitrürlenen bütün numunelerin yüzey yapısındaki hâkim fazın Ni<sub>3</sub>B olduğu belirlenmiştir. Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C ve 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyum numunelerin yüzey yapılarında Ni<sub>3</sub>B fazına ilave olarak  $\delta$ -TiN ve Ti<sub>2</sub>Ni fazları da oluşmuştur. Bunun yanında, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyumda Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> fazı da ortaya çıkmıştır.

- Isıtma işlemi uygulandığında ise bütün parametrelerde bazı açılarda mevcut olan Ni<sub>3</sub>B fazlarının kaybolduğu belirlenmiştir. Ayrıca akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de plazma nitrürlenmiş saf titanyuma ısıtma işlemi uygulandığında  $2\theta=41.6^\circ$ ’daki Ti<sub>2</sub>Ni ve  $2\theta=44.4^\circ$ ’deki Ni fazlarının yoğunluklarında belirgin bir artış meydana gelmiştir.

- Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra plazma ile nitrürlenen numunelerden en yüksek sertlik değeri, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C’de nitrürlenen saf titanyumdan elde edilmiştir (627HV<sub>0.1</sub>). Akımsız Ni-B kaplama üzerine plazma nitrüleme işlemi esnasında, azot atomları taban malzemeye difüze olmakta zorlandıkları için sadece

plazma nitrülenmiş numunelere nazaran daha düşük bir sertlik elde edilmiştir. Buna karşın, plazma nitrüleme difüzyonal bir işlem olduğu için akımsız Ni-B kaplamanın taban malzemeye olan adezyonunu artırmış ve işlemsiz saf titanyumun üzerine kaplanan akımsız Ni-B'den daha yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Isıl işlemle birlikte sertlik değerinde artış meydana gelmiştir. Özellikle nispeten sert bir faz olan  $Ti_2Ni$ 'nin yoğunluğunun artmasıyla 742HV<sub>0.1</sub> seviyelerinde sertlik elde edilmiştir.

- Sertlikle orantılı olarak aşınma direncinde de artış sağlanmıştır. Isıl işlemle birlikte aşınma direncindeki iyileşme oranı artmıştır. Kaplama yapısındaki hâkim faz  $Ni_3B$  olduğu için dubleks yüzey işlemi uygulanmış olan yüzey, katı yağlayıcılık görevi görerek iki yüzey arasında transfer filmi oluşturmuştur.
- Akımsız Ni-B kaplandıktan sonra plazma ile nitrülen saf titanyum numunelerin, işlemsiz saf titanyumdan daha yüksek korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Saf titanyuma uygulanan bu dubleks yüzey işlemindeki hâkim faz  $Ni_3B$  olduğundan, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra plazma nitrülenmiş numunelerin korozyon davranışı, işlemsiz saf titanyuma kaplanan akımsız Ni-B'ye benzer özellik sergilemiştir.  $2\theta=44.6^\circ$ 'daki  $Ni_3B$  fazının yoğunluğu, özellikle akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de nitrülen saf titanyumda çok yüksektir. Bu nedenle, bu parametredeki korozyon akım yoğunluğu çok yüksek ( $22 \times 10^{-6} A/cm^2$ ) çıkmıştır. Dubleks yüzey işlemine ısıl işlem uygulandığında ise akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 700°C'de nitrülenmiş numunenin korozyon akım yoğunluğu değerinde artış meydana gelmiştir. Nitekim ısıl işlemle birlikte  $2\theta=44.6^\circ$ 'daki  $Ni_3B$  fazının yoğunluğu aniden artmıştır. Ayrıca akımsız Ni-B kaplandıktan sonra 600°C'de nitrülenmiş numunenin ısıl işlem uygulandıktan sonraki korozyon akım yoğunluğu değeri, ısıl işlemsiz duruma göre yaklaşık 9 katlık bir azalma ( $2.53 \times 10^{-6} A/cm^2$ ) meydana gelmiştir. Bu azalmanın sebebi olarak  $2\theta=44.6^\circ$ 'daki  $Ni_3B$  fazının yoğunluğunun ısıl işlemle birlikte düşüşe geçmesi düşünülmektedir.

### **Dubleks Yüzey İşlemi (Plazma ile Nitrürlendikten Sonra Akımsız Ni-B Kaplanmış Saf Titanyum):**

- Plazma ile nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyum numunelerin yüzeylerinde, nitrülenmiş yüzeyden gelen pikleri kısmen perdeleyen amorf bir yapı elde edilmiştir. Isıl işlemle birlikte bu amorf yapı kristalize olmuş ve bunun sonucunda Ni<sub>3</sub>B ve Ni fazları ortaya çıkmıştır.
- Akımsız Ni-B kaplama, nitrülenmiş yüzeylerin fiziksel yapısına göre ve küresel bir formda oluşmuştur.
- Dubleks yüzey işleminde ön işlem olarak uygulanan plazma nitrüleme, en üste kaplanan akımsız Ni-B'ye destek görevi gördüğünden yüksek değerlerde yüzey sertliği elde edilmiştir. Nitekim 700°C'de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyumun sertliği 1027HV<sub>0.1</sub>'dir. Isıl işlem uygulandığında amorf olan akımsız Ni-B kaplama yapısı kristalize olduğundan ve kaplama yapısında mikro çatlaklar meydana geldiğinden dolayı sertlik değerinde artış görülmüştür. Bu bağlamda, 700°C'de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ısıl işlem uygulandığında sertlik değeri 1355HV<sub>0.1</sub>'e yükselmiştir.
- Nitrülenmiş yüzeyin sert ve seramik bir yapıda olması, nitrülenmiş yüzeyin üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplamanın yüzeye olan adezyonunun zayıf olmasına neden olmuştur. Özellikle 700°C'de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf titanyuma ısıl işlem uygulandığında akımsız Ni-B kaplama kristalize olmuş ve yüzeye olan adezyonu belli bölgelerde tamamen zayıflamış ve kaplamada kalkmalar meydana gelmiştir. Bu nedenle söz konusu dubleks yüzey işlemine ısıl işlem uygulandığındaki aşınma oranı, ısıl işlemsiz duruma göre daha fazla olmuştur.
- Bu dubleks yüzey işleminde en üstteki katman akımsız Ni-B kaplama olduğu için sergilediği korozyon davranışı, işlemsiz saf titanyuma kaplanan akımsız Ni-B'ye benzer karakterde olmuştur. 600°C'de nitrürlendikten sonra akımsız Ni-B kaplanan saf

titanyumun korozyon akım yoğunluğu  $3.04 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$  iken ısıtım işlem uygulandığında korozyon akım yoğunluğu  $107.75 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 'ye yükselmiştir. Isıtım işlemle birlikte meydana gelen faz dönüşümünün yanı sıra faz dönüşümü sırasında oluşan mikro çatlakların oranının fazla olması bu artışın kaynağı olarak düşünölmektedir.

Yapılan çalışıma sonucunda saf titanyumun zayıf aşınma direnci; akımsız Ni-B kaplama, plazma nitröleme ve her iki yöntemin bir arada kullanıldığı dubleks yüzey işlemleriyle iyileştirilmiştir. Ancak bütün yüzey işlemleri sonrasında elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerleri, işlemsiz saf titanyumunkinden daha büyük olmuştur.

Aşınma ve korozyon direnci bir arada düşünöldüğünde en iyi sonuçlar plazma ile nitrörlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Özellikle  $600^\circ\text{C}$ 'de nitrörendikten sonra ısıtım işlem uygulanan saf titanyum numunelerin hem aşınma dirençleri çok iyi hem de korozyon dirençleri işlemsiz saf titanyumunkinden daha yüksektir.

Akımsız Ni-B kaplanmış saf titanyum numunelere ısıtım işlem uygulandığında aşınma oranında azalma meydana gelirken korozyon akım yoğunluğu ise artmıştır. Bu nedenle, koroziif hasarın oluşmayacağı uygulamalarda ısıtım işlem uygulanmış akımsız Ni-B kaplamaların kullanılması daha uygunken korozyon potansiyeli olan uygulamalarda ısıtım işlemsiz akımsız Ni-B'lerin kullanılmasının daha uygun olacağı düşünölmektedir.

Dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerden, akımsız Ni-B kaplandıktan sonra  $700^\circ\text{C}$ 'de nitrörlenmiş ve sonrasında ısıtım işlem uygulanmış saf titanyum, hem aşınma direnci ( $0.025 \text{Nm}/\mu\text{m}^3$ ) hem de korozyon direnci ( $13.33 \times 10^{-3} \text{mm/yıl}$ ) açısından en iyi sonucu vermiştir.

Bu çalışmada, korozyon deneyleri Ringer çözeltisinde yapılmış olup saf titanyuma uygulanan bütün yüzey işlemlerinin vücut sıvısı içerisindeki korozyon davranışları incelenmiştir. Bundan sonraki süreçte bu çalışmanın devamı olarak bu çalışmada yapılan yüzey işlemlerinin hem *in vivo* hem de *in vitro* ortamlarda biyo-uyumluluk deneyleri yapılabilir.

**KAYNAKLAR**

- Abd El-Rahman, A.M., Negm, N.Z., Prokert, F., El-Hossary, F.M., Richter, E., Möller, W., 2005. Depth-related microstructure of rf plasma nitrocarburized austenitic stainless steel. *Surface and Technology*, 191 (1), 140-147.
- Adachi, S., Ueda, N., 2013. Surface hardness improvement of plasma-sprayed AISI 316L stainless steel coating by low-temperature plasma carburizing. *Advanced Powder Technology*, 24 (5), 818-823.
- Agarwala, R.C., Agarwala, V., 2003. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28 (3-4), 475-493.
- Aghaie-Khafri, M., Abady, M.M.N., 2012. A Study of Chromo-Boronizing on DIN 1.2714 Steel by Duplex Surface Treatment. *JOM*, 64 (6), 694-701.
- Albayrak, Ç., Hacısalihoğlu, İ., Vangölü, S.Y., Alsarar, A., 2013. Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid. *Wear*, 302 (1-2), 1642-1648.
- Alsarar, A., Karakan, M., Çelik, A., 2002. The investigation of mechanical properties of ion-nitrided AISI 5140 low-alloy steel. *Materials Characterization*, 48 (4), 323-327.
- Anandan, C., Babu, P.D., Mohan, L., 2013. Effect of Gas Composition on Nitriding and Wear Behavior of Nitrided Titanium Alloy Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 22 (9), 2623-2633.
- Anık, M., Körpe, E., 2007. Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91. *Surface and Coating Technology*, 201 (8), 4702-4710.
- Anık, M., Körpe, E., Şen, E., 2008. Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surface and Coating Technology*, 202 (9), 1718-1727.
- Anık, M., Körpe, E., Baksan, B., 2009. Isıl işlemin akımsız Ni-B kaplamanın mikro-yapısına, korozyon direncine ve sertliğine etkisi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12 (2), 111-124.
- Anonymous, [www.classicplating.com/En.html](http://www.classicplating.com/En.html), Son erişim tarihi: 24.02.2014.
- Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E.E., Efeoglu, I., 2013. Wear and adhesion resistance of duplex coatings deposited on Ti6Al4V alloy using MAO and CFUBMS. *Surface and Coatings Technology*, 214, 1-7.
- Atilla, B., Alpaslan, M., 2002. Materyaller ve Enfeksiyon. *TOTBİD Dergisi*, 1 (2), 111-113.
- Avelar-Batista, J.C., Spain, E., Housden, J., Matthews, A., Fuentes, G.G., 2005. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration. *Surface and Coatings Technology*, 200 (5-6), 1954-1961.
- Aydın, A.T., 2011. İmplant malzemelerine karşı oluşan biyolojik yanıt. *TOTBİD Dergisi*, 10 (2), 114-121.
- Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M.J., Ahmed, W., 2007. Review: Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine. *Internal Journal of Nano and Biomaterials*, 1 (1), 3-34.

- Baudrand, D.W., 1994. Electroless nickel plating. ASM International, ASM Handbook Volume 5, 290-310.
- Baudrand, D., Brengston, J., 1995. Electroless plating processes: Developing technologies for electroless nickel, palladium, and gold. *Metal Finishing*, 93 (9), 55-57.
- Bell, T., Morton, P.H., Bloyce, A., 1994. Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components. International Conference on Materials into the 21st-Century, Cape Town, South Africa.
- Bès, R., Gaillard, C., Millard-Pinard, N., Gavarini, S., Martin, P., Cardinal, S., Esnouf, C., Malchère, A., Perrat-Mabilon, A., 2013. Xenon behavior in TiN: A coupled XAS/TEM study. *Journal of Nuclear Materials*, 434 (1-3), 56-64.
- Biddut, A.Q., 2005. Micro-grooving on electroless nickel plated die materials. The Master Thesis, National University Of Singapore, Department of Mechanical Engineering, Singapore.
- Boromei, I., Ceschini, L., Marconi, A., Martini, C., 2013. A duplex treatment to improve the sliding behavior of AISI 316L: Low-temperature carburizing with a DLC (a-C:H) topcoat. *Wear*, 302 (1-2), 899-908.
- Boyer, R.R., 1996. An Overview on The Use of Titanium in The Aerospace Industry. *Materials Science and Engineering A*, 213 (1-2), 103-114.
- Briceñoa, J., Romeua, A., Espinar, E., Llamas, J.M., Gi, F.J., 2013. Influence of the microstructure on electrochemical corrosion and nickel release in NiTi orthodontic archwires. *Materials Science and Engineering C*, 33 (8), 4989-4993.
- Budinski, K.G., 1991. Tribological properties of titanium-alloys. *Wear*, 151 (2), 203-217.
- Bülbül, F., Altun, H., Küçük, Ö., 2008. Elektriksiz (Electroless) Ni-B Kaplamalar. *Metal Makina*, 355-360.
- Bülbül, F., Altun, H., Küçük, Ö., Ezirmik, V., 2012. Tribological and corrosion behaviour of electroless Ni-B coating possessing a blackberry like structure. *Metals and Materials International*, 18 (4), 631-637.
- Bülbül, F., Altun, H., Ezirmik, V., Küçük, Ö., 2013. Investigation of structural, tribological and corrosion properties of electroless Ni-B coating deposited on 316L stainless steel. *Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers Part J - Journal of Engineering Tribology*, 227 (J6), 629-639.
- Bülbül, F., 2011. Antibacterial activity of electroless Ni-B coating. *Materials Science And Technology*, 27 (10), 1540-1546.
- Bülbül, F., Çelik İ., 2014. Effect of heat treatment on structure of electroless Ni-B coated pure titanium. *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (1), 89-94.
- Ceyhan T., Köse N., 2011. Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar. *TOTBİD Dergisi*, 10 (2), 79-82.
- Chen, J., Ci, D., Wang, R., Zhang, J., 2008. Hydrodechlorination of chlorobenzene over NiB/SiO<sub>2</sub> and NiP/SiO<sub>2</sub> amorphous catalysts after being partially crystallized: A consideration of electronic and geometrical factors. *Applied Surface Science*, 255 (5), 3300-3309.
- Chen, K.C., Jaung, G.J., 1997. D.C. diode ion nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V. *Thin Solid Films*, 303 (1-2), 226-231.
- Colaruotolo, J., Tramontana, D., 1990. Engineering Applications of Electroless Nickel. William Andrew Publishing, Norwich.

- Cooper, C.V., Holiday, P., Matthews A., 1994. The effect of TiN interlayers on the indentation behavior of diamond-like carbon films on alloy and compound substrates. *Surface and Coating Technology*, 63, 129-134.
- Correa, E., Zuleta, A.A., Guerra, L., Gómez, M.A., Castaño, J.G., Echeverría, F., Liu, H., Baron-Wiecheć, A., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2013. Coating development during electroless Ni-B plating on magnesium and AZ91D alloy. *Surface and Coatings Technology*, 232, 784-794.
- Coşkun, E., 2006. Akışkan yataklı ısıtım sistemlerinde saf titanyumun nitrasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Çelik, A., Alsaran, A., Karakan, M., 2002. Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri. *Mühendis Makina*, 43 (510), 17-21.
- Çelik, A., Alsaran, A., Karakan, M., 2005. Plasma Assisted Thermochemical Treatments. *Thin Film and Coatings*, Ed: B.M. Caruta, Nova Science Publishers, United States of America, 133-165.
- Çelik, İ., 2010. Ultra ince taneli saf titanyumun farklı yüzey yöntemleri ile oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çomaklı, O., 2013. TiO<sub>2</sub> kaplanmış CP-Ti biyomalzemesinin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Delaunois, F., Lienard, P., 2002. Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coating Technology*, 160 (2-3), 239-248.
- Denney, J.M., 1955. A study of electron effects in solid solution alloys of titanium. The Doctor Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- Dervos, C.T., Novakovic, J., Vassiliou, P., 2004. Electroless Ni-B and Ni-P Coatings with High-Fretting Resistance for Electrical Contact Applications. 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts/22nd International Conference on Electrical Contacts, Seattle, WA.
- Dervos, C.T., Novakovic, J., Vassiliou, P., 2004. Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings. *Materials Letters*, 58 (5), 619-623.
- Develi, F., 2010. Plazma nitrüleme ve borlama ile çift yüzey işlem uygulanmış AISI 8620 çeliğinin aşınma davranışının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Domínguez-Ríos, C., Hurtado-Macias, A., Torres-Sanchez, R., Ramos, M.A., Gonzalez-Hernandez, J., 2012. Measurement of Mechanical Properties of an Electroless Ni-B Coating Using Nanoindentation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (22), 7762-7768.
- Dong, Y.J., Wang, H.M., 2009. Microstructure and dry sliding wear resistance of laser clad TiC reinforced Ti–Ni–Si intermetallic composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 204 (5), 731-735.
- Durrani, T., 2008. A study of electroless Nickel-Boron coating process. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 30 (4), 536-540.
- Dutta, M.J., Weisheit, A., Mordike, B.L., Manna, I., 1999. Laser surface alloying of Ti with Si, Al and Si+Al for an improved oxidation resistance. *Material Science and Engineering A*, 266 (1-2), 123-124.
- Edenhofer, B., 1974. Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. *Heat Treatment of Metals*, 2, 59-67.

- Ekmekçi, D., 2012. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve CuO nanoparçacık takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamaların yapısal özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Eraslan, S., 2010. Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erbil, T., 1993. İki yeni mühendislik yüzey işlemi: electroless nickel ve hard anodizing. *Metalurji Dergisi*, 86, 42-46.
- Farè, S., Lecis, N., Vedani, M., Silipigni, A., Favoino, P., 2012. Properties of nitrated layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 206 (8-9), 2287-2292.
- Ferrero, J.G., 2005. Candidate Materials for High-Strength Fastener Applications in Both The Aerospace and Automotive Industries. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14 (6), 691-696.
- Fouquet, V., Pichon, L., Drouet, M., Straboni, A., 2004. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. *Applied Surface Science*, 221 (1-4), 248-258.
- Fu, M.W., Tham, Y.W., Hng, H.H., Lim, K.B., 2009. The grain refinement of Al-6061 via ECAE processing: Deformation behavior, microstructure and property. *Material Science and Engineering A*, 526 (1-2), 84-92.
- Fu, Y., Yan, B., Loh, N.L., Sun, C.Q., Hing, P., 1999. Deposition of diamond coating on pure titanium using micro-wave plasma assisted chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science*, 34 (10), 2269-2283.
- Fu, Y.Q., Luo, J.K., Ong, S.E., Zhang, S., Flewitt, A.J., Milne, W.I., 2007. Conference on Smart Sensors, Actuators and MEMS III, Maspalomas, Spain.
- Fukuyama, T., Koizumi, M., Hanaki, M., Kosemura, S., 1993. Production of Titanium Sponge and Ingot at Toho Titanium Co., Ltd.. *Journal of The Mining and Materials Processing Institute of Japan*, 109, 1157-1163.
- Geringer, J., Forest, B., Combrade, P., 2005. Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants. *Wear*, 259, 943-951.
- Gillespie, W.J., Frampton, C.M., Henderson, R.J., Ryan, P.M., 1988. The incidence of cancer following total hip replacement. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 70B, 539-542.
- Gilley, K.L., Nino, J.C., Riddle, Y.W., Hahn, D.W., Perry, S.S., 2012. Heat Treatments Modify the Tribological Properties of Nickel Boron Coatings. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 (6), 3069-3076.
- Göttlicher, M., Rohnke, M., Helth, A., Leichtweiß, T., Gemming, T., Gebert, A., Eckert, J., Janek, J., 2013. Controlled surface modification of Ti-40Nb implant alloy by electrochemically assisted inductively coupled RF plasma oxidation. *Acta Biomaterialia*, 9 (11), 9201-9210.
- Gross, S., Abel, E.W., 2001. A Finite Element Analysis of Hollow Stemmed Hip Prostheses as a Means of Reducing Stress Shielding of The Femur. *Journal of Biomechanics*, 34 (8), 995-1003.
- Gunderov, D.V., Polyakov, A.V., Semenova, I.P., Raab, G.I., Churakova, A.A., Gimaltdinova, E.I., Sabirov, I., Segurado, J., Sitdikov, V.D., Alexandrov, I.V., Enikeev, N.A., Valiev, R.Z., 2013. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing. *Materials Science and Engineering A*, 562, 128-136.



- Gümüşderelioğlu, M., 2002. Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Dergisi, Temmuz sayısı.
- Gürlek, Z.K., 2009. Asidik ve bazik akımsız nikel kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Güven, ř.Y., Delikanlı, K., 2006. Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler. TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi, Balıkesir.
- Haasters, J., Salis-Solio, G., Bensmann, G., 1990. The Use of Ni-Ti as an Implant Material in Orthopedics. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Duerig, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D., Wayman, C.M., Butterworth-Heinemann Ltd., United Kingdom, 426-444.
- Hallab, N.J., Vermes, C., Messina, C., Roebuck, K.A., Glant, T.T., Jacobs, J.J., 2002. Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. Journal of Biomedical Materials Research, 60 (3), 420-433.
- Hamid, Z.A., Hassan, H.B., Attyia, A.M., 2010. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films. Surface and Coatings Technology, 205 (7), 2348-2354.
- Hirose, A., Ueda, T., Kobayashi, K.F., 1993. Wear and oxidation properties of titanium aluminides formed on titanium surface by laser alloying. Material Science and Engineering A, 160 (1), 143-153.
- Hu, J., Wang, Z., Guan, T., Gao, Y., Lv, X., Lin, X., Tang, C., Gao, B., 2010. In situ synthesis and fabrication of tricalcium phosphate bioceramic coating on commercially pure titanium by laser rapid forming. Surface and Coatings Technology, 204 (23), 3833-3837.
- Imam, M.A., Froes, F.H. (Sam), 2010. TMS 2010 Symposium: Cost-Affordable Titanium III, JOM, 62 (5), 15-16.
- Itin, V.I., Terekhova, O.G., Ul'yanova, T.E., Kostikova, V.A., Shevchenko, N.A., Berdnikova, D.V., 2000. Effect of mechanical activation on the sintering of a titanium-nickel alloy and a bioceramic TiNi composition. Technical Physics Letters, 26 (5), 436-438.
- Jardine, A.P., Baure, G., Le, A.N., Carman, G.P., 2004. Development and testing of manufacturable thin film TiNi for medical devices. Materials and Processes for Medical Devices (MPMD), St Paul.
- Inoue, A., 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Materialia, 48, 279-306.
- Kahraman, N., 2003. Titanyum levhaların patlamalı kaynak yöntemi ile farklı metallere birleştirilmesi ve arayüzey özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kamado, S., Ashie, T., Ohshima, Y., Kojima, Y., 2000. Tensile properties and formability of Mg-Li alloys grain-refined by ECAE process. 1st Nagaoka International Workshop on Magnesium Platform Science and Technology 2000, Nagaoka City, Japan.
- Karadeniz, S., 1990. Plazma Tekniği. TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Yayın No:137.
- Karakan, M., 2004. Plazma nitrokarbürlenen AISI 4140 ve 1020 çeliklerinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Karakan, M., Alsarar, A., Çelik, A., 2002. Plazma Borlama. Mühendis ve Makine, 43 (512).
- Kasemo, B., 1983. Biocompatibility of Titanium Implants - Surface Science Aspects. Journal of Prosthetic Dentistry, 49 (6), 832-837.
- Katti, K.S., 2004. Biomaterials in Total Joint Replacement. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 39 (3), 133-142.
- Kaya, B., Gulmez, T., Demirkol, M., 2008. Preparation and Properties of Electroless Ni-B and Ni-B Nanocomposite Coatings. World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, CA.
- Kaynar, M.A., 1991. Titanyum ve hidroksiapatit yüzeylerde tükürük proteinlerinin adsorpsiyonu ile ilgili karşılaştırmalı çalışmalar. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keong, K.G., Sha, W. and Malinov, S., 2002. J. Alloys Comp. 334, 192.
- Khan, E., Oduoza, C.F., Pearson, T., 2007. Surface characterization of zincated aluminium and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process. Journal of Applied Electrochemistry, 37 (11), 1375-1381.
- Khoperia T.N., Tabatadze T.J., Zedgenidze T.I., 1997. Formation of microcircuits in microelectronics by electroless deposition. Electrochimica Acta, 42 (20-22), 3049-3055.
- Kılıçarslan, A., Toptan, F., Kerti, I., 2010. Akımsız nikel kaplama yöntemi ve seramik partiküllerine uygulanması. Metalurji Dergisi, 154, 33-37.
- Köse, N., 2013. Biyomalzemeler ve İmplantlara Biyolojik Yanıt. Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği. [http://www.totbid.org.tr/upload/files/Modul1-Biyomalzeme ve BiyomekanikBiyolojikYanit.pdf](http://www.totbid.org.tr/upload/files/Modul1-Biyomalzeme%20ve%20BiyomekanikBiyolojikYanit.pdf) (27.12.2013).
- Krishnan, K.H., John, S., Srinivasan, K.N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M., 2006. An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions. Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (6), 1917-1926.
- Krishnaraj, N., Roy, M., 2013. Tribology of diffusion – Treated surface. Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear, Ed: M. Roy, Springer, London, 117-118.
- Krishnaveni, K., Narayanan, T.S.N.S., Seshadri, S.K., 2005. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. Surface and Coating Technology, 190 (1), 115-121.
- Kul, O., 2009. Aşırı plastik deformasyonun saf titanyum ve Al-12Si alaşımının yapısal, mekanik ve aşınma özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kuribayashi, K., Tsuchiya, K., You, Z., Tomus, D., Umemoto, M., Ito, T., Sasaki, M., 2006. Self-deployable *origami* stent grafts as a biomedical application of Ni-rich TiNi shape memory alloy foil. Materials Science and Engineering: A, 419 (1-2), 131-137.
- La, P., Ma, J., Zhu, Y.T., Yang, J., Liu, W., Xue, Q., Valiev, R.Z., 2005. Dry-sliding tribological properties of ultrafine-grained Ti prepared by severe plastic deformation. Acta Materialia, 53 (19), 5167-5173.
- Lakshmi, S.G., Arivuoli, D., Ganguli, B., 2002. Surface modification and characterisation of Ti-Al-V alloys. Materials Chemistry and Physics, 76 (2), 187-190.

- Lanning, B.R., Wei, R., 2004. High intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials - Part II. Microstructural analysis. *Surface and Coating Technology*, 186 (1-2), 314-319.
- Lee, B.S., Shin, H.S., Park, K., Han, D.K., 2011. Surface grafting of blood compatible zwitterionic poly(ethylene glycol) on diamond-like carbon-coated stent. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22 (3), 507-514.
- Lemons, J.E., Niemann, K.M.W., Weiss, A.B., 1976. Biocompatibility studies on surgical-grade titanium-, cobalt-, and iron-base alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, 10 (4), 549-553.
- Li, H., Li, H.X., Deng, J.F., 2001. The crystallization process of ultrafine Ni-B amorphous alloy. *Material Letters*, 50 (1), 41-46.
- Li, J., Xiong, D., Wu, H., Zhang, Y., Qin, Y., 2013. Tribological properties of laser surface texturing and molybdenizing duplex-treated stainless steel at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 228 (1), S219-S223.
- Li, S., Manory, R.R., 1996. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. *Metallurgical and materials transactions a-physical metallurgy and materials science*, 27 (1), 135-143.
- Lim, Y.J., Oshida, Y., 2001. Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials. *Bio-medical materials and engineering*, 11 (4), 325-341.
- Lin, N., Huang, X., Zou, J., Zhang, X., Qin, L., Fan, A., Tang, B., 2012. Effects of plasma nitriding and multiple arc ion plating TiN coating on bacterial adhesion of commercial pure titanium via in vitro investigations. *Surface and Coatings Technology*, 209, 212-215.
- Liu, R.L., Qiao, Y.J., Yan, M.F., Fu, Y.D., 2012. Effects of Rare Earth Elements on the Characteristics of Low Temperature Plasma Nitrocarburized Martensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Science and Technology*, 28 (11), 1046-1052.
- Lobos, J., Suzuki, S., Utsunomiya, H., Nakajima, H., Rodrigez-Perez, M.A., 2012. Strengthening of lotus-type porous copper by ECAE process. *Journal of Materials Processing Technology*, 212 (10), 2007-2011.
- Long, M., Rack, H.J., 1998. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, 19 (18), 1621-1639.
- Lütjering, G. and Williams, J.C., 2007. *Titanium*. Springer Press, Second edition, 449 p, Newyork, USA.
- Ly, C.Q., Le, Q.T., Nguyen, T.V., Phung, H.T.T., Ngo, D.T., 2013. Heat Treatment of Thermal Spray Duplex Coating System of Aluminum-Nickel Chromium Alloy on Carbon Steel. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22 (8), 1383-1387.
- Malinov, S., Sha, W., Markovsky, P., 2003. Experimental study and computer modelling of the  $\beta \alpha + \beta$  phase transformation in  $\beta 21s$  alloy at isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 348, 110-118.
- Mallory, G.O. and Hajdu, J.B., 1991. *Electroless plating: Fundamentals and applications*. William Andrew Publishing, Newyork.
- Mark, J.J., Waqar, A., 2007. *Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine. Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices*. Springer, New York, Amerika, 533-576.

- Matik, U., 2010. Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama parametrelerinin belirlenmesi ve mekanik özelliklerine etkisi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Mazinanian, N., Hedberg, Y., Wallinder, I.O., 2013. Nickel release and surface characteristics of fine powders of nickel metal and nickel oxide in media of relevance for inhalation and dermal contact. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 65 (1), 135-146.
- Meletis, E.I., Erdemir, A., Fenske, G.R., 1995. Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments. *Surface and Coatings Technology*, 73 (1-2), 39-45.
- Miranda, R.L., Zamponi, C., Quandt, E., 2008. Fabrication of TiNi thin film stents. Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, Ellicot.
- Mishra, S.C., Nayak, B.B., Mohntry, B.C., Mills, B., 2003. Surface nitriding of titanium in arc plasma. *Journal of Materials Processing Technology*, 132 (1-3), 143-148.
- Molinari, A., Strafellini, G., Tesi, B., Bacci, T., Pradelli, G., 1997. Effect of load and sliding speed on the tribological behavior of Ti-6Al-4V plasma nitrided at different temperatures. *Wear*, 203-204, 447-454.
- Mubarak, A.M., Raman, G.S.S., Pathak, S.D., Gnanamoorthy, R., 2010. Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti-6Al-4V. *Tribology International*, 43 (1-2), 152-160.
- Mulroy, W.F., Harris, W.H., 1996. Revision total hip arthroplasty with use of so-called second-generation cementing techniques for aseptic loosening of the femoral component. A fifteen-year-average follow-up study. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 78A (3), 325-330.
- Munoz-Morris, M.A., Oca, C.G. ve Morris, D.G., 2003. Mechanical Behaviour of Dilute Al-Mg Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing. *Scripta Materialia*, 48 (3), 213-218.
- Muth, T.R., Yamamoto, Y., Frederick, D.A., Contescu, C.I., Chen, W., Lim, Y.C., Peter, W.H., Feng, Z., 2013. Causal Factors of Weld Porosity in Gas Tungsten Arc Welding of Powder-Metallurgy-Produced Titanium Alloys. *JOM*, 65 (5), 643-651.
- Narayanan, T.S.N.S., Krishnaveni, K., Seshadri, S.K., 2003. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (3), 771-779.
- Narayanan, T.S.N.S. and Seshadri, S.K., 2004. Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 365 (1-2), 197-205.
- Nazarian-Samani, M., Kamali, A.R., Mobarra, R., Nazarian-Samani, M., 2010. Phase transformations of Ni-15 wt.% B powders during mechanical alloying and annealing. *Materials Letters*, 64 (3), 309-312.
- Neupane, M.P., Park, I.S., Bae, T.S., Lee, M.H., 2013. Sonochemical assisted synthesis of nano-structured titanium oxide by anodic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 418-422.
- Nevelos, J.E., Ingham, E., Doyle, C., Nevelos, A.B., Fisher, J., 2001. Wear of HIPed and non-HIPed alumina-alumina hip joints under standard and severe simulator testing conditions. *Biomaterials*, 22 (16), 2191-2197.

- Niinomi, M., 2002. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, 33 (3), 477-486.
- Nolan, D., Huang, S.W., Leskovsek, V., Braun, S., 2006. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes. *Surface and Coating Technology*, 200 (20-21), 5698-5705.
- Novák, M., Vojtěch, D., Vítů, T., 2010. Influence of heat treatment on tribological properties of electroless Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on Al-Si casting alloy. *Applied Surface Science*, 256 (9), 2956-2960.
- Nunes, J., Piedade, A.P., 2013. Nanoindentation of functionally graded hybrid polymer/metal thin films. *Applied Surface Science*, 284, 792-797.
- Oliviera, V., Chaves, R.R., Bertazzoli, R., Caram, R., 1998. Preparation and Characterization of Ti-Al-Nb Orthopedic Implants. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15 (4), 326-333.
- Oraon, B., Majumdar, G., Ghosh, B., 2008. Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Materials and Design*, 29 (7), 1412-1418.
- Otsuka, K. and Wayman, C.M., 1998. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, First Edition, 220 p, Cambridge, United Kingdom.
- Özdemir, U., Erten, M., 2005. Plazma nitrüleme parametrelerinin değişen malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin istatistiksel analizi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 2 (1), 37-45.
- Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S.K., Riddle, Y., 2011. Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating. *Materials Science and Engineering A*, 528 (28), 8269-8276.
- Park, C.H., Kim, T.H., Lee, D.H., Tijing, L.D., Yu, M.H., Moon, S.D., Kim, C.S., 2012. Magnetic Polishing of Titanium-Nickel Alloy Stents: Surface Characterization and Catheter Deployment Test. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 (9), 3006-3010.
- Petrova, L.G., 2010. Creation and development of the scientific school of Yu. M. Lakhtin. *Metal Science and Heat Treatment*, 52 (5-6), 204-213.
- Petrova, L.G., Aleksandrov, V.A., Demin, P.E., 2012. Thermochemical treatment of steels in the plasma of a hydrostatic glow-spark discharge. *Metal Science and Heat Treatment*, 54 (5-6), 309-314.
- Phama, V.H., Yook, S.W., Li, Y., Jeona, G., Lee, J.J., Kima, H.E., Koh, Y.H., 2011. Improving hardness of biomedical Co-Cr by deposition of dense and uniform TiN films using negative substrate bias during reactive sputtering. *Materials Letters*, 65, 1707-1709.
- Pohrelyuk, I.M., Fedirko, V.M., Tkachuk, O.V., Proskurnyak, R.V., 2013. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution. *Corrosion Science*, 66, 392-398.
- Pohrelyuk, I., Tkachuk, O., Proskurnyak, R., 2014. Effect of oxidation of nitride coatings on corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy in 0.9% NaCl at 40°C. *Central European Journal of Chemistry*, 12 (2), 260-265.

- Purcek, G., Saray, O., Kul, O., Karaman, I., Yapici, G.G., Haouaoui, M., Maier, H.J., 2009. Mechanical and wear properties of ultrafine-grained pure Ti produced by multi-pass equal-channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* 517 (1-2), 97-104.
- Purcek, G., Yapici, G.G., Karaman, I., Maier, H.J., 2011. Effect of commercial purity levels on the mechanical properties of ultrafine-grained titanium. *Materials Science and Engineering A*, 528, 2303-2308.
- Rack, H.J., Qazi, J.I., 2006. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C - Biomimetic and Supramolecular Systems*, 26 (8), 1269-1277.
- Radev, D.D., Primatarova, L., Marinov, M., 2009. Titanium and nickel based alloys for medical applications, obtained by a powder metallurgy technique. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11 (10), 1525-1528.
- Raghavan, V., 2007. B-Fe-Ni (Boron-Iron-Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28 (4), 377-378.
- Rahman, M., Reid, I., Duggan, P., Dowling, D.P., Hughes, G., Hashmi, M.S.J., 2007. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. *Surface and Coatings Technology*, 201 (9-11), 4865-4872.
- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., 2013. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier, 1555 p, Oxford, United Kingdom.
- Ribeiro, M.V., Moreira M.R.V., Ferreira, J.R., 2001. Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining. *International Conference on Advanced Materials Processing Technologies*, Madrid, Spain.
- Richard, C., Kowandy, C., Landoulsi, J., Geetha, M., Ramasawmy, H., 2010. Corrosion and wear behavior of thermally sprayed nano ceramic coatings on commercially pure Titanium and Ti-13Nb-13Zr substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28 (1), 115-123.
- Riddle, Y.W., Bailer, T.O., 2005. Friction and Wear Reduction via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys. *Jom*, 57 (4), 40-45.
- Riedel, W., 1991. *Electroless plating*. ASM Internatinoal, Ohio.
- Roliński, E., 1989. Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 108, 37-44.
- Rossi, S., Fedrizzi, L., Bacci, T., Pradelli, G., 2003. Corrosion behavior of glow discharge nitrided titanium alloys. *Corrosion Science*, 45 (3), 511-529.
- Ryu, H.S., Park, D.S., Hong, S.H., 2013. Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment. *Surface and Coatings Technology*, 219, 82-87.
- Sahoo, P., Das, S.K., 2011. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials and Design*, 32 (4), 1760-1775.
- Sha, W., Wu, X., Keong, K.G., 2011. *Electroless copper and nickel-phosphorus plating: Processing, characterisation and modelling*. Woodhead Publishing Limited, 285 p, Cambridge, UK.

- Sharma, A.K., Suresh, M.R., Bhojraj, H., Narayanamurthy, H., Sahu, R.P., 1998. Electroless nickel plating on magnesium alloy. *Metal Finishing*, 96 (3), 10-16.
- Shong, W.J., Liu, C.K., Yang, P., 2012. Effects of electroless nickel plating on 441 stainless steel as SOFC interconnect. *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2-3), 670-676.
- Sibum, H., 2003. Titanium and titanium alloys – from raw material to semi-finished products. *Advanced Engineering Materials*, 5 (6), 393-398.
- Silva, S.L.R.D., Kerber, L.O., Amaral, L., Santos, C.A.D., 1999. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 342-346.
- Smith, W.F., 2001. Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri. Nobel Yayın Dağıtım, Erdoğan, M., İkinci Baskı, Ankara.
- Sun, Z.L., Wataha, J.C., Hanks, C.T., 1997. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. *Journal of Biomedical Materials Research*, 34 (1), 29-37.
- Stankiewicz, A., Szczygiel, I., Szczygiel, B., 2013. Summary of existing models of the Ni-P coating Electroless deposition process. *International Journal of Chemical Kinetics*, 45 (11), 755-762.
- Stoiber, M., Fontalvo, G., Panzenbock, M., Mitterer, C., Lugmair, C., Kullmer, R., 2001. Wear behavior of PACVD tin coatings deposited onto tool steels. 13th European Conference on Chemical Vapor Deposition, Glyfada, Greece.
- Stremsdoerfer, G., Queau, E., Martin, J.R., 1994. Mechanism of the direct electroless Ni-P deposition on *n*-GaAs by the galvaic initiation process. *Electrochimica Acta*, 39 (17), 2525-2531.
- Sun, Y., Bell, T., 1991. Plasma surface engineering of low alloy steel. *Materials Science and Engineering A*, 140 (7), 419-434.
- Şen, E., 2009. Banyo bileşenlerinin Akımsız Ni-B kaplamanın kaplama hızı, bor miktarı ve sertlik değerlerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Taheri, R., 2003. Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings. The Doctor Thesis, University of Saskatchewan, The Department of Mechanical Engineering, Saskatchewan.
- Taktak, S., Akbulut, H., 2007. Dry wear and friction behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy after explosive shock treatment. *Tribology*, 40 (3), 423-432.
- Tian, D., Li, D.Y., Wang, F.F., Xiao, N., Liu, R.Q., Li, N., Li, Q., Gao, W., Wu, G., 2013. A Pd-free activation method for electroless nickel deposition on copper. *Surface and Coatings Technology*, 228, 27-33.
- Tsujimura, M., Inoue, H., Ezawa, H., Miyata, M., Ota, M., 2002. Ni-B Electroless Plating as Cap Layer for Ag Multi-Level Metallization. *Materials Transactions*, 43 (7), 1615-1620.
- Tong, Y., Guo, T.W., Wang, J., Liang, H.F., Mi, Q., 2011. Effects of plasma nitriding and TiN coating duplex treatment on wear resistance of commercially pure titanium. 1st International Conference on High Performance Structures and Materials Engineering, Beijing, China.

- Tong, Y., Guo, T.W., Wang, J., Liang, H.F., Mi, Q., 2012. Effects of plasma nitriding and TiN coating duplex treatment on tribological and electrochemical properties of cast pure titanium. 14th Annual Conference of the Chinese-Society-of-Micro-Nano-Technology, (CSMNT) / 3rd International Conference of the Chinese-Society-of-Micro-Nano-Technology, Hangzhou, China.
- Topçuoğlu, G., 2010. Plazma nitrürleme yöntemi ile demir dışı metallerin nitrilenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Umetsu, N., Sado, S., Ueda, K., Tajima, K., Narushima, T., 2013. Formation of Anatase on Commercially Pure Ti by Two-Step Thermal Oxidation Using N-2-CO Gas. *Materials Transactions*, 54 (8), 1302-1307.
- Uzun, İ.H., Bayındır, F., 2010. Dental uygulamalarda titanyum ve özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 20 (2), 213-220.
- Van Moorleghem, W., Chandrasekaran, M., Reynaerts, D., Peirs, J., Van Brussel, H., 1998. Shape memory and superelastic alloys: The new medical materials with growing demand. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 8 (2), 55-60.
- Venkatesha, T. V., Ranganatha, S., 2012. Anti corrosive electroless Ni-P films for mild steel materials. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59 (2), 69-75.
- Venugopalan, R., George, M.A., Weimer, J.J., Lucas, L.C., 1999. Surface topography, corrosion and microhardness of nitrogen-diffusion-hardened titanium alloy. *Biomaterials*, 20 (18), 1709-1716.
- Vijayaraghavan, T.V., Bensalem, A., 1994. Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 13 (24), 1782-1785.
- Vitry, V., Delaunois, F., Dumortier, C., 2009. How Heat Treatment can Give Better Properties to Electroless Nickel-Boron Coatings. *Metallurgia Italiana*, 4, 49-54.
- Wang, H.L., Liu, L.Y., Dou, Y., Zhang, W.Z., Jiang, W.F., 2013. Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 286, 319-327.
- Wang, K., 1996. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*, 213 (1-2), 134-137.
- Wang, Y., Deng, Y., Ma, Y., Gao, F., 2011. Improving adhesion of electroless Ni-P coating on sintered NdFeB magnet. *Surface and Coatings Technology*, 206 (6), 1203-1210.
- Xie, B.X., Zhu, Y.M., Chen, C., Zhao, D.P., Yang, C.L., Ding, J.A., Jiang, G.N., 2013. Outcome of TiNi Stent Treatments in Symptomatic Central Airway Stenoses Caused by *Aspergillus fumigatus* Infections After Lung Transplantation. *Transplantation Proceedings*, 45 (6), 2366-2370.
- Yae, S., Sakabe, K., Fukumuro, N., Sakamoto, S., Matsuda, H., 2011. Surface-Activation Process for Electroless Deposition of Adhesive Metal (Ni-B, Cu) Films on Si Substrates Using Catalytic Nanoanchors. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (9), D573-D577.
- Yamada, S., Tsuruoka, T., Nakagawa, H., Kanamori, T., Shibata, S., 1990. Electroless Ni-P Resistors for Fusing Roll. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 13 (3), 576-578.
- Yang, X., Lu, X., Zhang, Q., Zhang, X., Gu, Z., Chen, J., 2007. BCP coatings on pure titanium plates by CD method. *Material Science and Engineering C*, 27 (4), 781-786.



- Yasavol, N., Mahboubi, F., 2012. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel. *Materials and Design*, 38, 59-63.
- Yen, S.K., Lin, C.M., 2003. Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium. *Materials Chemistry and Physics*, 77 (1), 70-76.
- Yetim, A.F., 2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yetim, A.F., Alsarar, A., Çelik, A., 2010. Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2), 320-324.
- Yetim, A.F., Alsarar, A., Celik, A., Efeoglu, I., 2011. Corrosion behaviour of Ti DLC deposition on prenitrided 316L stainless steel and Ti-6Al-4V alloy. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 46 (4), 439-444.
- Yılbaş, B.S., Şahin, A.Z., Al-Garni, A.Z., Said, S.A.M., Ahmed, Z., Abdulaleem, B.J., Sami, M., 1996. Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties. *Surface and Coating Technology*, 80 (3), 287-292.
- Yıldız F., 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yılmazer, H., 2008. titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin plazma (iyon) nitrürleme ile geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yildiz, F., Alsarar, A., 2010. Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding. *Tribology International*, 43 (8), 1472-1478.
- Yildiz, F., Yetim, A.F., Alsarar, A., Çelik, A., 2008. Plasma nitriding behavior of Ti-6Al-4V orthopedic alloy. *Surface and Coatings Technology*, 202 (11), 2471-2476.
- Yildiz, F., Yetim, A.F., Alsarar, A., Efeoglu, I., 2009. Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment. *Wear*, 267 (5-8), 695-701.
- Zhang, W., Zhu, Z., Cheng, C.Y., 2011. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 108 (3-4), 177-188.
- Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., 2008. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 254 (16), 4949-4955.
- Zhao, Y., Wong, S.M., Wong, H.M., Wu, S., Hu, T., Yeung, K.W.K., Chu, P.K., 2013. Effects of Carbon and Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation on In vitro and In vivo Biocompatibility of Titanium Alloy. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (4), 1510-1516.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., Long, A., 2005. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coating Technology*, 200 (7), 2192-2207.
- Zheng, Y.F., Huang, B.M., 2001. Superelastic and thermally activated TiNi alloys and their applications in dentistry. *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies and Shape Memory Materials*, Kunming, China.

- Zheng, Y.F., Li, C., Li, C.F., Cai, W., Zhaoa, L.C., 2006. Surface characteristics and biological properties of paclitaxel-embedding PLGA coatings on TiNi alloy. *Materials Science and Engineering A*, 438-440, 1119-1123.
- Zhiguo, F., Chaoying, X., 2007. Shape memory behavior of Ti-50.9at%Ni alloy after ECAE processes. 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Cheju Isl, South Korea.
- Ziyuan, S., Deqing, W., Zhimin, D., 2004. Surface strengthening pure copper by Ni-B coating. *Applied Surface Science*, 221 (1-4), 62-68.
- Zlatanovic, M., Popovic, N., Bogdanov, Z., Zlatanovic, S., 2004. Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples. 30th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Karabük'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Karabük'te tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Ocak 2009 tarihinde Gümüşhane Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Şubat 2010 tarihinden bu yana Atatürk Üniversitesi bünyesinde görevine devam etmektedir.